

К-84  
39569

С. КРУПИЧКА

# ФИЗИКА ФЕРРИТОВ

И РОДСТВЕННЫХ ИМ МАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ

ТОМ 1



SVATOPLUK KRUPICKA

PHYSIK DER FERRITE  
UND DER VERWANDTEN MAGNETISCHEN OXIDE

PRAG 1973

С. КРУПИЧКА

# ФИЗИКА ФЕРРИТОВ

И РОДСТВЕННЫХ ИМ МАГНИТНЫХ  
ОКИСЛОВ

Том 1

Перевод с немецкого  
под редакцией  
А. С. ПАХОМОВА

ACADEMIA  
VERLAG DER TSCHECHOSLOWAKISCHEN  
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1976

## Предисловие редактора перевода

Книга представляет собой фундаментальную монографию, в которой полно и всесторонне освещаются магнитные, электрические и кристаллографические свойства ферритов и родственных им веществ, а также рассматриваются принципы, на которых базируется их практическое применение. Основное внимание уделяется физическому объяснению наблюдаемых явлений.

В русском издании книга выходит в двух томах. В т. 1 вошли главы, посвященные принципиальным вопросам физики ферритов, в т. 2 — главы, освещающие магнитные и электрические свойства этой группы веществ.

Книга предназначена для широкого круга специалистов — физиков и инженеров, занимающихся вопросами магнетизма, новыми магнитными материалами, а также их применением в радиотехнике, вычислительных устройствах и других областях.

*Редакция литературы по физике*

© 1973 by Svatopluk Krupička

© Перевод на русский язык, «Мир», 1976

Ж  $\frac{20407-061}{041(01)-76}$  61—76

Ферриты как магнитные материалы были открыты и стали практически использоваться 30 с небольшим лет тому назад. С того времени и до сегодняшнего дня они и родственные им магнитные окислы являются предметом пристального внимания физиков, химиков, радиоинженеров, специалистов по микроэлектронике, автоматике и вычислительной технике.

Причинами такого глубокого и длительного интереса к указанным материалам являются:

- 1) исключительная их многочисленность;
- 2) поразительное разнообразие кристаллических и магнитных структур и химического состава;
- 3) специфичность, а зачастую уникальность их магнитных и некоторых других физических свойств.

Благодаря этим особенностям магнитные окислы, с одной стороны, представляют большую ценность для фундаментальных научных исследований, с другой стороны, — находят широчайшее практическое применение в самых различных областях.

Рассмотрим кратко важнейшие свойства ферритов, определяющие их уникальную роль в науке и технике. Подавляющее большинство магнитных окислов относится к ферромагнетикам, т. е. к веществам со сложной магнитной структурой, магнетизм которых представляет собой суммарный эффект, обусловленный многими различными по природе и характеру взаимодействиями. Полезные магнитные свойства веществ, сходные со свойствами классических ферромагнитных металлов и сплавов, сочетаются с весьма незначительной электропроводностью. Это позволяет весьма удовлетворительно объяснить основные черты поведения ферритов и других ферромагнетиков с помощью сравнительно простых модельных представлений. В то же время ввиду ничтожных потерь энергии на индукционные вихревые токи ферриты стали незаменимыми при использовании в сверхвысокочастотных устройствах.

Интересные особенности наблюдаются в поведении намагниченных ферритов в быстропеременных электромагнитных полях. Выявлена возможность быстрого изменения их параметров внешними воздействиями и нелинейность отклика на эти воздействия. В результате созданы управляющие ферритовые устройства, без которых немислимы успехи современной радиолокации, радио-

астрономии и техники связи. Детальное изучение магнитной анизотропии, доменной структуры и процессов намагничивания ферромагнетиков обнаружило существование в них так называемых цилиндрических доменов. Удалось разработать методику искусственного создания цилиндрических доменов и управления их перемещением. Это привело к разработке принципиально новых магнитных запоминающих устройств для быстродействующих вычислительных машин. Некоторые магнитные окислы прозрачны в видимой и инфракрасной областях спектра, что позволяет создать оригинальную методику магнитооптической записи и считывания информации.

Необходимо также иметь в виду, что благодаря сложности состава и структуры ферритов и магнитных окислов и большому разнообразию этих веществ удается варьировать их физические свойства в очень широких пределах с помощью сравнительно простых технологических приемов. Это открывает все новые и новые перспективы в отношении исследования и практического применения ферритов; вместе с тем, немаловажное значение имеет экономический эффект.

Предлагаемая вниманию советских читателей книга, написанная известным чехословацким физиком проф. С. Крупичкой, представляет собой фундаментальный труд по физике ферритов и родственных им магнитных окислов. В ней собран, систематизирован и на единой теоретической основе изложен большой фактический материал (в списках цитированной литературы содержится около 1000 названий монографий, обзоров и оригинальных статей). Автор последовательно проводит обстоятельный анализ микроскопической природы физических свойств ферритов и других ферромагнетиков, стремится выявить глубокую связь этих свойств друг с другом и с конкретной кристаллической структурой. При изложении ряда вопросов, в решении которых принимали непосредственное участие автор, его ученики и сотрудники, нашли отражение успехи чехословацких ученых в области физики магнитных явлений.

В переводе на русский язык книга С. Крупички выходит в двух томах, материал между которыми распределен следующим образом. В первый том включены три главы, представляющие собой как бы общетеоретический фундамент книги.

В гл. I рассматриваются кристаллическое состояние вещества, основные типы химической связи, поведение электронов в кристалле, микроскопическая природа магнетизма твердых тел. Дана общая характеристика материалов, которым посвящена книга.

В гл. II изложена кристаллохимия ферромагнитных окислов, приведен подробный общий обзор кристаллических структур этих веществ, описано влияние кристаллического поля на энергетический спектр электронов и магнитные моменты ионов. Особенно

подробно освещается вопрос о распределении катионов по узлам решетки и о влиянии искажений макроскопической и локальной симметрии решетки на это распределение, а в результате и на магнитные свойства кристалла.

Гл. III посвящена теории ферромагнетизма. Автор ограничивается здесь подробным изложением феноменологической теории Нееля, основанной на методе молекулярного поля Вейсса, ибо считает, что она очень хорошо объясняет большинство известных опытных данных и ввиду своей простоты и наглядности удобна для экспериментаторов, которым преимущественно и адресована книга. Результаты квантовомеханического описания ферромагнетизма упоминаются лишь очень кратко, хотя автор совершенно справедливо отмечает, что адекватное описание ферромагнетизма может дать только последовательная квантовая теория. Большое внимание уделено в этой главе различным типам обменных взаимодействий, встречающихся в ферритах и других ферромагнитных окислах и определяющих специфические свойства этих веществ.

Во второй том книги входят главы, посвященные конкретным магнитным и электрическим свойствам ферромагнитных окислов.

В гл. IV рассматриваются различные виды анизотропии: собственная магнитокристаллическая анизотропия, а также анизотропия, наведенная различными внешними воздействиями и обусловленная магнитоупругими силами. Особенно подробно рассмотрена микроскопическая природа наведенной анизотропии и связанных с ней релаксационных явлений.

Гл. V посвящена явлению ферромагнитного резонанса; обсуждаются особенности резонанса в сложных магнитных структурах и нелинейные эффекты.

В гл. VI описываются элементарные процессы намагничивания, перемагничивание в статических и импульсных полях, гистерезис, магнитное последствие, оцениваются свойства ферритов и других ферромагнитных окислов с точки зрения применения их в качестве магнитных материалов.

В гл. VII кратко освещаются электрические свойства ферромагнетиков.

Как уже говорилось выше, физика ферритов представляет собой весьма актуальную и быстро развивающуюся область современной физики. Поэтому, несмотря на то, что в книге собран обширный материал, за 3—4 года, истекшие с момента ее выхода в свет, появилось много исследований, уточняющих, дополняющих и по-новому освещающих те или иные обсуждаемые в книге проблемы. Указания на важнейшие из этих работ даются в примечаниях редактора перевода.

Книга Крупички будет безусловно интересна широким кругам научных работников и инженеров, связанных с исследованием, разработкой и внедрением в современную технику новых перспек-

тивных магнитных материалов. Она принесет также несомненную пользу аспирантам и студентам старших курсов, специализирующимся в области физики твердого тела и магнитных явлений.

Книга Крупички вышла в свет на чешском языке в 1966 г. В 1973 г. в дополненном и переработанном виде она была издана пражским издательством «Академия» на немецком языке. Перевод на русский язык выполнен с немецкого издания Гуревичем А. Г. (гл. V), Дите А. Ф. (гл. VI, VII), Козловым В. А. (гл. I, II, IV) и Паховым А. С. (предисловия, гл. III).

*А. С. Пахов*

## Предисловие автора к немецкому изданию

За то время, которое прошло с момента завершения чешского варианта рукописи, возникла необходимость внесения в нее ряда дополнений, освещающих современное положение вещей в области физики магнитных окислов. Эти дополнения носят разный характер и различны по объему, от новых библиографических ссылок и включения новых экспериментальных данных до изменений фундаментального характера и расширения изложения отдельных разделов.

Заново написаны части гл. IV, касающиеся магнитострикции и наведенной анизотропии, дополнены и расширены разделы об эффекте Яна — Теллера (гл. II), нелинейных явлениях при ферромагнитном резонансе (гл. V), электрических свойствах (гл. VII) и т. д. Общая структура и цель книги остались, однако, неизменными.

В заключение я считаю своим приятным долгом поблагодарить всех тех, благодаря поддержке и содействию которых удалось в сравнительно короткий срок параллельно с переводом осуществить переработку первоначального изложения и таким образом максимально сократить разрыв между содержащейся в книге информацией и состоянием вопроса на сегодняшний день. Это относится, в частности, к переводчикам доктору А. Бергштейну и Я. Павличеку и литературному редактору, которым я благодарен за добросовестное отношение к делу и хорошую совместную работу.

Неоценимыми были сотрудничество с Ф. Зоуновой и Я. Клапштовой при технической подготовке рукописи к печати и их постоянная бескорыстная помощь. Новые рисунки были тщательно изготовлены Г. Е. Бурдой.

Приношу также благодарность своим коллегам из Института физики твердого тела Чехословацкой Академии наук, особенно Я. Кантуреку, П. Новаку, З. Шимше и К. Завете, обсуждавшим изменения, внесенные в текст книги, и указавшим на необходимость некоторых из этих изменений.

*С. Крупичка*

## Предисловие автора к чешскому изданию

Намерение написать эту книгу возникло у меня в то время, когда в литературе не было еще ни одной монографии о ферритах. Однако вскоре после этого появилась широко известная в настоящее время книга Смита и Вейна, а вслед за ней последовали другие работы. Тогда я подумал, имеет ли смысл продолжать работу над материалом, который столь удачно изложен в книге Смита и Вейна, и не достаточно ли ограничиться переводом указанной книги на чешский язык, и таким образом восполнить пробел, который существовал до сих пор в этом смысле в чешской литературе. Эти сомнения замедлили выполнение моего первоначального намерения. Однако со временем были открыты новые факты и вся проблема была рассмотрена с новых точек зрения. Количество исследованных систем окислов существенно возросло; в результате было накоплено множество новых данных о магнитных, электрических и кристаллографических свойствах. Систематическая обработка этих данных позволила глубже проникнуть в сущность тех явлений и свойств, благодаря которым магнитные окислы представляют интерес как с физической, так и с технической точки зрения. Так, удалось объяснить макрофизические свойства ферритов с помощью микрофизических механизмов и моделей, понять, чем обуславливается их отличие от других групп веществ, и включить ферриты в общую систематику твердых тел. Стремление охватить достижения последних лет и представить их в виде систематического описания ферритов и ферримагнитных окислов побудило меня после короткого перерыва возобновить работу над рукописью и завершить ее.

Я отдаю себе отчет в том, что каждая монография, в которой рассматривается определенным образом выбранная группа материалов, в принципе не может быть свободна от дуализма. Этот дуализм связан с противоречием между стремлением к систематическому описанию и объяснению свойств исследуемых материалов, с одной стороны, и всегда существующей необходимостью в рассмотрении фундаментальных представлений и механизмов, которое нужно для понимания этих свойств, — с другой. Эту проблему различные авторы решают по-разному, либо отдавая предпочтение одной точке зрения за счет другой, либо пытаясь одновременно выполнить обе задачи. В своей книге я поставил себе целью в первую очередь раскрыть и изложить физические

представления, которые позволяют понять свойства и поведение оксидных ферро- и ферримагнетиков. Поэтому я не стремился, например, рассмотреть максимальное количество экспериментальных данных, а обычно использовал их лишь для сравнения общих теоретических выводов с фактическим положением вещей. Хотя используемые физические представления справедливы в более широкой области и очень часто могут быть применены к другим магнитным материалам, я при обсуждении конкретных случаев практически ограничился оксидными ферримагнетиками. При этом, по моему мнению, мне удалось достичь и второй цели, а именно, достаточно полно и всесторонне описать эту группу материалов и отразить их характерные свойства.

Я старался сделать книгу полезной для возможно более широкого круга читателей из числа физиков и не физиков, для студентов, аспирантов и молодых научных работников, интересующихся современными проблемами магнетизма и физики магнитных материалов, а также для инженеров и техников, занимающихся прикладными исследованиями и соприкасающихся с этим технически важным разделом материаловедения. Последним книга поможет, как я надеюсь, уяснить суть физического мышления и понять физическую точку зрения и таким образом позволит устранить те пробелы, которые часто препятствуют быстрому и действенному внедрению новых физических знаний в практику. Исходя из этого, я обращал внимание на то, чтобы при соблюдении всей необходимой научной строгости изложения к читателям не предъявлялись бы излишне высокие требования в смысле знаний математики и квантовой физики. Основное внимание я уделял физической интерпретации и смыслу, а не формальному выводу различных формул, причем в более сложных случаях чаще всего ограничивался указанием хода рассуждений при выводе приведенных результатов. Важнейшие сведения из области физики твердого тела, на которых основано изложение материала, в основном приведены во вводной главе, которая определяет круг вопросов, рассматриваемых в остальных главах.

В соответствии с общей идеей книги я отказался от подробной разработки вопросов, касающихся использования ферритов и других магнитных окислов в технике. В настоящее время существуют три основные области их применения: во-первых, область, где ферриты часто выступают как аналоги классических магнито-мягких и магнито-жестких материалов; во-вторых, область техники очень коротких электромагнитных волн (дециметровых, сантиметровых и миллиметровых); наконец, в-третьих, область применения ферритов в запоминающих устройствах вычислительных машин. К счастью, современная специальная литература содержит ряд очень хороших обзорных статей и книг, которые освещают эти вопросы и которые можно рекомендовать читателям, желаю-

щим пополнить свои знания. Сказанное в особенности относится к применениям ферритов в СВЧ технике, чему в основном посвящены книги А. Г. Гуревича, Б. Лэкса и К. Дж. Баттона, Ф. Суху и другие. В своей книге я ограничиваюсь лишь упоминанием важнейших физических законов и принципов, на которых основаны эти применения. Проблема ферритовых материалов обсуждается в связи с рассмотрением процессов намагничивания, причем наряду с остальными вопросами уделяется внимание оптимизации их технических характеристик. Вопросы химии и технологии магнитных окислов в книге не затрагиваются.

Я считаю своим приятным долгом поблагодарить здесь моих сотрудников из Института физики твердого тела Чехословацкой Академии наук, без действенной помощи которых работа над рукописью едва ли была бы окончена. Особенно мне хотелось бы отметить вклад Я. Кантурека, Е. Кратохвилевой, Й. Лооса, В. Росковеца, З. Сметаны, З. Шимши и К. Заветы, которые прочитали отдельные части рукописи и сделали многочисленные замечания, способствующие ее улучшению, а также активно помогли мне в получении необходимой литературы, составлении таблиц и подготовке рисунков. Сердечно благодарю и научного редактора книги д-ра Я. Кацера, а также рецензента, члена-корреспондента Академии наук ЧССР, проф. В. Хайко, которые внимательно прочитали всю рукопись и сделали большое количество замечаний, что позволило улучшить изложение. Приношу также свою благодарность д-рам Д. Дж. Крайку и Я. Кацеру, любезно предоставившим прекрасные оригинальные изображения доменной структуры. Рисунки в тексте были с большой тщательностью выполнены Е. Бурдой, в технической обработке и окончательной редакции рукописи самоотверженно помогала Ф. Зоунова, обоим я сердечно благодарю. Не в последнюю очередь я должен принести горячую благодарность моей жене и моей матери, которые на протяжении ряда лет с редким пониманием и любовной самоотверженностью следили за моей работой, создавали для нее наилучшие условия и помогали, где это было необходимо. Должен поблагодарить также издательство «Академия» и типографию и особенно ведущего редактора З. Книхалову и редактора Х. Стрнадову за всю их помощь, просмотр рукописи и тщательную обработку книги.

*Сватошук Крупичка*

Прага, декабрь 1966 г.

*Памяти  
моего отца  
посвящается*

## § 1.1. КРИСТАЛЛЫ

## Классификация твердых тел

Кристаллические твердые тела — только они и будут рассматриваться в рамках данной книги — можно сравнительно легко анализировать и классифицировать на основе свойств симметрии их кристаллической структуры, если они известны. Безграничный идеальный кристалл с совершенной, без дефектов решеткой можно получить путем повторения в пространстве параллелепипеда из расположенных определенным образом атомов или ионов (элементарной ячейки). Вследствие периодичности такой структуры в решетке всегда имеются эквивалентные точки и направления. Совокупность преобразований (трансляция, поворот, отражение и т. д.), которые одновременно переводят все точки и направления кристалла в эквивалентные им точки и направления и, следовательно, весь кристалл в целом в самого себя, определяет так называемую *пространственную группу* кристалла. Число отличных друг от друга групп конечно (230). Поскольку каждый кристалл должен принадлежать к одной из этих 230 пространственных групп, указанные группы можно использовать для классификации кристаллов.

Весьма часто, однако, макроскопические свойства кристалла, как геометрические, так и физические, связаны только с определенными *направлениями* в кристалле. Поэтому можно ограничиться только такими преобразованиями, которые переводят все направления в кристалле в эквивалентные им направления, и не учитывать трансляций в кристаллической решетке. Тогда мы получим так называемые *точечные группы симметрии*, которые образуются путем различных комбинаций основных элементов симметрии (поворотных осей, плоскостей отражения и т. д.). Точечные группы лежат в основе определения 32 *кристаллических классов*. То обстоятельство, что мы можем однозначно отнести любой кристалл к одному из этих 32 классов и, следовательно, сопоставить ему одну из 230 пространственных групп, безусловно имеет фундаментальное значение, так как оно вводит четкий порядок в изучение твердых тел и сводит его к формально единой системе [1].

Если образующие кристалл атомы или ионы обладают собственными магнитными моментами и эти моменты определенным образом упорядочены, то мы говорим еще и о *магнитной структуре кристалла* [2]. Периодичность магнитной структуры в общем случае может отличаться от периодичности кристаллической



решетки, так что обе элементарные ячейки, магнитная и кристаллографическая, не всегда обязательно идентичны. Аналогично кристаллической структуре магнитная структура, характеризующаяся положением и ориентацией магнитных моментов в кристалле, обладает известными элементами симметрии, которые переводят ее в саму себя. Эти операции снова образуют группу [3—7], однако, поскольку магнитный момент является вектором, число возможных элементов симметрии в этом случае больше<sup>1)</sup>, так что и общее число магнитных групп (1651) значительно превышает число кристаллографических пространственных групп. Учет магнитной структуры позволяет провести дальнейшее уточнение упомянутой выше классификации кристаллов, основанной на их симметрии, однако из-за слишком большого количества магнитных групп такая классификация оказалась бы мало наглядной<sup>2)</sup>.

Принадлежность каждого вещества к определенному кристаллическому классу (и, следовательно, к некоторому магнитному структурному классу) обусловливается глубокими физическими причинами, ибо она очень тесно связана с сортом атомов, из которых построен кристалл, и с типом взаимосвязи этих атомов в кристалле. Однако с точки зрения внутренней сути многих фундаментальных физических явлений принадлежность к определенному кристаллическому классу все-таки скорее носит формальный характер. Поэтому нас не должно удивлять, что вещества с одинаковой кристаллической структурой (одинаковой пространственной группой) могут обладать совершенно различными основными физическими свойствами. В силу указанных причин при изучении различных физических явлений в твердых телах мы будем пользоваться преимущественно классификацией кристаллов по типу химической связи, электрическим и магнитным свойствам, хотя такая классификация чаще всего не совсем однозначна и не всегда удобна. Весьма широкие границы определения групп веществ позволяют вести самое общее рассмотрение исследуемых явлений и их взаимосвязи. Свойства, связанные с симметрией кристаллической структуры, будут использоваться преимущественно для обстоятельного анализа конкретных случаев и для более точной формулировки наших представлений. В табл. 1.1

<sup>1)</sup> В то время как кристаллографические группы характеризуют в сущности симметрию пространственного распределения массы, которая является скалярной величиной, магнитные группы определяют симметрию пространственного распределения векторной величины — магнитного момента. Ясно, например, что изменение направления магнитного момента на обратное представляет собой новую операцию, для которой мы напрасно искали бы аналогию среди операций симметрии, связанных лишь с изменением расположения атомов.

<sup>2)</sup> Подробные сведения о симметрии и физических свойствах кристаллов с магнитной структурой можно найти в книге В. А. Кошिका [49\*]. — Прим. ред.

Таблица 1.1а

## КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО ТИПУ СВЯЗИ

Тип	Характеристика	Отличительные свойства	Пример
Ионные кристаллы	Кулоновское электростатическое взаимодействие между положительными и отрицательными ионами; локализованные электроны	Структуры с большими координационными числами, сильное поглощение в инфракрасной области спектра, высокая точка плавления, большая энергия связи	NaCl CaCl MgO
Ковалентные кристаллы	Обобщенные валентные электроны соседних атомов. Число атомных электронов имеет тенденцию увеличиваться таким образом, чтобы образовалась устойчивая структура [октет, правило (8—N)], образование ориентированных в пространстве связей	Структуры, состоящие из атомных цепочек, небольшое координационное число	Алмаз SiC
Металлы	Электроны всех атомов в кристалле обобщены; имеются свободные электроны; в некоторых случаях электроны внутренних оболочек также дают ковалентный вклад в химическую связь	Структуры с самыми высокими значениями координационных чисел; кубические грани- и объемноцентрированные, гексагональная с плотнейшей шаровой упаковкой	Na, Cu, Al, Au, Pt
Молекулярные кристаллы	Вандерваальсово взаимодействие между нейтральными атомами или молекулами, внутренние связи в которых в большинстве случаев ковалентны	Слабая связь, низкие точки плавления и кипения, структура с плотнейшей шаровой упаковкой	Инертные газы, органические вещества
Кристаллы с водородной связью	Атомы связаны попарно посредством атома (иона) водорода	Весьма малая энергия связи, склонность к полимеризации	H <sub>2</sub> O, HF

Таблица 1.16

## КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Тип	Характеристика	Отличительные свойства *)
Диэлектрик	Высокое удельное сопротивление даже при высоких температурах; как правило, ионная проводимость. В зонной модели большая ширина запрещенной зоны	Электропроводность от $10^{-14}$ до $10^{-18}$ Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ , почти всегда сильно возрастающая при увеличении содержания примесей
Полупроводник	Электронная проводимость, обусловленная либо наличием соответствующих примесей и вакансий, либо ничтожной шириной запрещенной зоны	Электропроводность от $10^2$ до $10^{-10}$ Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ , убывающая с понижением температуры
Проводник (металл)	Высокая проводимость, обусловленная наличием свободных электронов. В зонной модели частично заполненная зона проводимости; иногда имеет место перекрытие валентной зоны и зоны проводимости	Электропроводность от $10^4$ до $10^5$ Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ , возрастающая с понижением температуры
Сверхпроводник	Ниже критической температуры — нулевое значение сопротивления	Скачкообразный переход к нулевому значению сопротивления при понижении температуры; температура перехода зависит от величины внешнего магнитного поля

\*) Если нет специальной оговорки, то приведенные в таблице значения означают электропроводность при комнатной температуре.

Таблица 1.1а

## КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО МАГНИТНЫМ СВОЙСТВАМ

Тип	Характеристика	Отличительные свойства
Диамагнетик	Все магнитные моменты электронов взаимно скомпенсированы; существуют только наведенные магнитным полем моменты	$\chi < 0$ , $ \chi  \approx 10^{-5} - 10^{-7}$
Парамагнетик	Атомы обладают собственными магнитными моментами, которые ориентированы беспорядочно	$\chi > 0$ , $\chi \approx 10^{-3} - 10^{-6}$
Ферромагнетик (ферримагнетик)	Имеет место закономерное спонтанное упорядочение магнитных моментов (спонтанная намагниченность); результирующая спонтанная намагниченность отлична от нуля	$\chi$ — нелинейная функция от $H$ ; насыщение наступает в сравнительно слабых полях; гистерезис и упорядочение исчезают при температуре Кюри $T_C$
Антиферромагнетик	Спонтанно намагниченные подрешетки; вследствие эквивалентности подрешеток и антипараллельной ориентации магнитных моментов результирующая спонтанная намагниченность равна нулю	Восприимчивость $\chi$ положительна, как правило, имеет небольшую величину, упорядочение исчезает при температуре Нелля $T_N$
Аномальный диамагнетик (сверхпроводник)	Большие по абсолютной величине отрицательные значения восприимчивости, обусловленные тенденцией к сохранению внутри сверхпроводника нулевого значения магнитной индукции	$\chi < 0$ , $ \chi  \approx 1$

представлены основные типы классификации кристаллов по физическим свойствам и дана краткая характеристика отдельных групп. В последующих параграфах этой главы мы постараемся более обстоятельно рассмотреть сущность отдельных свойств и явлений, на которых основана приведенная классификация.

Следует, однако, иметь в виду, что ни одну из классификаций твердых тел нельзя рассматривать как всеобъемлющую, поскольку каждая из них, как правило, справедлива только в отношении определенной группы явлений.

#### Основные типы химической связи

Если говорить об атомной структуре, то кристалл можно представить как совокупность большого числа атомных ядер, расположенных по определенным законам симметрии в кристаллической решетке. Ядра окружены электронами, общее количество которых обеспечивает электронейтральность кристалла в целом. В то время как состояния близких к ядрам электронов в большинстве случаев совпадают с состояниями внутренних электронов свободного атома, состояния электронов, принадлежащих внешним оболочкам атомов в кристалле, сильно отличны от состояний аналогичных электронов свободных атомов. Во многих случаях нельзя даже говорить о принадлежности этих электронов к определенному атому, т. е. электроны не локализованы в кристалле и могут в нем сравнительно свободно и беспрепятственно перемещаться. Силы связи, удерживающие всю систему ядер и электронов, обусловлены всей совокупностью взаимодействий ядер и электронов в кристалле. Поскольку эти взаимодействия тесно связаны с характером распределения электронов (особенно внешних) вблизи отдельных атомных ядер и в межатомном пространстве, природа связывающих сил и, следовательно, тип химической связи определяются прежде всего пространственным распределением электронов в кристалле.

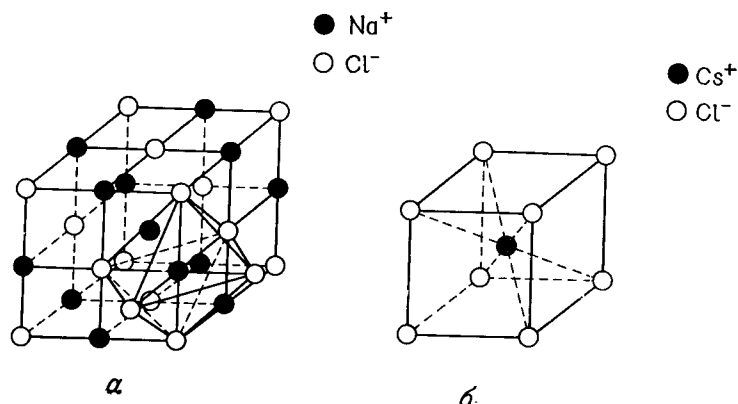
Рентгенографический анализ кристаллической структуры позволяет в принципе экспериментально определить распределение электронной плотности с помощью так называемого метода Паттерсона. Однако в действительности такое определение не только весьма трудно, но часто также и не слишком точно, так что при характеристике связей в кристалле обычно ограничиваются эмпирическими и качественными соображениями. При этом можно оперираться на некоторые результаты и представления квантовой теории, однако сама квантовая механика не в состоянии ответить точно на вопрос о движении и распределении электронов в кристаллах и должна довольствоваться сильно упрощенными моделями и представлениями. К анализу сути некоторых из этих приближений мы возвратимся в § 1.2.

Прежде всего перечислим основные упрощения, которые позволяют более четко выделить отдельные типы химической связи и облегчают определение энергии связи. Как уже упоминалось, внутренние электроны атомов в кристалле движутся примерно так, как будто эти атомы свободны и между ними не существует взаимодействий. Поэтому химическая связь и большая часть явлений, определяющих физические свойства веществ, должны обуславливаться исключительно внешними электронами атомов, их распределением в пространстве и движением. В связи с этим разумнее считать *основными элементами структуры* кристалла не ядра и электроны, а непосредственно атомы, ионы или молекулы. Это позволяет точнее отразить реальные условия, существующие в кристалле, и ограничиться при необходимости только исследованием состояний *внешних* (так называемых *валентных*) электронов. Такое упрощающее предположение будет использовано при качественном анализе сил взаимодействия между атомами или ионами в кристалле.

**Кулоновские электростатические силы между ионами.** Многие кристаллы, например NaCl, LiF, CsCl и др. построены из положительно и отрицательно заряженных ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и т. д.). Эти ионы обладают в большинстве случаев сферически-симметричной конфигурацией электронных оболочек с полностью заполненными электронными подоболочками, которые образуются путем отрыва лишних или добавления недостающих электронов. В первом приближении можно представлять себе, что электроны находятся в таких же состояниях, как и в свободных ионах. В этом случае силы, связывающие кристалл, являются по своей сути электростатическими (кулоновскими) силами между положительными и отрицательными зарядами, расположенными в узлах кристаллической решетки. Поскольку при этом силы притяжения должны быть больше сил отталкивания, реализуется такая кристаллическая структура, в которой каждый ион окружен максимально возможным количеством ионов противоположного знака (как, например, на фиг. 1.1, на которой изображены две типичные ионные решетки: решетка NaCl и решетка CsCl).

В случае *ковалентной связи* силы, действующие между атомами, обусловлены тем, что соседние атомы обладают общими электронами. При ионной связи атомы взаимно отдают и принимают внешние (валентные) электроны, в результате чего возникают ионы с заполненными оболочками. В отличие от этого при ковалентной связи валентные электроны движутся преимущественно в пространстве между атомами и силы связи обусловлены их взаимодействием друг с другом и с оставшимися частями атомов. Обычно и при ковалентной связи обобществление электронов, участвующих в образовании связи, приводит к завершению запол-

нения] незаполненных подоболочек, причем происходит спаривание электронных спинов. Однако это не является необходимым условием образования ковалентной связи, которая может осуществляться и единственным электроном, как это имеет место, например, в однократно ионизованной молекуле водорода ( $H_2^+$ ). Ковалентная связь возможна не только между атомами различных элементов, но, в отличие от ионной связи, и между одинаковыми



Фиг. 1.1. Кристаллические структуры NaCl(MnO) (а) и CsCl (б); в структуре NaCl выделен координационный октаэдр.

атомами. Вследствие локализации обобществленных электронов в пространстве между ковалентно связанными атомами часто образуются ориентированные связи с явно выраженным направленным характером. Типичным примером являются элементы IV группы периодической системы C, Si, Ge и Sn (серая модификация), у которых ввиду наличия четырех валентных электронов каждый атом образует ковалентные связи, ориентированные в направлении осей правильного тетраэдра<sup>1)</sup>.

Силы, которые удерживают атомы в кристаллах с *металлической связью*, в грубом приближении аналогичны силам, обуславливающим ионную связь, но при этом роль отрицательных ионов (анионов) берут на себя свободно перемещающиеся в кристалле электроны проводимости. Существует, однако, и определенная аналогия с ковалентной связью, в особенности когда речь идет об эффектах корреляции между движущимися электронами, которые при металлической связи (в отличие от истинно ковалентных связей) принадлежат всем атомам кристалла. Существование свободных электронов обуславливает хорошую электропроводность металлов. С другой стороны, наличие кинетической энергии

у электронов приводит к ослаблению химической связи и к увеличению межатомных расстояний.

*Вандерваальсовы (дисперсионные) силы* — это силы притяжения между атомами, имеющие электростатическое происхождение и существующие независимо от того, действуют ли между атомами силы связи другого типа. Заслуживает внимания то обстоятельство, что вандерваальсовы силы действуют также и между нейтральными атомами даже в тех случаях, когда отсутствует перекрытие электронных оболочек, а атомы обладают заполненными оболочками, т. е. характеризуются сферически-симметричным распределением зарядов. Причину возникновения вандерваальсовых сил следует искать в существовании меняющихся во времени электрических дипольных моментов, которые появляются при несимметричном распределении отрицательно заряженного электронного облака вокруг положительно заряженного ядра. Образующиеся диполи индуцируют аналогичные диполи в электронных оболочках соседних атомов и влияют таким образом на распределение электронов в этих атомах. Поскольку влияние атомов друг на друга является взаимным, оно приводит к возникновению вандерваальсовых сил притяжения. В кристаллах с преимущественно ковалентной или ионной химической связью вкладом вандерваальсовых сил в силы связи, как правило, можно пренебречь. Однако в некоторых случаях (инертные газы, молекулярные кристаллы) вандерваальсовы силы являются единственными силами притяжения, которые связывают составные элементы кристалла друг с другом.

В зависимости от того, какие из упомянутых выше сил связи играют основную роль в каждом конкретном случае, мы говорим о ионных кристаллах, ковалентных кристаллах, металлических кристаллах и т. д. Правда, существуют смешанные связи, когда трудно однозначно определить, к какой группе отнести данное вещество. Если, например, расположить соединения MgO, MgS, MgSe, MgTe, MnSe, PbSe в указанной выше последовательности, то получится ряд, первый член которого (MgO) с полным правом можно характеризовать как типичное соединение с ионной связью, тогда как у следующих за ним соединений обнаруживается постепенный переход к металлическому типу связи. Последний член (PbSe) представляет собой уже интерметаллическое соединение со свойствами металлического сплава. Интересен тот факт, что при этом все соединения данного ряда обладают одинаковой кристаллической структурой (типа NaCl). Аналогичные случаи смешанной связи можно обнаружить также при переходе от ковалентной к металлической связи или от ковалентной к ионной связи<sup>1)</sup>.

Возникновение смешанных связей можно объяснить с помощью основных положений квантовой механики, исходя из представления о суперпозиции состояний. Рассмотрим с этой точки зрения переход от ионной связи к ковалентной. Предположим для простоты, что связь между двумя атомами A и B осуществляется единственным валентным электроном. Пока этот электрон движется вблизи атома A, его состояние, если пренебречь действием на него атома B, определяется только свойствами атома A; обозначим через

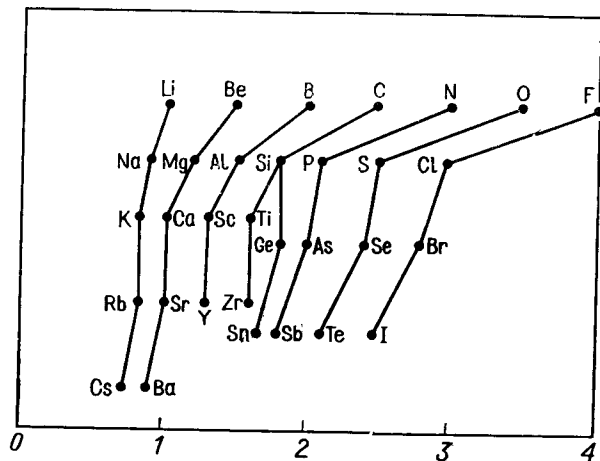
<sup>1)</sup> Ср., например, расположение атомов в структуре алмаза.

<sup>1)</sup> Простое и очень наглядное описание типов химической связи и кристаллического строения твердых тел содержится в недавно вышедшей на русском языке книге Г. Пиментела и Р. Спратли [50\*]. — *Прим. ред.*

$\psi_A$  волновую функцию, описывающую это состояние электрона. Наши рассуждения можно полностью повторить для случая, когда электрон находится вблизи атома  $B$  в состоянии  $\psi_B$ . Так как функции  $\psi_A$  и  $\psi_B$  не слишком отличаются друг от друга, действительное состояние электрона, согласно квантовой механике, приближенно выражается суперпозицией состояний  $\psi_A$  и  $\psi_B$ . Иначе говоря, мы имеем в общем случае

$$\psi = \alpha\psi_A + \beta\psi_B.$$

При этом величины  $|\psi_A|^2$  и  $|\psi_B|^2$ , рассматриваемые как функции пространственных координат, определяют соответственно вероятность нахождения



Фиг. 1.2. Электроотрицательность в периодической системе элементов. (По Полингу [8].)

По оси абсцисс отложена степень электроотрицательности, определенная полуэмпирическим образом.

электрона в заданном месте в состоянии  $A$  или  $B$ . Так как функции  $\psi_A$  и  $\psi_B$  отличны от нуля соответственно только в окрестностях атомов  $A$  и  $B$ , коэффициенты при этих функциях определяют относительно среднее для пребывания электрона вблизи атома  $A$  или  $B$ . Если  $\alpha = \beta$ , то эти времена равны, электрон в равной степени принадлежит обоим атомам, и мы имеем дело с чисто ковалентной связью. Если один из коэффициентов равен нулю, например  $\beta = 0$ , то это означает, что электрон принадлежит атому  $A$  и речь идет о ионной связи  $A^- - B^+$ . Если, наконец, как  $\alpha$ , так и  $\beta$  отличны от нуля и не равны между собой, то налицо случай смешанной связи, при которой в окрестности одного атома происходит «накопление» отрицательного заряда за счет другого атома. При этом, однако, не происходит полной передачи электрона первому атому, как это имело бы место в случае ионной связи. Таким образом, при смешанной связи электростатические силы действуют наряду с ковалентными, но ковалентность приводит к эффективному уменьшению электрического заряда ионов.

Приведенный выше простой пример можно обобщить на случай многих валентных электронов. Отношение  $\alpha/\beta$  является важным критерием для сравнительной оценки электроотрицательности или электроположительности соответствующих атомов, т. е. их способности принимать или отдавать электроны [8]. На диаграмме (фиг. 1.2) элементы расположены в порядке воз-

растания электроотрицательности (в направлении слева направо); соединенные отрезками ряды соответствуют группам периодической системы. Чем дальше отстоят друг от друга элементы на диаграмме, тем больше разность их электроотрицательностей и тем ближе связь между ними к ионной химической связи. Из фиг. 1.2, например, явствует, что указанная разность для кислорода и таких металлов, как Al, Mg, Ti и др., достаточно велика для того, чтобы связь между ними можно было рассматривать практически как ионную. Этот вывод справедлив также и для окислов переходных металлов Mn, Fe, Co, Ni и др., которые не приведены на фиг. 1.2 и электроотрицательность которых не слишком сильно отличается от электроотрицательности титана.

Наряду с силами притяжения, которые стремятся сблизить атомы, в кристалле между атомами всегда действуют также силы отталкивания, обусловленные прежде всего частичным перекрытием электронных оболочек. При этом в меньшей или большей степени могут проявляться также электростатические силы отталкивания между положительно заряженными ядрами атомов. Поскольку кристалл представляет собой устойчивое образование, силы притяжения и отталкивания должны уравнивать друг друга. Силы отталкивания, обусловленные перекрытием электронных оболочек, очень быстро возрастают при уменьшении межатомных расстояний за счет связанного с этим увеличения перекрытия оболочек; этим объясняется сравнительно ничтожная сжимаемость твердых тел<sup>1)</sup>. В силу указанного обстоятельства каждому атому или иону, связанному в твердом теле, можно приписать определенный радиус, который зависит только от типа связи и в незначительной степени от окружения атома [8, 10]. Для иллюстрации в табл. 1.2 приведены сравнительные данные об атомных и ионных радиусах, соответствующих разным типам химической связи.

Значения радиусов точнее всего определены для ионных кристаллов, у которых практически отсутствует «обобществление» электронов; радиус иона зависит в некоторой степени и от координационного числа (т. е. от числа ионов, окружающих данный ион, — см. табл. 1.3), кроме того, на него может влиять также поляризуемость иона. Наибольшей поляризуемостью обладают отрицательные ионы, например,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ; внешние электроны которых слабее связаны с ядрами вследствие того, что общее число электронов превышает количество положительных зарядов ядра. В результате они обладают наибольшими ионными радиусами и одновременно легко деформируемыми электронными обо-

<sup>1)</sup> Отталкивание при частичном перекрытии электронных оболочек связано с возрастанием кинетической энергии электронов, плотность которых в области перекрытия увеличивается. В соответствии с принципом Паули электроны избегают сближения друг с другом; такая корреляция между ними при повышении плотности проявляется в возрастании их кинетической энергии (см. [9]).

Таблица 1.2

## ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗИ НА АТОМНЫЕ РАДИУСЫ \*)

$M$  — металлическая связь,  $K$  — ковалентная связь,  $J$  ( $z_{\pm}$ ) — ионная связь; радиусы выражены в ангстремах

Тип связи	Li	Na	Mg	Zn	Al	Fe	Sn	O
$J^{**}$	(1+) 0,68	(1+) 0,98	(2+) 0,74	(2+) 0,83	(3+) 0,57	(2+) 0,80	(2+) 1,02	(2-) 1,36
$K^{***}$	1,33	1,54	1,38	1,31	1,26	(3+) 0,67	(4+) 0,67	****)
$M$	1,55	1,89	1,60	1,39	1,43	1,26	1,58	0,73

\*) По Г. С. Жданову [11].

\*\*\*) Величины в скобках означают валентность ионов.

\*\*\*\*) Для одиночной связи; при двойной связи радиус уменьшается примерно до 86%, а при тройной связи примерно до ~ 78% от приведенного значения.

\*\*\*\*\*) Для радиуса иона  $O_2^-$  были получены также значения 1,32 Å (Гольдшмидт), 1,35 Å (Брэгг) и 1,40 Å (Полинг), см. примечание к табл. 2.1.

лочками. Ковалентная связь, напротив, обусловлена перекрытием электронных оболочек, поэтому она приводит к увеличению плотности структуры и соответственно к уменьшению эффективных радиусов атомов или ионов. Ясно также, что величины атомных

Таблица 1.3

## ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА НА ИОННЫЕ РАДИУСЫ \*)

Координационное число	Ионный радиус, %
4	94
6	100
8	103
12	112

\*) По Г. С. Жданову [11].

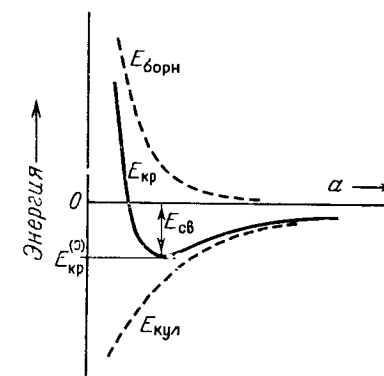
радиусов в значительной мере должны зависеть от рода остальных участвующих в связи атомов. Учитывая принятые нами упрощенные представления о строении кристалла, следует также обращать внимание на то, построен кристалл из атомов или ионов, и если из ионов, то какой валентности.

Введение понятия об атомных или ионных радиусах очень важно при рассмотрении строения кристалла, существования данных структур, возможности образования твердых растворов

и т. д. С другой стороны, отклонения реальных межатомных расстояний от стандартных значений атомных радиусов часто позволяют составить определенное представление о химической связи и взаимодействиях в кристаллах.

## Энергия и устойчивость кристалла

Равновесию между силами притяжения и отталкивания соответствует (при  $T = 0$  К) минимум энергии кристалла, рассматриваемого как совокупность взаимодействующих атомов. Эта энергия зависит от расстояния между атомами и от их взаимного геометрического расположения и поэтому всегда отлична от энергии, которой обладал бы сильно разреженный идеальный газ, состоящий из той же совокупности атомов. Различие между полной энергией кристалла и энергией идеального газа обусловлено взаимодействием между атомами, ионами и внешними электронами. Это взаимодействие приводит к изменению потенциальной энергии ионов и энергии электронов по сравнению с их величиной в свободном атоме. Совокупность всех этих взаимодействий и представляет собой *химическую связь* в самом общем смысле слова. Поэтому естественно назвать *энергией связи* именно упомянутую выше разность энергий, т. е. количество энергии, необходимое для того, чтобы вызвать диссоциацию кристалла при 0 К и перевести его в идеальный газ атомов, ионов или молекул, т. е. тех структурных элементов, из которых состоял кристалл. Смысл такого определения ясен из фиг. 1.3, на которой представлена зависимость энергии ионного кристалла от межатомного расстояния. Так как обычно представляют интерес только относительные значения энергии, отсчитываемые от некоторого основного состояния кристалла, можно положить энергию идеального газа  $E = 0$ . Тогда энергия кристалла  $E_{кр}$  будет равна взятой с отрицательным знаком энергии связи. Величина энергии связи характеризует силу связи. Значения энергии, свойственные каждому из основных типов связи, даны в табл. 1.4, в которой приведены энергии химической связи отдельных типичных кристаллов, а также их точки плавления. Как мы видим, при данном



Фиг. 1.3. Зависимость кулоновской энергии  $E_{кул}$ , энергии отталкивания  $E_{борн}$  и суммарной энергии  $E_{кр}$  ионного кристалла от постоянной решетки  $a$ .

кристалла при 0 К и перевести его в идеальный газ атомов, ионов или молекул, т. е. тех структурных элементов, из которых состоял кристалл. Смысл такого определения ясен из фиг. 1.3, на которой представлена зависимость энергии ионного кристалла от межатомного расстояния. Так как обычно представляют интерес только относительные значения энергии, отсчитываемые от некоторого основного состояния кристалла, можно положить энергию идеального газа  $E = 0$ . Тогда энергия кристалла  $E_{кр}$  будет равна взятой с отрицательным знаком энергии связи. Величина энергии связи характеризует силу связи. Значения энергии, свойственные каждому из основных типов связи, даны в табл. 1.4, в которой приведены энергии химической связи отдельных типичных кристаллов, а также их точки плавления. Как мы видим, при данном

типе связи вещества с большей энергией связи обычно плавятся при более высоких температурах <sup>1)</sup>.

Для некоторых целей полезно разделить вклады в энергию кристалла, обусловленные взаимодействиями различного рода. Кристаллы, которыми мы в дальнейшем будем заниматься, по характеру своей химической связи стоят ближе всего к ионным

Таблица 1.4

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОВ С ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ РАЗНОГО ТИПА

Кристалл	Тип связи	$E_{\text{связи}}$ , ккал/моль	Точка плавления, °C
LiF	Ионная	240	870
NaCl	»	181	801
MgO	»	913	2800
MnO	»	923	1650
NiO	»	960	1990
Алмаз	Ковалентная	170	3500
SiC	»	283	2600
Na	Металлическая	26	99,7
Fe	»	94	1535
Ne	Молекулярная	0,47	-249
Ar	»	2,09	-189
H <sub>2</sub>	»	1,64	-259
CH <sub>4</sub>	»	2,42	-184

кристаллам; в этом случае энергию кристалла можно в грубом приближении записать в виде суммы трех членов

$$E_{\text{кр}} = -E_{\text{связи}} = E_{\text{кул}} + E_{\text{борн}} + E_{\text{эл}}, \quad (1.1)$$

из которых  $E_{\text{кул}}$  представляет собой энергию кулоновского взаимодействия между ионами,  $E_{\text{борн}}$  — энергия, связанная с отталкиванием борновского типа, и  $E_{\text{эл}}$  — энергия внешних электронов, которая не учтена в первых двух членах. В этом выражении не учтены также энергия колебаний решетки и энергия, обусловленная существованием вандерваальсовых сил <sup>2)</sup>. Член  $E_{\text{эл}}$  учитывает изменение энергии внешних электронов ионов, обусловленное взаимодействиями в кристалле, в первую очередь влияние

<sup>1)</sup> Как мы увидим ниже, точка плавления зависит не только от энергии связи, ибо здесь речь идет о фазовом превращении, при котором энтропия меняется скачком.

<sup>2)</sup> Согласно квантовой механике, решетка кристалла даже при абсолютном нуле не находится в покое, а совершает малые колебания. Эти колебания мы называем нулевыми; они дают некоторый вклад в энергию, тоже являющийся частью энергии связи кристалла.

электрических полей зарядов ионов (так называемого кристаллического поля) на энергию электронов и вклад ковалентной связи в энергию связи кристалла. В этот член входит также часть энергии взаимодействия, зависящая от магнитного состояния кристалла. Хотя эта энергия в целом невелика, она определяет магнитные свойства кристалла.

При частично ковалентном характере связи (обобществление электронов) имеет место большая или меньшая деформация электронных оболочек — явление, весьма близкое к поляризации ионов. Очевидно, что обобществление электронов снижает кулоновскую энергию  $E_{\text{кул}}$  решетки; одновременно вследствие деформации электронных оболочек ионов несколько изменяется и энергия отталкивания  $E_{\text{борн}}$  [12]. В модели идеального ионного кристалла, состоящего из неполяризуемых ионов со сферически-симметрично распределенным зарядом, можно положить  $E_{\text{эл}} = 0$ ; тогда основной вклад в энергию связи (1.1) дает кулоновская энергия  $E_{\text{кул}}$ . По мере увеличения степени ковалентности или понижения симметрии электронных оболочек ионов возрастает вклад члена  $E_{\text{эл}}$ . Наконец, при ковалентной связи, когда кристалл можно считать состоящим из нейтральных атомов, его энергия полностью определяется энергией обобществленных нелокализованных электронов.

Приближенный анализ отдельных составляющих  $E_{\text{эл}}$  будет дан позже. Укажем здесь лишь на то обстоятельство, что специальный выбор нулевого уровня энергии, принятый в (1.1), не является единственным и не всегда наиболее выгоден. Если, например, исследуются магнитные свойства кристалла или другие явления, при которых значения различных энергетических вкладов остаются постоянными, то этими постоянными вкладками, невзирая на их величину, можно пренебречь. Нулевой уровень энергии удобно выбирать таким образом, чтобы в выражении для энергии кристалла остались только члены, которые интересуют нас в данном случае.

Прежде чем идти дальше, приведем точные выражения для  $E_{\text{кул}}$  и  $E_{\text{борн}}$  в случае преобладающей ионной связи. Для  $i$ -го иона в кристалле кулоновская потенциальная энергия  $V_i$  может быть записана в виде

$$V_i = \sum_{l \neq i} u_{il} = \sum_{l \neq i} \left( \pm \frac{e^2 z_i z_l}{R_{il}} \right), \quad (1.2)$$

где суммирование ведется по всем остальным ионам в кристалле;  $z_i, z_l$  — валентность ионов  $i$  и  $l$ ;  $R_{il}$  — расстояние между ними. Знаки «+» и «-» указывают, совпадают или противоположны по знаку заряды обоих ионов.

Энергию всего кристалла мы получим, сложив энергии (1.2) всех ионов и разделив сумму пополам, поскольку каждый ион

входит в расчет дважды. Предположим, что в кристалле содержится несколько неэквивалентных сортов ионов  $A, B, C, \dots$ , число которых равно  $N_A, N_B, N_C, \dots$ . Тогда имеем

$$E_{\text{кул}} = \frac{1}{2} \left[ \sum_i V_i^{(A)} + \sum_j V_j^{(B)} + \sum_k V_k^{(C)} + \dots \right] = \frac{1}{2} [N_A V_A + N_B V_B + N_C V_C + \dots],$$

причем  $V_A \equiv V_i^{(A)}$ ,  $V_B \equiv V_j^{(B)}$  и т. д. представляют собой, согласно (1.2), потенциальные энергии произвольных ионов сорта  $A, B, C, \dots$ . Например, величина  $V_A$  определяется выражением

$$V_A = \sum' u_{Al} = e^2 z_A \sum' \pm \frac{z_l}{R_{Al}}. \quad (1.3)$$

Штрих при знаке суммы означает, что суммирование ведется по всем ионам  $l$  в кристалле (без учета их принадлежности к группам  $A, B, C, \dots$ ), за исключением выбранного иона группы  $A$ . Для кубических кристаллов этот результат упрощается, так как расстояния  $R_{ij}$  можно выразить через постоянную решетки  $a$ , записав  $R_{ij} = a r_{ij}$ ; тогда получается общее выражение

$$E_{\text{кул}} = -\frac{e^2}{a} A_M = -\frac{e^2}{a} (N_A A_M^{(A)} + N_B A_M^{(B)} + \dots),$$

$$A_M^{(\mu)} = -\left(\frac{a}{2e^2}\right) V_\mu, \quad \mu = A, B, C, \dots \quad (1.4)$$

Величина  $A_M$ , зависящая от величины заряда иона и геометрии кристаллической решетки, представляет собой так называемую постоянную Маделунга. Эту величину, а также энергию  $E_{\text{кул}}$ , которую иногда называют энергией Маделунга, чаще всего вычисляют в расчете на 1 моль, а иногда и на молекулу вещества;  $N_A, N_B, N_C, \dots$  имеют тогда смысл чисел ионов  $A, B, C, \dots$  в 1 моле соединения или в одной его молекуле<sup>1)</sup>. Постоянные  $A_M^{(A)}, A_M^{(B)}, A_M^{(C)}, \dots$  можно рассматривать как постоянные Маделунга ионов сорта  $A, B, C, \dots$  в данной решетке.

Борновская энергия отталкивания связана с отталкиванием ионов при частичном перекрытии их электронных оболочек. Силы отталкивания действуют на коротком расстоянии; они очень резко возрастают при уменьшении расстояния между атомами. Поэтому целесообразно приписать энергию отталкивания лишь парам соседних ионов в кристалле. Для энергии отталкивания двух соседних ионов  $i, j$ , о которых идет речь, чаще всего исполь-

<sup>1)</sup> Например, в одной «молекуле» NaCl имеем  $N_A = N_B = 1$ , в кубическом перовските  $ABO_3$  имеем  $N_A = N_B = 1, N_C = N_O = 3$ . Для расчета постоянных Маделунга были разработаны различные методы, наиболее известными из которых являются методы Эвьена [13—17] и Эвальда [18].

зуется введенное Борном [19, 20] выражение

$$E_{\text{борн}}^{(ij)} = \frac{A_B^{(ij)}}{R_{ij}^s}. \quad (1.5)$$

Полная энергия отталкивания кристалла (она также может быть отнесена к 1 молью или 1 молекуле) выражается тогда полусуммой вкладов в энергию всех указанных пар ионов. В частности, для кубического кристалла имеем (для простоты положим показатель  $s$  одинаковым для всех пар ионов)

$$E_{\text{борн}} = \frac{1}{2} a^{-s} \sum_{(ij)} A_B^{(ij)} \rho_{ij}^{-s}. \quad (1.6)$$

Суммирование проводится по всем парам соседних ионов  $(i, j)$ ; величины  $a$  и  $\rho_{ij}$  имеют тот же смысл, что и в (1.4). Величины констант  $A_B^{(ij)}$  зависят от сорта ионов  $i, j$ , численные значения показателей  $s$  колеблются обычно между 8 и 12.

Для всех кристаллов, у которых можно пренебречь энергией  $E_{\text{эл}}$ , при заданной структуре, т. е. при заданной геометрической конфигурации ионов, равновесное расстояние между ионами, или постоянная решетки, определяется из условия минимума энергии кристалла

$$E_{\text{кр}} = E_{\text{кул}} + E_{\text{борн}} = \min. \quad (1.7)$$

Сравнение теоретических значений  $E_{\text{кул}}$  с экспериментальными данными об энергии связи показывает, что борновская энергия отталкивания  $E_{\text{борн}}$  составляет обычно лишь около 10% от кулоновской (маделунговской) энергии  $E_{\text{кул}}$ . Зависимость обеих энергий от межатомных расстояний показана на фиг. 1.3, значения  $E_{\text{кул}}$  и  $E_{\text{кр}}$  ( $E_{\text{связи}}$ ) для некоторых типичных ионных кристаллов

Таблица 1.5 \*)

Вещество	$E_{\text{кул}}$ , ккал/моль	$E_{\text{связи}}$ (эксп.), ккал/моль
NaCl	206	181
NaBr	195	173
NaI	180	166
KCl	185	164

\*) По Киттелю [23].

приведены в табл. 1.5. Более подробную информацию об энергии ионных кристаллов можно найти, например, в работах [19—24].

Условие минимума энергии  $E_{\text{кр}}$  при заданной конфигурации атома не гарантирует еще, однако, устойчивости данного распо-



ложения атомов в кристалле при  $T \neq 0$ . Согласно термодинамике, устойчивое состояние кристалла при данных внешних условиях (температура, давление) определяется условием минимума термодинамического потенциала Гиббса

$$G = E_{\text{кр}} + pV - TS = \min, \quad (1.8)$$

или, если пренебречь изменением объема кристалла <sup>1)</sup>, условием минимума свободной энергии

$$F = E_{\text{кр}} - TS = \min. \quad (1.9)$$

Вблизи абсолютного нуля ( $T \approx 0\text{K}$ ), однако,  $F \approx E_{\text{кр}}$  и устойчивость данной конфигурации определяется непосредственно энергией кристалла. При повышении температуры кристалла возрастает значение энтропийного члена  $TS$ , который сильно зависит от температуры. При этом кристалл может испытывать различные превращения, при которых, как правило, симметрия кристаллической структуры, магнитные свойства и т. д. меняются таким образом, что выполняется одно из условий устойчивости (1.8) или (1.9). Необходимо отметить, что иногда путем искусственного вмешательства, например быстрого охлаждения, можно добиться того, чтобы высокотемпературная фаза сохранялась и в области более низких температур. В этом случае говорят о *метастабильном* равновесии, так как условие (1.8) выполняется тогда не абсолютно, а только ограничено, т. е. лишь в пределах существования данной структуры. Поскольку, однако, для перехода к устойчивой конфигурации часто необходимо преодолевать известный энергетический барьер, это так называемое «замороженное» метастабильное состояние при достаточно низких температурах практически остается устойчивым.

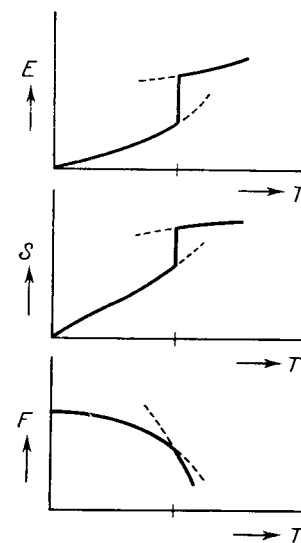
Температура превращения определяется условием термодинамического равновесия обеих фаз и, следовательно, условием равенства их свободных энергий. В зависимости от того, меняется ли скачком энтропия  $S$ , или она так же, как свободная энергия  $F$ , остается непрерывной в точке превращения, мы различаем фазовые переходы *первого* и *второго* рода. Если энтропия  $S$  имеет разрыв, что характерно для перехода первого рода, то, очевидно, энергия  $E$  (и соответственно энтальпия  $E + pV$ ) также имеют разрыв. Чтобы вызвать переход, кристаллу необходимо сообщить в этом случае энергию — скрытую теплоту перехода  $l = T\Delta S$ . К переходам первого рода относятся, как правило, переходы между различными модификациями кристалла (например, в сере, в системе Fe — C и др.) и, конечно, плавление и сублимация кристалла. Энтропия, которая определяется в статистической физике числом возможных эквивалентных состояний (неразли-

<sup>1)</sup> Ввиду ничтожной сжимаемости твердого тела мы можем в большинстве случаев рассматривать процессы, протекающие при постоянном давлении, как процессы, при которых объем остается неизменным.

чимостью атомов), будет, разумеется, тем больше, чем выше симметрия кристалла. Поэтому в последовательности устойчивых модификаций, которыми при постепенном нагревании может обладать кристалл, симметрия, как правило, повышается с ростом температуры. В общем случае низкотемпературные модификации обладают более низкой симметрией, чем модификации, устойчивые при более высоких температурах.

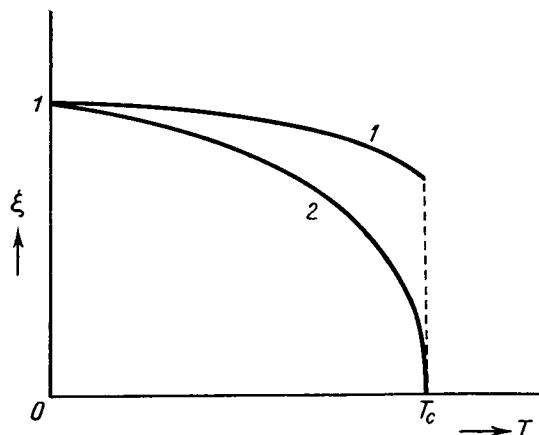
Ход температурной зависимости свободной энергии, энтропии и энергии вблизи точки фазового перехода первого рода показан на фиг. 1.4.

Фазовые переходы второго рода характеризуются непрерывностью энтропии в точке перехода и поэтому не сопровождаются поглощением или выделением тепла. Однако разрыв испытывают производные термодинамических функций состояния, прежде всего удельная теплоемкость. Фазовые переходы второго рода связаны, как правило, с изменением степени порядка в кристалле, причем речь может идти, например, об упорядочении атомов в сплавах и твердых растворах и образовании сверхструктуры или о переходе ферромагнитного вещества в парамагнитное состояние, которое характеризуется исчезновением упорядочения элементарных магнитных моментов. Температуру, при которой осуществляется фазовый переход второго рода, по аналогии с ферромагнитными веществами обычно называют точкой Кюри. Ее можно определить как температуру, при которой энергия тепловых колебаний становится достаточной для сохранения неупорядоченного состояния решетки. Если для оценки величины средней энергии тепловых колебаний атома принять значение  $\epsilon \approx kT$ , то в точке Кюри будет выполняться соотношение  $kT_c \approx \Delta E$ , где  $\Delta E$  представляет собой разность энергий упорядоченного и неупорядоченного состояний (в расчете на один атом). Непрерывность энтропии, а следовательно, и энергии в точке Кюри связана с тем, что при постепенном повышении температуры, приводящем к усилению тепловых колебаний, степень порядка убывает непрерывно. Точка Кюри представляет собой лишь предельную температуру, при которой упорядочение исчезает. Ради строгости необходимо указать, что даже и в этом случае может сохраниться некоторый ближний порядок, который рас-



Фиг. 1.4. Изменение энергии  $E$ , энтропии  $S$  и свободной энергии  $F$  вблизи точки фазового перехода первого рода (схематически).

пространяется лишь на небольшое количество близко расположенных атомов в кристалле. Фазовые переходы из упорядоченного в неупорядоченное состояние могут совершаться также и как



Фиг. 1.5. Изменение параметра упорядочения  $\xi$  при фазовом переходе первого рода (кривая 1) и при переходе второго рода (кривая 2).

переходы первого рода. Зависимость от температуры параметра  $\xi$ , характеризующего степень упорядочения кристалла, при фазовых переходах первого и второго рода представлена на фиг. 1.5<sup>1)</sup>.

## § 1.2. ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Вследствие взаимодействия атомов (ионов) движение электронов в кристалле меняется (иногда весьма существенно) по сравнению с их движением в свободных атомах. Эти изменения будут, конечно, особенно ярко проявляться у электронов, принадлежащих к внешним слоям электронных оболочек атомов, поскольку влияние взаимодействия на внутренние электроны практически экранируется внешними электронами. Так как основные физические свойства кристалла, в том числе электрические и магнитные, определяются преимущественно поведением внешних электронов, займемся теперь кратким обсуждением свойств этих электронов в кристаллах. При этом следует в принципе различать два случая: *локализованные электроны*, принадлежащие отдельным атомам или ионам, и *нелокализованные, коллективизированные электроны*, которые являются общими для большого числа атомов или, вернее,

<sup>1)</sup> Современное состояние теории фазовых переходов хорошо отражено в книгах Г. Стенли [51\*] и М. Фишера [52\*]. Там же приведена обширная библиография, посвященная этому вопросу.— *Прим. ред.*

для всех атомов кристалла. Эти два случая сравнительно четко разграничены, и решение вопроса о том, какой из них имеет место в данном кристалле, зависит в первую очередь от природы атома и расстояний между атомами в кристалле.

Рассмотрим сначала нелокализованные электроны, которые — по крайней мере качественно — можно обсуждать как не зависящие от природы атомов, образующих кристалл. Основной особенностью нелокализованных электронов является зонный энергетический спектр, на основе которого можно наглядно представить причины весьма различного поведения проводящих (металлы) и непроводящих (полупроводники, диэлектрики) твердых тел.

### Зонная модель и электрические свойства

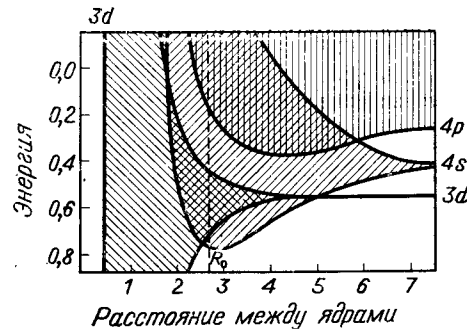
Рассмотрим теперь происхождение зонного энергетического спектра электронов в кристалле и покажем, в какой связи находится зонная модель с электропроводностью.

Согласно волновой механике, движение электрона в атоме описывается соответствующей волновой функцией, квадрат модуля которой определяет распределение электронной плотности в пространстве. Волновые функции внешних электронов атомов имеют отличную от нуля величину на значительном расстоянии от центра атома, поэтому в кристалле, где атомы расположены близко друг к другу, функции, принадлежащие различным атомам, могут частично перекрываться. Перекрывание волновых функций, т. е. перекрывание соответствующих орбит, обуславливает конечную вероятность перехода электрона от одного атома к другому. В результате состояние, в котором находится электрон, оказывается уже не связанным с отдельным атомом. Волновая функция электрона теряет локальный характер, и ее можно представить в виде линейной комбинации атомных волновых функций. В общем случае можно показать, что из первоначального числа  $N$  атомных функций, характеризующих состояние  $N$  одинаковых атомов в кристалле, получается точно  $N$  независимых линейных комбинаций. В связи с этим первоначально  $N$ -кратно вырожденный уровень энергии в кристалле, содержащем  $N$  одинаковых атомов, расщепляется в зону с  $N$  близко расположенными друг к другу уровнями.

Расстояние между уровнями в зоне весьма мало, так что обычно мы вправе говорить о квазинепрерывном распределении энергии. Аналогичная зона может в принципе возникнуть из любого дискретного электронного энергетического уровня в атоме, так что в общем случае для электронов в кристалле получается спектр в виде системы зон разрешенных энергий. Зоны либо перекрываются, либо отделены друг от друга зонами запрещенных энергий. Ширина зоны сильно зависит от расстояний между ато-

мами и для внутренних электронов атомов пренебрежимо мала; напротив, для внешних электронов она часто достигает большой величины. Зависимость ширины зон и их взаимного перекрытия от расстояния между соседними атомами в кристалле видна из фиг. 1.6, на которой изображен зонный спектр внешних электронов меди. В связи с зонным характером спектра часто говорят о зонной теории или же о «зонной модели» кристалла.

Если кристалл состоит из атомов разного сорта, то с каждым сортом атомов связаны собственные энергетические зоны. Это



Фиг. 1.6. Зависимость зонного спектра меди от расстояния между атомами. (По Круттеру [25].)

Расстояния и энергии выражены в так называемых атомных единицах,  $R_0$  означает реальное расстояние между атомами в кристалле меди.

наблюдается, естественно, только в том случае, когда выполняются исходные предпосылки для возникновения зонного спектра. Прежде всего расстояние между отдельными атомами каждого сорта не должно быть слишком большим. Однако в таких случаях, как правило, все же происходит образование связей, имеющих по крайней мере частично ковалентный характер. Отсюда следует, что электронные состояния, из которых состоит зона, не являются «чистыми», а представляют собой суперпозицию состояний различных атомов (ср. фиг. 1.23).

Как было уже сказано, волновые функции атомных электронов перекрываются, т. е. электроны имеют возможность свободно перемещаться в кристалле. Трансляционное движение произвольной частицы характеризуется в механике ее импульсом; в квантовой механике такое движение рассматривается как распространение некоторой волны, а роль импульса играет волновой вектор (квазиимпульс)  $\mathbf{k}$ <sup>1)</sup>. Простая зонная теория позволяет в извест-

<sup>1)</sup> Волновой вектор  $\mathbf{k}$  связан с импульсом электрона  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  соотношением  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , где  $\hbar = h/2\pi$  и  $h = 6,6238 \cdot 10^{-27}$  эрг·с — так называемая постоянная Планка. Если  $\lambda$  есть длина волны де Бройля, описывающей электрон, то, согласно соотношению де Бройля,  $\lambda = h/|\mathbf{p}|$  и соответственно  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ .

ном смысле абстрагироваться от структуры атомов, из которых состоит кристалл, и описывать движение электронов как движение в периодическом потенциальном поле  $U(\mathbf{r})$ , создаваемом атомными ядрами и другими электронами. Состояния электрона в безграничном кристалле описываются тогда волновыми функциями

$$\psi_{\mathbf{k}, n} = u_{\mathbf{k}, n}(\mathbf{r}) \exp(j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.10)$$

модулированными функцией  $u_{\mathbf{k}, n}(\mathbf{r})$ , обладающей той же периодичностью, что и потенциал  $U(\mathbf{r})$ . Функции  $\psi_{\mathbf{k}, n}$  являются решениями уравнения Шредингера

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E + eU(\mathbf{r})] \psi = 0, \quad (1.11)$$

причем квазиимпульс  $\mathbf{k}$  вместе с индексом  $n$  играет роль квантового числа. Каждому значению  $\mathbf{k}$  соответствует ряд энергетических уровней  $E_n(\mathbf{k})$ , расположенных в различных зонах спектра, так что  $n$  можно рассматривать как порядковый номер зоны (фиг. 1.7). Укажем, что при данном  $n$  (т. е. в данной зоне) в области малых  $|\mathbf{k}|$

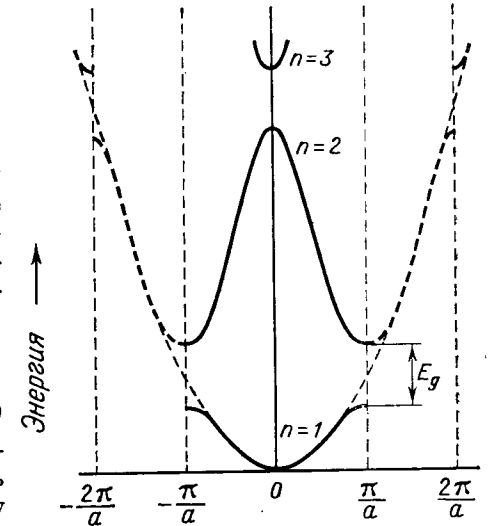
$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}, \quad (1.12)$$

при этом  $m^*$  означает так называемую эффективную массу электрона, которая определяется (в изотропном случае) соотношением

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}, \quad (1.13)$$

а  $E_0$  — минимальная энергия зоны (дно зоны), которая соответствует условию  $\mathbf{k} = 0$ .

<sup>1)</sup> То есть при  $|\mathbf{k}| a \ll 1$ , поскольку  $E(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k} = 0$  обладает минимумом;  $a$  — постоянная решетки. Выражение, аналогичное (1.12), справедливо и для электронов, находящихся в состояниях, близких к верхней границе зоны; необходимо лишь заменить  $E_0$  максимальной энергией зоны. Как видно из формы кривой  $E = E(\mathbf{k})$  на фиг. 1.7, в этой области  $m^* < 0$ .



Фиг. 1.7. Зависимость энергии электрона в кристалле от волнового числа  $|\mathbf{k}|$  [для простоты рассматривается изотропный случай  $E = E_n(|\mathbf{k}|)$ ].

В силу периодичности кристалла все разрешенные значения энергии можно получить для интервала  $-\pi/a \leq |\mathbf{k}| \leq \pi/a$  и поэтому можно ограничиться значениями  $|\mathbf{k}|$ , лежащими в этом интервале. Отрезки кривых  $E = E_n(|\mathbf{k}|)$ , лежащие в этом интервале значений  $\mathbf{k}$ , изображены сплошными линиями. Вектор  $\mathbf{k}$  в этом случае называется приведенным волновым вектором. Тонким пунктиром изображена параболическая зависимость  $E(\mathbf{k}) = E_0 + \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$ , соответствующая свободному электрону.

Поскольку квадрат импульса электрона  $p^2$  равен  $\hbar^2 k^2$ , величина  $\hbar^2 k^2/2m$  представляет собой кинетическую энергию свободного электрона. Свободным можно считать электрон, движущийся в постоянном потенциальном поле  $U(r) = \text{const}$ . Тогда  $m^* = m$ , и энергия электрона может принимать все значения, удовлетворяющие соотношению  $E_k = E_0 + \hbar^2 k^2/2m$ . Зонный характер спектра исчезает (см. фиг. 1.7); это свидетельствует о том, что возникновение зон тесно связано с периодическим изменением потенциала  $U(r)$ . Введение эффективной массы сохраняет квадратичную связь между энергией и волновым вектором  $E(k) \sim k^2$  и меняет только константу пропорциональности. Это позволяет интерпретировать второй член в выражении (1.12) приближенно как кинетическую энергию электрона в кристалле, так что состояния электрона внутри данной зоны различаются по существу импульсами и значениями кинетической энергии трансляционного движения. Такое рассмотрение позволяет легко представить условия, при которых в кристалле возникает электрический ток.

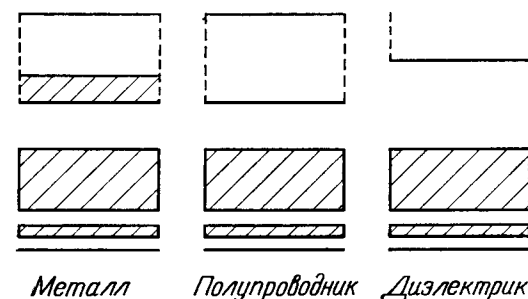
Если исключить из рассмотрения ионную проводимость, которая обычно пренебрежимо мала и несущественна для исследуемого нами круга вопросов, можно сказать, что электропроводность твердых тел обуславливается движением электронов. Для того чтобы в кристалле мог течь электрический ток, электроны, принимающие участие в переносе заряда, должны обладать известной свободой перемещения; кроме того, одновременно должна существовать возможность ускорения их электрическим полем. Рассматривая значения электропроводности при комнатной температуре, можно феноменологически разделить тела на диэлектрики, полупроводники и металлы (проводники). Хотя такое деление ввиду колоссального интервала наблюдаемых значений проводимости (от  $10^{-22}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  у диэлектриков до  $10^6$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  у хороших проводников) выглядит чрезвычайно произвольным, оно все же имеет глубокий физический смысл. В частности, фундаментальную природу имеет различие между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками, с другой. Выясним теперь физический смысл этого различия.

Согласно зонной модели, каждый электрон, который ускоряется электрическим полем и меняет таким образом свой импульс, переходит с одного уровня внутри зоны на другой уровень<sup>1)</sup>. Предположим, что исходный энергетический уровень атома, в результате расщепления которого возникла зона, является синглетным (т. е. орбитально невырожденным). Тогда, согласно принципу Паули, каждое состояние с энергией, лежащей внутри зоны, может быть занято не более чем двумя электронами, различающимися ориентацией спинов. Таким образом, если электрон испытывает ускорение и должен перейти на более высокий уровень в зоне, этот переход может осуществиться лишь в том случае, когда соответствующий уровень свободен, либо в случае, когда

<sup>1)</sup> Если исключить из рассмотрения случай, когда поле является достаточно сильным для того, чтобы возбудить переход электрона в расположенную выше зону.

другой электрон одновременно перейдет с указанного более высокого уровня на освободившееся место с меньшей энергией. Однако только в первом случае электрон вносит вклад в электропроводность, во втором же случае пара электронов лишь обменивается состояниями, не меняя при этом состояния кристалла в целом. Таким образом, можно прийти к общему заключению, что электропроводность в кристалле может быть обусловлена только электронами, не принадлежащими к целиком заполненной зоне.

При температурах, близких к абсолютному нулю, так же как и в свободных атомах, уровни энергии в кристалле, начиная



Фиг. 1.8. Различие между зонными спектрами металла, полупроводника и диэлектрика (схема).

с наименьшего возможного и до определенной верхней границы, заполнены целиком; состояния с энергией, лежащей выше указанной границы, остаются незаполненными<sup>1)</sup>.

Таким образом, возможны два различных случая, а именно в зонном спектре твердого тела наивысшая занятая электронами зона может быть заполнена ими либо целиком, либо лишь частично. Поскольку, как мы уже выяснили, вклад в электропроводность вносят лишь электроны, принадлежащие к частично заполненной зоне, в первом случае вещество является диэлектриком (или, возможно, полупроводником), а во втором случае — проводником (металлом) (фиг. 1.8).

Различие между диэлектриком и полупроводником не является столь фундаментальным по природе: полупроводник отличается от диэлектрика только меньшей шириной запрещенной зоны, отделяющей валентную зону от зоны проводимости (фиг. 1.8). Именно благодаря незначительной ширине запрещенной зоны в полупроводниках возможно тепловое возбуждение отдельных электронов из валентной зоны в зону проводимости, где они могут

<sup>1)</sup> Последнюю целиком заполненную зону принято называть *валентной зоной*, а зону, лежащую непосредственно выше ее, — *зоной проводимости*.

ускоряться электрическим полем и переносить электрический заряд. При этом отдельные уровни в валентной зоне остаются незанятыми; эти так называемые дырки тоже принимают участие в электропроводности, как если бы они представляли собой положительно заряженные частицы. Очевидно, что при заданной температуре количество переходящих в зону проводимости электронов будет тем больше, чем уже запрещенная зона. При постоянной ширине запрещенной зоны количество электронов, переходящих в зону проводимости, возрастает с повышением температуры. На основе статистики Ферми — Дирака можно показать, что возрастание числа электронов происходит по экспоненциальному закону

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (1.14)$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

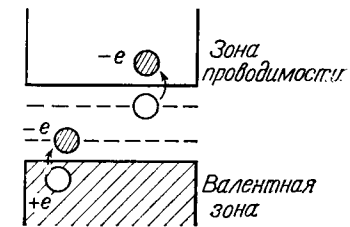
Один из основных результатов зонной теории заключается в том, что электроны, входящие в состав почти заполненной зоны, вносят такой же вклад в электропроводность, какой возник бы при движении дырок, обладающих положительным зарядом. Указанный эффект обусловлен тем, что электроны валентной зоны, ускоряемые электрическим полем, могут переходить в состояния, освободившиеся за счет переброса электронов в зону проводимости. Эти состояния расположены у верхнего края валентной зоны, так что им соответствует отрицательная эффективная масса (см. стр. 37). Таким образом, импульс ускоряемых электронов противоположен по знаку тому импульсу, которым они обладали бы в электрическом поле как обычные свободные частицы с отрицательным электрическим зарядом. Следовательно, электроны будут двигаться как частицы с положительной массой и положительным зарядом. Это несколько странное явление не должно нас слишком удивлять, поскольку электрон в периодическом потенциальном поле не является частицей в истинном смысле этого слова, а представляет собой лишь квазичастицу, эффективная масса которой есть некий результат взаимодействия электрона с кристаллом.

Наряду с этой так называемой *собственной проводимостью*, характерной для химически очень чистого полупроводника, мы весьма часто встречаемся с проводимостью, обусловленной загрязнением кристалла посторонними атомами (*примесная проводимость*). Примесные атомы либо содержат слабо связанные электроны, которые обычно обладают энергией, лежащей в запрещенной зоне, и в результате теплового возбуждения легко переходят в зону проводимости (*доноры*); либо, наоборот, проявляют стремление присоединить к себе электроны, принадлежащие атомам кристалла, что приводит к освобождению отдельных уровней валентной зоны (*акцепторы*) (фиг. 1.9). Смотря по тому, о каком из приведенных случаев идет речь, мы говорим либо об электронной проводимости (проводимость *n*-типа), либо о дырочной проводимости (проводимость *p*-типа). Примесная проводимость зависит от количества и сорта примесных атомов в кристалле и может

достигать существенных значений даже у веществ, которые в совершенно чистом состоянии являются диэлектриками. И в этом случае проводимость также возрастает с повышением температуры, по крайней мере, если число носителей тока, возникающих за счет доноров и акцепторов, не слишком велико (сильно легированный полупроводник при повышенных температурах).

Металл ведет себя в этом смысле совсем иначе: у него с повышением температуры электропроводность падает. Причину этого следует искать в том, что у металлов в зоне проводимости даже при 0К содержится достаточное количество электронов, обеспечивающих высокую электропроводность, тогда как у полупроводника зона проводимости при абсолютном нуле пуста. Следовательно, проводимость металла ограничивается не количеством свободных электронов, как это имеет место в случае полупроводника, а их рассеянием на дефектах кристалла. Так как уже сами колебания решетки представляют собой значительные нарушения периодичности кристалла, становится понятным, что рассеяние электронов, а значит и удельное сопротивление металлов, будет расти с повышением температуры.

Простая зонная теория, основные черты которой мы здесь обрисовали, позволяет понять многие явления в твердых телах, которые иначе трудно поддаются объяснению. Наряду с упомянутым выше объяснением электропроводности, отметим, например, успех теории в объяснении оптических свойств твердого тела, описании фотоэлектрических и термоэлектрических явлений и в объяснении вида спектров мягкого рентгеновского излучения металла, который находится в прямой связи с его зонной структурой. Несмотря на эти значительные успехи, необходимо всегда помнить, что речь идет только о модели, некотором приближении, область применимости которого имеет свои границы. Точнее говоря, зонная теория по своей сути всегда является *одно-электронной* теорией, которая ограничивается исследованием движения одного единственного электрона в периодическом поле положительно заряженных ядер и остальных электронов. Она исходит из предположения о возможности замены энергии взаимодействия рассматриваемого электрона с другими электронами периодическим потенциалом, определяемым средним пространственным распределением заряда указанных электронов. Такая упрощенная модель будет, очевидно, лучше описывать действительную ситуацию в полупроводниках, где число электронов



Фиг. 1.9. К обсуждению возникновения дырочной проводимости в полупроводниках.

в зоне проводимости настолько мало, что мы в общем и целом вправе считать их невзаимодействующими, нежели в металлах, у которых взаимодействие электронов имеет большое значение <sup>1)</sup>.

К проблемам, связанным с применимостью зонной модели, мы еще вернемся в гл. VII.

#### Локализованные электроны: обзор основных результатов теории атома

Электроны, принадлежащие к внутренним слоям электронной оболочки атома, экранированы от воздействия остальных атомов в кристалле внешними электронами, поэтому они ощущают влияние взаимодействия между атомами кристалла в очень слабой степени, лишь через посредство внешних электронов (явление поляризации). Вследствие этого внутренние электроны остаются локализованными, не образуют зон и их состояния практически не отличаются от состояний в свободном атоме.

При определенных условиях, однако, в кристалле могут стать локализованными и внешние электроны атомов (или ионов) <sup>2)</sup>. Принадлежность электрона к определенному атому в кристаллической решетке означает, что в этом случае состояние локализованного электрона существенно зависит от сорта атома и что, несмотря на некоторые изменения, обусловленные взаимодействиями в кристалле, это состояние обнаруживает определенное сходство с состоянием электрона в свободном атоме. Поэтому напрашивается мысль, что при обсуждении поведения локализованных электронов в кристалле в качестве исходных можно взять состояния электронов в свободных атомах, а взаимодействие с другими атомами рассматривать как возмущение. Основываясь на этом, изложим сначала важнейшие результаты теории свободного атома, а затем кратко обсудим существующие в кристалле взаимодействия и вызываемые ими изменения состояний электронов. Более основательное обсуждение будет проведено в последующих главах, где мы постараемся установить непосредственную связь электронной структуры с кристаллографическими, магнитными и электрическими свойствами исследуемых материалов <sup>3)</sup>.

**Состояние свободного атома в одноэлектронном приближении.** Квантовая механика позволяет точно и довольно просто решить задачу о движении одного электрона в сферически-симметричном

<sup>1)</sup> Об электронных состояниях в твердом теле и об электрических свойствах кристаллов можно прочитать также в книгах Г. Джонса [53\*] и У. Харрисона [54\*]. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> См. § 7.1.

<sup>3)</sup> Кроме того, вопрос о связи электронной структуры с магнитными свойствами рассматривается с общей точки зрения в следующем параграфе.

поле положительного точечного заряда (ядра)  $+Ze$ , как это имеет место в атоме водорода и других атомах или ионах с одним электроном. Наоборот, определение стационарных состояний атома с большим числом электронов сопряжено с значительными трудностями, поскольку речь здесь идет о задаче многих тел, которая решается лишь приближенно. Чаще всего при решении этой задачи исходят из одноэлектронного приближения, т. е. рассматривают в первом приближении электроны, как не зависящие друг от друга, и предполагают, что они движутся в сферически-симметричном центральном поле, создаваемом зарядом ядра и остальных электронов. В тех случаях, когда речь идет об отдельном электроне, движущемся вне замкнутых оболочек, как например в атомах щелочных металлов, указанное приближение является вполне удовлетворительным, если удастся правильно описать экранирующее действие внутренних электронов на заряд ядра. Если же вне замкнутых оболочек находится значительное число электронов, то необходимо учитывать также их электростатическое взаимодействие друг с другом, которое приводит к корреляции в движении электронов и в ориентации их спинов <sup>1)</sup>.

Стационарное (орбитальное) состояние единственного электрона в атоме водорода или водородоподобном атоме характеризуется тремя квантовыми числами  $n, l, m_l$ , которые соответственно определяют его энергию  $E_n$ , величину момента количества движения (орбитального момента)

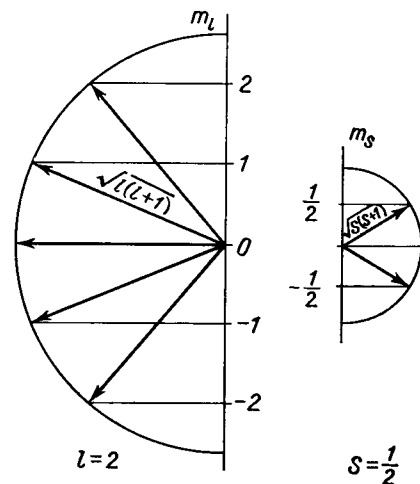
$$|l| = [l(l+1)]^{1/2} \hbar \quad (1.15)$$

и проекцию момента количества движения  $l_z$  на выбранную ось пространственного квантования

$$l_z = m_l \hbar. \quad (1.16)$$

При этом  $n$  может принимать все целые значения  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $l = 0, 1, \dots, n-1$ , а  $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$  (фиг. 1.10),  $\hbar =$

<sup>1)</sup> Детальное изложение квантовомеханической теории атома читатель может найти в книге [55\*]. — *Прим. ред.*



Фиг. 1.10. Пространственное квантование орбитального момента количества движения  $l$  и спина  $s$  электрона.

$= \hbar/2\pi$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка, равная  $6,6238 \cdot 10^{-27}$  эрг·с.

Спин  $s$  электрона равен  $1/2$ , поэтому возможны две ориентации спинового момента электрона в произвольном состоянии  $(n, l, m_l)$ , которые характеризуются значениями  $s_z$  проекции спина на ось квантования

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}. \quad (1.17)$$

Для величины спинового момента  $s$  справедливо выражение, аналогичное выражению (1.15):

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar. \quad (1.18)$$

Волновая функция, описывающая орбитальное состояние электрона, является произведением двух функций  $R_{nl}$  и  $Y_{lm}$ :

$$\Psi_{nlm_l} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.19)$$

первая из которых, называемая радиальной, сферически-симметрична и определяет распределение электронной плотности в зависимости от расстояния от ядра<sup>1)</sup>, вторая же зависит только от полярных углов и характеризует распределение электронной плотности по направлениям. Индексы  $n, l, m_l$  показывают, от каких квантовых чисел зависит данная функция. Функции (1.19) с любыми разрешенными значениями индексов  $n, l, m_l$  являются собственными функциями оператора энергии (не учитывающего спин-орбитального взаимодействия)

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}; \quad (1.20)$$

здесь  $p^2 = -\hbar^2 \nabla^2$  — оператор квадрата импульса электрона,  $-e$  и  $m$  — его заряд и масса<sup>2)</sup>, а  $+Ze$  — заряд ядра. Собственные функции соответствуют собственным значениям энергии  $E_n$  ( $E_n < 0$ ) и являются решениями стационарного уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}_0 \Psi = E \Psi \quad (1.21)$$

при этих значениях  $E$ . Одновременно они являются также собственными функциями (поскольку мы все еще пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием) квадрата орбитального момента  $l^2$  и его  $z$ -компоненты  $l_z$ . Поэтому обе названные величины, так же как и энергия, являются интегралами движения, т. е. сохраняются при движении<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Для рассматриваемого нами атома водорода или подобного ему атома с одним электроном  $R_{nl}(r)$  можно представить в аналитической форме с помощью полиномов Лягерра.

<sup>2)</sup> Точнее говоря,  $m$  имеет смысл приведенной массы системы электрон — ядро.

<sup>3)</sup> Правильнее было бы сказать, что функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  являются собственными функциями соответствующих операторов; умножение на  $R_{nl}(r)$  не влияет на это их свойство.

В квантовой механике величины  $l, s$  рассматриваются не как классические векторы, а как векторные операторы. Если два оператора соответствуют двум физическим величинам, которые могут быть измерены одновременно, т. е. в одном и том же опыте, то они должны коммутировать друг с другом. Обозначим ось квантования через  $z$  и, как и прежде, исключим из рассмотрения спин-орбитальное взаимодействие. Тогда  $l^2$  будет коммутировать с  $l_z$ , а  $s^2$  — с  $s_z$ ; кроме того, эти операторы коммутируют также с оператором энергии. Поэтому в стационарном состоянии, в котором электрону может быть приписано определенное дискретное значение энергии, квадрат момента количества движения  $l^2$ , а также его компонента  $l_z$  будут обладать точными, не меняющимися во времени значениями, т. е. будут представлять собой интегралы движения. Наоборот, операторы  $l_z$  и  $s_z$  не коммутируют с операторами остальных компонент, т. е. с  $l_x, l_y, s_x, s_y$ . Отсюда следует, что одновременно могут быть измерены лишь квадраты, или величины векторов  $l$  и  $s$  и их  $z$ -компоненты, но не другие их компоненты. Из этих принципиальных положений вытекает, что в один и тот же момент времени невозможно задать точное положение обоих векторов в пространстве. Для наглядной интерпретации можно представить себе, что положение указанных векторов меняется очень быстро и беспорядочно. Если же в направлении оси  $z$  приложено магнитное поле, то это хаотическое движение принимает характер прецессии вокруг направления поля в том смысле, что поперечная компонента орбитального или спинового момента совершает равномерное движение по окружности.

Исходным пунктом одноэлектронного приближения для атомов с большим числом электронов также является уравнение Шредингера (1.21) с гамильтонианом (1.20) с тем, однако, отличим, что кулоновский потенциал  $+Ze/r$  заменяется другим сферически-симметричным потенциалом  $U(r)$ , в котором наряду с действием заряда ядра учтено экранирование его остальными электронами. Удобно записать этот потенциал в виде  $U = Z_{эфф} e/r$ , где  $Z_{эфф}$  означает эффективный заряд ядра, экранированного внутренними электронами. В общем случае  $Z_{эфф}$  является функцией  $r$ , так как электронные облака в атоме проникают друг в друга; чем ближе к ядру оказывается в процессе своего движения электрон, тем слабее он экранируется другими электронами и тем больше для него  $Z_{эфф}$ . Так как радиальное распределение электронной плотности, определяемое функцией  $R_{nl}(r)$ , зависит от квантового числа  $l$ , экранирующее действие для электронов с различными  $l$  оказывается разным, поэтому энергия стационарного состояния зависит теперь от обоих квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Отметим, что в то время как радиальная составляющая волновой функции изменяется из-за экранирования, угловая компонента остается такой же, как у атома водорода.

Для определения состояния атома в одноэлектронном приближении достаточно знать состояние всех его электронов или, другими словами, четверку соответствующих квантовых чисел  $(n, l, m_l, m_s)$  для каждого электрона. При этом каждая четверка может входить в рассмотрение лишь один раз, так как принцип Паули исключает возможность заполнения одного и того же состояния более чем одним электроном. С другой стороны, энергия электрона в рассматриваемом приближении зависит только





его состояния. Атом, т. е. его электронная оболочка, представляет собой систему, обладающую определенной полной энергией, некоторым полным орбитальным и полным спиновым моментами. Из этих величин одноэлектронное приближение позволяет определить только энергию, причем лишь приближенно как сумму энергий отдельных электронов, на которые, согласно предположению, действует сферически-симметричный потенциал (сферическое приближение). Для атома с целиком заполненными подоболочками, не содержащего отдельных электронов вне этих подоболочек, такое приближение можно считать достаточно хорошим, тем более что в этом случае на основе принципа Паули однозначно определяются результирующие орбитальный и спиновый моменты атома<sup>1)</sup>. Если же мы хотим определить полный орбитальный и полный спиновый моменты атома с большим числом эквивалентных электронов вне замкнутых подоболочек, то нам необходимо знать, каким образом складываются орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов, образуя полные моменты, и каким образом результирующий момент связан с полной энергией атома. Для решения такой задачи уже недостаточно сферического приближения, и взаимодействия между эквивалентными электронами нужно учесть как-то лучше.

Требуемая точность может быть достигнута путем добавления к гамильтониану (1.20) двух возмущающих членов  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$  и  $\mathcal{V}_{LS}$ :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{\text{корр}} + \mathcal{V}_{LS}; \quad (1.22)$$

член  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$  представляет собой поправку на электростатическое взаимодействие<sup>2)</sup> между эквивалентными электронами, а  $\mathcal{V}_{LS}$  характеризует спин-орбитальное взаимодействие. Гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  равен сумме одноэлектронных вкладов [типа (1.20)] в энергию от всех  $i$  эквивалентных внешних электронов:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{r_i} \right). \quad (1.23)$$

Член  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$  учитывает корреляцию в движении электронов, т. е. зависимость вероятности нахождения электрона в заданной точке пространства от местоположения остальных электронов

<sup>1)</sup> Как показано ниже, замкнутые (т. е. целиком заполненные) подоболочки обладают нулевым значением суммарного орбитального и спинового момента. Если вне указанных подоболочек существует еще один отдельный электрон, то его спиновый  $s$  ( $s = 1/2$ ) и орбитальный  $l$  моменты всегда будут одновременно и полными спиновым и орбитальными моментами атома.

<sup>2)</sup> Это взаимодействие представляет собой кулоновское отталкивание вида  $\sum e^2/r_{ij}$ . Часть, которая описывается сферически-симметричным усредненным (т. е. не зависящим от мгновенного расстояния между электронами) потенциалом, мы включили в  $\mathcal{H}_0$ ; остальная часть, зависящая от действительного мгновенного расстояния между электронами  $r_{ij}$ , и есть  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$ .

в тот же момент времени. Наличие этой корреляции в сочетании с принципом Паули приводит к тому, что энергия, которая в одноэлектронном приближении зависела только от квантовых чисел  $n_i$ ,  $l_i$  отдельных электронов, становится теперь зависящей также и от значений полного орбитального момента и полного спина. Спин-орбитальное взаимодействие — это релятивистский эффект, причина которого заключается в том, что на магнитные моменты, соответствующие спинам движущихся электронов (см. § 1.3), действует магнитное поле, обусловленное орбитальным движением электронов. Так как это поле пропорционально орбитальному моменту электрона, речь идет об эффективной связи между спиновым и орбитальным механическими моментами, откуда и происходит название рассматриваемого взаимодействия. По сравнению с корреляционными силами, которым соответствует член  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$ , спин-орбитальное взаимодействие представляет собой лишь слабое возмущение, проявляющееся в том, каким образом складываются в атоме векторы  $l_i$  и  $s_i$  отдельных электронов.

На первый взгляд кажется, что при большом числе электронов в атоме сложение орбитальных и спиновых моментов может осуществляться множеством различных способов. Если  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$  значительно больше  $\mathcal{V}_{LS}$ , то это обстоятельство можно истолковать так, что силы, связывающие друг с другом отдельные орбитальные моменты (связь  $l_i - l_j$ ) и отдельные спины (связь  $s_i - s_j$ ), существенно преобладают над силами, которые связывают спиновый и орбитальный моменты друг с другом (связь  $s_i - l_j$ ). Тогда в первом приближении можно сложить отдельно векторы  $l_i$  в общий орбитальный момент  $L = \sum_i l_i$  и отдельно спиновые векторы  $s_i$  в общий спиновый момент  $S = \sum_i s_i$  и уже затем рассматривать спин-орбитальное взаимодействие как эффективную связь между векторами  $L$  и  $S$ . Эту связь можно выразить формулой

$$\mathcal{V}_{LS} = \lambda L \cdot S. \quad (1.24)$$

Указанная схема сложения моментов, известная под названием *связи Рассела — Саундерса*, лежит в основе так называемой *векторной модели атома*, которая полностью оправдала себя при объяснении закономерностей атомных спектров и рассмотрении состояний атома<sup>1)</sup>.

В приближении, основанном на векторной модели атома (и не учитывающем спин-орбитальное взаимодействие), стационарным состояниям атома соответствуют полный момент количества дви-

<sup>1)</sup> Связь Рассела — Саундерса в большинстве случаев неприменима при рассмотрении тяжелых атомов, у которых спин-орбитальные взаимодействия часто сравнимы по величине с  $l - l$  или  $s - s$  связями и даже преобладают над ними.

жения  $\mathbf{L}$  и полный спин  $\mathbf{S}$ , квантование которых проводится по тем же правилам, что и квантование векторов  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$ . Вводятся четыре квантовых числа  $L, M_L, S, M_S$ , которые аналогичны числам  $l, m_l, s, m_s$ <sup>1)</sup> и вместе с электронной конфигурацией характеризуют состояние атома. Эти числа определяют, с одной стороны, абсолютные величины векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ :

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad (1.25)$$

а с другой — их проекции на ось квантования  $z$

$$\begin{aligned} L_z &= \sum l_{iz} = \hbar \sum m_{li} = \hbar M_L, \\ S_z &= \sum s_{iz} = \hbar \sum m_{si} = \hbar M_S, \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$M_L = -L, -L+1, \dots, +L, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, +S.$$

Поэтому сами квантовые числа  $L$  и  $S$  имеют смысл максимальных измеримых компонент векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  в направлении оси  $z$ .

Из соотношений (1.26) следует также, что вклад полностью заполненных подоболочек в общий момент количества движения  $\mathbf{L}$  и общий спин  $\mathbf{S}$  равен нулю. В каждом таком случае все  $2l+1$  состояний, соответствующих возможным ориентациям орбитального момента  $\mathbf{l}$ , заполнены, причем в каждом находится по два электрона с антипараллельной ориентацией спинов ( $m_s = \pm 1/2$ ). Согласно (1.26) (см. фиг. 1.10), имеем

$$L_z = 2\hbar \sum_{m_l=-l}^l m_l \equiv 0;$$

точно так же  $S_z \equiv 0$ , откуда следует, что  $L = S = 0$ . В связи с этим при определении полного орбитального момента количества движения и полного спина атома достаточно ограничиться рассмотрением лишь частично заполненных подоболочек.

При учете корреляционных эффектов и пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием энергия атома будет зависеть от квантовых чисел  $L$  и  $S$ ; если обозначить электронную конфигурацию атома символом  $\tau$ , то можно записать  $E = E(\tau, L, S)$ . Определенный таким образом энергетический уровень назовем *термом*. Обозначим термы, как это принято, буквами  $S, P, D, F, \dots$  соответствующими последовательности значений  $L = 0, 1, 2, \dots$  и припишем им в качестве индекса слева вверху число  $2S+1$ . Терм с  $L=2, S=2$  будет обозначаться, например,  ${}^5D$ , терм с  $L=0, S=5/2$  — соответственно  ${}^6S$  и т. д. Под воздействием спин-орбитальной связи термы будут расщепляться в так называемые *мультиплеты*. Это расщепление отвечает, с физической точки

<sup>1)</sup> Квантовое число  $s$  у электронов всегда равно  $1/2$ , поэтому оно в большинстве случаев не включается явно в набор квантовых чисел электрона.

зрения, изменению состояния атома, обусловленному взаимодействием векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ . Из-за взаимодействия оба вектора теряют в известной мере свою независимость и становятся связанными друг с другом. Это приводит к тому, что у атома появляется результирующий момент количества движения

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (1.27)$$

В связи со сказанным введем еще два квантовых числа  $J$  и  $M_J$ , смысл которых ясен из соотношений:

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (1.28)$$

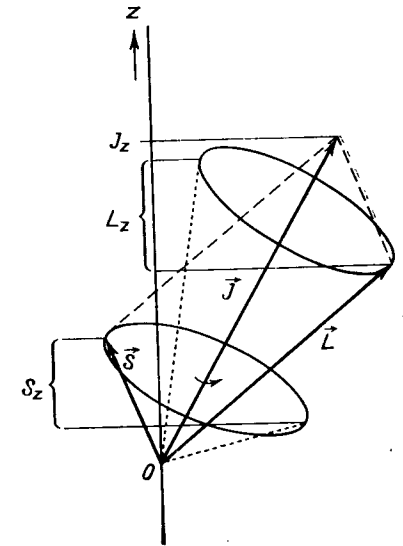
$$\begin{aligned} J_z &= L_z + S_z = \langle L_z \rangle + \langle S_z \rangle = \\ &= \hbar(M_L + M_S) = \hbar M_J. \end{aligned} \quad (1.29)$$

С учетом (1.26) получаем следующие возможности для выбора чисел  $J$  и  $M_J$ :

$$\begin{aligned} J &= L+S, L+S-1, \dots, |L-S|, \\ M_J &= -J, -J+1, \dots, +J. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Пространственно квантованным теперь оказывается вектор  $\mathbf{J}$ , и поэтому квантовые числа  $M_L, M_S$  теряют свой смысл. Это означает, иначе говоря, что вследствие спин-орбитального взаимодействия  $z$ -компоненты орбитального момента количества движения и спина перестают быть интегралами движения и не имеют точно постоянного во времени значения. Абсолютные же значения обоих векторов  $|\mathbf{L}|$  и  $|\mathbf{S}|$ , наоборот, остаются интегралами движения (фиг. 1.11). Состояние атома полностью определяется электронной конфигурацией и четырьмя квантовыми числами  $L, S, J, M_J$ .

В данном терме (для которого  $L, S$  — постоянные числа) каждому значению  $J$  соответствует один, зависящий от квантовых чисел ( $\tau, L, S, J$ ) мультиплет; следовательно, каждый терм содержит  $2S+1$  или  $2L+1$  мультиплетов в зависимости от того, какая из величин больше,  $L$  или  $S$ . В спектроскопии мультиплет обозначают, приписывая индекс  $J$  символу соответствующего терма: например,  ${}^{2S+1}L_J$ . Расстояние между отдельными мульти-

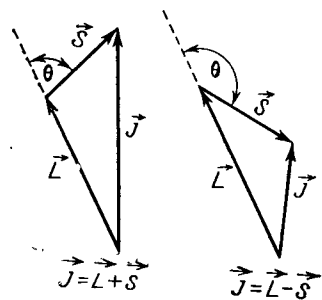


Фиг. 1.11. Векторная модель атома.

Векторы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  совершают прецессию относительно результирующего момента  $\mathbf{J}$ ; проекция вектора  $\mathbf{J}$  на ось  $z$  остается постоянной, тогда как  $L_z$  и  $S_z$  при прецессии меняют свою величину и не являются поэтому интегралами движения.

плетами чаще всего ничтожно мало по сравнению с расстоянием между термами, что согласуется с предположением о малости спин-орбитального взаимодействия по сравнению с корреляционными эффектами. Каждый мультиплет является еще  $(2J + 1)$ -кратно вырожденным в силу наличия пространственного квантования по  $M_J$ .

Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то операторы  $L^2, L_z, S^2, S_z$  коммутируют с гамильтонианом; следовательно, согласно квантовой механике, они соответствуют величинам, которые могут быть измерены одновременно с энергией. Если же учесть спин-орбитальную связь, то оказывается, что с гамильтонианом (1.22) коммутируют операторы  $J^2, L^2, S^2$  и  $J_z$ , но отнюдь не  $L_z$  и  $S_z$ . В противоположность этому скалярные произведения  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{L}$ ,  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$  и  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  обладают известными, хорошо определенными значениями, которые зависят от косинуса угла между каждой парой векторов. Эти свойства можно объяснить тем, что векторы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  прецессируют относительно их результирующей  $\mathbf{J}$  как оси (фиг. 1.11).



Фиг. 1.12. Сложение векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  и вычисление угла  $\theta$  между ними.

$$\cos \theta = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2|\mathbf{L}||\mathbf{S}|}$$

ко их средние по времени значения  $\langle L_z \rangle$  и  $\langle S_z \rangle$  остаются неизменными и равными  $\hbar M_L$  и  $\hbar M_S$ . На фиг. 1.12 изображено сложение векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  и обозначены углы их наклона по отношению друг к другу; эти углы остаются постоянными, а их величину можно определить с помощью теоремы косинусов. Таким образом, мы можем записать энергию спин-орбитального взаимодействия (1.24) виде

$$W_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2. \quad (1.31)$$

Константа  $\lambda$  имеет смысл только для определенного терма ( $L, S$ ) и может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от того, заполнена соответствующая подоболочка менее или более чем наполовину.

Важной проблемой, также имеющей значение для дальнейших наших рассуждений, является выбор состояния с наименьшей энергией (*основного состояния*). При заданной электронной конфигу-

рации решить вопрос о том, какой терм или мультиплетный уровень описывает основное состояние, можно с помощью так называемых *правил Хунда*. Правила Хунда гласят:

1) Наименьшей энергией всегда обладает терм с наибольшим возможным значением полного спина  $S$ ; если этому условию удовлетворяют многие термы, то наименьшей энергией из них будет обладать тот, который характеризуется наибольшим орбитальным моментом  $L$ <sup>1)</sup>.

2) У подболочек, которые заполнены менее чем наполовину, энергия в пределах данного терма увеличивается с возрастанием  $J$  (правильные мультиплеты), а у подболочек, заполненных более чем наполовину, наблюдается обратная картина (обращенные мультиплеты)<sup>2)</sup>.

Возможные термы для  $p$ - и  $d$ -электронов вместе с основными состояниями приведены в табл. 1.7; видно, что данному числу эквивалентных электронов, так же как и равному ему количеству вакансий (электронов, недостающих для заполнения подболочки) соответствуют одинаковые термы.

Приведем пример применения правил Хунда: представим себе атом с конфигурацией внешних электронов  $d^2$ . Каждый из электронов характеризуется значением  $l = 2$ , так что в результате векторного сложения их орбитальных моментов атом может оказаться в любом из состояний  $L = 0, 1, \dots, 4$ ; аналогично  $S = 0$  или 1. В соответствии с правилом 1 энергетически более выгодным является состояние с  $S = 1$ . Однако, согласно принципу Паули, такое значение  $S$  исключает случай  $L = 4$ , так как тогда оба электрона должны были бы вращаться по одной и той же орбите, что возможно лишь при антипараллельной ориентации их спинов ( $S = 0$ ). Из требования максимальности  $L$  вытекает, таким образом, что основное состояние характеризуется значениями  $L = 3, S = 1$ , т. е. этим состоянием является  ${}^3F$ . Наконец,  $d$ -подболочка при наличии в ней двух электронов заполнена

<sup>1)</sup> Гудинаф [26] дал следующую наглядную физическую интерпретацию этого правила. Из-за электростатического отталкивания между электронами такое положение, при котором на одной и той же орбите находятся два электрона, оказывается энергетически невыгодным, так как в этом случае относительно велика вероятность столкновения электронов. Если оба электрона обладают одинаково ориентированными спинами, то они не могут находиться на одной и той же орбите и в силу принципа Паули. Тогда энергетически более выгодным оказывается состояние электронов с параллельными спинами на разных орбитах, так как при этом исключается вероятность появления двух электронов в одном и том же месте, благодаря чему понижается энергия электростатического отталкивания. Вторая часть правила связана с тем, что электроны, вращающиеся в одном направлении, сталкиваются реже, нежели вращающиеся в противоположных направлениях, поэтому энергия электронов тем меньше, чем больше  $L$ .

<sup>2)</sup> Это означает, что мультиплеты при  $\lambda > 0$  являются правильными, а при  $\lambda < 0$  — обращенными.

Таблица 1.7

РАЗРЕШЕННЫЕ ТЕРМЫ И ОСНОВНЫЕ СОСТОЯНИЯ  
ДЛЯ КОНФИГУРАЦИЙ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ  
 $p^n$  и  $d^n$  В СВОБОДНЫХ АТОМАХ

Электронные конфигурации	Разрешенные термы *)				Основное состояние с учетом спин-орбитальной связи
$p^1, p^5$		$2P$			$2P_{1/2}, 2P_{3/2}$
$p^2, p^4$	$1SD$		$3P$		$3P_0, 3P_2$
$p^3$		$2PD$		$4S$	$4S_{3/2}$
$d^1, d^9$		$2D$			$2D_{3/2}, 2D_{5/2}$
$d^2, d^8$	$1SDG$		$3PF$		$3F_2, 3F_4$
$d^3, d^7$		$2P_2DFGH$		$4PF$	$4F_{3/2}, 4F_{9/2}$
$d^4, d^6$	$1SDFGI$		$3P_2DFGH$	$5D$	$5D_0, 5D_4$
$d^5$		$2SPDFGHI$		$4P_2DFG$	$6S$
					$6S_{5/2}$

\*) Цифры под символом терма означают количество термов указанного типа.

менее чем наполовину, откуда следует, что рассматриваемый мультиплет, согласно правилу 2, будет правильным. Таким образом, основному уровню соответствует  $J_{\min} = |L - S| = 2$ , т. е. это уровень  $3F_2$ .

Первое правило Хунда гласит, что при постепенном увеличении числа электронов в подоболочке сначала будет заполняться состояние с одинаково ориентированными спинами. Когда подоболочка заполняется наполовину, полный спин достигает своего максимального значения, если на каждой орбите находится точно по одному электрону. При дальнейшем увеличении количества эквивалентных электронов спины ориентируются антипараллельно, что приводит к уменьшению энергии, связанной с корреляцией.

**Локализованные электроны в кристалле.** Взаимодействия, характерные для внешних локализованных электронов в кристалле, можно описать, добавляя к гамильтониану (1.22) другие возмущающие члены. Важнейшие из них описывают взаимодействия электронов с кристаллическим полем и обменное взаимодействие между ионами. Кроме того, имея в виду магнитные свойства, необходимо обсудить и член, соответствующий энергии взаимодействия с магнитным полем, независимо от того, является это поле

внешним или внутренним, созданным магнитными моментами самого вещества. Дополненный этими членами гамильтониан принимает вид <sup>1)</sup>

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{\text{корр}} + \mathcal{V}_{LS} + \mathcal{V}_{\text{к.п}} + \mathcal{V}_{\text{обм}} + \mathcal{V}_{\text{магн}}. \quad (1.32)$$

Соответствующее уравнение Шредингера можно решить лишь приближенно, путем последовательного применения методов теории возмущений. Последовательность учета отдельных возмущающих членов и результат вычислений по теории возмущений зависят, само собой разумеется, от относительной величины членов.

Выше мы показали, что член  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$ , описывающий влияние корреляции, превышает член  $\mathcal{V}_{LS}$ . Если обозначить расстояние между термами через  $\Delta_{\text{корр}}$ , а расстояние между уровнями мультиплета, возникающего благодаря расщеплению терма за счет спин-орбитального взаимодействия, через  $\Delta_{LS}$ , то справедливо соотношение  $\Delta_{\text{корр}} \gg \Delta_{LS}$ . Опыт показывает, что из внешних электронов атома в кристалле практически локализованными могут быть лишь  $d$ - и  $f$ -электроны. У ионов группы железа, с которыми мы главным образом и будем далее иметь дело, локализованными являются  $3d$ -электроны; при этом  $\Delta_{\text{корр}}$  чаще всего имеет величину порядка 1 эВ на пару электронов, или в волновых числах приблизительно  $10^4 \text{ см}^{-1}$  ( $1 \text{ эВ} \approx 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), тогда как наибольшее значение  $\Delta_{LS}$  составляет  $10^3 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление  $\Delta_{\text{к.п}}$  в кристаллическом поле, как это следует из анализа экспериментальных данных, может принимать весьма различные значения и иногда оказывается сравнимой величиной с  $\Delta_{\text{корр}}$  или даже превышает ее. Энергия обменного взаимодействия  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$ , как правило, меньше и составляет самое большее  $10^3 \text{ см}^{-1}$ , магнитная же энергия  $\mathcal{V}_{\text{магн}}$  (порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ ) имеет наименьшую величину из всех рассматриваемых взаимодействий <sup>2)</sup>.

Если пренебречь вкладом ковалентной связи, то член  $\mathcal{V}_{\text{к.п}}$  по существу представляет собой потенциал, создаваемый электрическими зарядами окружающих ионов в том узле, где находится рассматриваемый ион. Поэтому член  $\mathcal{V}_{\text{к.п}}$  просто добавляется к указанным выше электростатическим потенциалам, входящим в  $\mathcal{H}_0$  и  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$ , и задача не выходит из рамок одноионной. Член  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$ , наоборот, описывает обменное взаимодействие между электронами различных атомов (ионов) в кристалле, т. е. парное взаимодействие атомов, в котором активное участие принимают оба партнера. В то время как член  $\mathcal{V}_{\text{к.п}}$  играет пассивную роль, аналогично усредненному сферически-симметричному потенциалу в  $\mathcal{H}_0$ , член  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$  представляет собой аналог

<sup>1)</sup> Иногда полезно еще учесть возмущение, соответствующее упругой энергии, связанной с искажением решетки в окрестности рассматриваемого иона (см. § 4.3).

<sup>2)</sup> Величина этого члена зависит всегда от величины магнитного поля; приведенная оценка соответствует внутренним полям, обусловленным магнитным дипольным взаимодействием, и средним магнитным полям, реализуемым с помощью обычных лабораторных установок. При использовании весьма сильных полей величина  $\mathcal{V}_{\text{магн}}$  может оказаться на порядок выше.

члена  $\mathcal{V}_{\text{корр}}$ , описывающего электростатическое корреляционное взаимодействие, с тем лишь отличием, что первый из них относится к электронам, принадлежащим различным атомам. Ниже мы рассмотрим обменный член в гамильтониане более подробно и покажем, как путем введения определенного эффективного обменного поля (молекулярного поля) этот член можно записать в виде, соответствующем одноатомной задаче.

В зависимости от относительной величины членов  $\Delta_{\text{корр}}$ ,  $\Delta_{LS}$  и  $\Delta_{\text{к.п}}$  можно различать три случая:

- а) сильное кристаллическое поле:  $\Delta_{\text{к.п}} \geq \Delta_{\text{корр}} \gg \Delta_{LS}$ ,
- б) промежуточное кристаллическое поле:  $\Delta_{\text{корр}} \gg \Delta_{\text{к.п}} \geq \Delta_{LS}$ ,
- в) слабое кристаллическое поле:  $\Delta_{LS} \gg \Delta_{\text{к.п}}$ .

Со случаем а) мы сталкиваемся лишь при рассмотрении поведения  $d$ -электронов, которые в ионах переходных элементов действительно являются внешними. При этом ввиду сильной ковалентности связей соотношение а) чаще всего выполняется для  $4d$ - и  $5d$ -электронов и лишь в отдельных случаях для  $3d$ -электронов. Сильное кристаллическое поле нарушает взаимодействие между электронами, вследствие чего правила Хунда оказываются неприменимыми. Чаще всего мы имеем дело с промежуточными полями, в частности у ионов с внешними  $3d$ -электронами (ионы группы железа). Промежуточное кристаллическое поле представляет собой возмущение, которое не нарушает справедливости первого правила Хунда. Однако оно разрушает спин-орбитальную связь, так что расщепление терма определяется в этом случае кристаллическим полем, а не  $L-S$ -связью. Один из важнейших эффектов, обусловленных действием кристаллического поля на атомный терм, состоит в так называемом замораживании орбитального момента (см. § 1.3 и 2.2). Величина кристаллического поля, действующего на  $f$ -электроны, часто лежит между значениями, отвечающими случаям слабых и промежуточных полей, поэтому спин-орбитальное взаимодействие и связанная с ним мультиплетная структура сохраняются. Возмущение  $\mathcal{V}_{\text{к.п}}$  действует тогда непосредственно на соответствующий уровень ( $\tau$ ,  $L$ ,  $S$ ,  $J$ ).

Детальное обсуждение кристаллического поля и его влияния на состояние ионов и физические свойства кристалла будет проведено в § 2.2.

### § 1.3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

#### Элементарные магнитные моменты

Перейдем теперь к магнитным свойствам вещества и дадим краткий обзор основных сведений по магнетизму, которые необходимы для дальнейшего изложения <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Исчерпывающую характеристику магнитных свойств вещества читатель найдет в фундаментальной монографии С. В. Вонсовского [57\*].— *Прим. ред.*

С макроскопической точки зрения мы судим о магнитных свойствах вещества прежде всего по его поведению в магнитном поле. Под влиянием магнитного поля вещество намагничивается, т. е. приобретает некоторый магнитный момент. Как мы вскоре увидим, этот макроскопический магнитный момент связан с наличием в веществе неких элементарных магнитов (магнитных моментов). Такие элементарные магнитные моменты могут быть либо *наведены* магнитным полем, либо быть связанными с *постоянными* диполями, которые существовали в веществе еще до внесения его в магнитное поле. В то время как наведенные диполи ориентируются противоположно направлению внешнего магнитного поля и своим действием ослабляют его (правило Ленца), постоянные диполи под воздействием магнитного поля ориентируются в направлении, совпадающем с полем. В первом случае мы имеем дело с *диамагнетизмом*, который характеризуется отрицательными намагниченностью и восприимчивостью, во втором случае, смотря по обстоятельствам,— с *парамагнетизмом* или *ферромагнетизмом* (а также антиферромагнетизмом и т. д.). Диамагнетизм присущ всем веществам; диамагнитный момент по величине весьма мал, и, учитывая специальную направленность этой книги, мы не будем им заниматься.

Парамагнетизм и особенно ферромагнетизм, напротив, присущи лишь определенному кругу веществ. В данном веществе могут существовать элементарные магнитные дипольные моменты двух видов: электронные и ядерные. Ядерный магнетизм весьма слаб по сравнению с магнетизмом, источником которого являются магнитные моменты электронов, поэтому в результирующем полном моменте атома его можно практически не учитывать. Говоря здесь о постоянных магнитных диполях в веществе, мы имеем в виду магнитные моменты электронов. То обстоятельство, что их полный момент обладает во многих случаях нулевым значением и вещество оказывается диамагнитным, связано с возможностью компенсации электронных моментов.

В предыдущем параграфе говорилось о том, что электроны в кристалле могут существовать либо как локализованные, либо как нелокализованные, коллективизированные. Интересующие нас магнитные свойства вещества обусловлены *локализованными* электронами, которые сохраняют свою принадлежность к определенным атомам (ионам) в кристалле. С другой стороны, известно, что ионы, обладающие в свободном состоянии некоторым постоянным магнитным моментом, часто сохраняют этот момент без существенных изменений также и в твердом теле. Это обстоятельство можно считать фундаментальным подтверждением правильности представления о существовании локализованных электронов в кристалле. Коллективизированные электроны либо ответственны за возникновение ковалентных связей и вносят тогда свой

вклад в диамагнетизм (при этом магнитные моменты компенсируются вследствие спаривания спинов), либо являются электронами незаполненных зон (электроны проводимости в металле) и проявляют почти всегда так называемый парамагнетизм Паули, который характеризуется независимостью восприимчивости от температуры [27]. Лишь в особых случаях, когда зоны достаточно узки и поэтому плотность электронных состояний в них высока, может возникнуть кооперативное явление упорядочения магнитных моментов делокализованных электронов (*зонный ферромагнетизм* или *антиферромагнетизм*) [28—33]. Эти условия выполняются только в виде исключения в системе *d*-электронов некоторых переходных элементов и их металлических сплавов. Характерным отличием спонтанного зонного магнетизма являются существенно меньшие значения магнитных моментов по сравнению со значениями, получаемыми на основе модели локализованных электронов. Участие локализованных электронов в создании собственного магнитного момента атома в веществе целиком определяется электронной структурой атома. Мы увидим далее, что нескомпенсированным магнитным моментом могут обладать только атомы определенной группы элементов (так называемых переходных металлов, которые характеризуются наличием у них частично заполненных *d*- и *f*-подоболочек).

Рассмотрим теперь подробнее магнитный момент электрона, его поведение в магнитном поле и условия, при которых магнитные моменты электронов в атоме компенсируют друг друга. Понятие о магнитном моменте, которое при макроскопическом подходе можно ввести, рассматривая свойства контура с током в магнитном поле, в атомной физике вводится с помощью представления о так называемом атомном токе. Поскольку электроны, движущиеся в атоме вокруг ядра, обладают электрическим зарядом, они создают замкнутый ток, которому, по аналогии с макроскопическими токами, приписывается магнитный дипольный момент. Этот момент тесно связан с механическим моментом количества движения, так как электрон обладает не только зарядом, но и массой.

Будем рассматривать электрон как классическую заряженную частицу (заряд  $-e$ ), движущуюся по круговой орбите радиусом  $r$  с угловой скоростью  $\omega$  (фиг. 1.13). Возникающий при этом движении магнитный момент описывается следующим выражением:

$$\mu_l = \frac{i}{c} \pi r^2 n_0 = \frac{e\omega}{2\pi c} \pi r^2 n_0 = \frac{e}{2mc} m v r n_0 = -\frac{e}{2mc} \mathbf{r} \times m \mathbf{v},$$

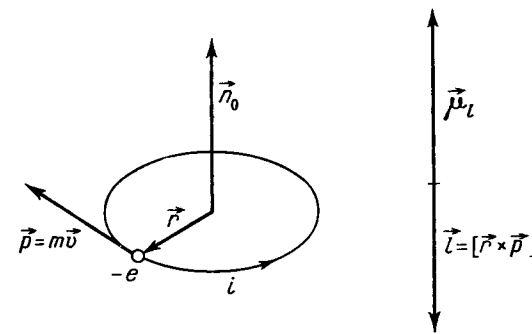
или

$$\mu_l = -\frac{e}{2mc} \mathbf{l}, \quad (1.33)$$

так как  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m \mathbf{v}$  есть не что иное, как момент количества дви-

жения частицы массой  $m$ , движущейся со скоростью  $v$ <sup>1)</sup>. Соотношение (1.33) выражает связь между магнитным моментом, возникающим за счет орбитального движения электрона, и соответствующим орбитальным моментом количества движения. Оно справедливо для произвольной орбиты и остается верным также и в квантовой механике, где его можно рассматривать как определение оператора орбитального магнитного момента  $\mathbf{l}$ , если подставить в формулу (1.33) вместо  $m \mathbf{v}$  выражение  $m \mathbf{v} = \mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ .

Кроме орбитального момента количества движения, каждый электрон обладает, как известно, еще собственным моментом количества движения, спином  $s$ , который соответствует внутренней



Фиг. 1.13. К рассмотрению возникновения орбитального магнитного момента.

степени свободы электрона. Как следует из релятивистской теории электрона Дирака, спин также связан с существованием магнитного момента  $\mu_s$ , причем справедливо соотношение между обеими величинами, аналогичное соотношению (1.33), с тем лишь отличием, что коэффициент пропорциональности имеет вдвое большую величину:

$$\mu_s = -\frac{e}{mc} s. \quad (1.34)$$

Как мы видим, в обоих случаях магнитные моменты, спиновый и орбитальный, ориентированы в направлении, противоположном соответствующему механическому моменту (фиг. 1.13). Тот факт, что существование магнитного момента всегда связано с отличным от нуля моментом количества движения, имеет фундаментальное значение. Благодаря этому обстоятельству элементарный магнит во многих отношениях обладает свойствами небольшого волчка (гироскопа), что является причиной гиромагнитных эффектов и магнитного резонанса.

<sup>1)</sup> В приведенном расчете величина  $e$  рассматривается как положительная и означает заряд электрона, равный  $4,8022 \cdot 10^{-10}$  эл. стат. ед.,  $m$  — масса электрона, равная  $9,1072 \cdot 10^{-28}$  г,  $v = |\mathbf{v}| > 0$ , а  $c$  — скорость света.

Так как величины  $l$  и  $s$  в атоме квантованы, магнитные моменты  $\mu_L$  и  $\mu_S$  также должны быть квантованными. Используя соотношения (1.33), (1.34) и (1.15) — (1.18), можно получить следующие выражения для величин орбитального и спинового магнитных моментов:

$$|\mu_L| = \frac{e\hbar}{2mc} [l(l+1)]^{1/2}, \quad |\mu_S| = \frac{e\hbar}{mc} [s(s+1)]^{1/2} = \frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{3} \quad (1.35)$$

и для их проекций на ось квантования

$$(\mu_L)_z = -\frac{e\hbar}{2mc} m_l, \quad (\mu_S)_z = -\frac{e\hbar}{mc} m_s = \pm \frac{e\hbar}{2mc}. \quad (1.36)$$

Величина  $e\hbar/2mc = 0,927 \cdot 10^{-20}$  эрг/Гс называется *магнетон Бора* и обозначается символом  $\mu_B$ . Если в качестве оси пространственного квантования выбрать направление магнитного поля, то компоненты  $(\mu_L)_z$ ,  $(\mu_S)_z$  представляют собой магнитные моменты, измеряемые в направлении поля. Тогда из (1.36) видно, что магнетон Бора имеет смысл элементарного кванта магнитного момента.

Определив магнитный момент электрона (орбитальный и спиновый) как величину, которая выражается через механический момент количества движения, мы можем с помощью векторной модели атома вычислить суммарный магнитный момент всего атома. Для этого достаточно поставить в соответствие векторам  $L$  и  $S$ , изображающим суммарные моменты количества движения (орбитальный и спиновый), магнитные моменты  $\mu_L$ ,  $\mu_S$  подобно тому, как векторам  $l$  и  $s$  ставились в соответствие моменты  $\mu_l$  и  $\mu_s$ , т. е. записать

$$\mu_L = -\frac{e}{2mc} L, \quad \mu_S = -\frac{e}{mc} S. \quad (1.37)$$

Это возможно потому, что соотношения  $\mu_L = \sum_i \mu_{Li}$ ,  $\mu_S = \sum_i \mu_{Si}$ , определяющие  $\mu_L$  и  $\mu_S$  как суммарные моменты всего атома, выполняются автоматически. Квантование моментов  $\mu_L$  и  $\mu_S$  описывается тогда соотношениями (1.25) и (1.26). Из них следует также, что полностью заполненные подоболочки, для которых  $L$  и  $S$  равны нулю, не вносят вклада в собственный магнитный момент электронной оболочки атома.

Картина несколько усложняется, если принять во внимание спин-орбитальное взаимодействие, так как тогда величины  $L_z$  и  $S_z$  не являются уже интегралами движения. Их функцию принимает на себя  $z$ -компонента полного момента количества движения  $J_z$ , связанная с квантовыми числами  $J$  и  $M$ . Складывая

моменты  $\mu_L$  и  $\mu_S$  аналогично (1.27), получаем вектор

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S = -\frac{e}{2mc} (L + 2S), \quad (1.38)$$

не коллинеарный  $J$ . Это означает, что полный магнитный момент в этом случае не является интегралом движения и, с точки зрения квантовой механики, не является величиной, которая может быть измерена одновременно с энергией и полным моментом количества движения атома. Введем поэтому так называемый эффективный магнитный момент  $\mu_{J\parallel}$ , представляющий собой проекцию вектора  $\mu_J$  на направление вектора  $J$ . Величина этого эффективного момента, как видно из фиг. 1.14, выражается формулой

$$|\mu_{J\parallel}| = |\mu_L| \cos(L, J) + |\mu_S| \cos(S, J),$$

откуда по теореме косинусов (ср. фиг. 1.12), находим

$$|\mu_{J\parallel}| = g_J \mu_B [J(J+1)]^{1/2}, \quad (1.39)$$

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

Для  $z$ -компоненты эффективного магнитного момента получается выражение

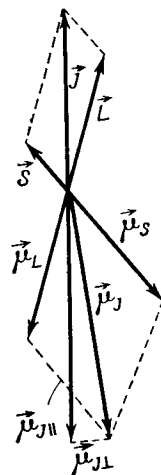
$$(\mu_{J\parallel})_z = -g_J \mu_B M_J. \quad (1.40)$$

В частном случае  $S = 0$ ,  $L \neq 0$  (чисто орбитальный магнетизм), как и следовало ожидать, имеем  $g_J \equiv g_L = 1$ , тогда как в противоположном случае  $S \neq 0$ ,  $L = 0$  (спиновый магнетизм)  $g_J \equiv g_S = 2$ . Величину  $g_J$  ( $g_L$ ,  $g_S$ ) называют *фактором Ланде*, а константу

$$\gamma = \frac{g_J \mu_B}{\hbar} = \frac{g_J e}{2mc}, \quad (1.41)$$

равную отношению механического момента к магнитному, чаще всего называют *гиромагнитным отношением*.

Можно представить себе, что вектор  $\mu_J$  совершает быстрое прецессионное движение вокруг вектора  $J$ . Тогда среднее по времени значение его  $z$ -компоненты  $\langle (\mu_J)_z \rangle$  равно  $z$ -компоненте эффективного магнитного момента, определяемой соотношением (1.40). Для наших целей достаточно считать, что эта компонента определяет измеряемый магнитный момент (т. е. компоненту намагниченности в направлении магнитного поля). Заменяя действительный момент эффективным значением, мы в сущности пренебрегаем перпендикуляр-



Фиг. 1.14. Полный магнитный момент  $\mu_J$  и эффективный магнитный момент  $\mu_{J\parallel}$  в векторной модели атома.

ной к  $J$  компонентой  $\mu_{Jz}$  на фиг. 1.14, так называемой высокочастотной компонентой магнитного момента. Более точные сведения о значении этой компоненты можно найти, например, в книгах [34, 35].

### Переходные элементы и природа парамагнетизма

Если атом находится в твердом теле, то его внешние электроны участвуют, как правило, в образовании химической связи. При этом обычно происходит либо отдача лишних, либо захват недостающих электронов и превращение внешних подболочек в замкнутые (ионная связь), либо «обобществление» электронов, что приводит к образованию устойчивых электронных конфигураций со спаренными спинами (ковалентная связь). Результирующий магнитный момент обладает тогда нулевым значением, а вещество, состоящее из таких атомов или ионов, является диамагнитным, хотя нейтральный атом может иметь отличный от нуля магнитный момент<sup>1)</sup>. Только элементы, у которых внешние электронные подболочки заполнены частично, т. е. атомы с неполным числом  $d$ - или  $f$ -электронов, могут даже после отрыва валентных электронов обладать не равным нулю магнитным моментом. Эти элементы были названы переходными элементами; в периодической системе они образуют несколько групп, которые называются обычно по одному из наиболее характерных элементов. Так, говорят, например, о группе железа ( $3d$ ), палладия ( $4d$ ) и т. д.; совокупность элементов с частично заполненной  $4f$ -подболочкой носит название «группа редких земель». Отдельные группы переходных элементов и структуры их электронных подболочек выделены в табл. 1.6 рамками. Учитывая задачи настоящей книги, мы будем интересоваться практически лишь двумя из названных групп элементов — группой железа и редкими землями. Они рассмотрены более подробно в последнем параграфе настоящей главы.

Перейдем теперь к краткому анализу возникновения парамагнетизма ионов переходных элементов и их соединений. У этих ионов, образующихся за счет потери некоторого числа внешних электронов,  $3d$ -,  $4f$ - и др. подболочки являются частично заполненными, вследствие чего такие ионы всегда обладают отличным от нуля магнитным моментом. Если основное состояние иона задается набором квантовых чисел  $L, S, J$ , то эффективный магнитный момент свободного иона определяется соотношением (1.39)<sup>2)</sup>.

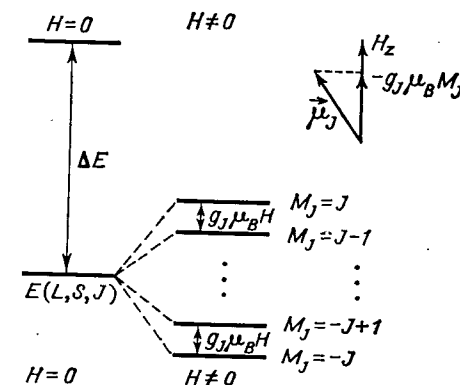
<sup>1)</sup> Имеются в виду прежде всего вещества с ионной и ковалентной связью. Как было упомянуто выше, металлы могут обладать слабым парамагнетизмом, обусловленным спинами свободных электронов (парамагнетизм Паули). Парамагнетизм такого рода, который специфичен для нелокализованных электронов проводимости, а также парамагнетизм органических веществ, свободных радикалов и т. д., мы рассматривать здесь не будем.

<sup>2)</sup> Ради простоты мы в дальнейшем не различаем эффективный и действительный моменты и обозначаем эти моменты во всех случаях символом  $\mu_J$ .

В магнитном поле  $H$ , которое по предположению действует в направлении оси  $z$ , магнитный дипольный момент приобретает потенциальную энергию

$$V_m = -\mu_J \cdot H = -(\mu_J)_z H, \quad (1.42)$$

зависящую от его ориентации по отношению к полю. Это означает, что энергетический уровень  $L, S, J$  в магнитном поле расщепляется на  $2J + 1$  подуровней, поскольку число возможных



Фиг. 1.15. Расщепление мультиплета в магнитном поле.

ориентаций вектора  $J$  равно  $2J + 1$ . Расстояние между соседними подуровнями равно

$$-g_J \mu_B [(M_J - 1) - M_J] H = g_J \mu_B H$$

(фиг. 1.15). Так как энергия имеет наименьшую величину при максимально возможном положительном значении компоненты  $(\mu_J)_z$ , магнитные моменты ионов стремятся повернуться в направлении поля. Этому противодействуют тепловые колебания решетки, поэтому при произвольной конечной температуре не будет достигнуто полное упорядочение магнитных моментов. Степень упорядочения определяется вероятностью заполнения отдельных подуровней  $M_J$ , которая зависит от соотношения между магнитной энергией и энергией тепловых колебаний  $kT$ . Если в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $N$  парамагнитных ионов, то результирующая намагниченность  $M$  выражается формулой

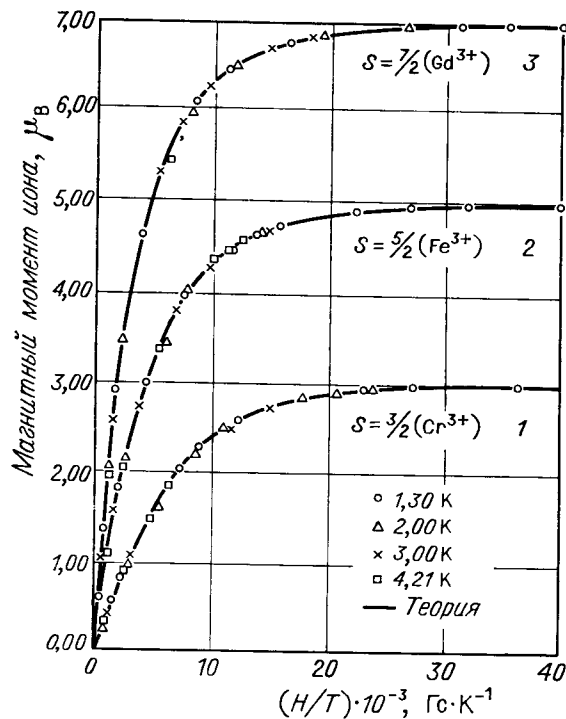
$$M = \sum_{i=1}^N \mu_{zi} = N \bar{\mu}_{zi} = N g_J \mu_B J B_J(x), \quad (1.43)$$



где  $x = g_J \mu_B JH/kT$ , а  $B_J$  — функция Бриллюэна<sup>1)</sup>, определяемая равенством

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J}. \quad (1.44)$$

Ход функции Бриллюэна при различных значениях  $J$  изображен на фиг. 1.16, где для сравнения приведены также экспериментальные значения намагниченности солей  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .



Фиг. 1.16. Зависимость магнитных моментов от  $H/T$  для хромокалиевых квасцов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (кривая 1), железо-аммониевых квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (кривая 2) и восьмиводного сульфата гадолиния  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (кривая 3). (По Генри [36].)

Так как  $L = 0$  для  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , во всех приведенных случаях  $J = S$ .

Формулу (1.43), представляющую собой основное уравнение теории парамагнетизма, легко вывести следующим образом: вероятность того, что атом находится в состоянии с энергией

<sup>1)</sup> Для большей наглядности индекс  $J$  в дальнейшем опускается, а  $z$ -компонента  $\mu_J$  обозначается просто  $\mu_z$ .

$E_m$ , определяется бoльцмановским множителем  $w_m = C \exp(-E_m/kT)$ . Поскольку отдельные состояния обладают априори равной вероятностью, учитывая условие  $\sum w_m = 1$ , получаем  $C = 1/\sum_m \exp(-E_m/kT)$ . Будем считать, что нерасщепленному основному уровню при  $H = 0$  соответствует нулевая энергия и что следующий более высокий уровень лежит значительно выше основного, т. е.  $\Delta E \gg \mu_B H$  и  $\Delta E \gg kT$  (ср. фиг. 1.15). В этом случае ион может находиться в одном из  $2J + 1$  состояний, которые возникают благодаря расщеплению основного уровня в магнитном поле. Тогда

$$E_m = -\mu_{zm} H = g_J \mu_B m H, \quad m = -J, -(J-1), \dots, +J,$$

т. е. данному  $E_m$  принадлежит определенное значение  $\mu_{zm}$ <sup>1)</sup>; таким образом, величина  $w_m$  представляет собой вероятность того, что компонента магнитного момента иона в направлении поля равна  $\mu_{zm}$ . Следовательно,

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{zi} &= \sum_{m=-J}^J w_m \mu_{zm} = \frac{\sum_{m=-J}^J \mu_{zm} \exp(\mu_{zm} H/kT)}{\sum_{m=-J}^J \exp(\mu_{zm} H/kT)} = \\ &= g_J \mu_B \frac{-J e^{-Jx/J} + (-J+1) e^{-(J-1)x/J} + \dots + J e^{Jx/J}}{e^{-Jx/J} + e^{-(J-1)x/J} + \dots + e^{Jx/J}} = \\ &= g_J \mu_B \frac{1}{J} \frac{u'(x)}{u(x)}; \quad (1.45) \end{aligned}$$

здесь  $u(x) = \sum_{m=-J}^J \exp(mx/J)$  — геометрическая прогрессия, суммирование которой приводит к выражению

$$u(x) = e^{-x} \frac{e^{(2J+1)x/J} - 1}{e^{x/J} - 1} = \frac{\operatorname{sh}[(2J+1)x/2J]}{\operatorname{sh}(x/2J)}.$$

Подставляя  $u(x)$  и  $u'(x)$  в (1.45), сразу же получаем выражение (1.43).

В случае когда магнитная энергия  $-\mu_z H = -g_J \mu_B JH$  по абсолютной величине значительно меньше  $kT$ , т. е.  $x \ll 1$ , выражение (1.43) можно упростить, разлагая гиперболические котангенсы в степенные ряды и пренебрегая членами высших степеней по  $x$ <sup>2)</sup>. Тогда имеем

$$B_J(x) \approx \frac{(J+1)x}{3J}, \quad x \ll 1 \quad (1.46)$$

<sup>1)</sup> Для простоты мы опять полагаем  $M_J \equiv m$ .

<sup>2)</sup> При комнатной температуре это условие практически всегда выполняется; для отдельного электрона  $\mu \approx 10^{-20}$ , так что при  $H = 10^4$  Э и при комнатной температуре  $\mu H/kT \approx 10^{-20} \cdot 10^4/4 \cdot 10^{-14} = 1/400 \ll 1$ .

и, следовательно,

$$M \approx \frac{NJ(J+1)g_J^2\mu_B^2 H}{3kT}; \quad (1.47)$$

в результате для восприимчивости  $\chi$  свободных парамагнитных ионов получаем известный закон Кюри:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{NJ(J+1)g_J^2\mu_B^2}{3kT} = \frac{N\mu_J^2}{3kT} = \frac{C}{T}. \quad (1.48)$$

Формула (1.47) показывает, что при выполнении условия  $x = g_J\mu_B JH/kT \ll 1$  существует прямая пропорциональность между  $M$  и  $H$ . Если указанное условие не выполняется, например, в области очень низких температур, то вместо (1.47) следует применять полное выражение (1.43). При  $x \rightarrow \infty$  имеем  $B_J(x) \rightarrow 1$ , так что намагниченность  $M$  стремится к значению намагниченности насыщения  $M_s = Ng_J\mu_B J$  (см. фиг. 1.16).

В кристалле ионы не свободны, поскольку они участвуют во многих взаимодействиях, которые были рассмотрены выше. Как уже было сказано, члены, описывающие магнитные взаимодействия, а следовательно, и взаимодействия с внешним магнитным полем, являются самыми слабыми из возмущающих членов в (1.32). Поэтому при последовательном применении теории возмущений прежде всего необходимо исследовать влияние остальных членов на состояние атома (а также на его магнитный момент), а уже затем можно заниматься поведением атома в магнитном поле.

Решающую роль играют при этом кристаллическое поле и обменные взаимодействия. В определенной области температур обменные взаимодействия могут привести к спонтанному упорядочению магнитных моментов, поэтому при обсуждении магнитоупорядоченных состояний целесообразно начать прежде всего с них. Влияние кристаллического поля на магнитный момент атома тесно связано с воздействием этого поля на орбитальное движение электронов и на момент количества движения атома. Оно оказывается различным в зависимости от того, какую величину — сильную, промежуточную или слабую — имеет кристаллическое поле (см. стр. 56). Слабое кристаллическое поле не нарушает спин-орбитальную связь, и полный магнитный момент остается таким же, как и у свободного иона. Однако кристаллическое поле может частично снять вырождение отдельных мультиплетных уровней и изменить расстояние между ними, что должно быть учтено при точных статистических расчетах парамагнитной восприимчивости и других величин. Наиболее интересен для нас случай промежуточного кристаллического поля; действие поля на магнитный момент в этом случае является значительно более сильным и приводит к так называемому замораживанию орбитального момента. О причинах этого явления мы будем говорить в § 2.2.

Оно связано с тем, что кристаллическое поле разрушает спин-орбитальную связь и что движение электронов должно согласовываться с симметрией кристаллического поля. Так, поскольку кристаллическое поле воздействует лишь на орбитальное движение электронов и не действует на их спины, вектор  $S$  при разрушении  $L-S$ -связи может ориентироваться по существу независимо от вектора  $L$ , который под влиянием кристаллического поля почти всегда перестает быть интегралом движения. Магнитный момент атома определяется тогда только спином  $S$ , и его можно записать в следующем виде:

$$\mu_{\text{эфф}} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad (1.49)$$

где  $g$  — так называемый *фактор спектроскопического расщепления*<sup>1)</sup>, который при чисто спиновом магнетизме равен двум. Однако, как правило, за счет спин-орбитального взаимодействия орбитальный момент вносит все же малый вклад в  $\mu_{\text{эфф}}$ , вследствие чего величина  $g$  отклоняется от значения  $g = 2$ . Вклад орбитального момента зависит от величины константы спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ ; в первом приближении можно написать

$$g = 2(1 + \epsilon), \quad (1.50)$$

где  $\epsilon$  — малая величина, пропорциональная константе спин-орбитального взаимодействия, но имеющая противоположный ей знак. Выражения (1.43) и (1.48) для  $M$  и  $\chi$  сохраняют в этом случае свою силу, если в них заменить  $J$  на  $S$ , а  $g_J$  на  $g$ .

Наконец, в случае сильного кристаллического поля происходит дальнейшее уменьшение магнитного момента, связанное с нарушением первого правила (правила максимальной мультиплетности) Хунда; в результате полный спин уменьшается (замораживание спина).

При исследовании двух важных для нас групп переходных элементов, группы железа и группы редких земель, мы встречаемся чаще всего с промежуточным кристаллическим полем в первом и слабым полем — во втором случае. Различие между элементами этих двух групп отчетливо проявляется в табл. 1.8 и 1.9, в которых теоретические, вычисленные по формулам (1.39) и (1.49) значения магнитных моментов сравниваются со значениями, полученными путем измерений на парамагнитных солях<sup>2)</sup>. В таблицах приведены также конфигурации внешних электронных слоев с указанием основного состояния и значения константы спин-ор-

<sup>1)</sup> Этот фактор не следует смешивать с упоминавшимся выше фактором Ланде.

<sup>2)</sup> Несколько отличное от остальных ионов поведение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  можно объяснить относительно небольшой величиной разности энергий основных уровней и возбужденных состояний по сравнению с энергией теплового возбуждения  $kT$  [29—33].

Таблица 1.8  
ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТЫ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\lambda$   
И МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ  $\mu_J$ ,  $\mu_S$  И  $\mu_{\text{эксп}}$   
(В МАГНЕТОНАХ БОРА) ДЛЯ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Ион	Конфигурация $3d^n$	Основной уровень свободного иона	$\lambda$ , см <sup>-1</sup> *	$\mu_J/\mu_B = g_J [J(J+1)]^{1/2}$	$\mu_S/\mu_B = 2 [S(S+1)]^{1/2}$	$\frac{\mu_{\text{эксп}}}{\mu_B}$	$g_{\text{эксп}}$ **
Ti <sup>3+</sup>	3d <sup>1</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	154	1,55	1,73	1,8	—
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	104	1,63	2,83	2,8	(1,98)
Cr <sup>3+</sup> ; V <sup>2+</sup>	3d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	87; 55	0,77	3,87	3,8	(1,97)
Mn <sup>3+</sup> ; Cr <sup>2+</sup>	3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	85; 57	0	4,90	4,9	2,0
Fe <sup>3+</sup> ; Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	—	5,92	5,92	5,9	2,0
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	—100	6,70	4,90	5,4	2,2
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	—180	6,54	3,87	4,8	2,5
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	—335	5,59	2,83	3,2	2,3
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	—852	3,55	1,73	1,9	2,2

\* ) Для свободных ионов; в кристаллах значения  $\lambda$  обычно несколько меньше [37].

\*\* )  $g_{\text{эксп}} = (\mu_{\text{эксп}}/\mu_B) [S(S+1)]^{-1/2}$ .

битального взаимодействия. Различие в свойствах обеих групп ионов легко объяснить. В кристаллах элементов группы железа 3d-электроны образуют после отрыва валентных электронов внешней оболочку иона и подвергаются поэтому действию всего незранированного поля окружающих ионов. В противоположность этому 4f-электроны, ответственные за парамагнетизм редких земель, расположены сравнительно глубоко внутри атома. Вне их находятся еще заполненные 5s- и 5p-подоболочки (см. табл. 1.6 и 1.9), которые своим зарядом экранируют кристаллическое поле.

#### Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм

Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм отличаются от парамагнетизма существованием *спонтанной намагниченности*, т. е. спонтанным упорядочением элементарных магнитных моментов. В отличие от парамагнитных веществ, у которых магнитные моменты атомов в обычном состоянии ориентированы случайным образом и упорядочиваются только под влиянием приложенного магнитного поля, упорядоченное состояние возникает здесь даже без внешних причин, только в результате внутренних взаимодействий между атомами. Если при этом магнитные моменты соседних атомов ориентируются *параллельно* друг другу, то говорят о *ферромагнитном* упорядочении, если же ориентация моментов оказывается *антипараллельной*, то говорят об *антиферромагнитном* упорядочении в широком смысле этого слова.

Так же как и в случае парамагнетизма, необходимым условием возникновения всех названных упорядоченных магнитных состояний является наличие в веществе нескомпенсированных постоянных магнитных моментов. Ограничимся пока рассмотрением случая, когда носителями магнитных свойств являются 3d-электроны. Учитывая сказанное о замораживании орбитального момента, при этом достаточно рассматривать лишь спиновый момент, что, в частности, было подтверждено опытами по исследованию гиромангнитного эффекта в 3d-переходных металлах и некоторых их сплавах <sup>1)</sup>. Для того чтобы в кристаллах, содержащих атомы или ионы этих элементов, возникала спонтанная намагниченность,

<sup>1)</sup> Эти опыты позволяют непосредственно экспериментально определять гиромангнитные отношения путем измерения изменения намагниченности при изменении макроскопического момента количества движения (например, при вращении ферромагнитного тела — метод Барнетта) или же, наоборот, путем определения изменения вращательного момента количества движения при перемагничивании образца (метод Эйнштейна — де Гааза). Как следует из (1.40) и (1.41), эти отношения имеют различную величину в зависимости от того, имеем ли мы дело с орбитальным или со спиновым моментом; см. также § 5.3.

Таблица 1.9  
МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ И КОНСТАНТА СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\lambda$  ДЛЯ ИОНОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Ион	Конфигурация внешних электронов	Основной уровень	$ \lambda $ , см <sup>-1</sup>	$\mu_J/\mu_B = g_J [J(J+1)]^{1/2}$	$\mu_{\text{эксп}}/\mu_B$
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	640	2,54	2,4
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	800	3,58	3,5
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	900	3,62	3,5
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	(1070)	2,68	—
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	1200	0,84	1,5
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	1410	0	3,4
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	(1580)	7,94	8,0
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	1770	9,72	9,5
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1860	10,63	10,6
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	2000	10,60	10,4
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	2350	9,59	9,5
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	2660	7,57	7,3
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	2940	4,54	4,5

в них должны существовать достаточно сильные взаимодействия, зависящие от взаимной ориентации спинов и способствующие их упорядочению. Существуют два основных типа взаимодействия: классическое дипольное взаимодействие между двумя магнитными спиновыми моментами и обменное взаимодействие. Дипольное взаимодействие обуславливается магнитным полем, создаваемым магнитным моментом атома, и поэтому всегда существует в веществах с отличным от нуля атомным магнитным моментом независимо от того, спиновый он или орбитальный. Однако оказывается, что силы, с которыми магнитное поле диполей действует на отдельный атомный магнит, весьма малы и не могут привести к возникновению спонтанной намагниченности при нормальных температурах. Наоборот, обменные взаимодействия при благоприятных условиях могут быть существенно сильнее дипольных взаимодействий и привести поэтому к возникновению ферромагнитного или антиферромагнитного упорядочения.

Обменные взаимодействия, хотя и приводят к ориентации спиновых магнитных моментов, сами по себе имеют не магнитную природу, а обусловлены электростатическим взаимодействием между электронами. Они полностью аналогичны взаимодействиям, ответственным за корреляции спинов электронов в атомах, ибо их существование связано с принципом Паули, с одной стороны, и наличием взаимного электростатического отталкивания электронов — с другой. Основное отличие обменного взаимодействия от корреляции спинов внутри атома заключается в том, что в первом случае электроны, участвующие во взаимодействии, принадлежат различным атомам. В частности, именно по этой причине упорядочение спинов, возникающее за счет действия обменных сил между атомами, может быть как параллельным, так и антипараллельным, т. е. антиферромагнитным (ср. § 3.4), тогда как явление корреляции внутри атома всегда способствует параллельной ориентации спинов (правило Хунда).

Возмущение, обусловленное обменным взаимодействием, формально описывается в гамильтониане (1.32) членом  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$ . Из сказанного о характере обменного взаимодействия ясно, что  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$  в отличие от остальных возмущающих членов в (1.32) относится уже не к отдельному выбранному атому, а по самой сути представляет собой совокупность парных взаимодействий электронов выбранного атома (иона) с электронами остальных атомов в кристалле. Отдельные взаимодействия можно при этом заменить эффективными корреляциями между суммарными спинами атомов, для описания которых применяется оператор Гейзенберга — Дирака [38]:

$$\mathcal{V}_{\text{обм}}^{(ij)} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j. \quad (1.51)$$

Здесь  $S_i$ ,  $S_j$  — операторы спинов  $i$ -го и  $j$ -го атомов, а  $J_{ij}$  — так называемый *обменный интеграл*, зависящий от симметрии и вели-

чины перекрытия электронных оболочек обоих атомов. Обменный интеграл может быть либо положительным, либо отрицательным; в первом случае предпочтительным оказывается ферромагнитное, во втором — антиферромагнитное упорядочение спинов. От абсолютной величины этого интеграла зависит величина обменных сил, а также то, какое упорядочение, ферромагнитное или антиферромагнитное, реализуется в данном конкретном случае. Современное состояние теории, как правило, не позволяет произвести прямое вычисление обменного интеграла, поэтому часто выгодно рассматривать его как некую полуэмпирическую константу, которая характеризует обменное взаимодействие и величина которой может быть определена по экспериментальным данным. Для этого, конечно, необходимо найти надлежащие соотношения между обменным интегралом, или соответственно обменной энергией, и макроскопическими измеряемыми величинами [39].

Как следует из формы оператора (1.51), магнитное упорядочение, определяемое им, представляет собой *кооперативное* явление, в котором принимают участие все атомы (ионы) кристалла. Соотношение (1.51) вводит в рассмотрение эффективную связь между спинами различных атомов; эта ситуация полностью аналогична той, с которой мы встречались уже в малом масштабе в системе электронов внутри атома. Вследствие наличия такой связи спины отдельных атомов теряют в известной степени свою самостоятельность и складываются в суммарный спин всего кристалла, который, таким образом, становится измеримой величиной, аналогичной полному спину атома  $S$  (см. стр. 49). Если обозначить полный спин кристалла через  $\mathcal{S}$ , то измеримыми величинами, которые могут быть измерены одновременно с энергией, будут также  $\mathcal{S}^2$ ,  $\mathcal{S}_z$  и квадрат атомного спина  $S_i^2$ . При этом для  $\mathcal{S}^2$  и  $\mathcal{S}_z$  справедливы условия квантования типа (1.25) и (1.26). Однако, поскольку количество  $N$  атомов в кристалле весьма велико (в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $N \approx 10^{22}$  атомов), для полного спина справедлива формула

$$|\mathcal{S}| = \hbar [NS(NS+1)]^{1/2} \approx \hbar NS = \mathcal{S}_{z \text{ макс}}. \quad (1.52)$$

Таким образом, максимальная величина измеримой компоненты полного спина  $\mathcal{S}$  в направлении оси квантования практически равна его абсолютному значению. Это значит, что при полной упорядоченности ориентации спинов атомов (при 0 К) результирующий спин и, следовательно, соответствующий ему магнитный момент кристалла (намагниченность насыщения) равны тому значению, какое получилось бы, если каждому атому приписать (классический) вектор  $S$  величиной  $S\hbar$  (вместо  $\sqrt{S(S+1)}\hbar$ ) или, что то же, магнитный момент

$$\mu = gS\mu_B = n_{\text{вм}}\mu_B. \quad (1.53)$$

Выражение (1.51) можно интерпретировать тогда как энергию

обменного взаимодействия, рассчитанную на пару ионов  $i$  и  $j$ , а сумму этих выражений по всем парам ионов  $i, j$  в кристалле — как полную обменную энергию (классическая гейзенберговская энергия обменного взаимодействия). Тогда можно считать, что ферромагнитной и антиферромагнитной ориентациям в буквальном смысле соответствует параллельное или антипараллельное расположение спинов<sup>1)</sup>. Использование этого классического приближения иногда существенно упрощает рассуждения и часто позволяет получить результаты, которые в выбранном приближении эквивалентны результатам квантовой теории.

Просуммируем теперь выражение (1.51) по всем парам ионов  $(i, j)$  (обычно достаточно ограничиться суммированием по парам ближайших атомов, так как величина обменного взаимодействия сильно убывает с расстоянием). Тогда мы получим оператор энергии обменного взаимодействия кристалла, или если  $S_i$  и  $S_j$  рассматривать как классические векторы, — непосредственно энергию обменного взаимодействия. Покажем теперь, каким образом это по сути коллективное явление обменного взаимодействия можно свести к взаимодействию независимых атомов (ионов) с некоторым *эффективным обменным полем (молекулярным полем)*, т. е. свести задачу к одноионной (так называемое приближение молекулярного поля). Суммируя вклады в полную энергию обменного взаимодействия, обусловленные взаимодействием  $i$ -го атома с остальными атомами, получаем выражение

$$\mathcal{H}_{\text{обм}, i} = \sum_{j(j \neq i)} -2J_{ij} S_i \cdot S_j = -g_i \mu_B S_i \cdot \sum_{j(j \neq i)} \frac{2J_{ij}}{g_i g_j \mu_B^2} g_j \mu_B S_j,$$

которое можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{\text{обм}, i} = -\mu_i \cdot H_{\text{обм}, i}, \quad H_{\text{обм}, i} = \sum_{j(j \neq i)} \frac{2J_{ij}}{g_i g_j \mu_B^2} \mu_j, \quad (1.54)$$

где  $\mu_i, \mu_j$  — магнитные моменты  $i$ -го и  $j$ -го атомов (или описывающие их операторы). До сих пор рассматривались только формальные преобразования, теперь сделаем некоторые приближения. Предположим для простоты, что все атомы одинаковы, т. е.  $g_i = g_j = g, S_i = S_j$ , и, наконец, будем рассматривать лишь взаимодействие между ближайшими атомами, которые характеризуются только одним обменным интегралом  $J_{ij} = J > 0$ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Следует заметить, что собственным значениям оператора (1.51) соответствуют определенные разрешенные значения углов между векторами  $S_i, S_j$ , к которым при конечном  $S$  не относится ни нулевое значение, ни значение  $\pi$  (ср. со сказанным о векторной модели атома на стр. 52).

<sup>2)</sup> Символ  $J$ , укоренившийся для обозначения обменного интеграла, к сожалению, совпадает с обозначением квантового числа полного момента количества движения. Мы указываем на это во избежание недоразумений. Обменный интеграл, разумеется, не имеет с этим квантовым числом ничего общего.

Выражение для  $H_{\text{обм}, i}$  можно представить тогда в виде

$$H_{\text{обм}, i} = \frac{2J}{g^2 \mu_B^2} \sum_{j \neq i} \mu_j \approx \frac{2J}{g^2 \mu_B^2} z \langle \mu_j \rangle, \quad (1.55)$$

где мгновенные значения моментов  $\mu_j$  ближайших соседних атомов заменены их средними по времени значениями  $\langle \mu_j \rangle$ , которые при сделанных предположениях одинаковы для всех  $z$  соседей. Так, выражение (1.54) можно рассматривать как энергию или оператор энергии взаимодействия магнитного дипольного момента  $\mu$  с некоторым эффективным магнитным полем  $H_{\text{обм}}$ , зависящим от среднего магнитного момента соседних атомов<sup>1)</sup>. Поскольку средний момент пропорционален, очевидно, намагниченности кристалла  $M$ , для  $H_{\text{обм}}$  можно записать соотношение<sup>2)</sup>:

$$H_{\text{обм}} = \nu M, \quad (1.56)$$

где  $\nu$  — так называемая константа молекулярного поля (множитель Вейсса).

После того как мы заменили внутреннее обменное взаимодействие спинов действием на них некоторого эффективного квази-магнитного поля, атомы или ионы, образующие ферромагнитные вещества, можно рассматривать по существу как свободные парамагнитные ионы и исследовать их поведение в результирующем поле, равном сумме обменного поля и реального магнитного поля. (Именно в этом и состоит основная идея метода молекулярного поля.) Для расчета намагниченности при заданной температуре можно использовать тогда уравнение (1.43), заменив  $H$  в аргументе функции Бриллюэна выражением  $H + \nu M$  и подставив везде  $S$  вместо  $J$ . В частности, если речь идет о величине спонтанной намагниченности  $M_s$ , то в функцию Бриллюэна следует непосредственно подставить величину  $H = H_{\text{обм}} = \nu M_s$ .

При абсолютном нуле функция Бриллюэна обращается в единицу и  $M_s$ , согласно (1.43), достигает значения

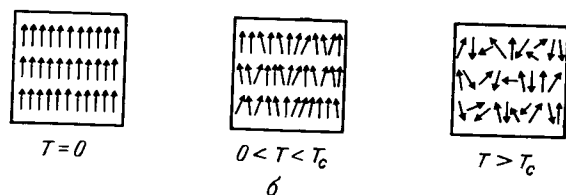
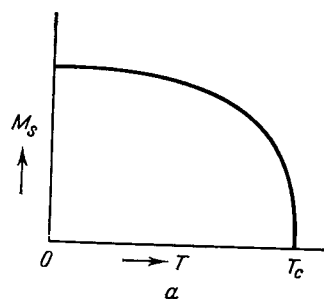
$$M_s(0) = NgS\mu_B = Nn_B\mu_B, \quad (1.57)$$

которое соответствует магнитному насыщению, т. е. параллельной ориентации всех элементарных атомных магнитов. Величина  $N$  означает здесь число атомов в  $1 \text{ см}^3$ , обладающих магнитным моментом,  $n_B$  — эффективное число магнетонов Бора на каждый атом. При возрастании температуры это абсолютное упорядочение будет постепенно разрушаться тепловыми колебаниями, а величина спонтанной намагниченности падать. Зависимость  $M_s$  от температуры можно тогда определить из уравнения (1.43), подставив в него вместо  $x$  величину  $g\mu_B S \nu M_s / kT$ . При достаточно

<sup>1)</sup> Если все атомы эквивалентны, индекс  $i$  можно опустить.

<sup>2)</sup> Эту связь П. Вейсс [40] получил на основе чисто интуитивных соображений задолго до того, как она была выведена квантовомеханическим путем.

высокой температуре возмущающее действие тепловых колебаний начинает преодолевать силы, удерживающие систему элементарных магнитов в упорядоченном состоянии. Ход кривой, характеризующей уменьшение спонтанной намагниченности с повышением температуры, становится все более крутым, пока, наконец, при некоторой критической температуре, называемой температурой Кюри  $T_c$ , спонтанная намагниченность не исчезнет и вещество



Фиг. 1.17. Схематическое изображение хода температурной зависимости спонтанной намагниченности (а) и влияния теплового возбуждения на упорядочение магнитных моментов (б).

не станет парамагнитным (фиг. 1.17). По значению температуры Кюри  $T_c$  можно судить о величине обменных взаимодействий и обменного поля  $H_{обм}$ . Для оценки порядка величины достаточно в этом случае положить

$$E_{обм} \approx gS\mu_B H_{обм} \approx kT_c.$$

Например, для железа ( $S \approx 1$ ;  $g \approx 2$ ,  $T_c \approx 1000$  К) величина  $H_{обм}$  составляет примерно  $5 \cdot 10^6$  Э. Аналогичное сравнение позволяет также сделать вывод, что спонтанная намагниченность ферромагнитных веществ не обуславливается классическими дипольными взаимодействиями, так как вычисленные значения их энергии в  $10^3 - 10^4$  раз меньше величин, получающихся из измерений температур Кюри [23]. Значения  $T_c$ ,  $M_s(0)$  и  $M_s$  при комнатной температуре вместе с эффективным числом магнетонов Бора  $n_B$  для простых ферромагнитных веществ приведены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

	$T_c$ , К	$M_s(0)$	$M_s(300 \text{ К})$	$n_B$
Fe	1043	1752	1707	2,21
Ni	631	510	485	0,606
Co	1400	1446	1400	1,716

Хотя вещество при переходе через точку Кюри становится парамагнитным, обменные силы не исчезают; просто их величина уже недостаточна для того, чтобы удерживать спиновые моменты в упорядоченном состоянии. На элементарные атомные моменты продолжает действовать поле  $H_{обм}$ , которое добавляется к внешнему полю  $H$ . При  $T > T_c$  для вычисления намагниченности можно воспользоваться выражением (1.47), подставив в него вместо  $H$  сумму  $H + \nu M$ . Тогда получим выражение

$$M = (H + \nu M) \frac{C}{T}, \quad C = \frac{Ng^2S(S+1)\mu_B^2}{3k}, \quad (1.58)$$

из которого вытекает следующая формула для температурной зависимости восприимчивости:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - C\nu}. \quad (1.59)$$

При  $T \rightarrow C\nu$  величина  $\chi$  неограниченно возрастает, но при этом в нулевом поле  $H$  намагниченность  $M$  отлична от нуля, поэтому произведение  $C\nu$  можно идентифицировать с температурой Кюри  $T_c$ <sup>1)</sup>. Таким образом, формула (1.59) переходит в общеизвестный закон Кюри — Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}. \quad (1.60)$$

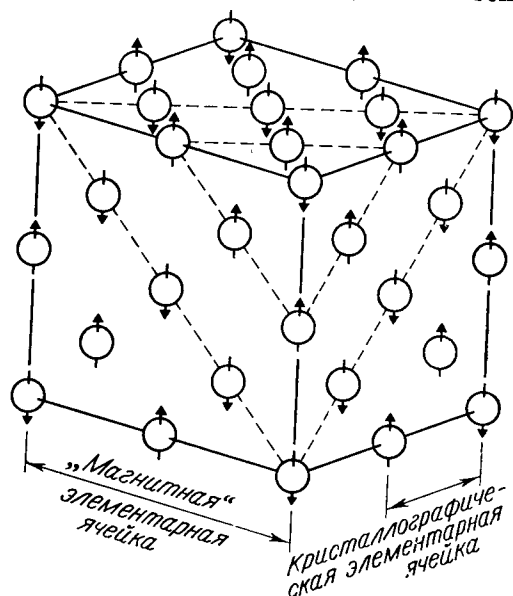
С учетом соотношений (1.54) и (1.56) получаем отсюда приближенное выражение

$$T_c = \frac{2zJS(S+1)}{3k}, \quad (1.61)$$

связывающее обменный интеграл  $J$  с температурой Кюри.

1) Эта так называемая парамагнитная температура Кюри, как правило, несколько выше ферромагнитной точки Кюри  $T_c$ , которая экспериментально определяется по температурной зависимости величины  $M_s$ . Дело в том, что применимость закона Кюри — Вейсса ограничена условием  $T \gg T_c$ ; в окрестности  $T_c$  возникают отклонения от него, которые связаны, в частности, с существованием ближнего магнитного порядка и вызываемых им сильных флуктуаций обменного поля  $H_{обм}$ .

Мы обсудили здесь важнейшие черты теории молекулярного поля Вейсса на примере простейшего случая, когда обменные взаимодействия можно описать единственным положительным обменным интегралом. Этот случай характерен, например, для простых гейзенберговских ферромагнетиков. К числу веществ, которые по своим свойствам весьма близки к идеальным гейзенберговским



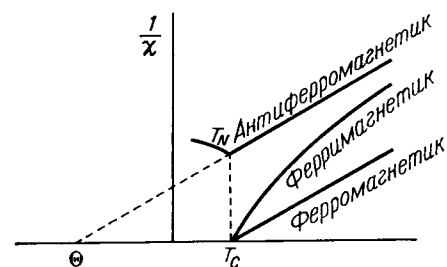
Фиг. 1.18. Магнитная структура CoO.

Структура идеализована; спины отклоняются от оси [110] и, возможно, неколлинеарны.

ферромагнетикам, относятся, например, EuO, EuS и некоторые другие соединения европия.

Антиферромагнитные вещества (например, NiO, MnO, MnF<sub>2</sub> и др.) отличаются от ферромагнитных антипараллельной ориентацией спинов соседних катионов. У этих веществ атомы (ионы) с одинаково ориентированными спинами образуют определенные взаимопроникающие кристаллографические подрешетки, построенные из одинаковых атомов и различающиеся только ориентацией спинов. В качестве примера на фиг. 1.18 изображена ориентация магнитных моментов ионов Co<sup>2+</sup> в элементарной ячейке кристалла CoO. Если не затрагивать реальный механизм обменного взаимодействия в антиферромагнитных веществах, то в простейшем случае можно опять описать обменное взаимодействие с помощью одного обменного интеграла  $J$  (который, однако, должен теперь быть отрицательным) и соответствующей константы молекулярного поля  $\chi$ . Эта константа определяет теперь обменное поле,

которое действует со стороны одной подрешетки на атомы второй подрешетки. Чтобы вычислить намагниченность антиферромагнитного вещества, т. е. получить выражение, аналогичное выражению (1.58), необходимо сначала найти намагниченность обеих подрешеток, а затем сложить их и получить результирующий момент<sup>1)</sup>. Заметим, что так же, как и у ферромагнитных веществ, здесь существует критическая температура — антиферромагнитная температура Кюри, часто называемая также температурой Нееля ( $T_N$ ), при которой спонтанная намагниченность подрешеток исчезает и начинается область парамагнетизма. Ниже температуры



Фиг. 1.19. Сравнение кривых зависимости величины  $1/\chi$  от температуры для ферромагнетика, антиферромагнетика и ферримагнетика (схематически).

Нееля подрешетки обладают спонтанной намагниченностью, однако, поскольку в отсутствие магнитного поля их моменты ориентированы антипараллельно, результирующая намагниченность кристалла все же равна нулю. Антиферромагнитное упорядочение ослабляет и ориентирующее действие магнитного поля, как это видно из фиг. 1.19, на которой представлено типичное поведение восприимчивости антиферромагнитного вещества в зависимости от температуры. В области температур выше точки Нееля восприимчивость описывается законом, аналогичным закону Кюри — Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta}, \quad \Theta = C' |v| > 0, \quad (1.62)$$

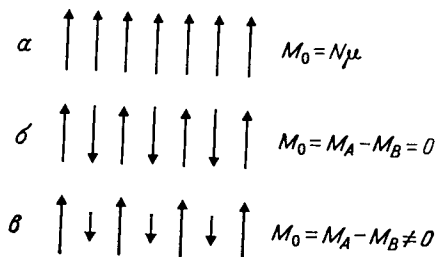
где  $C = 2C'$  — результирующая константа Кюри, а  $C'$  — константа Кюри одной подрешетки. Отношение  $\Theta/T_N$  связано с величиной взаимодействия между атомами, принадлежащими к одной и той же подрешетке, а также с симметрией подрешетки и ее упорядочением; его величина лежит обычно в интервале 1,4—3.

Ферримагнетизм отличается от обоих приведенных выше случаев ферромагнетизма и антиферромагнетизма во многих отно-

<sup>1)</sup> По аналогии с (1.56) можно получить выражение обменного поля для каждой подрешетки; при этом оба поля ввиду отрицательного знака  $v$  будут ориентированы противоположно друг другу.

шениях. Для него опять-таки характерно существование спонтанно намагниченных подрешеток, аналогичных тем, с которыми мы встречались у антиферромагнитных веществ. Однако, в то время как у антиферромагнетиков эти подрешетки взаимно эквивалентны и отличаются лишь ориентацией магнитных моментов, подрешетки, образующие ферримагнитное вещество, как правило, отличаются друг от друга как в кристаллографическом отношении, так и в отношении величины и упорядочения магнитных моментов.

В результате спонтанной намагниченности отдельных подрешеток имеют различную величину, поэтому при обычной для ферримагнетика антипараллельной ориентации магнитных моментов подрешеток они в общем случае не скомпенсированы, так что суммарная намагниченность отлична от нуля. В связи с этим часто



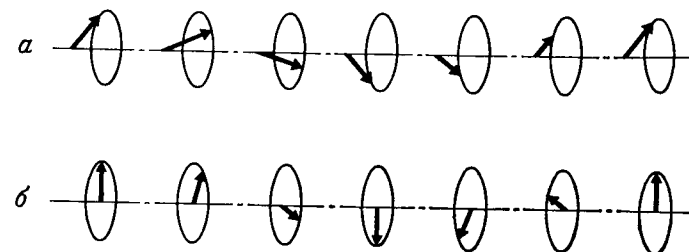
Фиг. 1.20. Схематическое изображение упорядочения магнитных моментов в ферромагнетике (а), антиферромагнетике (б) и ферримагнетике (в).

говорят о ферримагнетизме как о *нескомпенсированном антиферромагнетизме*<sup>1)</sup>. На фиг. 1.20 для сравнения схематически изображена ориентация магнитных моментов в ферромагнитном, антиферромагнитном и ферримагнитном (случай двух подрешеток с противоположной ориентацией магнитных моментов) веществах. Следует заметить, что, кроме указанных простых типов магнитного упорядочения, существуют еще и более сложные упорядочения, характеризующиеся главным образом неколлинеарностью магнитных моментов (спиральные структуры), а иногда также периодическими изменениями их величины. В качестве примера на фиг. 1.21 схематически изображены две простые спиральные структуры: ферромагнитного и антиферромагнитного типа.

Как легко видеть, ферримагнетики представляют собой класс веществ, которые, с одной стороны, за счет наличия нескомпенсированного магнитного момента могут обладать свойствами, весьма

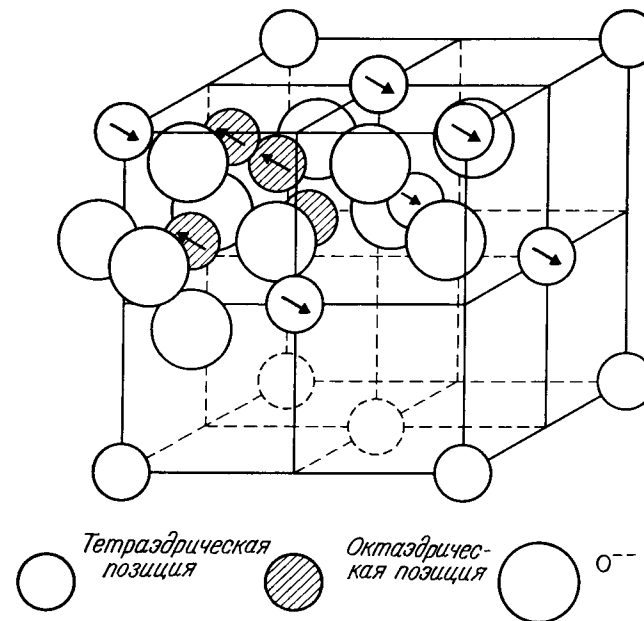
<sup>1)</sup> От ферримагнетиков следует отличать вещества с так называемым слабым ферромагнетизмом ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  и др.), которые в сущности являются антиферромагнетиками с эквивалентными подрешетками; однако магнитные моменты подрешеток несколько наклонены по отношению друг к другу, вследствие чего возникает слабый ферромагнитный момент (ср. § 3.4).

напоминающими свойства ферромагнетиков, а с другой стороны, из-за антипараллельной ориентации магнитных моментов стоят



Фиг. 1.21. Простые магнитные спирали: ферромагнитная (а) и антиферромагнитная (б).

очень близко к антиферромагнетикам. К числу типичных ферримагнитных веществ относятся, например, ферриты двухвалентных



Фиг. 1.22. Кристаллическая структура и упорядочение магнитных моментов в ферримагнитной шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В октаэдрических позициях находятся ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , в тетраэдрических — ионы  $\text{Fe}^{3+}$  переходных элементов со структурой шпинели, например магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (фиг. 1.22). Как будет показано ниже, структура шпинели характеризуется наличием двух различных типов позиций,



в которых катионы обладают различными координациями<sup>1)</sup>, так что здесь простейшим образом реализуются условия, необходимые для возникновения ферримагнетизма. Не удивительно поэтому, что именно на этих веществах прежде всего были подробно изучены проблемы ферримагнетизма и именно от них пошел введенный в употребление Неелем термин «ферримагнетизм».

Наличие неэквивалентных подрешеток, как правило, обуславливает существование многих видов обменных взаимодействий, которые различаются величиной, а часто также и знаком соответствующих обменных интегралов. Как будет показано в гл. III, и в этом случае в качестве исходного пункта для построения феноменологической теории ферримагнетизма можно воспользоваться соответствующим образом модифицированной теорией молекулярного поля. Одновременное наличие большого числа взаимодействий, конечно, непосредственно влияет на ряд свойств и, в частности, на температурную зависимость макроскопической намагниченности, которая очень часто весьма существенно отличается от аналогичной зависимости, характерной для ферромагнитных веществ (можно сравнить также поведение ферромагнетика, ферримагнетика и антиферромагнетика в области температур выше температуры Кюри, см. фиг. 1.19).

Так как в дальнейшем мы будем в основном заниматься ферримагнетизмом и его различными проявлениями, здесь мы не будем больше касаться этого вопроса и довольствуемся предварительной характеристикой, цель которой — указать основные признаки, отличающие ферримагнетизм от ферромагнетизма и антиферромагнетизма.

#### § 1.4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАССМАТРИВАЕМЫХ МАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ

Укажем теперь точнее круг веществ, которые будут рассматриваться в последующих главах. Наша цель состоит в том, чтобы дать возможно более общую картину физических свойств групп соединений, упомянутых в заглавии книги, т. е. ферритов и родственных им магнитных окислов. Это название отражает некоторые существенные свойства веществ, которые будут предметом нашего исследования, но не дает полной их характеристики.

Сначала рассмотрим ферриты. В общем случае так называют двойные окислы, а также более сложные оксидные соединения, одной из составляющих которых является окись трехвалентного железа  $Fe_2O_3$ . Эти соединения, как правило, можно описать хими-

<sup>1)</sup> Под координацией мы понимаем число и расположение ближайших к выбранному иону соседних ионов, т. е. в рассматриваемом нами случае — число и расположение анионов (кислорода).

ческой формулой



в которой символом  $M$  обозначен какой-либо металл, например Mn, Ni, Mg, Y, Gd, Ba и т. д. В простейшем случае феррита со структурой шпинели  $x = y = 1$ ,  $a = b = 1$ ; тогда формулу (1.63) можно представить в виде  $MO \cdot Fe_2O_3$  или, в более употребительной форме,  $MFe_2O_4$ . Из простых ферритов, описываемых формулой (1.63), можно получить большое число смешанных ферритов, т. е. твердых растворов (смешанных кристаллов) простых ферритов. С точки зрения магнитной структуры подавляющее большинство ферритов характеризуется ферримагнитной и лишь в отдельных случаях антиферромагнитной ориентацией магнитных моментов. Носителями постоянных магнитных моментов являются, с одной стороны, трехвалентные ионы железа, которые в основном состоянии обладают пятью  $d$ -электронами и полным спином  $S = 5/2$ , а с другой стороны, ионы  $M$ , если  $M$  означает один из переходных элементов.

Если в формуле (1.63) заменить  $Fe_2O_3$  окисью какого-нибудь другого переходного элемента группы железа или комбинацией окисей, из которых по крайней мере одна удовлетворяет этому условию, то получится весьма обширный класс *родственных ферритам веществ*. Если у таких веществ имеются предпосылки для возникновения ферримагнетизма, то их можно объединить с ферритами в одну группу так называемых *оксидных ферримагнетиков*. При известных условиях в подобных веществах может возникать ферромагнитное упорядочение (в зависимости от типа обменных взаимодействий); подобные случаи также будут затронуты в дальнейшем изложении. Резюмируя, можно сказать, что наша монография посвящена изучению *ферримагнитных и ферромагнитных окислов*.

Хотя существует большое число веществ, удовлетворяющих приведенному определению, оксидные ферримагнетики и ферромагнетики, благодаря ряду общих замечательных свойств, образуют сравнительно простую и обозримую систему, для которой можно провести единое рассмотрение всего круга проблем в целом. Немалую роль играет при этом сравнительно небольшое число основных типов кристаллических структур, встречающихся у этих окислов: структура шпинели, магнетоплюмбита, граната и несколько других структур. Следует отметить, что при обсуждении большей части основных физических свойств важную роль играет как раз тип кристаллической структуры, поэтому его необходимо рассматривать наряду с химическим составом как основную характеристику вещества.

С точки зрения электрических свойств ферриты и другие ферримагнитные окислы принадлежат к так называемым валентным

полупроводникам, для которых характерна электронная проводимость особого рода, отличающаяся по своему механизму от проводимости известных элементарных полупроводников Ge, Si и др. В гл. VII мы будем подробно говорить об этом типе проводимости, который тесно связан с локализацией участвующих в переносе заряда электронов и с сосуществованием в решетке ионов одного и того же элемента, обладающих различной валентностью. Учитывая ничтожную подвижность локализованных электронов, мы часто говорим так же о ферритах, как о веществах с *малой подвижностью* носителей тока. Необходимо отметить, что наличие локализованных внешних электронов, а также то обстоятельство, что в данном месте кристаллической решетки ион может находиться в состояниях с разной валентностью, являются как раз характерными особенностями ионов переходных элементов. Таким образом, присутствие этих ионов в кристалле феррита играет решающую роль не только в отношении магнитных, но и в отношении электрических и других свойств<sup>1)</sup>. Многообразие валентных состояний, в которых могут находиться ионы переходных элементов группы железа, наглядно представлено в табл. 1.11. Как будет

Таблица 1.11

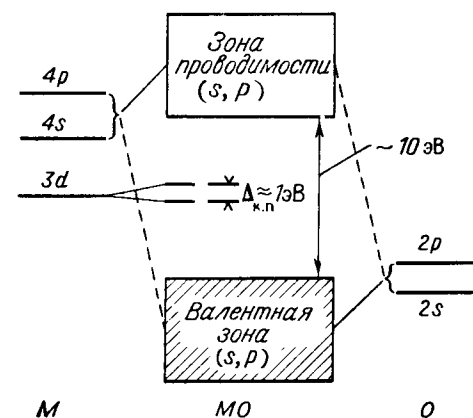
ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОНФИГУРАЦИЕЙ  $3d^n$

Число $3d$ -электронов	Валентность											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1+												Cu
2+												Zn
3+	Sc	Ti	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu		
4+	Ti	V	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
5+	V											

<sup>1)</sup> Это относится, в частности, к  $d$ -электронам, которые после отрыва валентных электронов образуют внешнюю электронную оболочку иона. Число  $d$ -электронов недостаточно для завершения подоболочки, вследствие чего их связь с ядром не столь сильна, как связь электронов заполненных подоболочек. Поэтому один или несколько таких электронов могут сравнительно легко оторваться от атома, что приводит к увеличению суммарного положительного заряда иона, а следовательно, и его валентности. Нейтральный атом Mn обладает, например, конфигурацией внешних электронов  $3d^5 4s^2$ ; после отрыва двух  $4s$ -электронов остается двухвалентный ион марганца  $Mn^{2+}$  с конфигурацией  $3d^5$ , который путем потери других электронов может превратиться в ион  $Mn^{3+}$  с конфигурацией  $3d^4$  и в ион  $Mn^{4+}$  с тремя  $d$ -электронами, т. е. с конфигурацией  $3d^3$ .

показано позднее, участие ионов переходных элементов в процессе электропроводности может привести к определенной связи между механизмом электропроводности и обменными взаимодействиями. С этой точки зрения полностью оправдано название «магнитные полупроводники», которое иногда используется в применении к магнитным окислам и сходным с ними веществам.

Тот факт, что у ионов переходных металлов  $d$ -электроны оказываются внешними, имеет немалое значение и для химической связи. Хотя кристаллы ферритов и родственных им окислов можно рассматривать в определенном приближении как кристаллы с ионной связью, в них проявляются также силы, зависящие от конфигурации электронных оболочек ионов [член  $E_{эл}$  в выражении (1.1)



Фиг. 1.23. Схематическое изображение энергетических уровней окиси переходного металла  $MO$  в ионной модели.

Слева и справа изображены электронные уровни свободного атома, из которых возникает спектр окиси.

для энергии кристалла], которые у типично ионных кристаллов ( $NaCl$  и т. д.) можно не принимать во внимание. Причиной этого опять-таки является неполное число электронов в  $3d$ -подоболочке, обуславливающее понижение симметрии электронной оболочки и непосредственное участие  $3d$ -электронов в образовании химической связи (у ионных кристаллов мы предполагаем сферически-симметричное распределение зарядов вокруг ядра).

Все упомянутые выше характерные особенности окислов переходных металлов можно качественно объяснить на основе их энергетического спектра, который схематически изображен на фиг. 1.23. Атом кислорода обладает электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^4$ ; в результате комбинации  $2p$ -электронов с внешними  $s$ -электронами атома переходного элемента возникает заполненная валентная зона, которая в основном образуется из первоначальных  $p$ -состоя-

ний кислорода. Одновременно из освобожденных в процессе делокализации  $s$ -состояний катионов образуется пустая зона проводимости. Ввиду большой разности электроотрицательностей кислорода и переходного элемента расстояние между двумя зонами имеет значительную величину, порядка 10—15 эВ<sup>1</sup>). Между зонами располагаются уровни  $d$ -электронов, которые по сравнению с уровнями свободных атомов видоизменены кристаллическим полем и другими взаимодействиями, расщеплены и сдвинуты. Без этих уровней энергетический спектр окисла переходного элемента не отличался бы принципиально от зонного спектра типичного диэлектрика (см. фиг. 1.8). Наличие же вакансий на этих уровнях делает возможным трансляционное движение электронов без возбуждения их в зону проводимости и способствует возникновению локализованных магнитных моментов. Ради полноты укажем, что в некоторых случаях возможны расщепление и делокализация по крайней мере некоторых из этих электронных уровней, и это приводит к заметному изменению электрических и магнитных свойств. Тогда мы имеем окислы, проявляющие характерные черты металлических сплавов, что нередко наблюдается, например, у окислов элементов с  $4d$ - и  $5d$ -электронами [28].

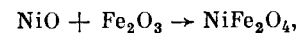
Как уже говорилось, ионы переходных элементов могут находиться в различных валентных состояниях (например,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и т. д.). Это свойство проявляется в том, что атом одного и того же переходного металла при разных условиях может образовывать различные окислы. В качестве простейшего примера укажем, что наряду с  $FeO$  существуют  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , последнее вещество в свою очередь имеет две разные кристаллографические модификации. Еще большим количеством разнообразных окислов обладает марганец. Какой из этих окислов образуется в том или ином случае, зависит в самом общем смысле от химических условий его образования, т. е. от концентрации атомов (ионов) в соответствующей реакции, от температуры, а часто и от предыстории материала. Так как одним из компонентов всегда является кислород, который обычно в процессе реакции присутствует в атмосфере (часто именно кислород воздуха является в процессе реакции активным компонентом), образование окисла и его химическая формула сильно зависят от парциального давления кислорода в атмосфере<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>) Это различие в электроотрицательностях обуславливает одновременно преобладающую роль ионной связи. Тем не менее ни валентную зону, ни зону проводимости нельзя рассматривать как зоны, образовавшиеся исключительно за счет чистых  $p$ - или  $s$ -подоболочек атомов, поскольку каждая из них содержит меньшую или большую примесь других состояний.

<sup>2</sup>) При реакциях, ведущих к образованию окислов, необходимо наряду с твердой принимать в расчет газообразную фазу, с которой образующийся окисел находится в ходе реакции в термодинамическом равновесии.

Целый ряд магнитных окислов встречается в природе в качестве составных частей минералов и горных пород. В качестве примера приведем некоторые из них: магнетит ( $Fe_3O_4$ ), гематит ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), гаусманит ( $Mn_2O_3$ ), магнетоплюмбит ( $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ ), ильменит ( $FeTiO_3$ )<sup>1</sup>). Эти окислы в большинстве случаев относятся к интересующим нас веществам. Они возникли в земной коре в процессе ее охлаждения в течение миллионов лет вследствие окисления при условиях, которые невозможно воспроизвести в лаборатории. Многие физические измерения проведены на таких естественных кристаллах.

Разработан ряд методов лабораторного получения ферритов и родственных им окислов. Для получения таких веществ в поликристаллическом виде чаще всего применяется реакция между веществами, находящимися в твердом состоянии при одновременном воздействии подходящей по составу атмосферы. Исходным материалом является гомогенная смесь мелкозернистых порошков простых окисей, которая прессуется, чтобы обеспечить хороший контакт между отдельными зернами, а затем спекается в подходящей атмосфере. Например, феррит никеля  $NiFe_2O_4$  может быть получен из эквимольярной смеси окислов  $NiO$  и  $Fe_2O_3$  с помощью реакции



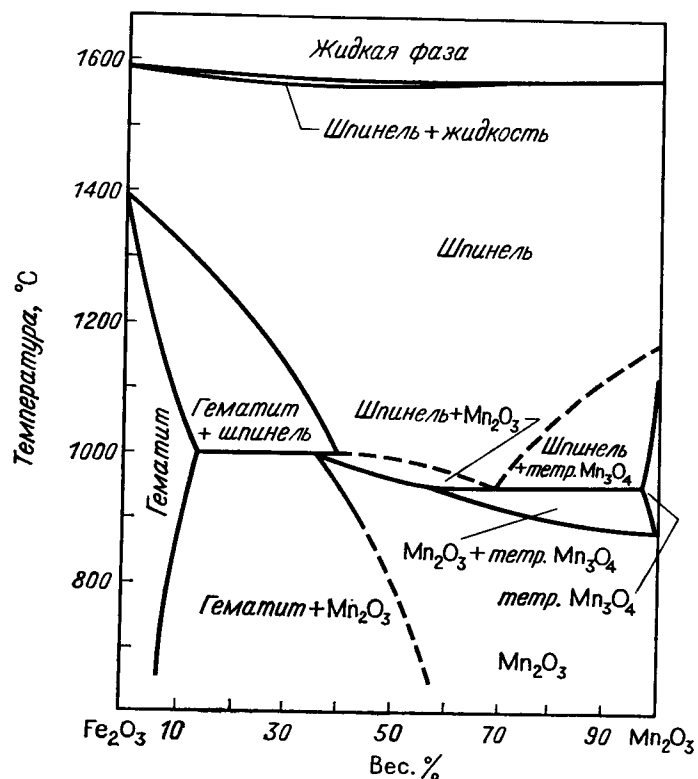
механизм и скорость которой определяется диффузией ионов<sup>2</sup>). Наряду с этим простейшим методом существуют и другие, более подробные сведения о которых можно найти в литературе [41—43]. Однако большая часть наиболее важных экспериментальных исследований была проведена в последнее время на монокристаллах, для изготовления которых чаще всего используются методы Вервейля, Бриджмена — Стокбаргера и выращивание из раствора в расплаве [43—46].

В большинстве случаев желаемые оксидные фазы (например, фаза шпинели) возникают при сравнительно высоких температурах, чаще всего свыше  $1000^\circ C$ . Если даже при указанных температурах путем поддержания подходящего парциального давления кислорода в атмосфере удастся добиться образования единственной однородной фазы, соответствующей стехиометрическому составу искомого окисла, то остается все же труднейшая задача сохранить эту фазу без изменений вплоть до комнатной температуры. Часто для этого приходится либо плавно регулировать давление кислорода в атмосфере в процессе охлаждения, либо проводить быстрое охлаждение (закалку) образца. Причину этих трудностей можно понять, обращаясь к фиг. 1.24, на которой представлена фазовая диаграмма системы  $Fe_2O_3 - Mn_2O_3$ , находящейся на воздухе при нормальном давлении. В то время как при указанных условиях и достаточно высоких температурах ( $T \approx 1400^\circ C$ ) во всей области составов шпинель является единственной фазой, в области более низких температур возникают другие фазы, которые богаче кислородом (гематит  $Mn_2O_3$ ) и при комнатной температуре являются устойчивыми равновесными фазами при заданном

<sup>1</sup>) В природе эти минералы не являются чистыми, а содержат и другие катионы.

<sup>2</sup>) Часто вместо окисей используются другие соединения, которые при нагревании распадаются и превращаются в окиси.

парциальном давлении кислорода. Поэтому сохранить шпинельную фазу в области более низких температур, не меняя давления кислорода, можно лишь путем быстрого охлаждения, что дает



Фиг. 1.24. Фазовая диаграмма системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ . (По Муану [47].)

возможность избежать переокисления и связанного с ним выпадения посторонних фаз<sup>1)</sup>.

Если построить аналогичную фазовую диаграмму для другого давления кислорода, то линии, очерчивающие на фиг. 1.24 области устойчивости различных фаз, сместятся. В частности, за счет снижения давления область существования шпинельной фазы сместится в сторону более низких температур. Можно задать и об-

<sup>1)</sup> Окисление и выпадение фаз протекают с конечной скоростью, равной скорости диффузии, которая связана с подвижностью ионов. Но скорость диффузии сильно зависит от температуры, поэтому путем быстрого охлаждения до температур, при которых эта скорость уже мала ( $T \geq 500^\circ \text{C}$ ), часто удается сохранить неизменными требуемый состав и кристаллическую структуру.

ратный вопрос и выяснить, при каком парциальном давлении кислорода шпинельная фаза может находиться в равновесии с атмосферой при комнатной температуре. К сожалению, оказывается, что указанное равновесное давление весьма мало, порядка  $10^{-17}$  мм рт. ст., и его нельзя реализовать никаким известным способом. Следовательно, ферриты и другие окислы, с которыми мы будем иметь дело, при комнатных температурах весьма часто представляют собой лишь метастабильные замороженные высокотемпературные фазы, которые остаются сравнительно устойчивыми лишь благодаря чрезвычайно медленному ходу процесса окисления при этих температурах. Приведенный пример указывает также на важность изучения фазовой диаграммы, которая определяет равновесие фаз при заданной температуре и заданном давлении кислорода. Фазовые диаграммы не только оказывают неоценимую помощь при изготовлении требуемых веществ, но также являются источниками необходимой информации для уточнения их состава. Хотя для некоторых систем окислов уже получены довольно точные фазовые диаграммы [48], в этом направлении предстоит еще очень много сделать. Даже в области устойчивости определенных фаз точный химический состав может зависеть от давления кислорода, поэтому появляются отклонения от стехиометрии, которые сопряжены с нарушениями кристаллической структуры.

Ради полноты изложения упомянем, что ферриты и оксидные ферримагнетики не являются единственными типами веществ с ферримагнитными свойствами. В результате систематических исследований, цель которых состояла в отыскании новых видов неметаллических ферро- и ферримагнетиков, в последнее время было получено много доказательств существования ферримагнетизма у целого ряда других соединений переходных элементов, например у некоторых сульфидов и прочих халькогенидов, у фторидов и т. д. Эти важные факты, безусловно, приобретут еще большее значение в будущем в связи с проблемой ферри- и ферромагнетизма и особенно при отыскании общих условий синтеза указанных веществ и изучении вопроса об участии и роли анионов разных типов в механизмах соответствующих явлений. Если мы тем не менее ограничиваемся здесь лишь соединениями, содержащими анионы одного сорта, а именно кислород, то делаем это в частности потому, что оксидные ферримагнетики несравненно многочисленнее всех остальных известных ферри- и ферромагнитных соединений и при этом значительно лучше, основательнее и глубже изучены, так что на их примере можно с большим успехом рассмотреть общие физические проблемы. Правда, в случае необходимости при рассмотрении отдельных специальных вопросов мы в нашем изложении будем упоминать и другие неметаллические вещества.

Литература<sup>1)</sup>

1. International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1952.
2. Bertaut E. F., Nathans R., Pickart S. J., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963.
3. Таггер Б. А., Зайцев В. М., ЖЭТФ, 30, 564 (1956).
4. Шубников А. В., Симметрия и антисимметрия конечных фигур, изд-во АН СССР, М., 1951.
5. Белов Н. В., Неронова Н. Н., Смирнова Т. С., Тр. Ин-та кристаллографии, 11, 33 (1955).
6. Загорзев А. М., Кристаллография, 2, 15 (1957).
7. Таггер Б. А., Кристаллография, 3, 339 (1958).
8. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 2d ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1945. (Имеется перевод: Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.)
9. Ансельм А. И., Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, М.—Л., 1962, гл. 2.
10. Goldschmidt V. M., Skr. Norske Vid. Akad., No. 2 (1926), No. 8 (1927).
11. Жданов Г. С., Физика твердого тела, изд-во МГУ, М., 1962, стр. 184.
12. Goodenough J. B., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963.
13. Evjen H. M., Phys. Rev., 39, 675 (1932).
14. Verwey E. J. W., Ascher J. E., Rec. trav. chim., 65, 521 (1946).
15. Frank F. C., Phil. Mag., 41, 1287 (1950).
16. Roy S. R., Canad. Journ. Phys., 32, 509 (1954).
17. Kanamori J. et al., Journ. Phys. Soc. Japan, 10, 93 (1955).
18. Ewald P. P., Ann. der Phys., 64, 253 (1921).
19. Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, Teubner, Leipzig, 1923. (Имеется перевод в кн. М. Борн, М. Геннерт-Майер, Теория твердого тела, ГТИ, М.—Л., 1938.)
20. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 1954, Ch. 1. (Имеется перевод: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
21. Landolt-Börnstein Physikalisch-chemische Tabellen, J. Springer, Berlin, 5. Aufl., 1935, 6 Aufl., 1952.
22. Seitz F., Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Co., New York, 1940. (Имеется перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.)
23. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 2d ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, М., 1962.)
24. Sherman J., Chem. Revs., 11, 93 (1932).
25. Krutter H. M., Phys. Rev., 48, 664 (1935).
26. Goodenough J. B., Magnetism and the Chemical Bond, Intersciences Publ., John Wiley Sons, Inc., New York, 1963, Ch. 1. (Имеется перевод: Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, «Металлургия», М., 1968, гл. 1.)
27. Pauli W., Zs. Phys., 41, 81 (1927).
28. Goodenough J. B., Bull. Soc. Chim. Franc., 4, 1200 (1965); Coll. Int. sur les Dérivés Semi-Métalliques, Paris, 1965; Czech. Journ. Phys., B17, 304 (1967).
29. Slater J. C., Phys. Rev., 49, 537, 931 (1936).
30. Stoner E. C., Proc. Roy. Soc., A165, 372 (1938); 169, 339 (1939).
31. Herring C., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. IV, Acad. Press, New York — London, 1966.
32. Wohlfarth E. P., Struktur und Eigenschaften magnet. Festkörper, в кн. «Magnetismus», VEB Deut. Verl. für Grundstofforsh., Leipzig.
33. Goodenough J. B., Journ. Appl. Phys., 39, 403 (1968).
34. Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press, New York — London, 1932.
35. Вонсовский С. В., Современное учение о магнетизме, ГИТТЛ, М.—Л., 1952.
36. Henry E. W., Phys. Rev., 88, 559 (1952).
37. Low B. W., Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Suppl. 2, Acad. Press, New York — London, 1960. (Имеется перевод: В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.)
38. Dirac P. A. M., Principles of Quantum Mechanics, Oxford Clarendon Press, 1947. (Имеется перевод: П. А. М. Дирак, Основы квантовой механики, Физматгиз, М., 1960.)
39. Smart J. C., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963.
40. Weiss P., Journ. Phys. Rad., 6, 661 (1907).
41. Kingery W. D., Ceramic Fabrication Processes, MIT, John Wiley and Sons, New York, 1958.
42. Fresh D. L., Proc. IRE, 44, 1303 (1956).
43. Kriessman C. J., Goldberg N., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963.
44. Wilke T., Methoden der Kristallzüchtung, VEB, Berlin, 1964.
45. Harrison F. W., Res. Sci. Appl. Ind., 12, 395 (1959).
46. Smakula A., Einkristalle, Springer-Verlag, München, 1962.
47. Muan A., Somiya S., Am. Journ. Sci., 260, 230 (1962).
48. Levin E. M., McMurdie H. F., Hall E. P., Phase Diagrams for Ceramics, Am. Ceramic Soc., Inc., 1956.
- 49\*. Копчик В. А., Шубниковские группы. Справочник по симметрии и физическим свойствам кристаллических структур, изд-во МГУ, М., 1966.
- 50\*. Лиментел Г., Спратли Р., Как квантовая механика объясняет химическую связь, «Мир», 1973.
- 51\*. Стенли Г., Фазовые переходы и критические явления, «Мир», 1973.
- 52\*. Фишер М., Природа критического состояния, «Мир», 1968.
- 53\*. Джонс Г., Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, «Мир», 1968.
- 54\*. Харрисон У., Теория твердого тела, «Мир», 1972.
- 55\*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, 2-е изд., Физматгиз, М., 1963.
- 56\*. Вонсовский С. В., Магнетизм микрочастиц, «Наука», М., 1973.
- 57\*. Вонсовский С. В., Магнетизм, «Наука», М., 1971.

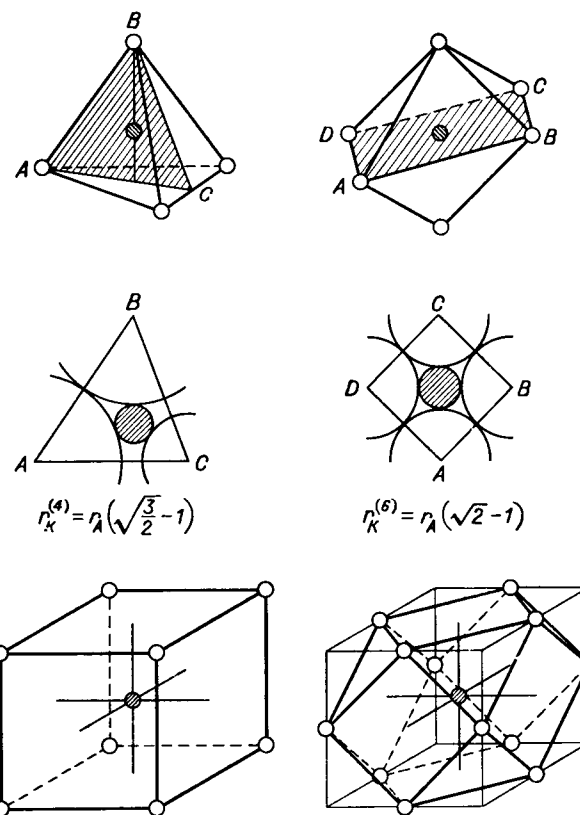
<sup>1)</sup> Здесь и далее звездочками отмечены работы, добавленные при переводе.— Прим. ред.

## § 2.1. ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ

**Общие замечания. Ферримагнетики с собственным и наведенным ферримагнетизмом**

В кристаллах веществ, которые мы будем изучать, силы связи обусловлены прежде всего электростатическим притяжением между положительными ионами металлов и отрицательными ионами кислорода. Как уже упоминалось, эти силы приводят к упорядочению, при котором каждый ион в кристалле окружен большим количеством ионов противоположного знака. Будем называть расположение и число соседних ионов *координацией* (*координационным числом*) данного иона. Так как ионный радиус катиона почти всегда меньше ионного радиуса иона кислорода, нагляднее относить координацию к соответствующему катиону, который можно тогда считать расположенным в центре многогранника (полиэдра), образованного окружающими его ионами кислорода (фиг. 2.1).

Если не принимать во внимание специфических свойств ионов, обусловленных конфигурацией их электронных оболочек, то решающим для координации фактором является отношение размера катиона к размеру аниона. Силы электростатического притяжения действуют лишь на очень малых расстояниях между катионом и окружающим этот катион анионами, вследствие чего ионный радиус катиона должен иметь по крайней мере такую же величину, как и радиус сферы, вписанной в пространство внутри координационного многогранника. Однако если катион слишком велик, то выгоднее становится более высокое координационное число, которое соответствует более плотному расположению анионов, а следовательно, и более полной нейтрализации заряда катиона. Если представить себе анионы просто как недеформируемые шары, то можно ожидать, что верхняя граница для величины катионного радиуса при заданном координационном числе приблизительно определяется минимальным радиусом катиона, соответствующим следующему более высокому значению координационного числа. Так, например, шар, вписанный в полость, образованную четырьмя взаимно соприкасающимися анионами в плотнейшей упаковке, обладает радиусом  $r_{\text{мин}}^{(4)} = r_A [(V^{\sqrt{3}/2}) - 1]$ . Если же полость образована шестью анионами (октаэдр), то шар имеет радиус  $r_{\text{мин}}^{(6)} = r_A [(V^{\sqrt{2}}) - 1]$ , поэтому тетраэдрическая координация должна быть устойчивой для катионов, радиус которых лежит в интервале



Фиг. 2.1. Основные типы координационных многогранников. Для тетраэдра и октаэдра поясняется способ определения радиуса вписанной сферы при контакте анионов.

$(r_{\text{мин}}^{(4)}, r_{\text{мин}}^{(6)})$ . Если анионом является кислород ( $r_A = 1,32 \text{ \AA}$ ), мы получаем таким путем приближенное условие  $0,29 \text{ \AA} \leq r_K \leq 0,55 \text{ \AA}$ . В действительности же эти правила являются лишь очень грубым вспомогательным средством определения координации, так как ее вид зависит также от числа и конфигурации внешних электронов катиона; кроме того, возможность образования частично ковалентной связи влияет на эффективные радиусы ионов и т. д. В других случаях играет роль величина заряда и поляризуемость. Наконец, если одновременно присутствуют катионы разного сорта, то остальные ионы в кристалле также влияют на координационное число. В табл. 2.1 сравниваются гипотетические и истинные координационные числа для важнейших ионов кислородных соединений, с которыми мы встретимся в дальнейшем.

Таблица 2.1

### КООРДИНАЦИЯ ВАЖНЕЙШИХ КАТИОНОВ В ОКИСЛАХ \*

Теоретический интервал ионных радиусов для отдельных координационных чисел соответствует радиусу иона кислорода  $r(O^{2-}) = 1,32 \text{ \AA}^{**}$ . В скобках приведены ионные радиусы в ангстремах [1—3,32]

Координационное число	Теоретический интервал, $\text{ \AA}$	Истинный интервал, $\text{ \AA}$	Валентность	Примеры ионов
4	0,29—0,55	0,39—1,13	1	Li (0,78), Cu (0,96), Ag (1,13)
			2	Cu (0,70), Ni (0,77), Mg (0,78), Co (0,82), Zn (0,82), Fe (0,83), Mn (0,91), Cd (1,03), Ca (1,05)
			3	Al (0,57), Ga (0,62), Fe (0,67), In (0,95)
			4	Si (0,39), Ge (0,44)
			5	V (0,4)
6	0,55—0,97	0,52—0,98	1	Li (0,78), Na (0,98), Ag (1,13)
			2	Cu (0,70), Ni (0,77), Mg (0,78), Co (0,82), Zn (0,82), Fe (0,83), Mn (0,91)
			3	Al (0,57), Ga (0,62), Cr (0,64), Co (0,65), Fe (0,67), Mn (0,70), Ti (0,70), Rh (0,75), V (0,75), Sc (0,83), In (0,95)
			4	Mn (0,52), Y (0,57), Ti (0,64), Sn (0,74)
			5	Sb (0,62), Nb (0,69)
8	0,97—1,32	0,62—1,46	1	Na (0,98)
			2	Cu (0,70), Mg (0,78), Co (0,82), Fe (0,83), Mn (0,91), Cd (1,03), Ca (1,06), Sr (1,27), Ba (1,46)
			3	Ga (0,62), Lu (0,99), Yb (1,00), Ho (1,05), Y (1,06), Dy (1,07), Gd (1,11), Sm (1,13), Nd (1,15), Pr (1,16), Ce (1,18), La (1,26)
			4	Sm (1,13), Nd (1,15), La (1,26)
			4	Hf (0,84), Zr (0,87), Ce (1,02)
12	свыше 1,32	0,98—1,65	1	Na (0,98), K (1,33), Rb (1,49), Cs (1,65)
			2	Ca (1,06), Sr (1,27), Pb (1,32), Ba (1,43)
			3	Y (1,06), Dy (1,07), Gd (1,11), Sm (1,13), Nd (1,15), Pr (1,16), Ce (1,18), La (1,26)

\* По Вайкoffу [1], Полингу [4] и таблицам [2, 3].

\*\* В литературе, кроме значения  $1,32 \text{ \AA}$ , используются также значения радиуса, равные  $1,35, 1,36, 1,40 \text{ \AA}$ . Условил, при котором иона кислорода в некоторой степени и значения катионных радиусов. В данной таблице не учтены поправки на различие координационных чисел (см. табл. 1.3); приведенные радиусы соответствуют координационному числу, равному 6, за исключением больших ионов (целых земель и тому подобных), для которых координационное число может иметь только большую величину. Обзор новейших значений ионных радиусов со ссылками на источники дан Шенноном и Пройнттом [5].

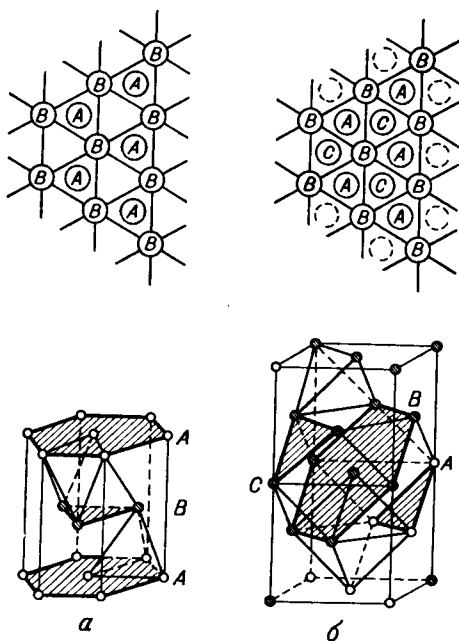
В кислородных соединениях переходных элементов чаще всего встречаются тетраэдрическая (4) и октаэдрическая (6) координации, которым соответствует расположение ионов кислорода в вершинах тетраэдра или октаэдра. Координационные тетраэдр или октаэдр можно рассматривать как элементы, из которых строится кристалл. Иными словами, кристалл представляет собой совокупность периодически повторяющихся многогранников, причем отдельные многогранники могут существовать свободно или иметь общие вершины, общие ребра или общие плоскости. В структуре шпинели, например, (см. фиг. 2.3 и 2.5) каждый ион кислорода обладает тремя соседями с октаэдрической координацией и одним с тетраэдрической. Поэтому общую структуру можно представить себе как совокупность октаэдров с общими ребрами или как совокупность независимо расположенных тетраэдров. Остальные катионы находятся тогда в полостях, имеющих в расположениях такого рода, и связывают весь кристалл.

При подходящем расположении элементарных группировок с небольшими координационными числами (4, 6) могут образоваться также полости с более высоким координационным числом. Последние затем могут быть заняты ионами с большим радиусом (редкоземельные ионы и пр.), для которых тетраэдрическая или октаэдрическая координации невыгодны. Примером здесь может служить структура граната (см. фиг. 2.15).

Часто, однако, анализ структуры можно провести с другой точки зрения. Если на миг забыть о других ионах и рассматривать только упорядочение ионов кислорода, то можно констатировать, что оно зачастую соответствует кубической или гексагональной плотнейшей упаковке шаров. Оба случая изображены на фиг. 2.2; они отличаются друг от друга последовательностью плоскостей А, В и С. Между упорядоченными таким образом анионами возникают октаэдрические и тетраэдрические пустоты, поэтому всю структуру в целом можно рассматривать как образованную путем упорядочения анионов, тогда как катионы размещаются определенным образом в полостях, возникающих между анионами. Так, например, при кубической плотнейшей упаковке шаров возникает г. ц. к. решетка с четырьмя атомами кислорода в элементарной ячейке; в результате в каждой ячейке образуются восемь тетраэдрических и четыре октаэдрических полости. Если эти четыре октаэдрические позиции решетки заняты двухвалентными ионами (например,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), то возникает структура типа NaCl (см. фиг. 1.1), которая очень часто встречается у оксидов двухвалентных металлов. Если же все тетраэдрические позиции заняты одновалентными ионами (условие электронейтральности!), то получается структура типа  $CaFe_2$ , в которой кристаллизуется, например,  $Li_2O$ . Анализом кристаллических структур оксидов

на основе закономерностей заполнения пустот в решетках окислов подробно занимался Ийда [6] (см. также [7])<sup>1)</sup>.

Из структур, которые могут быть построены из перечисленных выше основных координационных элементов, необходимо отобрать структуры, соответствующие условиям, сформулированным в § 1.4. Если пренебречь пока возможностью существования чистого ферромагнетизма, который очень редко встречается в окислах,



Фиг. 2.2. Образование кристаллической решетки при плотнейшей гексагональной (а) и кубической (б) упаковке шаров. В обоих случаях показано возникновение тетраэдрических и октаэдрических пустот.

то для нас будут иметь значение лишь те типы кристаллических структур, которые допускают существование ферромагнетизма. Согласно изложенному в § 1.3, ферромагнетизм характеризуется наличием спонтанно намагниченных подрешеток. Под подрешеткой мы понимаем совокупность всех узлов решетки, точнее, ионов внутри кристалла, которые эквивалентны друг другу как в кристаллографическом смысле, так и с точки зрения электростатических и магнитных взаимодействий (т. е. с точки зрения их окружения). Очевидно, таким образом, что те структуры, в которых катионы могут занимать только один сорт узлов решетки (напри-

<sup>1)</sup> Детальные сведения о кристаллохимии различных соединений и в частности окислов можно найти в книге Г. Б. Бокья [177\*].— Прим. ред.

мер, NaCl), заведомо не могут обладать ферромагнитными свойствами. Наоборот, структура шпинели, граната и некоторые другие, содержащие катионы с различной координацией, удовлетворяют кристаллографическим условиям существования ферромагнетизма, и фактическое возникновение ферромагнетизма зависит лишь от сорта катионов и их взаимодействий. По этой причине ферромагнетики, у которых условия возникновения ферромагнетизма обусловлены самой кристаллической структурой, мы будем называть веществами с *собственным* ферромагнетизмом.

Вообще говоря, ферромагнетизм может возникнуть и в структурах, в которых имеются только эквивалентные катионные позиции, если при этом в них существует правильный дальний порядок ионов. Если, например, в простом окисле NiO, обладающем структурой NaCl, заместить часть ионов никеля ионами лития, то такое же число оставшихся ионов никеля изменит валентность, превратившись в Ni<sup>3+</sup>, причем одновременно возникнет упорядочение этих ионов в плоскостях (111). В результате две соседние плоскости (111) станут неэквивалентными, что можно представить себе как образование определенного рода слоев подрешеток. Тогда взаимодействие между соседними плоскостями, точнее, подрешетками в некоторой области концентраций приведет к возникновению определенного упорядочения магнитных моментов. Ферромагнитные вещества, у которых подрешетки образуются лишь вследствие внутреннего упорядочения (сверхструктуры), мы будем называть веществами с *наведенным* ферромагнетизмом. Следует отдавать себе отчет в том, что в этом случае необходимым условием возникновения ферромагнетизма является наличие по крайней мере двух различных сортов ионов, в то время как собственный ферромагнетизм может существовать и у простых окислов, содержащих ионы одного сорта (например,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Таблица 2.2

#### ОСНОВНЫЕ ФЕРРИМАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

(F—ферромагнетизм, Fi—ферримагнетизм, Fi\*—наведенный ферримагнетизм, AF—антиферромагнетизм, SF—слабый ферромагнетизм)

Тип структуры	Число неэквивалентных подрешеток	Координационные числа подрешеток	Магнитная структура
NaCl	1	6	AF, F, Fi*
Перовскит	2	6, 12	AF, F, SF, Fi*
Шпинель	2	4, 6	Fi, F, AF
Магнетоплюмбит	> 3	4, 5, 6 (12)	Fi
Корунд (ильменит)	1	6	SF, AF, Fi*
Гранат	3	4, 6, 8	Fi, AF



Важнейшие типы структур окислов, у которых наблюдался ферримагнетизм, собственный или наведенный, и которые будут объектом нашего внимания в дальнейшем, приведены в табл. 2.2; там же указаны обнаруженные к настоящему времени отдельные случаи ферромагнетизма.

#### Основные типы структур магнитных окислов и их взаимосвязь

За исключением структуры граната, все приведенные в табл. 2.2 кристаллические структуры можно получить, просто исходя из анионной решетки ионов кислорода, представляющей собой плотнейшую шаровую упаковку. Как уже упоминалось в предыдущем разделе, существуют два основных вида такой упаковки, которые, принимая во внимание ее симметрию, называют кубической или гексагональной.

Будем исходить из плотнейшей упаковки одинаковых шаров в плоскости (фиг. 2. 2); центры этих шаров, обозначенные буквами А, образуют треугольную сетку с шестикратной симметрией. Наложим теперь на этот основной слой следующий слой такого же вида так, чтобы шары второго слоя легли в углубления, образованные шарами основного слоя. Такое наложение можно осуществить двумя равноценными способами (позиции В и С на фиг. 2.2). Если, например, центры шаров второго слоя расположены в позициях, обозначенных В, то при наложении следующего слоя снова возможны два расположения шаров, а именно А и С. Однако они теперь уже не равноценны, так как в случае (А) шары третьего слоя располагаются над шарами первого слоя, и, следовательно, речь идет исключительно о повторении структуры, в то время как во втором случае (С) шары находятся над углублениями первого и второго слоев и первый слой — при соблюдении приведенной последовательности — впервые повторится лишь при наложении четвертого слоя.

Периодически повторяя указанные два типа чередований слоев, получаем гексагональную или кубическую упаковку шаров. Расстояние между следующими друг за другом слоями в обоих случаях одинаково и приблизительно равно  $2r_A\sqrt{2/3}$ , т. е.  $\sim 2,15 \text{ \AA}$  при радиусе анионов кислорода  $r_A = 1,32 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup>.

Гексагональная упаковка характеризуется чередованием плоскостей по схеме АВАВА..., кубическая — по схеме АВСАВСА... Эти основные виды упаковок встречаются чаще других; однако, возможны и более сложные случаи, получающиеся при комбинации двух элементарных типов чередования слоев. Структуры тако-

<sup>1)</sup> В действительности это расстояние несколько больше и колеблется в некоторых пределах в соответствии с радиусом катиона.

го рода встречаются у гексагональных окислов типа магнетоплюмбита и родственных ему соединений.

Как явствует из фиг. 2.2, кубической упаковке соответствует г.д.к. решетка, которая ориентирована так, что направление пространственной диагонали [111] перпендикулярно плоскостям слоев. Между шарами возникают пустоты двойного вида: тетраэдрические и октаэдрические. В рассматриваемом нами случае, когда речь идет об упаковке анионов кислорода, часть этих пустот занята катионами, если только их радиусы таковы, что координационное число может быть равно 4 или 6. Более же крупные катионы могут непосредственно занимать позиции кислорода в решетке. В зависимости от того, какие пустоты заняты или какие анионы кислорода замещены, получают различные типы кристаллических структур окислов. Обсудим теперь те структуры, которые чаще других встречаются у магнитных окислов<sup>1)</sup>.

**Структура типа NaCl.** Пространственная группа  $O_h^F (Fm\bar{3}m)$ . Этой структурой очень часто обладают простые окислы двухвалентных переходных элементов ( $MnO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ ,  $CoO$  и др.). Элементарная ячейка соответствует элементарной ячейке гранцентрированной кислородной решетки, в которой все четыре октаэдрические пустоты заняты, а тетраэдрические пустоты свободны (см. фиг. 1.1). Она содержит, следовательно, четыре «молекулы»  $MO$ .

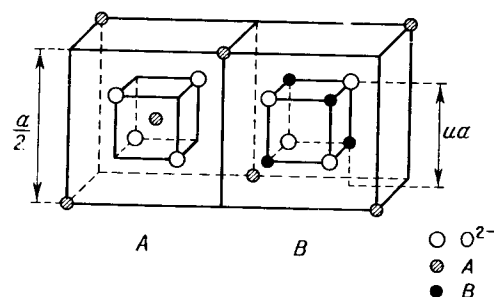
Так как в рассматриваемых простых окислах имеются катионы только одного сорта, расположенные в кристаллографически эквивалентных позициях, при соблюдении стехиометричности состава здесь ферримагнетизм не может возникнуть. Правда, принципиально возможен ферромагнетизм, но до сих пор он был обнаружен лишь у окиси европия  $EuO$  [8]. Обычно имеет место антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов, причем в совокупности плоскостей (111) катионы, расположенные в одной и той же плоскости, обладают параллельными, а катионы соседних плоскостей — антипараллельными магнитными моментами (см. фиг. 1.18). Симметрия этих «магнитных структур» уже не является кубической, так как направление [111], перпендикулярное системе плоскостей с упорядоченными магнитными моментами, не эквивалентно направлениям других трех пространственных диагоналей элементарного куба. Следовательно, возникновение антиферромагнетизма сопровождается искажением структуры, которое снижает симметрию до ромбоэдрической ( $MnO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ ) или до тетрагональной ( $CoO$ ). Действительную причину этих деформаций следует искать в том, что ионы смещаются в такие положения, в которых обменные силы, а также другие взаимодей-

<sup>1)</sup> Полезная сводка данных о кристаллической структуре ферритов содержится в обзоре [178\*]. — Прим. ред.

ствия усиливаются и, следовательно, свободная энергия уменьшается. В случае ромбоэдрической деформации уменьшение свободной энергии достигается при уменьшении или увеличении расстояния между соседними плоскостями (111) [9—11]<sup>1)</sup>.

Если часть катионов простого окисла, например NiO, замещена другими катионами, например Li<sup>+</sup>, то расположение катионов в соседних плоскостях (111) часто оказывается аналогичным расположению магнитных моментов. В результате возникают своего рода слоистые подрешетки, т. е. структура, которая в принципе допускает возникновение ферримагнетизма. Так же как и при антиферромагнитном упорядочении магнитных моментов, при упорядочении катионов чаще всего меняется и симметрия кристалла. О явлениях, связанных с упорядочением катионов в структурах типа NaCl, мы будем подробно говорить в § 2.5.

**Структура шпинели.** Пространственная группа  $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$ . Чаще всего эта структура встречается у ферритов и у других двойных окислов с общей химической формулой  $XY_2O_4$ ; ее название происходит от минерала шпинели  $MgAl_2O_4$ . Чтобы получить элементарную ячейку структуры шпинели в обычном представлении,



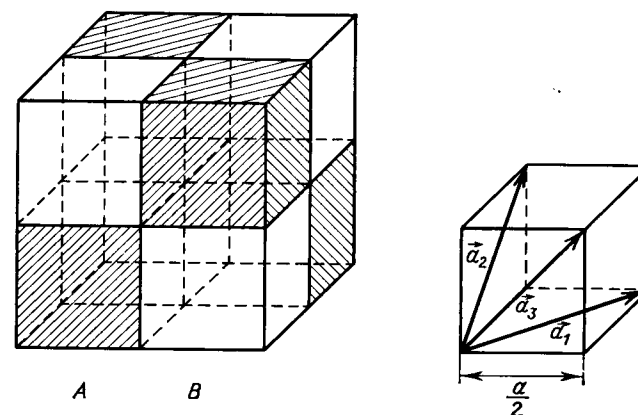
Фиг. 2.3. Прimitives ячейка шпинели.

будем исходить из элементарной ячейки NaCl ( $MnO$ ), начало которой смещено в направлении пространственной диагонали на четверть ее длины (фиг. 2.3). В этом элементарном кубе ( $B$ ) заняты все четыре октаэдрические позиции. Присоединим к этому кубу второй ( $A$ ), который совпадает с первым в смысле упорядочения ионов кислорода, но содержит две занятые тетраэдрические и свободные октаэдрические позиции решетки; тогда мы получим primitive ячейку структуры шпинели (фиг. 2.3). Кубическая элементарная ячейка образуется благодаря шахматному упорядоче-

<sup>1)</sup> Сжатие в направлении [111] имеет место, например, у NiO, растяжение — у FeO.

нию восьми кубов (октантов)  $A$  и  $B$  (фиг. 2.4), она содержит восемь молекул  $XY_2O_4$ , причем катионы занимают  $4 \times 4 = 16$  октаэдрических и  $4 \times 2 = 8$  тетраэдрических позиций.

Очень часто выгоднее, однако, исходить непосредственно из primitive ячейки, с помощью которой можно получить всю



Фиг. 2.4. Шахматное упорядочение кубических элементарных ячеек структуры шпинели и элементарные трансляции  $a_1, a_2, a_3$ .

решетку шпинели путем элементарных трансляций

$$a_1 = \frac{a}{2} \{1, 1, 0\},$$

$$a_2 = \frac{a}{2} \{0, 1, 1\},$$

$$a_3 = \frac{a}{2} \{1, 0, 1\}.$$

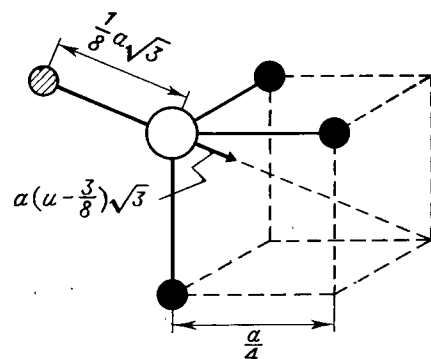
Координаты шести катионов primitive ячейки суть

$$\rho_1^A = (0, 0, 0), \quad \rho_1^B = \frac{a}{8} (5, 1, 1), \quad \rho_3^B = \frac{a}{8} (7, 1, 3),$$

$$\rho_2^A = \frac{a}{4} (1, 1, 1), \quad \rho_2^B = \frac{a}{8} (7, 3, 1), \quad \rho_4^B = \frac{a}{8} (5, 3, 3).$$

Положение ионов кислорода в идеальном случае плотнейшей шаровой упаковки задается координатами узлов г.д.к. решетки с началом в узле  $\frac{1}{8} a(1,1,1)$ . В действительности же ионы кислорода чаще всего несколько смещены из этих узлов; их точное положение определяется параметром  $u$ , с помощью которого можно получить координаты всех без исключения ионов кислорода в primitive ячейке. Геометрический смысл кислородного параметра ясен из фиг. 2.3, его значение зависит от сорта и величины катио-

нов, от их распределения по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям решетки и от вида химической связи. Чаще всего  $u$  несколько превышает значение  $3/8$ , соответствующее идеальной кубической упаковке. Если  $u > 3/8$ , то ионы кислорода удаляются на расстояние  $a(u - 3/8)\sqrt{3}$  от занятых тетраэдрических позиций в направлении проходящей через них пространственной диагонали данного октанта (фиг. 2.5), в результате чего увеличивается пространство, имеющееся в распоряжении катионов с тетраэдрической координацией. Так как каждый ион кислорода обладает тремя октаэдрическими и одним тетраэдрическим соседними ионами,



Фиг. 2.5. Окружение иона кислорода в структуре шпинели.

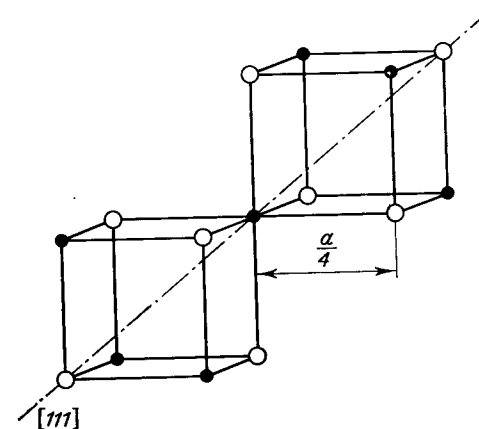
Показано также смещение его центра при  $u > 3/8$ .

величина сдвига однозначно определяет положение всех без исключения ионов кислорода. Как видно из фиг. 2.5, направление сдвига в двух базисных кубах  $A$  и  $B$ , образующих примитивную ячейку, противоположно по знаку. В отличие от занятых тетраэдров, симметрия которых не изменяется из-за изменения кислородного параметра, при  $u \neq 3/8$  появляется слабое искажение октаэдров и нарушение их кубической симметрии.

Совокупность занятых октаэдрических позиций образует так называемую октаэдрическую подрешетку, обозначаемую обычно буквой  $B$ ; совокупность занятых тетраэдрических позиций — тетраэдрическую подрешетку, обозначаемую буквой  $A$ . В соответствии с этим говорят тогда о позициях  $B$  или  $A$  в решетке. Подрешетку  $B$  можно подразделить на четыре взаимопроницающие г. ц. к. решетки с длиной ребра базисного куба, равной постоянной решетки шпинели  $a$ . Каждый из четырех октаэдрических катионов примитивной ячейки принадлежит одной из таких подрешеток. Поскольку каждый из них находится на одной из четырех пространственных диагоналей октанта  $B$ , то такое же подразделение октаэдрической подрешетки мы получим, если каждый ион подрешетки  $B$  отнесем к одному из четырех эквивалентных направлений  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . Подобное отнесение однозначно; более глубоко его смысл выяснится при исследовании окружения октаэдрического иона. Оказывается, что окружение этого иона соседними катионами обладает не кубической, а тригональной симметрией, как показано на фиг. 2.6. Осями симметрии третьего порядка являются пространственные диагонали, проходящие

через соответствующий катион и, следовательно, соответствующие им направления  $[111]$ . Таким образом, отнесение катионов к определенным направлениям эквивалентно их выстраиванию по направлениям локальных осей симметрии.

Аналогично октаэдрической подрешетке тетраэдрическую также можно подразделять на две простые гранецентрированные подрешетки с двумя катионами подрешетки  $A$  в примитивной ячейке.



Фиг. 2.6. Окружение катиона с октаэдрической координацией ( $B$ ). Пространственная диагональ (направление  $[111]$ ) образует локальную ось третьего порядка. Катионы в тетраэдрических позициях не показаны.

Но так как окружение каждого иона  $A$  обладает кубической симметрией, обе подрешетки в отличие от  $B$ -подрешеток совершенно эквивалентны.

Рассмотрим теперь, какие окислы могут образовывать структуру шпинели и как при этом распределяются катионы по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Если рассматривать ионы кислорода в плотнейшей кубической шаровой упаковке, то радиусы катионов теоретически должны колебаться в пределах от 0,3 до 0,5 Å в тетраэдрических позициях и в пределах от 0,5 до 1 Å в октаэдрических позициях. Однако, при значении кислородного параметра  $u > 3/8$  тетраэдрические междоузлия увеличиваются за счет октаэдрических, так что оба вида катионных междоузлий по размеру становятся практически эквивалентными и могут быть заняты ионами, радиусы которых лежат приблизительно в пределах от 0,4 до 1 Å. Этому условию удовлетворяют практически все катионы, для которых координационное число может быть равно 4 и 6 и которые приведены в табл. 2.1.

С точки зрения сохранения электронейтральности общая химическая формула окислов со структурой шпинели  $X\text{Y}_2\text{O}_4$  допускает

три основные комбинации валентностей ионов  $X$  и  $Y$ ; они приведены в табл. 2.3.

С кристаллографической точки зрения нормальным является случай, при котором ионы одинакового сорта находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, т. е. 8 ионов  $X$ , приходящихся на элементарную ячейку, расположены в позициях А и

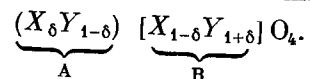
Таблица 2.3

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ШПИНЕЛЕЙ  $XY_2O_4$  \*)

Тип ( $XY_2O_4$ )	Пример	Примеры X-ионов	Примеры Y-ионов
2—3	$Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{2-}$	Mg, Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Ca	Al, Fe, Cr, Mn, Ga, Rh, In, V, Co, Ti
4—2	$Ge^{4+}Co_2^{3+}O_4^{2-}$	Ge, Sn, Ti, V, Mn, Si	Co, Ni, Mg, Zn
6—1	$Mo^{6+}Ag_2^1O_4^{2-}$	W, Mo	Li, Na, Ag

\*) Существуют другие типы шпинелей (не соответствующие химической формуле  $XY_2O_4$ ), которые могут быть получены из основных типов путем формального замещения (см., например, [12]).

16 ионов  $Y$  — в позициях В. Шпинельную структуру такого типа принято называть нормальной. Как показали рентгенографические [13], а позднее и нейтронографические исследования [14], наряду с этим *нормальным* распределением катионов часто существует *обращенное* распределение, при котором половина ионов  $Y$  находится в позициях А, в то время как вторая половина ионов  $Y$  и ионы  $X$  чаще всего статистически распределены по позициям В. Имеются также примеры *смешанных* структур, которые являются переходными между нормальной и обращенной шпинелью. Чтобы конкретно указать, о каком типе шпинельной структуры идет речь, можно несколько подробнее записать химическую формулу:



В этой формуле  $\delta$  обозначает долю ионов  $X$  в позициях А. Следовательно, для структуры нормального типа  $\delta = 1$ , а для структуры обращенного типа  $\delta = 0$ . Таким образом, в самом общем случае, кроме первоначальных параметров кристаллической решетки шпинели, а именно постоянной решетки  $a$  и кислородного параметра  $u$ , необходимо учитывать еще и параметр катионного распределения  $\delta$ . Кристаллографические данные для некоторых шпинелей

Таблица 2.4

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КУБИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ

Тип	Состав	$\delta$	$a, \text{Å}$	$u$	Литература
2—3	$MnFe_2O_4$	0,8	8,50	$0,3846 \pm 0,0003$	[15]
	$Fe_3O_4$	0	8,394	$0,379 \pm 0,001$	[16]
	$CoFe_2O_4$	0	8,38	—	[17]
	$NiFe_2O_4$	0	8,34	0,381	[18, 14]
	$ZnFe_2O_4$	1	8,42	$0,385 \pm 0,002$	[18, 14]
	$MgFe_2O_4$	$\sim 0,1$	8,36	$0,381 \pm 0,001$	[19, 20]
	$FeCr_2O_4$	1	8,377	$0,385 \pm 0,001$	[18, 21, 22]
	$CrFe_2O_4$	0	8,396	$0,383 \pm 0,001$	[21, 23, 24]
	$MnV_2O_4$	1	8,522	0,388	[25, 26]
	$FeV_2O_4$	1	8,454	—	[26]
4—2	$CoV_2O_4$	1	8,407	—	[26]
	$Mn_2VO_4$	0,2	8,575	0,382	[27]
	$Fe_2TiO_4$	0	8,50	0,390	[13]
	$Fe_2GeO_4$	1	8,411	0,375	[28, 29]

приведены в табл. 2.4. Оказывается, что значения радиусов катионных междоузлий, в особенности тетраэдрических, рассчитанные по экспериментально определенной постоянной решетки  $a$  и значению параметра  $u$ , не совпадают с обычными значениями радиусов ионов, приведенными, например, в табл. 2.1, а чаще всего меньше их <sup>1)</sup>. Это показано на отдельных примерах в табл. 2.5; приведенные результаты, несомненно, свидетельствуют об ограниченности упрощенной модели, в которой ионы рассматриваются как недеформируемые шары.

В дальнейшем нас прежде всего будут интересовать (2—3)-шпинели, у которых ионом  $Y^{3+}$  является  $Fe^{3+}$  (ферриты) или другой трехвалентный ион (главным образом ионы переходных металлов  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  и др.), а в качестве иона  $X^{2+}$  могут быть выбраны  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Очень часто эти шпинели обладают обращенной или смешанной структурой; так, например, никелевый

<sup>1)</sup> Радиусы тетраэдрических и октаэдрических междоузлий определяются формулами

$$R_A = \left(u - \frac{1}{4}\right) a\sqrt{3} - r(O^{2-}),$$

$$R_B = \left(\frac{5}{8} - u\right) a - r(O^{2-}),$$

которые легко получить, если воспользоваться приведенными выше координатами ионов в примитивной ячейке и вспомнить геометрический смысл параметра  $u$  (см. фиг. 2.3 и 2.4).

Таблица 2.5

СРАВНЕНИЕ КАТИОННЫХ РАДИУСОВ  $r_M$  С РАДИУСАМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПУСТОТ

Радиусы пустот рассчитаны по известным значениям  $a$  и  $u$  для некоторых шпинелей железа;  $r(O^{2-}) = 1,32 \text{ \AA}$ , в значения  $r_M$  для тетраэдрических координаций внесены поправки согласно табл. 1.3

Состав	Тетраэдрическая позиция		Октаэдрическая позиция	
	$r_{\text{тетра}}, \text{ \AA}$	$r_M, \text{ \AA}$	$r_{\text{окта}}, \text{ \AA}$	$r_M, \text{ \AA}$
$MnFe_2O_4$	0,66	0,85; 0,63	0,72	0,67; 0,91
$ZnFe_2O_4$	0,64	0,77	0,70	0,67
$MgFe_2O_4$	0,58	0,63; 0,73	0,72	0,78; 0,67
$NiFe_2O_4$	0,57	0,63	0,71	0,77; 0,67
$FeFe_2O_4$	0,55	0,63	0,74	0,83; 0,67

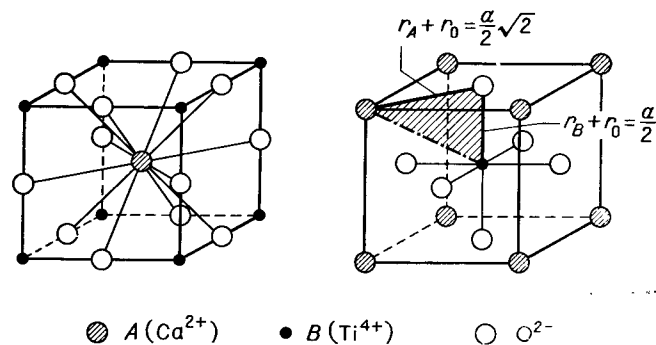
феррит и магнетит имеют обращенную структуру, марганцевый, медный, магниевый ферриты при нормальном способе изготовления — смешанную, а цинковый и кадмиевый ферриты — нормальную. Причины различия распределения катионов в разных случаях мы обсудим подробнее в § 2.3. Разумеется, что под ионами  $X$  и  $Y$  в общей формуле  $X_2Y_2O_4$  могут подразумеваться и комбинации различных ионов, обладающих даже разной валентностью. При этом предполагается, что всегда выполняется условие электронейтральности. Так, например, если в (2—3)-шпинели заменить  $X^{2+}$  на  $1/2 Li^+ + 1/2 Y^{3+}$ , то получится шпинель  $Li_{1/2}^+ Y_{3/2}^{3+} O_4^{2-}$ , известная как литиевый феррит  $Li_{1/2}Fe_{3/2}O_4$ .

Важное свойство оксидов со шпинельной структурой состоит в том, что они вообще легко смешиваются друг с другом и могут образовывать твердые растворы в почти неограниченной области концентраций. При этом могут смешиваться шпинели одинаковых и различных типов (например, (2—3)- и (4—2)-шпинели). Кроме того, шпинели могут образовывать твердые растворы с соединениями, которые или вообще не существуют самостоятельно или же обладают другой структурой. В качестве примера можно привести натриевый феррит  $Na_{1/2}Fe_{5/2}O_4$ , который до сих пор не был получен как самостоятельное соединение, но все же образует серию стабильных твердых растворов, например, с литиевым и цинковым ферритами [30].

Упомянем еще и о важном способе замещения, который может привести к образованию дефектной шпинельной структуры  $\gamma$ -оксидов. Если формально произвести в (2—3)-шпинели замену  $X^{2+} \rightarrow \square_{1/3} + Y^{2/3}$ , где  $\square$  обозначает незанятые катионные позиции (вакансии), то получится структура, у которой из общего числа, т. е. из 24 катионных позиций  $2^{2/3}$  являются свободными. Химическая формула соответствует трехвалентному оксиду  $Y_2O_3$ . Указанная дефектная шпинельная структура образует так назы-

ваемую  $\gamma$ -фазу этого оксида; наиболее известными [примерами являются  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2O_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2O_3$ . При этом вакансии могут появляться как в позициях А, так и в позициях В, а при определенных условиях могут распределяться закономерно.

**Структура перовскита.** [Пространственная группа идеального неискаженного перовскита  $O_h^1 (Pm \ 3m)$ .] Структурой перовскита очень часто обладают двойные оксиды с химической формулой  $ABO_3$ . Элементарная ячейка перовскита  $CaTiO_3$ , от которого происходит название структуры, изображена на фиг. 2.7. Она может быть образована из г.д.к. решетки кислорода, в которой  $1/3$  ионов кислорода замещена ионами  $Ca^{2+}$ . Ионы  $Ca^{2+}$  достаточно



Фиг. 2.7. Структура перовскита.

велики, и для них координационное число равно 12. Небольшие катионы  $Ti^{4+}$  ( $B$ ) находятся в оставшихся октаэдрических позициях. В зависимости от выбора начала координат получается два вида эквивалентных друг другу элементарных ячеек. Как катионы  $A$ , так и катионы  $B$  образуют в идеальном перовските простую кубическую решетку, причем обе парциальные решетки сдвинуты друг относительно друга на половину пространственной диагонали базисного куба.

Хотя валентность ионов в перовските отвечает формуле  $Ca^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-}$ , имеются также структуры перовскита с другими комбинациями валентностей. Однако в соответствии с условием электронейтральности сумма валентностей обоих катионов должна быть равна 6. Наиболее типичные примеры приведены в табл. 2.6; однако с точки зрения магнитных свойств вполне достаточно ограничиться перовскитами типа (2—4), (3—3) и их комбинациями.

Важным условием возникновения структуры перовскита является благоприятный размер катионов. Один из них ( $A$ ) должен быть всегда больше и обладать радиусом, не слишком

Таблица 2.6

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ОКИСЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА \*)

Тип АВО <sub>2</sub>	Пример	Примеры ионов А	Примеры ионов В	Нижняя граница фактора устойчивости
3—3	La <sup>3+</sup> Al <sup>3+</sup> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sm, Nd, Ce, La, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Eu, Pr	Al, Ga, Cr, Fe, In, Ni, V, Co, Sc	0,89
2—4	Ca <sup>2+</sup> Ti <sup>4+</sup> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca, Cd, Sr, Pb, Ba, Mn, Fe, Zn, Mg	Mn, Ti, Sn, Zr, Ce, Th	0,77
1—5	K <sup>+</sup> Nb <sup>5+</sup> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	K, Li	Nb	0,71 (0,81)
0—6	Re <sup>6+</sup> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	Re, W	—

\*) По Кейгу и Рюю [31], Гольдшмидту [32], Геллеру [33—35] и Джиллео [36, 37].

отличающимся от радиуса аниона кислорода, другой (*B*), находящийся в октаэдрической координации, должен быть меньше. Пределы, в которых должны заключаться радиусы катионов *A* и *B*, с одной стороны, грубо задаются условиями, согласно которым координационное число должно быть равно 6 или 12 (см. табл. 2.1), с другой стороны, определяются так называемым фактором устойчивости *t*, для которого Гольдшмидт [32] ввел следующее определение:

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}; \quad (2.1)$$

здесь  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  обозначают соответственно радиусы ионов *A*, *B* и кислорода. Геометрический смысл фактора устойчивости ясен из фиг. 2.7: он определяется соотношением между размерами ионов *A* и *B*. Можно ожидать, что значение *t* для идеального случая должно быть равно единице. В действительности же, как показало систематическое изучение окислов со структурой перовскита, *t* имеет несколько меньшую величину. Границы его численных значений, которые определяют область существования структуры перовскита (см. табл. 2.6), зависят от валентности катионов и составляют, например, для перовскита типа (2—4)  $t_{\min} = 0,77$  и  $t_{\max} = 0,99$  [31]. Если радиус *A*-иона так мал, что  $t < t_{\min}$ , то чаще всего возникает структура корунда или ильменита.

Из ионов, которые удовлетворяют обоим условиям, мы опять в первую очередь будем рассматривать ионы, обладающие отличным от нуля собственным магнитным моментом, т. е. ионы переходных металлов. При этом ионные радиусы ионов группы железа соответствуют условиям, предъявляемым к ионам *B*, тогда как ионы редких земель, например, Gd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> и др., радиус которых всегда больше 1 Å, входят в структуру перовски-

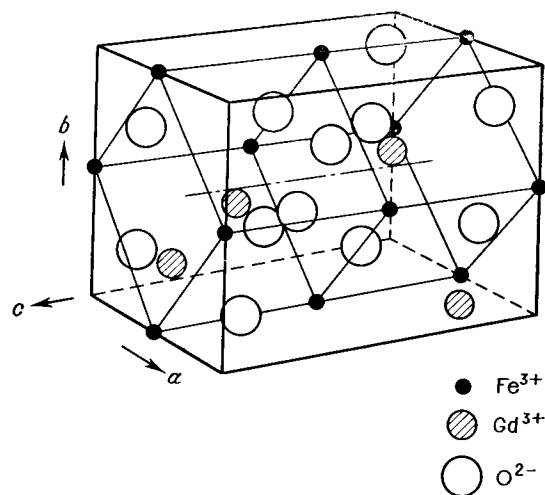
та в качестве ионов *A*. Из немагнитных ионов ионами *A* чаще всего являются Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup> (см. табл. 2.6).

Структура перовскита обладает двумя неэквивалентными катионными подрешетками, следовательно, если обе подрешетки заняты магнитными ионами, то возможно, по крайней мере в принципе, ферримагнитное упорядочение магнитных моментов. В качестве примера можно привести так называемые ортоферриты AFeO<sub>3</sub> редких земель (*A* = Ho, Er и др.). С этой точки зрения, согласно введенной нами классификации, речь идет о веществах с собственным ферримагнетизмом. Однако ситуация здесь сложнее по сравнению со шпинелями, поскольку обменное взаимодействие внутри подрешетки *B* в большинстве случаев намного сильнее обменных взаимодействий *A* — *B* и *A* — *A*. Вследствие этого часто уже при высоких температурах появляется магнитный порядок в подрешетке *B*, который может быть, смотря по обстоятельствам, антиферромагнитным, ферромагнитным или ферримагнитным. Ферримагнетизм возникает в том случае, когда плоскости, перпендикулярные направлениям [111] или [001], поочередно заняты либо ионами разных элементов, либо ионами одного элемента, но с разными валентностями. В этом случае речь идет о наведенном ферримагнетизме, обусловленном дальнейшим разделением подрешетки *B*.

Идеальная структура перовскита имеет совершенную кубическую симметрию. В действительности же эта симметрия оказывается искаженной вследствие смещения ионов из идеальных положений, причем новая симметрия чаще всего является ромбоэдрической или ромбической. При этом исходный базисный куб перовскита, изображенный на фиг. 2.7, деформируется в первом случае в ромбоэдр, во втором — в моноклинную псевдоячейку. Связь между исходной кубической элементарной ячейкой и ромбической ячейкой легко представить, обращаясь к фиг. 2.8, на которой изображена ячейка GdFeO<sub>3</sub>. Причину искажений прежде всего следует искать в том, что структура перовскита в силу ее простоты весьма чувствительна к относительным размерам образующих ее ионов. В то время как шпинельная решетка приспособляется к размерам катионов чаще всего без нарушения кубической симметрии, в рассматриваемом случае это невозможно. Смещение ионов из идеальных позиций приводит к понижению симметрии кристалла. Перовскиты (3—3) обычно обладают ромбической симметрией, если радиус ионов *B* превышает 0,6 Å (как, например, у Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), и ромбоэдрической при меньших ионах *B* (например, Co<sup>3+</sup> или Al<sup>3+</sup>). При высоких температурах деформированный перовскит переходит, по крайней мере в некоторых случаях, в кубический, причем ромбоэдрическая фаза является промежуточной между ромбической и кубической [31]. Наряду с бесспорным влиянием размеров иона на возникновение и величину

деформации необходимо, правда, в определенной мере учитывать также и роль электронной структуры ионов, в особенности так называемый эффект Яна — Теллера, который будет обсуждаться в § 2.4.

Структура корунда и ильменита [пространственная группа корунда  $D_{3d}^6 (R\bar{3}c)$ , ильменита  $C_{2v}^2$ ]. Обе эти структуры образуются на базе гексагональной плотнейшей шаровой упаковки анионов кислорода. Структура типа корунда встречается у простых оксидов трехвалентных металлов  $M_2O_3$  ( $M = Fe, Cr, Al$  и др.); структура ильменита, которая чаще всего встречается у соединений типа

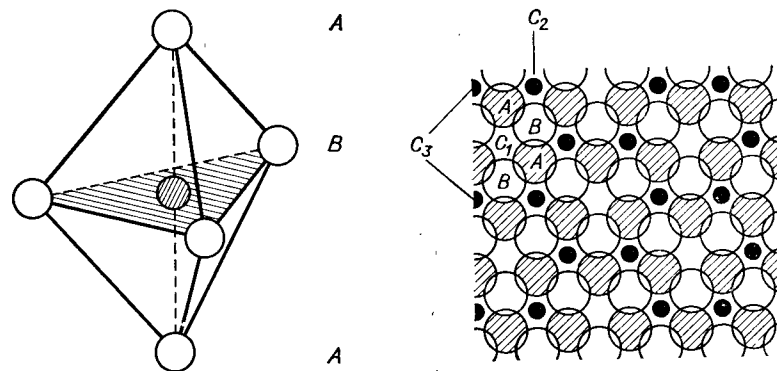


Фиг. 2.8. Ромбическая элементарная ячейка  $GdFeO_3$ . (По Геллеру [33—36].) Изображена также моноклинная псевдоячейка перовскита (см. фиг. 2.7).

$ABO_3$ , практически идентична структуре корунда и отличается от нее лишь правильным расположением ионов  $A$  и  $B$ . По этой причине достаточно подробно рассмотреть простую структуру корунда, хотя оксиды со структурой ильменита с точки зрения магнитных свойств имеют для нас более важное значение.

Последовательность слоев кислородных анионов в плотнейшей гексагональной шаровой упаковке можно, как уже говорилось, изобразить с помощью схемы АВАВА (см. фиг. 2.2); при этом гексагональная ось расположена всегда перпендикулярно к плоскостям слоев. Как и при кубической упаковке, каждые два следующих друг за другом слоя образуют междуузлия двух видов, октаэдрические и тетраэдрические, в которых могут размещаться катионы. Если бы мы описывали структуру гексагональной шаровой упаковкой на основе этих координационных многогранников,

то она не отличалась бы от кубических структур ни в отношении типов многогранников, ни в отношении их ориентации относительно плоскостей слоев; иными были бы лишь взаимное расположение отдельных многогранников и симметрия их упорядочения. Например, если при кубическом упорядочении одиночных октаэдров общими у них могут быть самое большое ребра, то при гексагональном упорядочении могут быть общими и грани; то же самое можно сказать и относительно тетраэдров. Если на два



Фиг. 2.9. Возникновение пятикратной координации (бипирамида) в результате слияния двух соседних тетраэдрических позиций.

Фиг. 2.10. Заполнение октаэдрических позиций в структуре корунда (По Ииде [6], см. также [7].)

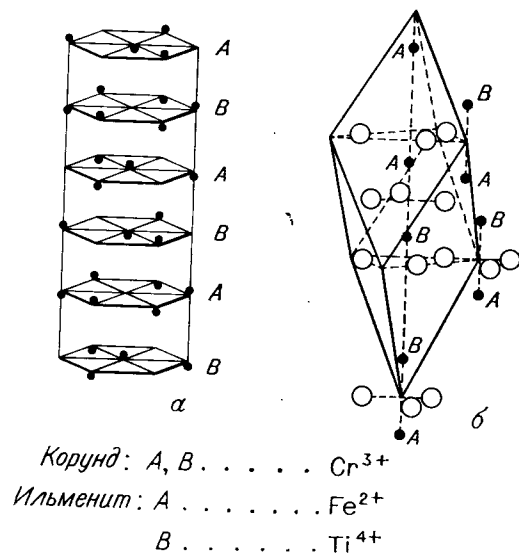
тетраэдра с общей гранью приходится только один катион, может возникнуть новое координационное образование, бипирамида из пяти ионов кислорода (фиг. 2.9).

В структуре корунда заняты лишь октаэдрические позиции. Слои, образованный  $N$  ионами кислорода, содержит  $N$  октаэдрических позиций; пусть, согласно фиг. 2.2, ионы кислорода двух следующих друг за другом плоскостей расположены в позициях  $A$  или  $B$ , тогда образованные ими октаэдрические междуузлия находятся в позициях  $C$ . В кристаллах типа корунда отношение числа катионов к числу анионов составляет два к трем, следовательно, заняты только  $2/3$  октаэдрических позиций. Расположение занятых октаэдрических позиций в следующих друг за другом плоскостях изображено на фиг. 2.10. В целом гексагональная элементарная ячейка (фиг. 2.11, а) содержит 6 кислородных слоев и такое же число катионных слоев. Зачастую используется также ромбоэдрическая ячейка (фиг. 2.11, б), которая одновременно является и примитивной ячейкой для данной структуры.

Так как ионы кислорода попеременно занимают позиции  $A$  и  $B$ , катионными позициями всегда являются позиции типа  $C$ . Сеть треугольников, образованную позициями  $C$ , можно разделить на три подрешетки  $C_1, C_2, C_3$ ,

которые тоже являются треугольными, причем сторона треугольников втрое превышает стороны треугольников первоначальной сети. Если заполнить катионами, например, узлы подрешеток  $C_2, C_3$ , оставив узлы подрешетки  $C_1$  пустыми, то получим шестиугольное упорядочение катионов структуры корунда. При перемещении вдоль гексагональной оси к следующим плоскостям заполнение подрешеток меняется периодически: если первым был слой  $C_2, C_3$ , то вторым будет  $C_1, C_2$ , третьим —  $C_3, C_1$  и т. д., как показано на фиг. 2.10. Подробный анализ структур различных окислов с плотнейшей шаровой упаковкой кислородной решетки, основанный на представлении о плоских катионных подрешетках, был проведен Иидой [6] (см. также [7]).

В действительности же ионы не находятся точно в идеальных положениях, соответствующих гексагональной упаковке. Катионы смещаются из плоскостей, определенных шестиугольной сеткой, таким образом, что



Фиг. 2.11. Структура корунда и ильменита. (По Ширане и др. [38].)  
 $\alpha$  — гексагональная ячейка,  $\beta$  — ромбоэдрическая (примитивная) ячейка.

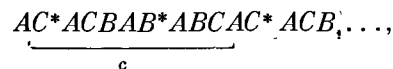
те из них, которые лежат в соседних плоскостях непосредственно один над другим, т. е. катионы октаэдров с общими гранями, удаляются друг от друга вследствие электростатического отталкивания. Изменения в положении катионов согласуются и с положениями ионов кислорода, смещение которых из идеальных позиций может быть охарактеризовано двумя параметрами  $i$  и  $v$ .

Так как катионы в структуре корунда в основном находятся в эквивалентных позициях, у простых окислов трехвалентных переходных элементов ферромагнетизм возникнуть не может. Соединения  $\alpha-Fe_2O_3$  (гематит) и  $Cr_2O_3$  (корунд), действительно, являются антиферромагнитными, причем у первого из них на антиферромагнетизм накладывается слабый ферромагнетизм.

Гематит  $\alpha-Fe_2O_3$  представляет больший интерес, чем другие окислы, в частности, еще и потому, что он образует ферромагнитный твердый раствор с ильменитом  $FeTiO_3$  [38].

Структурой ильменита обладают двойные окислы с химической формулой  $ABO_3$ , у которых в отличие от соединений со структурой перовскита катионы A и B не очень отличаются друг от друга по величине и оба одновременно могут иметь октаэдрическую координацию. В качестве примера можно привести ильменит  $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$  и другие титанаты переходных элементов (Mn, Co, Ni) или недавно открытые соединения  $CoMnO_3$  и  $NiMnO_3$  [39]. Структура ильменита отличается от структуры корунда практически только тем, что в следующих друг за другом катионных слоях чередуются ионы A и B (фиг. 2.11); в результате возникают слоистые подрешетки, что в благоприятных случаях может привести к ферромагнетизму. Однако в общем случае стехиометрические титанаты являются антиферромагнитными.

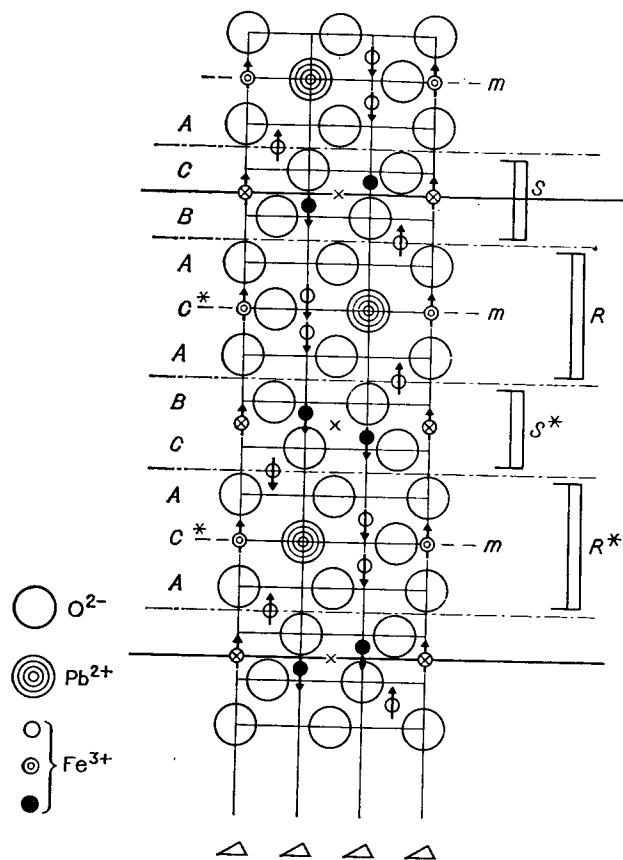
**Магнетоплюмбит и родственные структуры.** В этом разделе мы вкратце упомянем важнейшие типы гексагональных структур, которые, хотя и могут быть описаны на основании плотнейшей шаровой упаковки ионов кислорода, однако характеризуются и иными более сложными видами чередования кислородных слоев, нежели те, что отвечают совершенной кубической или гексагональной шаровой упаковке. Наиболее известной из этих структур является структура магнетоплюмбита [40, 41], которая получила свое название от минерала магнетоплюмбита  $PbO \cdot 6Fe_2O_3 = PbFe_{12}O_{19}$  [пространственная группа  $D_{6h}^4 (P6_3/mmc)^1$ ]. Ионы свинца обладают практически одинаковыми радиусами с ионами кислорода и занимают поэтому, как и следовало ожидать, позиции ионов кислорода с координационным числом 12. Вся структура может быть образована путем чередования слоев



представляющего собой комбинацию чередований, характерных для кубической и гексагональной шаровых упаковок. Звездочкой отмечены слои, содержащие ионы  $Pb^{2+}$ , буквой  $c$  обозначена длина ребра элементарной ячейки в направлении гексагональной оси. На фиг. 2.12 для большей наглядности изображена половина структурной ячейки магнетоплюмбита в вертикальном сечении. Вертикальные прямые соответствуют осям симметрии третьего порядка. Для ионов, центры которых не лежат на этих осях, имеются в соответствующем слое две другие оси, получающиеся поворотом на  $120^\circ$  и  $240^\circ$  вокруг оси третьего порядка.

<sup>1)</sup> Идеальный состав. В естественном магнетоплюмбите часть ионов железа замещена марганцем, алюминием и титаном.



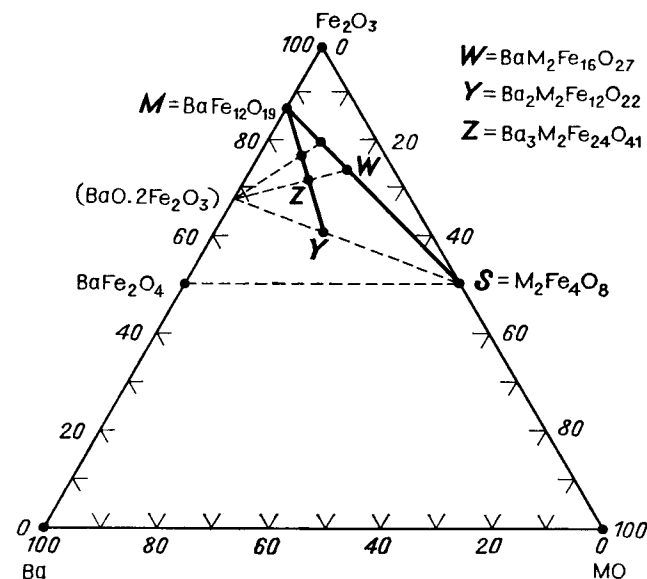


Фиг. 2.12. Кристаллическая структура магнетоплюмбита  $PbFe_{12}O_{19}$ . (По Брауну [41].)

Символом  $m$  обозначены зеркальные плоскости, жирными горизонтальными линиями указана одна из возможностей выбора элементарной ячейки.

Если принять во внимание также и распределение катионов, то структуру магнетоплюмбита можно представить как совокупность блоков двух видов, которые обозначены на фиг. 2.12 символами  $R$  и  $S$ ; блоки, обозначенные  $R^*$  и  $S^*$ , получаются из  $R$  и  $S$  в результате поворота последних вокруг вертикальной оси на  $180^\circ$ . Блок  $S$  содержит только «малые» катионы  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Отношение числа ионов кислорода к числу катионов, находящихся между соседними кислородными слоями, равно  $4 : 3$ , т. е. имеет такую же величину, как у магнетита. Как нетрудно убедиться, блок  $S$  соответствует структуре шпинели, оси  $[111]$  которой перпендикулярны к плоскости слоя.

Блок  $R$  содержит, кроме «большого» катиона  $Pb^{2+}$ , еще 6 катионов  $Fe^{3+}$ . Пять из них обладают нормальной октаэдрической координацией, для шестого иона  $Fe^{3+}$  координационное число равно пяти; такое значение получается в результате объединения двух тетраэдров, как это отмечалось в предыдущем разделе (см. фиг. 2.9). Ионы  $Pb$  в структуре магнетоплюмбита могут быть или полностью, или частично замещены другими ионами, обладающими



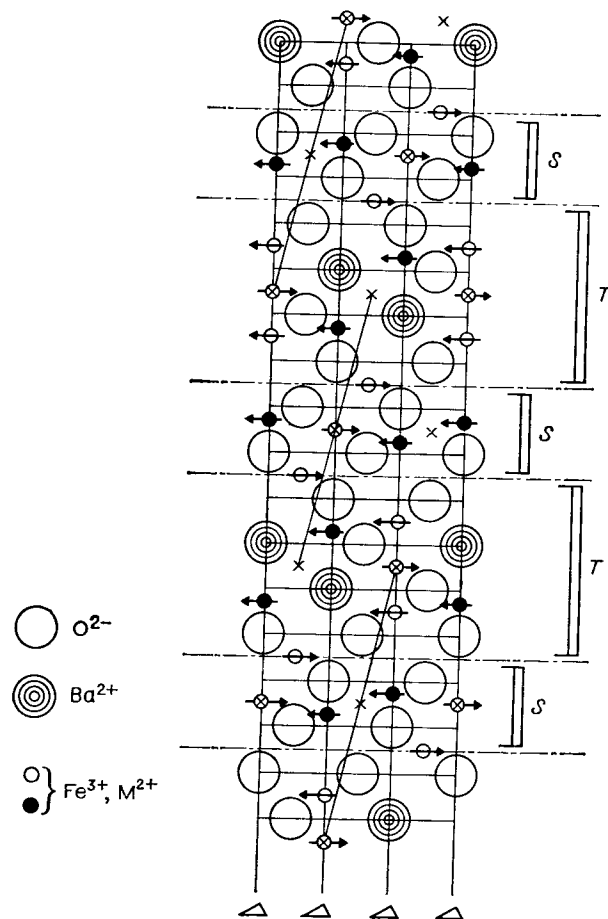
Фиг. 2.13. Треугольная фазовая диаграмма системы  $BaO-MO-Fe_2O_3$  с указанием некоторых важных составов. (По Смитцу и Вейну [42].)

такими же размерами, в частности, ионами  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$  (см. табл. 2.1), а ионы  $Fe^{3+}$  — всеми ионами, которые могут встречаться в шпинелях.

Другие окислы, в основе структуры которых лежит структура магнетоплюмбита, попадают в соответствии со своим химическим составом на тройную диаграмму  $RO-MO-Fe_2O_3$ , а именно в ее часть, изображенную на фиг. 2.13 для  $R = Ba$ . Составы, образующие особые структуры, обозначены на этой диаграмме точками или буквами. Составы  $M$  и  $S$  соответствуют магнетоплюмбиту  $RO \cdot 6Fe_2O_3$  и шпинели  $MO \cdot Fe_2O_3$ .

Структуры соединений, которые отмечены на диаграмме, в общем случае содержат, кроме блоков  $R$  и  $S$ , еще один дополнительный строительный элемент, блок  $T$  (фиг. 2.14). Последний

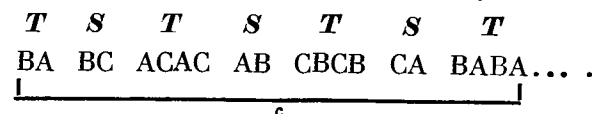
в целом состоит из четырех кислородных слоев с гексагональным упорядочением; два средних слоя содержат катионы  $R$  (Ba) с координационным числом 12 и 8 «малых» катионов, т. е.  $Fe^{3+}$



Фиг. 2.14. Кристаллическая структура  $Y(Ba_2M_2Fe_{12}O_{22})$ . (По Брауну [41].)

и  $M^{2+}$  с нормальными координационными числами 4 и 6. Бипирамида из пяти ионов кислорода, которая существует в блоке  $R$ , здесь не возникает, так как ее вершину теперь образует катион  $R$ . В качестве основной структуры, содержащей блок  $T$ , можно рассматривать структуру  $Y$ , которая возникает в соединении  $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$  и сечение которой показано на фиг. 2.14. Последова-

тельность слоев у этой структуры соответствует схеме



Таким образом, элементарная ячейка состоит из трех блоков  $T$  и трех блоков  $S$ . Другие структуры можно рассматривать как комбинации основных типов  $S$ ,  $M$  и  $Y$ . Представление об идентифицированных до сих пор структурах дает табл. 2.7, подробности же можно найти в оригинальной литературе [40—43].

Таблица 2.7

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ \*)

Состав	Обозначение	с, Å	Последовательность упаковки	Число слоев
$MO \cdot Fe_2O_3$	$S$	—	—	—
$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	$M$	23,2	$RSR^*S^*$	10
$BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$	$W(MS)$	32,8	$RS_2R^*S_2^*(W=M+2S)$	14
$2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3$	$Y^{**}$	$3 \times 14,5$	$(TS)_3$	$3 \times 6 = 18$
$3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$	$Z(MY)$	52,3	$RSTSR^*S^*T^*S^*$ ( $Z=M+Y$ )	22
$2BaO \cdot 2MO \cdot 14Fe_2O_3$	$M_2S$	$3 \times 28,0$	$(RSR^*S_2^*)_3$	$3 \times 12 = 36$
$4BaO \cdot 2MO \cdot 18Fe_2O_3$	$M_2Y$	38,1	$RSR^*S^*T^*S^*$	16

\*) По Смигу и Вейну [42].

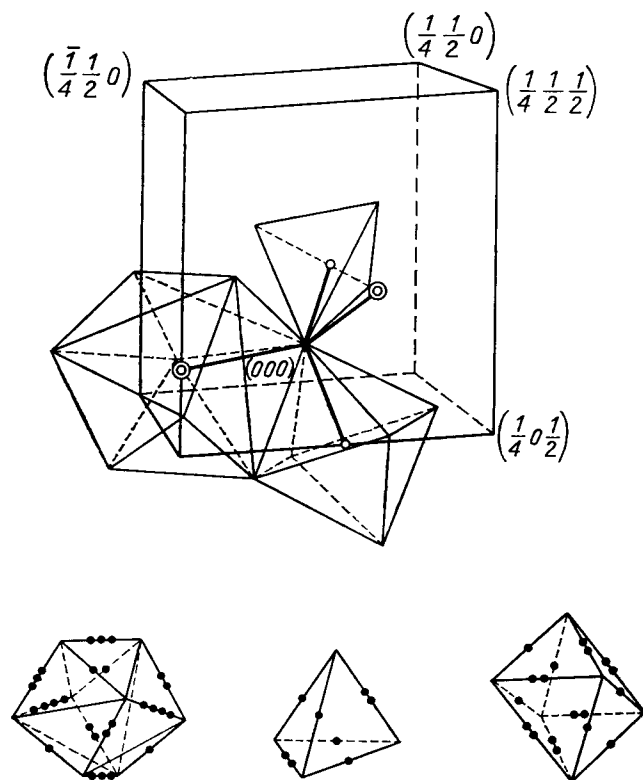
\*\*) Существует ряд структур, родственных этим структурам, которые могут быть записаны символически в форме  $(TS)_n T$  при  $n = 1, 2 \dots \infty$ , причем  $Y$  можно понимать как частный случай с  $n = \infty$ . Был синтезирован и идентифицирован ряд соединений, обладающих этими структурами (см. [176]).

Условия для возникновения ферримагнетизма чаще всего выполняются при наличии большого числа неэквивалентных катионных позиций в решетке <sup>1)</sup>.

**Структура граната** [пространственная группа  $O_h^9 (Ia \bar{3}d)$ ]. Структура граната во многих отношениях отличается от рассмотренных до сих пор структур окислов. Речь снова идет о кубической структуре, однако в основе ее уже не лежит кислородная решетка с плотнейшей упаковкой шаров, и ее нельзя получить из кислородной решетки каким-либо простым способом. Типич-

<sup>1)</sup> Правда, в некоторых случаях может возникнуть и антиферромагнитное упорядочение; примером может служить окисел  $KFe_{11}O_{17}$ , структура которого лишь незначительно отличается от структуры магнетоплюмбита [43].

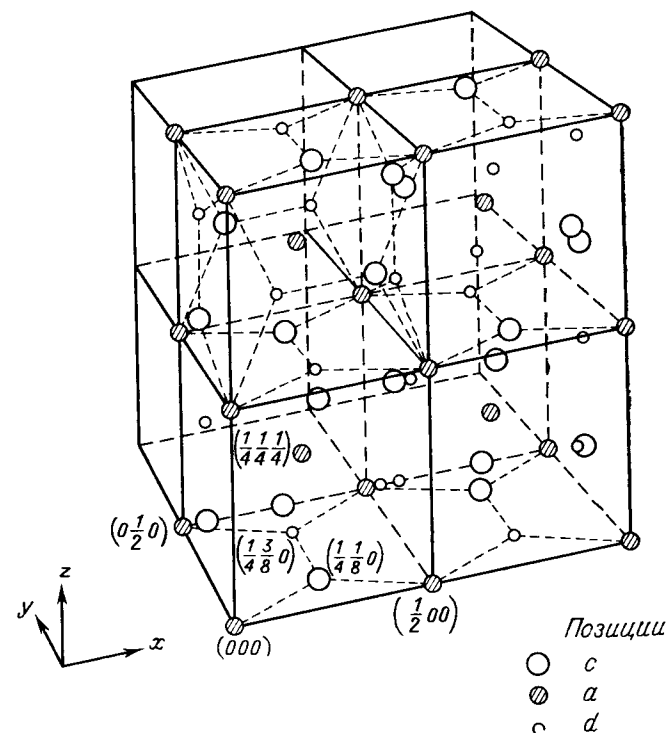
ным представителем гранатов является, например, минерал шпессартит с химической формулой  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ , который относится к так называемым ортосиликатам. Он содержит три сорта катионов,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ , во взаимно неэквивалентных позициях с координационными числами, равными 8, 6 и 4. Основными элементами кристаллической структуры можно считать координационные тетраэдры  $(SiO_4)^{4-}$ , которые расположены определенным



Фиг. 2.15. Координационные многогранники и их упорядочение в структуре граната. (По Джиллео и Геллеру [44, 45].)

способом и взаимно связаны остальными катионами ( $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ). Тетраэдры расположены таким образом, что никогда не имеют общей вершины. Между тетраэдрами образуются междуузлия для остальных катионов, имеющие форму октаэдров для ионов  $Al^{3+}$  и додекаэдров для более крупных ионов  $Mn^{2+}$  (фиг. 2.15). Каждый ион кислорода принадлежит одному тетраэдру, одному октаэдру и двум додекаэдрам. Общая структура весьма сложна, что находит свое выражение в размерах элементарной ячейки,

которая содержит 8 «молекул», т. е. 96 ионов кислорода и 64 катиона, из которых 24 обладают додекаэдрической координацией (координационное число равно 8). Обычно отдельные виды позиций в решетке, занятых катионами, обозначаются символами,



Фиг. 2.16. Распределение катионов в гранатах. (По Геллеру [48].)

характеризующими тип этих позиций по отношению к общей симметрии структуры: буквой *c* — додекаэдрические позиции, *a* — октаэдрические и *d* — тетраэдрические. Чтобы указать распределение отдельных катионов по этим позициям, используются различные виды скобок: { } — для позиций *c*, [ ] — для позиций *a* и ( ) — для позиций *d*; тогда можно написать химическую формулу шпессартита точнее:  $\{Mn_3^{2+}\}[Al_2^{3+}](Si_3^{4+})O_{12}^{2-}$  (см. [44—48]).

Положение катионов в элементарной ячейке можно представить, обращаясь к фиг. 2.16, на которой для наглядности опущены ионы кислорода. В отличие от катионов, координаты которых определяются всегда как рациональные дробные части длины ребер элементарного куба, положения ионов кислорода обладают

в структуре граната тремя степенями свободы, так что их координаты следует определять тремя параметрами  $x, y, z$ <sup>1)</sup>.

Значения этих параметров изменяются в зависимости от химического состава граната и прежде всего зависят от величины катионов. При смещении ионов кислорода из идеальных положений возникает деформация координационных многогранников (фиг. 2.15), которая иногда может быть довольно значительной. Деформация проявляется в нарушении равенства длин ребер отдельных многогранников. Однако расстояния центра катиона от ионов кислорода, находящихся в вершинах соответствующего многогранника, остаются одинаковыми, по крайней мере для позиций  $a$  и  $d$ ; в додекаэдрических позициях (позициях  $c$ ) имеются два различных типа указанных расстояний. Локальная симметрия является ромбической (для  $c$ -позиций), тригональной (для  $a$ -позиций) и тетрагональной (для  $d$ -позиций).

Подводя итог, можно заметить, что катионы в позициях  $c, a, d$  образуют 3 неэквивалентные подрешетки. Если эти подрешетки заняты магнитными ионами, то имеется реальная возможность возникновения ферримагнетизма. Что касается выбора катионов, то в отличие от ранее рассмотренных структур, в особенности шпинелей и перовскитов, структура граната обладает существенно большей избирательностью. Указанное свойство связано, очевидно, с особенностями структуры граната, которая характеризуется свободным упорядочением координационных тетраэдров. Это, по-видимому, и налагает ограничения на размеры катионов, а также приводит к тому, что большие отклонения от стехиометрии или образование дефектных структур с вакансиями оказываются невозможными. Характерно, например, что до сих пор известны только лишь несколько гранатов с нарушением общей кубической симметрии [50, 51], в то время как имеется много деформированных шпинелей и перовскитов.

Исходя из этого, можно сделать выводы, что структура граната менее стабильна, чем ранее рассмотренные структуры, силы связи в которых так сильны, что они допускают и очень большие деформации, и снижение симметрии решетки без изменения вида упорядочения [49]<sup>2)</sup>. Об этом свидетельствует также относительно низкая плотность гранатов по сравнению с перовскитами.

<sup>1)</sup> Ионы кислорода расположены в структуре граната в так называемых  $h$ -позициях, которые допускают смещение ( $x, y, z$ ) без искажения общей кубической структуры кристалла. У шпинелей ионы кислорода имеют только одну степень свободы (так называемые  $e$ -позиции), поэтому для их описания необходим лишь один параметр  $u$ .

<sup>2)</sup> Это подтверждается тем, что многие гранаты плавятся инконгруэнтно, причем возникают фазы  $M_2O_3$  и  $ABO_3$ . Во многих случаях при высоких температурах имеет место фазовый переход между структурой граната и структурой перовскита, которая при высоких температурах более устойчива [31, 49].

Возможность существования определенных комбинаций ионов в структуре граната и их распределение по позициям  $c, a$  и  $d$  определяются в первую очередь абсолютными и относительными размерами катионов и конфигурацией их электронных оболочек. Вначале в качестве примера типичного соединения со структурой граната приводился шпессартит  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ , который является гранатом с «нормальным» распределением ионов типа  $\{A_3\}\{B_2\}(C_3)O_{12}$  и содержит три различных сорта катионов в трех различных позициях. Что же касается числа и валентности различных катионов, то благодаря большому числу катионов в элементарной ячейке возможны различные их комбинации. Например, наиболее известный «магнитный» гранат, а именно феррит-гранат иттрия  $\{Y_3^{3+}\}\{Fe_2^{3+}\}(Fe_3^{3+})O_{12}^{2-}$ , содержит лишь два различных сорта катионов  $Y^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , так что речь идет о двойном окисле  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ; при этом ионы железа, очевидно, занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции. Представление о важнейших ионах, которые могут входить в структуру граната, и о кристаллографических позициях, которые они предпочитают занимать, можно получить, обращаясь к табл. 2.8. Мы видим, что в додекаэдрических позициях могут находиться ионы с радиусами, лежащими в пределах от 0,9 до 1,2 Å, фактически независимо от электронной конфигурации. Из магнитных ионов к их числу относятся прежде всего ионы редких земель, которые могут замещать, например, иттрий в  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ , и некоторые другие ионы группы железа, в частности  $Mn^{2+}$ <sup>1)</sup>.

Для заполнения тетраэдрических и октаэдрических позиций решающим является, по-видимому, требование сферической симметрии основного состояния электронных оболочек ионов в кристаллическом поле соответствующих позиций (см. § 2.2). Это ограничение относится прежде всего к ионам переходных элементов с не полностью заполненной электронной  $3d$ -оболочкой. Поэтому, например, ион  $Fe^{3+}$  представляет собой единственный магнитный ион, который может существовать в больших концентрациях в  $d$ -позициях. Если электронная оболочка ионов обладает сферической симметрией как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом кристаллическом поле, то решающими для распределения становятся размеры: большие ионы размещаются преимущественно в позициях  $a$ , меньшие — в позициях  $d$ <sup>2)</sup>. Подчеркнем, однако, что решение вопроса о том, может ли данный ион входить в структуру граната, зависит от свойств и размеров остальных ионов.

<sup>1)</sup> Исключения составляют  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  и  $La^{3+}$ , которые слишком велики и только при определенных концентрациях могут встречаться в комбинации с небольшими ионами.

<sup>2)</sup> Эти правила распределения катионов, полученные эмпирически Геллером [49], отличаются от законов, которым подчиняется распределение катионов в шпинелях (см. § 2.3).

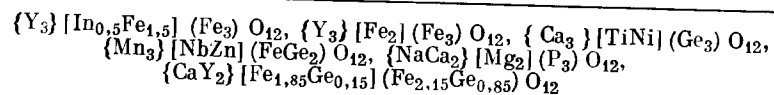
Таблица 2.8

ИОНЫ, ЧАСТО ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В ОКИСЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА \*

В скобках указаны ионные радиусы

Валентность	Позиция с { }	Позиция а [ ]	Позиция d ( )
1+	Na <sup>+</sup> (0,98)		Li <sup>+</sup> (0,78)
2+	Cu <sup>2+</sup> (0,70), Mg <sup>2+</sup> (0,78) Ca <sup>2+</sup> (1,06), Sr <sup>2+</sup> (1,27) Ba <sup>2+</sup> (1,46), Cd <sup>2+</sup> (1,03) Mn <sup>2+</sup> (0,91), Co <sup>2+</sup> (0,82) Fe <sup>2+</sup> (0,83)	Mg <sup>2+</sup> (0,78), Zn <sup>2+</sup> (0,83) Mn <sup>2+</sup> (0,91), Co <sup>2+</sup> (0,82) Ni <sup>2+</sup> (0,77)	
3+	Y <sup>3+</sup> (1,06) трехвалентные ионы редких земель	Al <sup>3+</sup> (0,57), Sc <sup>3+</sup> (0,83) In <sup>3+</sup> (0,92), Cr <sup>3+</sup> (0,64) Fe <sup>3+</sup> (0,67), Ca <sup>3+</sup> (0,62)	Al <sup>3+</sup> (0,57), Ca <sup>3+</sup> (0,62) Fe <sup>3+</sup> (0,67)
4+		Ti <sup>4+</sup> (0,68), Zr <sup>4+</sup> (0,87) Hf <sup>4+</sup> (0,84), Si <sup>4+</sup> (0,39)** Ge <sup>4+</sup> (0,44), Sn <sup>4+</sup> (0,74)	Ti <sup>4+</sup> (0,68), Si <sup>4+</sup> (0,39) Ge <sup>4+</sup> (0,44), Sn <sup>4+</sup> (0,74)
5+		Nb <sup>5+</sup> (~ 0,69)	V <sup>5+</sup> (~ 0,4) P <sup>5+</sup> (0,3—0,4) As <sup>5+</sup> (~ 0,4)

## НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ГРАНАТОВ



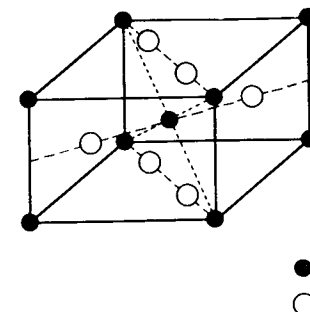
\* По Геллеру и др. [49, 55].

\*\* Возможно лишь ограниченное заполнение этих позиций.

Чтобы структура граната типа  $R_3Fe_5O_{12}$  ( $R$  — редкоземельный ион) была стабильной, отношение радиусов  $r(R^{3+})/r(Fe^{3+})$  не должно превышать значения приблизительно 1,7 [52]. Эти условия выполняются для  $R = Sm$  и для более тяжелых ионов, но отнюдь не выполняются для  $La$ ,  $Ce$ ,  $Pr$  и  $Nd$ . Поэтому додекаэдрическая подрешетка ферритов-гранатов редких земель может лишь быть частично занята названными ионами; число их определяется тем, что по крайней мере среднее значение ионного радиуса

должно удовлетворять приведенному выше условию. Если все позиции с решетки должны быть заняты ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  и другими, то часть ионов  $Fe^{3+}$  в позициях  $a$  решетки должна быть замещена ионами с большим ионным радиусом, например  $Sc^{3+}$  или  $In^{3+}$  [53, 54].

В заключение вкратце упомянем о структуре рутила [пространственная группа  $D_{4h}^{14} (P4_2/mnm)$ ], в которой кристаллизуются окислы четырехвалентных металлов, например  $TiO_2$  (рутил),  $MnO_2$  (полианит) и ферромагнитный  $CrO_2$  [56—58]. Структуру рутила можно рассматривать как упорядочение кислородных октаэдров с тетрагональными элементарными ячейками (фиг. 2.17), которые содержат две «молекулы»  $MO_2$ . Окислы переходных металлов со структурой рутила чаще всего антиферромагнитны, и они нас подробно интересовать не будут; исключение составляет вышеупомянутый  $CrO_2$ , который обнаруживает типичный ферромагнетизм.



Фиг. 2.17. Структура рутила.

## § 2.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

В предыдущем параграфе мы рассмотрели важнейшие типы структур ферримагнитных окислов. При этом на основании простой модели ионного кристалла мы обсудили способность различных катионов образовывать такие структуры и занимать в них определенные позиции, характеризующиеся соответствующим упорядочением окружающих анионов. В соответствии с моделью ионы рассматривались как электрически заряженные практически недеформируемые шары, способность которых занимать определенное положение в кристаллической решетке зависит от их радиусов и величины электрического заряда. Такое упрощенное рассмотрение позволяет в общем и целом удовлетворительно понять те основные закономерности, которым подчиняется строение кристалла и выбор катионов. Оно не достаточно, однако, для объяснения ряда более тонких эффектов, с которыми мы встречались, в частности, в структурах шпинели и граната. Прежде всего мы имеем в виду предпочтительные заполнения некоторыми катионами определенных позиций и возникновение деформаций, которые невозможно объяснить лишь на основании учета размеров ионов. Причину недостаточности простейшей ионной модели следует искать в том, что в этой модели не учитывается ни электронная структура ионов, ни конфигурация и симметрия электронных

облаков, ни изменения, которые испытывают электронные состояния в кристалле вследствие взаимодействия ионов с их окружением. Эти изменения, для учета которых в выражение для энергии кристалла (1.1) был введен член  $E_{эл}$ , связаны, по крайней мере частично, с ковалентным вкладом в химическую связь. Однако в отдельных случаях их можно рассматривать просто как результат влияния кристаллического поля, т. е. электростатического поля, которое создается зарядами окружающих ионов.

О кристаллическом поле мы кратко говорили в § 1.2, где было проведено разделение на три случая, а именно сильного, промежуточного и слабого кристаллических полей. В настоящем параграфе мы поговорим несколько подробнее о конкретном воздействии кристаллического поля на состояние ионов и их энергетический спектр. При этом основное внимание будет уделяться промежуточному полю, которое чаще всего встречается у окислов переходных металлов 3d-группы. Наряду с упомянутыми явлениями, которые связаны с кристаллической структурой, кристаллическое поле играет важную роль и в некоторых магнитных явлениях, таких, например, как замораживание орбитального момента, магнитная кристаллическая анизотропия и т. д. Главные результаты теории кристаллического поля, рассмотренные в этом параграфе, будут использованы и при анализе названных случаев.

Теория кристаллического поля была развита Бете [59] и Ван Флеком [60—63]. В своей первоначальной форме она не выходит за рамки ионной модели, так как в ней предполагается, что электроны локализованы на катионах, и рассматривается только изменение их состояния под влиянием дополнительного электростатического поля окружающих ионов. Обратное влияние изменения состояния катиона на движение электронов соседних ионов не учитывается, так что остальные ионы (и прежде всего лиганды — анионы) играют лишь пассивную роль, создавая электростатический потенциал, который по предположению имеет одинаковую величину для основного и возбужденного состояний катиона. Недостаток такой теории состоит в том, что в ней полностью пренебрегают эффектами ковалентности. Поэтому вскоре после ее создания появилась другая теория, так называемая теория молекулярных орбит [64—67], в которой делается попытка решить проблему взаимодействия переходных элементов с окружающими их лигандами, исходя из прямо противоположной точки зрения. Эта теория не учитывает ионного характера соединений и, подобно теории молекул, основана на представлении об общих электронных орбитах, которые принадлежат всему комплексу, образованному центральным ионом и лигандами. Эти «молекулярные орбиты» могут быть получены путем комбинаций атомных волновых функций катиона и лигандов, причем в результате комбинации пары орбит, одна из которых принадлежит катиону, вторая — лигандам, снова получаются две новые орбиты. Ясно, что эта теория приводит к нелокализованным электронным состояниям и что в отличие от теории кристаллического поля она подчеркивает ковалентный характер химической связи. Сравнение обеих теорий показывает, однако, что во многом они ведут к эквивалентным результатам, по крайней мере в отношении влияния симметрии комплекса на расщепление энергетических уровней. Исходя из этого, мы можем в дальнейшем ограничиться электростатической теорией, которая больше соответствует основным

концепциям наших рассуждений. Следует, правда, иметь в виду, что изменения энергии электронного уровня, которые мы описываем с помощью параметров кристаллического поля, в действительности обусловлены и кристаллическим полем, и ковалентностью. Заметим, что обе точки зрения объединены в новейшей теории поля лигандов, в которой одновременно учитываются и ковалентность, и электростатические эффекты. Более подробно познакомиться с теорией молекулярных орбит и с современной теорией поля лигандов можно по книгам Оргеля [66], Бальхаузена [67] или по статье Мак-Клюера [68], а также по цитированной там литературе.

#### Расщепление электронных уровней кристаллическим полем. Промежуточное поле

Как уже упоминалось в § 1.2, в промежуточном случае кристаллического поля оно представляет собой возмущение, которое сильнее, чем спин-орбитальное взаимодействие. Поэтому энергетический спектр иона в кристаллическом поле можно вычислить с помощью гамильтониана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{\text{корр}} + \mathcal{V}_{\text{к.п.}}, \quad (2.2)$$

который получается, если пренебречь в (1.32) остальными возмущениями ( $\mathcal{V}_{LS}$ ,  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$ ,  $\mathcal{V}_{\text{магн}}$ ). Возмущение  $\mathcal{V}_{\text{к.п.}}$ , которое означает потенциальную энергию электронов в кристаллическом поле, здесь непосредственно действует на нерасщепленные термы ( $\tau$ ,  $L$ ,  $S$ ), являющиеся собственными энергетическими уровнями невозмущенного гамильтониана  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{\text{корр}}$ . Каждый невозмущенный терм ( $\tau$ ,  $L$ ,  $S$ ) обладает, как известно,  $(2L + 1)$ -кратным вырождением относительно пространственной ориентации орбитального момента количества движения  $L$  (орбитальное вырождение) и  $(2S + 1)$ -кратным вырождением относительно пространственной ориентации спина  $S$ . В отсутствие спин-орбитального взаимодействия пространственное квантование векторов  $L$ ,  $S$  происходит независимо, поэтому кратность вырождения невозмущенного терма равна  $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$ . Кристаллическое поле  $\mathcal{V}_{\text{к.п}}$  «возмущает» энергию, соответствующую отдельным термам, и частично или полностью снимает их орбитальное вырождение. При этом  $(2S + 1)$ -кратное спиновое вырождение сохраняется, так как кристаллическое поле может влиять лишь на орбитальное движение электронов. Поскольку, согласно предположению, мы рассматриваем случай промежуточного поля  $\Delta_{\text{к.п}} \ll \Delta_{\text{корр}}$ , спин имеет постоянное не зависящее от кристаллического поля значение, которое для основных термов определяется, в частности, первым правилом Хунда (см. стр. 53)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Другими словами, это предположение означает, что энергетическое расстояние между отдельными термами велико по сравнению с изменениями, вызванными кристаллическим полем. Указанное условие является одновременно и условием применимости теории возмущений.

Одна из основных задач теории кристаллического поля состоит в нахождении закономерностей расщепления орбитальных энергетических уровней. Оказывается, что снятие вырождения кристаллическим полем и характер возникающего при этом расщепления энергетических уровней тесно связаны как с симметрией самого кристаллического поля, так и с симметрией первоначального состояния иона. Так как кристаллическое поле в месте расположения рассматриваемого иона создается электрическими зарядами окружающих ионов, его симметрия определяется локальной симметрией соответствующих позиций в кристалле. Очень большой вклад в симметрию кристаллического поля вносят соседние анионы, так называемые лиганды, которые образуют около катиона координационный многогранник (см. фиг. 2.1); поэтому часто достаточно принимать во внимание лишь симметрию многогранника лигандов.

В общей формулировке проблема расщепления уровней в кристаллических полях различной симметрии сравнительно сложна, и при ее решении удобнее пользоваться теорией групп [59]. Чтобы избежать этого, мы в дальнейшем будем в основном использовать одноэлектронное приближение, которое позволяет проще и нагляднее представить главные физические причины расщепления и в целом достаточно для наших целей.

**Отдельный электрон.** Исследуем прежде всего отдельный электрон, движущийся вне заполненной оболочки. В этом случае можно положить  $\mathcal{V}_{\text{корр}} = 0$ , так что  $\mathcal{H}_0$  соответствует одноэлектронному гамильтониану типа (1.20) со сферически-симметричным электрическим потенциалом  $U(r) = Z_{\text{эфф}}e/r$ . Собственные функции этого гамильтониана имеют вид (1.19), причем для нас важна лишь только их угловая зависимость, которая описывается функциями  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ <sup>1)</sup>. Это обусловлено тем, что симметрия кристаллического поля определяется так называемой точечной симметрией соответствующей позиции решетки и связана лишь с направлениями в кристалле (см. § 1.1). В нашем случае ( $l = 2$ ) состояния с различными квантовыми числами  $m_l$  характеризуются пятью волновыми функциями  $\psi_{2m} \equiv \psi_m$ . Их угловая зависимость описывается следующими выражениями:

$$\begin{aligned} m = \pm 2, & \quad \psi_{\pm 2} \sim \sin^2 \theta \exp(\pm i2\varphi), \\ m = \pm 1, & \quad \psi_{\pm 1} \sim \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi), \\ m = 0, & \quad \psi_0 \sim 3 \cos^2 \theta - 1. \end{aligned} \quad (2.3)$$

<sup>1)</sup> Функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  представляют собой так называемые сферические функции;  $2l + 1$  функций  $Y_{lm}$ ,  $m = -l, \dots, +l$ , при данных  $l$  образуют полную систему ортогональных функций, являясь собственными функциями оператора квадрата орбитального момента  $l^2$  и его  $z$ -компоненты  $l_z$ . Определенные свойства сферических функций см., например, в книге [69].

Поскольку пять орбитальных состояний, которым соответствуют функции (2.3), обладают одинаковой энергией, состояние электрона определено неоднозначно — оно одинаково хорошо описывается любой из этих функций и в силу свойства общего решения уравнения Шредингера также и любой их линейной комбинацией<sup>1)</sup>.

Так как радиальная часть  $R_{nl}(r)$  этой функции является действительной, из (2.3) следует, что функции  $\psi_{nlm}$  — комплексные (исключая случай  $m = 0$ ); действительные функции можно получить, комбинируя попарно функции, соответствующие одинаковому значению  $|m|$ . Для удобства последующего рассмотрения выразим их в прямоугольных координатах; тогда получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} d_{z^2} &\equiv \psi_0 \sim \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = \frac{[(z^2 - x^2) + (z^2 - y^2)]}{r^2}, \\ d_{x^2 - y^2} &\equiv \frac{(\psi_2 - \psi_{-2})}{\sqrt{2}} \sim \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}, \\ d_{xy} &\equiv \frac{(\psi_2 + \psi_{-2})}{i\sqrt{2}} \sim \frac{xy}{r^2}, \\ d_{xz} &\equiv \frac{(\psi_1 + \psi_{-1})}{i\sqrt{2}} \sim \frac{xz}{r^2}, \\ d_{yz} &\equiv \frac{i(\psi_1 - \psi_{-1})}{\sqrt{2}} \sim \frac{yz}{r^2}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

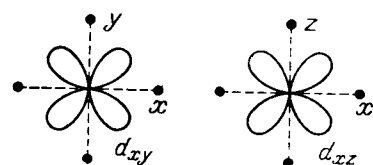
Эти функции изображены на фиг. 2.18.

Займемся теперь анализом влияния кристаллического поля на орбитальное состояние рассматриваемого  $d$ -электрона. В общем случае потенциал кристаллического поля можно представить в виде ряда, отдельные члены которого соответствуют различной симметрии, что в сущности эквивалентно разложению в ряд по сферическим функциям [67, 70].

Первый член такого разложения обладает сферической симметрией и поэтому может влиять лишь на радиальную составляющую волновых функций. Хотя он, как правило, имеет наибольшую величину, он в силу сказанного все же не вызывает изменений, которые могли бы привести к снятию вырождения и расщеплению энергетических уровней. После вычитания этого члена кристаллическое поле характеризуется потенциалом с ку-

<sup>1)</sup> Если уравнение Шредингера при определенном значении  $E_{nl}$  имеет совокупность решений  $\psi_{nl_1}, \dots, \psi_{nl_p}$ , то ввиду его линейности любая линейная комбинация  $c_1\psi_{nl_1} + \dots + c_p\psi_{nl_p}$  также является решением. Поскольку радиальная часть  $R_{nl}(r)$  так же, как и  $E_{nl}$ , зависит лишь от квантовых чисел  $n, l$ , она одинакова для всех пяти волновых функций  $d$ -электронов, и поэтому достаточно ограничиться линейными комбинациями функций  $Y_{lm}$ , соответствующих выражениям (2.3).

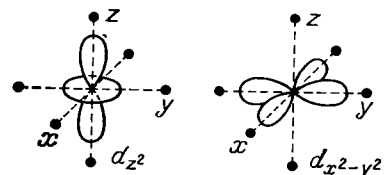
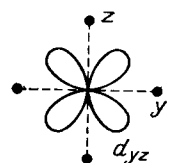
бической симметрией, на который наложены слабые компоненты с более низкой (в основном тригональной или тетрагональной) симметрией. Обсудим прежде всего кубическое кристаллическое поле. Можно, например, представить, что такое поле обусловлено электрическими зарядами лигандов (анионов), которые находятся



в вершинах координационных многогранников на фиг. 2.1, поскольку эти многогранники являются правильными и обладают кубической симметрией. Тогда в прямоугольной системе координат для  $\mathcal{V}_{к.п.}$  получается следующее выражение:

$$\mathcal{V}_{к.п.} = Ce^2 \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \quad (2.5)$$

в котором  $C > 0$  для октаэдрической координации (координационное число 6) и  $C < 0$  для координационного числа, равного 4, 8 или 12<sup>1)</sup>. Добавление возмущения (2.5) к сферически-симметричному потенциалу в гамильтониане  $\mathcal{H}_0$  приводит к расщеплению первоначального пятикратно вырожденного уровня  $d$ -электрона на два уровня, а именно на дублет  $d_\gamma$  и триплет  $d_e$ . Величина расщепления, которая обычно обозначается символом  $\Delta$  или  $10 Dq$ , зависит от константы  $C$  в (2.5) и может быть вычислена методами теории возмущений. Последовательность уровней  $d_e$  и  $d_\gamma$  зависит



Фиг. 2.18. Схематическое изображение функций (2.4).

Черными кружками изображено положение лигандов в вершинах октаэдра.

от знака константы  $C$ ; при октаэдрической симметрии триплет обладает меньшей энергией, в остальных названных выше случаях имеет место обратное положение. Расчет с помощью теории возмущений, который мы здесь не приводим, тоже показывает, что линейные комбинации (2.4) первоначальных волновых функций (2.3) сами являются собственными функциями возмущенного гамильтониана  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_{к.п.}$

<sup>1)</sup> Выражения для константы  $C$ , которая рассчитывается для различных координационных чисел на основании предположения о точечных зарядах, приведены, например, в книге [71].

Чтобы функции (2.4) являлись собственными функциями возмущенного гамильтониана, возмущение  $\mathcal{V}_{к.п.}$  должно быть «диагональным» в пространстве этих функций, т. е. все матричные элементы  $\langle \Phi_i | \mathcal{V}_{к.п.} | \Phi_j \rangle$  должны быть равны нулю  $[\Phi_i, \Phi_j]$  представляют собой все функции (2.4), за исключением элементов с  $\Phi_i \equiv \Phi_j$ ; нетрудно убедиться, что это условие всегда выполняется, например, для функций  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ , которые представляют собой нечетные функции, зависящие лишь от двух из трех переменных интегрирования  $x, y, z$ . Только матричные элементы, содержащие квадраты этих функций, могут быть отличны от нуля.

Полученным результатам можно дать наглядную интерпретацию. Рассмотрим сначала в качестве примера ион с одним  $d$ -электроном в октаэдрической координации (например,  $Ti^{3+}$ ). Теперь в качестве волновой функции мы уже не можем взять совершенно произвольную линейную комбинацию функций (2.3), как это делали ранее, а должны учитывать условие, согласно которому выбранные функции должны как можно лучше отображать или «копировать» симметрию кристаллического поля. Обращаясь к фиг. 2.18, нетрудно видеть, что с указанной точки зрения подходящими можно считать функции (2.4). Очевидно также, что в поле кубической симметрии функции  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  эквивалентны друг другу и энергетически вырождены. Соответствующие состояния можно обозначить  $d_e$ . Эквивалентность состояний, описываемых оставшейся парой функций, на первый взгляд не очевидна. Однако в их эквивалентности можно убедиться, если учесть, что функция  $d_z^2$  есть в сущности комбинация функций  $(y^2 - z^2)/r^2$  и  $(z^2 - x^2)/r^2$ , которые эквивалентны функции  $d_{x^2-y^2}$ . Соответствующий дважды вырожденный уровень обозначим  $d_\gamma$ .

Из фиг. 2.18, на которой показаны также положения лигандов, явствует, что электроны, находящиеся на  $d_\gamma$ -орбитах, вступают в более тесный контакт с отрицательно заряженными ионами, чем электроны в  $d_e$ -состояниях. Очевидно, далее, что вследствие электростатического отталкивания энергия состояния  $d_\gamma$  будет ниже, чем энергия состояния  $d_e$ . Следовательно, как указывалось выше, первоначально пятикратно вырожденный  $d$ -уровень расщепляется в октаэдрическом поле на триплет  $d_e$  и дублет  $d_\gamma$ , причем триплет соответствует меньшей энергии. Если лиганды образуют не октаэдр, а правильный тетраэдр, куб или додекаэдр, последовательность уровней становится обратной, в чем можно убедиться путем аналогичных рассуждений.

Параметр расщепления  $\Delta$  ( $\equiv 10 Dq$ ) является основной величиной, которая определяет расщепление в поле кубической симметрии. Его величина зависит как от сорта катиона, так и от электрического заряда и геометрической конфигурации лигандов. Чтобы охарактеризовать положение уровней  $d_e$  и  $d_\gamma$  с помощью параметра  $\Delta$ , воспользуемся правилом положения центра тяжести терма [72]. Обозначив соответствующие энергии через  $E_e$  и  $E_\gamma$  и приняв энергию нерасщепленного терма равной нулю, получим,



согласно этому правилу,

$$3E_\epsilon + 2E_\gamma = 0. \quad (2.6)$$

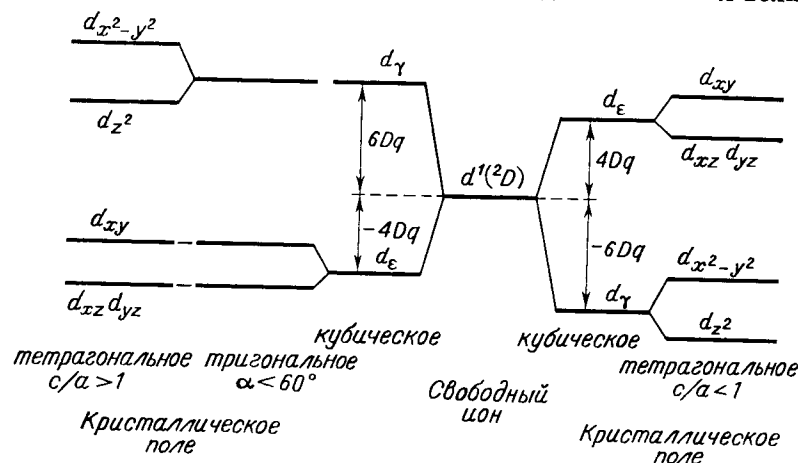
Используя определение

$$|E_\gamma - E_\epsilon| = \Delta, \quad (2.7)$$

найдем отсюда

$$|E_\epsilon| = \frac{2}{5} \Delta, \quad |E_\gamma| = \frac{3}{5} \Delta. \quad (2.8)$$

Если провести расчет в приближении, в котором взаимодействие данного катиона и данного типа лиганда описывается потенциалом взаимодействия точечных зарядов, то для отношения величин



Фиг. 2.19. Расщепление уровня  $d$ -электрона в кристаллических полях различной симметрии (слева — октаэдрическое, справа — тетраэдрическое поле).

расщепления уровней в октаэдрической и тетраэдрической конфигурациях получается следующий результат:

$$\frac{\Delta_{\text{окта}}}{\Delta_{\text{тетра}}} = \frac{9}{4}. \quad (2.9)$$

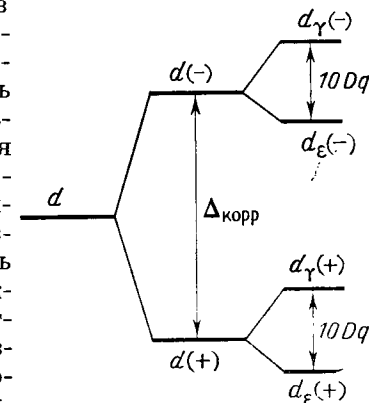
Если симметрия поля ниже кубической, то происходит дальнейшее расщепление  $d_\epsilon$ - и  $d_\gamma$ -уровней. В дальнейшем мы будем рассматривать главным образом два случая низшей симметрии, а именно тригональную и тетрагональную симметрии. В обоих случаях, однако, речь будет идти об определенном возмущении первоначального кубического поля, на которое накладываются компоненты с более низкой симметрией.

На фиг. 2.19 показано дополнительное расщепление, вызываемое указанным возмущением в случае тригональной и тетрагональной симметрии. В первом случае низший триплет расщепляет-

ся на два уровня: дублет и синглет; во втором случае расщепляются обе компоненты  $d_\epsilon$  и  $d_\gamma$ . Возникновение тригонального поля может быть связано с искажениями октаэдра. Если же мы не ограничимся рассмотрением только ближайших соседей, то тригональное поле может возникнуть и при условии, что все рассматриваемое окружение катиона обладает тригональной симметрией, которая обусловлена действием зарядов атомов, следующих за ближайшими. Оба эффекта проявляются в случае октаэдрических ионов в шпинелях. О тетрагональном поле мы будем говорить более подробно в § 2.4 в связи с эффектом Яна — Теллера. Поскольку, как указывалось выше, кристаллическое поле более низкой симметрии, рассматриваемое как самостоятельное возмущение, сравнимо по величине или даже слабее других возмущений, таких, например, как спин-орбитальная связь, мы вправе использовать для расчета методы теории возмущений.

**Многоэлектронная система.** Расщепление уровня  $d$ -электрона в кубическом поле, изображенное на фиг. 2.19, очевидно, идентично со схемой расщепления  ${}^2D$ -терма, который является основным состоянием иона с конфигурацией  $d^1$ . Поскольку в определенном смысле «электронная дырка» в полностью заполненной оболочке эквивалентна одному электрону, аналогичным образом можно рассматривать и ионы с конфигурацией  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ), основным термом которых является также  ${}^2D$ . Однако вследствие положительного эффективного заряда дырок последовательность обеих уровней, дублета и триплета, будет здесь обратной. В остальных случаях можно воспользоваться тем обстоятельством, что  $\Delta_{\text{корр}} \gg \Delta_{\text{к.п}}$ , поэтому основной терм при учете спина  $S$  однозначно определяется первым правилом Хунда.

Рассмотрим прежде всего конфигурацию  $d^2$ . Два эквивалентных  $d$ -электрона могут обладать либо параллельной, либо антипараллельной ориентацией спинов. Согласно правилу Хунда, электроны с параллельно ориентированными спинами ( $S=1$ ) обладают меньшей энергией, чем электроны с антипараллельной ориентацией спинов ( $S=0$ ); разность энергий обоих состояний равна непосредственно  $\Delta_{\text{корр}}$ . Если обозначить, например, спин первого электрона через «+», то мы придем к энергетической схеме, показанной на фиг. 2.20, которая в основных чертах соот-



Фиг. 2.20. Расщепление уровня  $d$ -электронов в одноэлектронном приближении при учете корреляции.

ветствует одноэлектронному приближению. В расщеплении электронов имеется два уровня, которым соответствуют спины «+» или «-»; энергетический интервал между ними равен  $\Delta_{\text{корр}}$ . В присутствии кубического кристаллического поля (например, октаэдрического) эти первоначально пятикратно вырожденные уровни расщепляются каждый на дублет и триплет точно так же,

Таблица 2.9

СОСТОЯНИЯ  $3d^n$ -ИОНОВ В ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ (ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ПОЛЕ)

Число d-электронов	Ионы	Числа заполнения		Вырождение	$E_s (Dq)^*$
		$n_e$	$n_\gamma$		
1	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	1	0	3	4
2	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup>	9/5	1/5	3	6
3	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	3	0	1	12
4	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	3	1	2	6
5	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	3	2	1	0
6	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	4	2	3	4
7	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	24/5	11/5	3	6
8	Ni <sup>2+</sup>	6	2	1	12
9	Cu <sup>2+</sup>	6	3	2	6

\*)  $10 Dq = \Delta$ .

как показано на фиг. 2.19. При  $d^2$ -конфигурации наимизшей энергией будет, очевидно, обладать то состояние, в котором оба электрона занимают низший уровень, в нашем случае  $d (+)$ .

Однако в действительности этот вывод справедлив лишь приближенно. Точное решение двухэлектронной задачи показывает, что состояние с двумя электронами на уровне  $d_e (+)$  неустойчиво, так как возникающая симметрия оказывается неблагоприятной в отношении корреляционных сил [67]. Устойчивому состоянию соответствует статистическое распределение электронов по орбитам  $d_e (+)$  и  $d_\gamma (+)$  в соотношении  $9/5 : 1/5$ . Аналогичная ситуация возникает также и у ионов с  $d^7$ -конфигурацией (табл. 2.9).

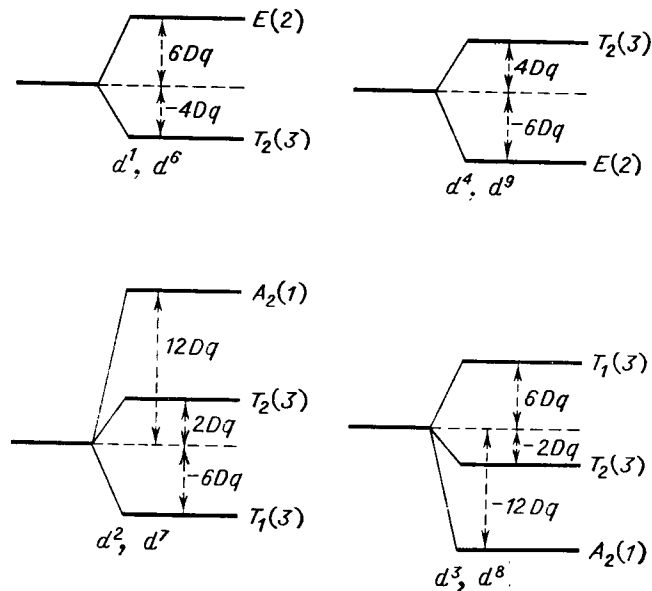
При дальнейшем возрастании числа d-электронов происходит последовательное заполнение электронных уровней снизу, пока не будет исчерпан весь мультиплет. В табл. 2.9 и 2.10 показано заполнение  $d_e$ - и  $d_\gamma$ -уровней в основном состоянии ионов с конфигурацией  $3d^n$  для октаэдрического и тетраэдрического полей; здесь же приведены сведения о вырождении этих состояний. Кратность вырождения равна числу возможных способов размещения соответствующего количества электронов на эквивалентных вырожденных орбитах. Пусть, например, в октаэдрическом поле при конфигурации  $d^6 \equiv d_e^4 d_\gamma^2$  необходимо поместить один электрон

Таблица 2.10

СОСТОЯНИЯ  $3d^n$ -ИОНОВ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ (ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ПОЛЕ)

Число d-электронов	Ионы	Числа заполнения		Вырождение	$E_s (Dq)$
		$n_e$	$n_\gamma$		
1	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	1	0	2	6
2	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup>	2	0	1	12
3	V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	2	1	3	8
4	Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	2	2	3	4
5	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	2	3	1	0
6	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	3	3	2	6
7	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	4	3	1	12
8	Ni <sup>2+</sup>	4	4	3	8
9	Cu <sup>2+</sup>	4	5	1	4

Примечание. Так же как и в октаэдрическом поле, для некоторых ионов ( $d^3$ -,  $d^8$ -ионы) истинные значения чисел заполнения  $n_\gamma$ ,  $n_e$  не равны целым числам, поэтому приведенные конфигурации и значения энергии стабилизации являются для них лишь приближительными.



Фиг. 2.21. Расщепление основных состояний  $3d^n$ -ионов в октаэдрическом поле.

Для обозначения отдельных уровней используются символы E, T<sub>2</sub>, A<sub>2</sub> и т. д., взятые из теории групп. В скобках указана кратность вырождения уровней.

на трехкратно вырожденный уровень  $d_e$  (—); очевидно, это можно сделать тремя различными способами (в распоряжении имеется 3 орбиты), в согласии с чем соответствующая кратность вырождения равна 3. Если известно распределение электронов по  $d_e$ - и  $d_\gamma$ -орбитам, то мы можем, во всяком случае, определить, на сколько уровней и с какой кратностью вырождения расщепится основной терм. Так, например, мы имеем для конфигурации  $d^3$  ( ${}^4F$ ) распределение  $d_e^3 d_\gamma^0$ , из которого можем получить при соблюдении соответствующей ориентации спинов два возбужденных состояния с приблизительным распределением  $d_e^2 d_\gamma^1$  и  $d_e^1 d_\gamma^2$ . Первоначальный терм  ${}^4F$  расщепляется в этом случае на три уровня: основной синглет и два вышележащих триплета. Как правило, пары состояний  $d^n$  и  $d^{n+5}$  расщепляются в промежуточных полях одинаковым образом (фиг. 2.21).

#### Энергия стабилизации; относительная устойчивость октаэдрической и тетраэдрической координаций

**Стабилизирующее действие кристаллического поля.** Как видно из фиг. 2.19 и 2.21, основному состоянию иона в кристаллическом поле соответствует более низкая энергия, чем первоначальному нерасщепленному терму. Разность этих энергий называется энергией стабилизации иона в данном кристаллическом поле; будем обозначать ее символом  $E_s$ <sup>1</sup>). Для одного электрона энергия стабилизации определяется непосредственно положением  $d_e$ -уровня (октаэдрическое поле) или  $d_\gamma$ -уровня (тетраэдрическое поле), так что, согласно (2.8), в первом случае  $E_s = \frac{2}{5}\Delta$  и во втором —  $E_s = \frac{3}{5}\Delta$ . При большом числе электронов общую энергию стабилизации иона легко определить, зная заселенность уровней  $d_e$  и  $d_\gamma$ . Если заселенности соответственно равны  $n_e$  и  $n_\gamma$  (см. табл. 2.9 и 2.10), а энергия нерасщепленного терма равна нулю, то

$$E_s = -(n_e E_e + n_\gamma E_\gamma). \quad (2.10)$$

В частности, для конфигурации  $d^5$  ( $d_e^3 d_\gamma^2$ ) имеем  $E_s = 0$  в соответствии с тем, что  $S$ -состояние, являющееся орбитальным синглетом, не расщепляется в кристаллическом поле. Энергии стабилизации  $3d^n$ -ионов, выраженные через параметр расщепления  $\Delta$ , приведены в последних столбцах табл. 2.9 и 2.10.

Энергия стабилизации играет важную роль в теории комплексов и соединений переходных элементов; она влияет на ионные

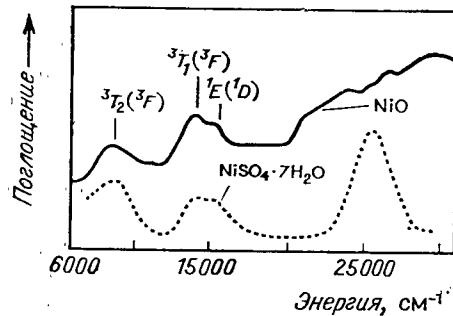
<sup>1</sup>) Мы считаем энергию  $E_s$  положительной, если расщепленный уровень лежит ниже первоначального; в этом случае кристаллическое поле, действительно, оказывает стабилизирующее действие, так как энергия ионов понижается. Случай  $E_s < 0$  соответствовал бы уменьшению стабильности и, очевидно, может соответствовать лишь возбужденному состоянию. О вкладе ковалентности в энергию стабилизации будет сказано дальше (см. стр. 136).

радиусы переходных элементов [73], на термодинамические свойства и устойчивость комплексов [66] и является важным фактором в энергетическом балансе кристаллов магнитных окислов [74, 75]. Так, например, как мы увидим ниже (см. § 2.3), при учете стабилизирующего действия кристаллического поля можно последовательно объяснить, почему различные катионы занимают предпочтительно октаэдрические позиции шпинельной структуры. Однако сначала мы проанализируем относительную устойчивость октаэдрических и тетраэдрических координаций катионов с  $3d^n$ -конфигурацией в случае, когда лигандами являются анионы кислорода.

Чтобы решить, какая из этих двух возможных координаций более устойчива и какие позиции в кристалле при прочих равных возможностях предпочтительнее занимают катионами, нужно сравнить значения энергии стабилизации  $E_s$ . Для проведения такого сравнения прежде всего нужно располагать количественными данными о параметре расщепления для отдельных случаев. Его величину можно приближенно рассчитать теоретически, если известна геометрическая конфигурация лигандов и эффективное распределение их зарядовой плотности, а следовательно, и электростатического поля в пространстве, в котором движутся электроны катиона. Однако в силу причин, указанных на стр. 122 и далее, более надежно рассматривать  $\Delta$  как эмпирическую константу и определять ее численное значение экспериментально. Проще всего определять параметры расщепления по оптическим и инфракрасным спектрам поглощения, поскольку по ним можно непосредственно найти частоты соответствующих переходов между уровнями, возникающими в результате расщепления в кристаллическом поле<sup>1</sup>). Однако к настоящему времени такого рода спектры измерены и проанализированы лишь для небольшого числа кристаллов интересующих нас окислов, поэтому нам придется довольствоваться спектрами соответствующих гидратированных комплексов, у которых, как оказывается, расщепление имеет практически такую же величину, как и в окислах. Это видно из фиг. 2.22, где сравниваются спектры кристалла NiO и водного раствора комплекса  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

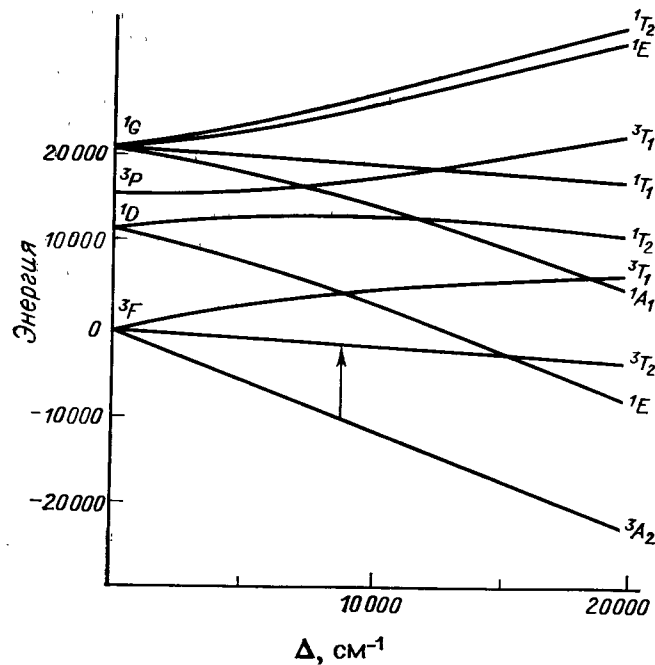
На фиг. 2.23 представлена соответствующая диаграмма энергетических уровней иона  $\text{Ni}^{2+}$ , исходя из которой можно идентифицировать отдельные линии или полосы спектра и определить параметр расщепления. Полосы соответствуют переходам электронов из основного состояния в какие-либо возбужденные состоя-

<sup>1</sup>) Хотя эти переходы, как правило, относятся к запрещенным квантовым переходам, в действительности они могут осуществляться, так как ядро катиона смещено относительно центра симметрии координационного многогранника. Этот сдвиг может носить как статический, так и динамический (обусловленный колебаниями решетки) характер.



Фиг. 2.22. Сравнение спектров поглощения NiO и  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (По Мак-Клюру [75].)

Обозначение отдельных максимумов поглощения соответствует символам, использованным на фиг. 2.21; в скобках приведены символы нерасщепленных термов (термов свободного иона). Отдельные максимумы соответствуют переходам с основного уровня  $A_1(3F)$  в состояние, указанное на фигуре (см. также фиг. 2.23).



Фиг. 2.23. Зависимость энергетических уровней иона  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрической координации от величины кристаллического поля.

Стрелкой показан переход из основного состояния  $3A_2$  в первое возбужденное состояние  $3T_2$ .

ния. Так, например, полоса с наименьшим волновым числом ( $\sim 8850 \text{ см}^{-1}$ ) возникает благодаря переходу  $d_e^6 d_\gamma^2 \rightarrow d_e^5 d_\gamma^3$ , изменение энергии при котором равно разности энергий  $d$ -электронов в  $d_e$ - и  $d_\gamma$ -состояниях, т. е. равно  $\Delta = 10Dq$ . В табл. 2.11 приведены экспериментальные данные для отдельных ионов пере-

Таблица 2.11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ  $Dq = \Delta/10$  ДЛЯ  $3d^n$ -ИОНОВ В КУБИЧЕСКОМ ПОЛЕ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЭНЕРГИИ СТАБИЛИЗАЦИИ \*)

Количество $d$ -электронов	Ион	$Dq_{\text{окта}}$	$Dq_{\text{тетра}}$	$E_s$ окта, ккал/моль	$E_s$ тетра, ккал/моль	$E_s \text{ тетра} - E_s \text{ окта}$
1	Ti <sup>3+</sup>	2030	900	23,1	15,4	7,7
2	V <sup>3+</sup>	1800	840	30,7	28,7	2,0
3	V <sup>2+</sup>	1180	520	40,2	8,7	31,5
4	Cr <sup>3+</sup>	1760	780	60,0	13,3	46,7
	Cr <sup>2+</sup>	1400	620	24,0	7,0	17,0
5	Mn <sup>3+</sup>	2100	930	35,9	10,6	25,3
	Mn <sup>2+</sup>	750	330	0	0	0
	Fe <sup>3+</sup>	1400	620	0	0	0
6	Fe <sup>2+</sup>	1000	440	11,4	7,5	3,9
	Co <sup>3+</sup>	780	330	45	26	19
7	Co <sup>2+</sup>	1000	440	17,1	15,0	2,1
8	Ni <sup>2+</sup>	860	380	29,3	6,5	22,8
9	Cu <sup>2+</sup>	1300	580	22,2	6,6	15,6

\*, По Мак-Клюру [75].

ходных элементов группы железа в октаэдрической и тетраэдрической координации, а также значения энергии стабилизации. Разность этих значений (которые взяты из табл. 2.9 и 2.10) является мерой относительной устойчивости октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической координацией, поэтому ее можно также определить как энергию, характеризующую предпочтительное заполнение катионами октаэдрических позиций. Поскольку количество надежных спектроскопических данных очень мало, значения энергии стабилизации ионов в тетраэдрической координации определяются путем умножения соответствующих значений для октаэдрического комплекса на множитель  $4/9$ . Этот множитель был получен с помощью расчета, проведенного в приближении, в котором лиганды рассматриваются как точечные заряды [см. формулу (2.9)].

Как видно из табл. 2.11, при переходе от двухвалентных ионов к трехвалентным  $\Delta$  увеличивается. По аналогии можно ожидать, что склонность к октаэдрической координации будет еще заметнее выражена у четырехвалентных ионов, которые не вошли в таблицу, поскольку для них в большинстве случаев пока нет надеж-



например, сильно выражено у  $d^3$ -ионов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ), так как для них разность энергий

$$\Delta E'_s \approx (-n_\nu \Delta_{\text{эксп}})_{\text{окта}} - (-n_\epsilon \Delta_{\text{эксп}})_{\text{тетра}} = (\Delta_{\text{эксп}})_{\text{тетра}} \approx \frac{4}{9} (\Delta_{\text{эксп}})_{\text{окта}}$$

положительна и по абсолютному значению очень велика. Как известно, названные ионы действительно обнаруживают явно выраженную склонность к октаэдрической координации. Аналогичным образом Блассе [12] смог объяснить некоторые различия между экспериментом и сделанными на основе электростатической теории предсказаниями о склонности катионов к октаэдрической и тетраэдрической координациям. Следует отметить, что на степень ковалентности и через нее на оба зависящих друг от друга параметра  $\Delta_a$  (или  $\Delta_{\text{эксп}}$ ) и  $\Delta_b$  сильно влияет поляризующее действие соседних катионов, так как их электрические заряды и тип химической связи могут существенно изменить орбиты анионов и величину их перекрытия с орбитами соответствующего катиона. Обстоятельную информацию по этому вопросу можно найти, например, в работах [12, 76].

Резюмируя, можно сказать, что из-за очень сложного характера проблемы до сих пор нельзя дать простого и одновременно достаточно универсального правила для определения того, какая координация — октаэдрическая или тетраэдрическая — является более предпочтительной. Поэтому не остается ничего лучшего, как использовать изложенное выше электростатическое приближение, несмотря на его неадекватность (см. § 2.3). Иногда при его использовании удается достичь согласия с экспериментом, однако это чаще всего бывает связано с наличием ряда благоприятных обстоятельств, к которым относятся, в частности, монотонное увеличение вклада энергии ковалентной связи в энергию стабилизации  $\Delta_b$  ( $n$ ) с ростом числа  $d$ -электронов и относительно малое различие величин  $\Delta_b$  ( $n$ ) для обоих рассмотренных типов координации.

#### Другие эффекты, обусловленные кристаллическим полем

**Замораживание орбитального момента.** Как указывалось в § 1.2, орбитальное вырождение ( $\tau$ ,  $L$ ,  $S$ )-термов свободных атомов (ионов) тесно связано со значением квантового числа  $L$ , поскольку кратность вырождения ( $2L + 1$ ) равна числу возможных ориентаций  $L$  в пространстве. В случае когда кристаллическое поле частично или полностью снимает вырождение, совершенно естественно поставить вопрос о том, как отразится изменение состояния на поведении орбитального момента. В § 1.3 мы кратко упоминали, что в кристаллическом поле (мы имеем

в виду промежуточное поле) такой эффект действительно имеет место и, за редким исключением, приводит к уменьшению орбитального момента, которое известно как явление «замораживания» орбитального момента. Кратко объясним теперь, каковы причины и обстоятельства возникновения этого явления.

Прежде всего укажем физические причины, в силу которых состояние без орбитального вырождения должно обладать орбитальным моментом, равным нулю<sup>1)</sup>. Как известно, у ионов в  $S$ -состоянии (орбитальный синглет) орбитальный момент равен нулю вследствие сферически-симметричного распределения электронной плотности вокруг ядер. Однако если орбитальный синглет возникает в результате расщепления в кристаллическом поле первоначально вырожденного терма ( $L \neq 0$ ), то причины обращения в нуль орбитального момента будут несколько иными. Как указывалось в § 1.2, у свободных атомов, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, проекция  $L_z$  орбитального момента, а также  $L^2$  и энергия являются интегралами движения.

Если поместить ион в кристаллическое поле, представляющее собой неоднородное электрическое поле с низкой симметрией, произойдет изменение орбитального момента электронов; орбиты изменят свое положение в пространстве и вместе с тем изменится и проекция  $L_z$ , которая вследствие этого перестает быть интегралом движения. При этом могут произойти такие изменения орбитального движения, что среднее по времени значение  $z$ -компоненты орбитального момента становится равным нулю,  $\langle L_z \rangle = 0$ . Это и есть не что иное, как замораживание орбитального момента. Рассмотрим теперь произвольный орбитальный синглет, возникший благодаря расщеплению в кристаллическом поле первоначально вырожденного терма, и предположим, что соответствующий орбитальный момент обладает измеримой, отличной от нуля проекцией  $\langle L_z \rangle$ . Очевидно, что при простом изменении знака орбитального момента, т. е. при изменении направления вращения электрона, энергия не меняется и, следовательно, возникшее состояние эквивалентно первоначальному. Происходит, однако, изменение знака  $\langle L_z \rangle$ , так что рассматриваемое состояние оказывается по крайней мере дважды вырожденным, что противоречит первоначально сделанному предположению. Следовательно, должно выполняться условие  $\langle L_z \rangle = 0$ .

На основании табл. 2.9 и 2.10 можно установить электронные конфигурации ионов, у которых основное состояние в октаэдрическом и тетраэдрическом поле не обладает орбитальным вырождением. В случае октаэдрической координации такими ионами являются ионы с конфигурацией

<sup>1)</sup> По крайней мере в первом приближении, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Об этом будет сказано ниже.

$3d^3$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) и  $3d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ), мы не включили сюда еще ионы  $3d^5$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), основным состоянием которых и в отсутствие кристаллического поля является синглетное состояние  ${}^6S$ . Основным состоянием  $d^4$ - и  $d^9$ -ионов является дублет, но обычно в связи с эффектом Яна — Теллера происходит дополнительное снятие вырождения. Однако можно показать, что у этих ионов даже при сохранении двукратного вырождения основного состояния орбитальный момент заморожен, т. е.  $\langle L_z \rangle = 0$ . Лишь в состояниях с трехкратным орбитальным вырождением (ионы с конфигурациями  $3d^1$ ,  $3d^2$ ,  $3d^6$  и  $3d^7$  в октаэдрическом поле) орбитальный момент в кубическом кристаллическом поле не будет заморожен.

Эти факты легко могут быть объяснены на основе одноэлектронного приближения. В то время как у свободного иона функции (2.3) одновременно являются собственными функциями оператора  $z$ -компоненты орбитального момента количества движения  $l_z$ , этого нельзя сказать о их комбинациях (2.4), которые являются собственными функциями оператора энергии иона в кристаллическом поле с кубической симметрией. Сказанное следует из того, что функции (2.4) всегда представляют собой комбинацию функций, соответствующих положительному и отрицательному значению  $m$ , и, следовательно,  $l_z$  не может быть интегралом движения, так как меняет свой знак. Даже по виду функций (2.4) можно сделать вывод о том, что для всех них  $\langle l_z \rangle = 0$ , поскольку они представляют собой состояния, в которых  $z$ -компонента орбитального момента количества движения с одинаковой вероятностью может иметь значения  $+m\hbar$  и  $-m\hbar$  (состояния  $\psi_m$  и  $\psi_{-m}$  входят в выражение с одинаковым статистическим весом).

У свободного иона все пять функций (2.4) эквивалентны, так как им соответствует одно и то же значение энергии. Следовательно, их можно комбинировать между собой любым образом, так что, например, снова получатся исходные функции (2.3), для которых  $l_z$  имеет дискретные значения, определяемые индексом  $m$ . Поэтому если  $\langle l_z \rangle = 0$  для состояний, которые описываются функциями (2.4), то отсюда еще не следует, что  $z$ -компонента орбитального момента в данном случае действительно равна нулю, поскольку такой результат зависит только от выбора представления. В противоположность этому, функции (2.4) иона в кубическом кристаллическом поле образуют две различные неэквивалентные группы, принадлежащие  $d_e$ - и  $d_\gamma$ -состояниям, энергия которых различна. Вследствие этого комбинировать друг с другом можно только функции, относящиеся к одной и той же группе, т. е., с одной стороны, функции  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  и, с другой стороны, функции  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . Легко убедиться в том, что только комбинация  $d_{zx} \pm id_{yz}$  приводит к значениям  $\langle l_z \rangle \neq 0$ , поскольку они соответствуют первоначальным состояниям  $\psi_1\psi_{-1}$ , которым принадлежат дискретные значения  $l_z = \pm\hbar$ . В остальных случаях остается справедливым соотношение  $\langle l_z \rangle = 0$ . Следовательно, функции  $\psi_1$ ,  $\psi_{-1}$  и  $(1/\sqrt{2})(\psi_2 - \psi_{-2})$ , принадлежащие  $d_e$ -уровню, можно рассматривать как собственные функции электрона с эффективным орбитальным моментом  $l' = 1$ . Состояния электронов, которые описываются этими функциями, различаются  $z$ -компонентами орбитального момента  $l'_z = m\hbar$ ,  $m = 0, \pm 1$  и формально соответствуют состоянию  $p$ -электрона в свободном атоме. Поскольку у  $d_\gamma$ -электронов всегда  $\langle l_z \rangle = 0$ , решающую роль в замораживании орбитального момента в кубическом поле играет лишь заселение уровня  $d_e$ . В случаях когда все три состояния  $m = 0, \pm 1$  заполнены равным количеством электронов, т. е. в конфигурациях  $d_e^0$ ,  $d_e^3$ ,  $d_e^6$ , так же, как и в  $S$ -состоянии,<sup>1</sup>  $\langle L_z \rangle = 0$ . В остальных случаях состояние иона будет трижды вырожденным (см. табл. 2.9 и 2.10) и момент количества движения не будет заморо-

жен. Из сказанного выше ясно также, почему  $\langle L_z \rangle = 0$  для состояний с нечетным числом  $d_\gamma$ -электронов, несмотря на двукратное орбитальное вырождение.

**Влияние спин-орбитального взаимодействия на замороженный орбитальный момент; спиновый гамильтониан.** Описанная картина несколько изменится, если мы перейдем к дальнейшему приближению и учтем влияние спин-орбитального взаимодействия. Если орбитальный момент заморожен, т. е. если его компонента в произвольном направлении равна нулю, то спин-орбитальное взаимодействие, очевидно, не может привести к изменению энергии данного состояния, и величина  $W_{LS}$  будет равна нулю. Наоборот, если бы величина  $\langle L_z \rangle$  не равнялась нулю, то спин-орбитальное взаимодействие привело бы к понижению энергии основного состояния, поскольку  $W_{LS} < 0$  [см. (1.31)], следовательно, энергетически было бы выгоднее, чтобы орбитальный момент был заморожен не полностью. В силу указанного обстоятельства спин-орбитальное взаимодействие имеет тенденцию препятствовать полному замораживанию орбитального момента.

Такая тенденция, действующая противоположно кристаллическому полю, проявляется в некотором изменении орбитального движения электронов, что приводит к «размораживанию» небольшой части орбитального момента, имеющей порядок  $\approx \lambda/\Delta_{\text{к.п.}}$ . Изменение движения электронов, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, можно представить себе как электрический ток, наводимый спином в электронной оболочке иона. Возникающий при этом орбитальный момент ведет к понижению энергии, т. е.  $W_{LS} < 0$ . Такой «наведенный» орбитальный момент вносит определенный вклад и в магнитный момент иона, что приводит к изменению фактора спектроскопического расщепления  $g$  [см. (1.50)]. Константа  $2\epsilon$ , выражающая это изменение  $g$ -фактора, непосредственно определяет отношение орбитального и спинового моментов количества движения  $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ . С другой стороны, и спин, который при отсутствии  $L - S$ -связи был бы совершенно свободным, теперь оказывается связанным с орбитальным моментом, а следовательно, и с решеткой, что проявляется в спектре иона как зависимость зеемановских уровней от кристаллического поля<sup>1</sup>).

Значение  $g$ -фактора и поправок к энергии, которые возникают благодаря  $L - S$ -связи, можно определить методом теории возмущений [67, 77]. Если основное состояние иона в кристаллическом поле является орбитальным синглетом, то обычно используется так называемый спиновый гамильтониан [78, 79], который получается из первоначального гамильтониана типа (1.32) посред-

<sup>1</sup> Уровни, возникающие благодаря расщеплению в магнитном поле, соответствуют различной пространственной ориентации спина.

вом формального применения теории возмущения ко всем входящим в него переменным ( $g_i, L$ ), за исключением спина. В результате получается эффективный гамильтониан, в котором в качестве единственной динамической переменной выступает спин  $S$  (или соответственно его компоненты).

Спиновый гамильтониан, как правило, имеет форму полинома, переменными в котором являются компоненты спинового оператора, а в коэффициентах учтено влияние кристаллического поля.

Поясним понятие спинового гамильтониана с помощью простого примера. Обозначим волновые функции основного синглетного орбитального состояния иона в кристаллическом поле  $\Psi_0$ , а возбужденных состояний  $\Psi_n$  ( $n = 1, 2 \dots$ ). Соответствующие энергии равны  $E_0, E_n$ . Предположим также, что функция  $\Psi_0$  ортогональна ко всем  $\Psi_n$  ( $n \neq 0$ ).

Согласно определению, функции  $\Psi_0, \Psi_n$  являются собственными функциями оператора (2.2). В качестве возмущения будем рассматривать спин-орбитальное взаимодействие и зеемановскую энергию:

$$\mathcal{H}' = \lambda L \cdot S + \mu_B H \cdot (L + 2S).$$

Для нахождения спектра полного возмущенного гамильтониана  $\mathcal{H} + \mathcal{H}'$  необходимо диагонализировать  $\mathcal{H}'$ . Используя теорию возмущений, в первом приближении получаем

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \lambda L \cdot S | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mu_B H \cdot (L + 2S) | \Psi_0 \rangle = \\ &= \sum_{\alpha=x, y, z} (\mu_B H_\alpha + \lambda S_\alpha) \langle \Psi_0 | L_\alpha | \Psi_0 \rangle + \\ &+ 2\mu_B H \cdot S \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 2\mu_B H \cdot S, \end{aligned}$$

так как  $\langle \Psi_0 | L_\alpha | \Psi_0 \rangle = \langle L_\alpha \rangle = 0$ , поскольку в силу сказанного ранее орбитальный синглет должен обладать замороженным орбитальным моментом. Во втором приближении необходимо добавить член

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \mu_B H \cdot (L + 2S) + \lambda L \cdot S | \Psi_n \rangle|^2}{E_n - E_0},$$

который в силу условия ортогональности  $\langle \Psi_0 | \Psi_n \rangle = 0$  дает следующий вклад:

$$\begin{aligned} - \sum_{n \neq 0} \left| \sum_{\alpha=x, y, z} \frac{\langle \Psi_0 | \mu_B H_\alpha L_\alpha + \lambda L_\alpha S_\alpha | \Psi_n \rangle}{(E_n - E_0)^{1/2}} \right|^2 = \\ = - \sum_{\alpha, \beta} [\mu_B^2 \Lambda_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta + 2\mu_B \lambda \Lambda_{\alpha\beta} S_\alpha H_\beta + \lambda^2 \Lambda_{\alpha\beta} S_\alpha S_\beta]. \end{aligned}$$

В целом во втором приближении теории возмущений для спинового гамильтониана получается выражение, которое, будучи записано в тензорной форме, имеет вид

$$\mathcal{H}_s = \mu_B H \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S + H \cdot \Lambda \cdot H. \quad (2.11)$$

Тензорный характер констант  $g \equiv 2(\delta_{\alpha\beta} - \lambda \Lambda_{\alpha\beta})$ ,  $D \equiv -\lambda^2 \Lambda_{\alpha\beta}$ ,  $\Lambda \equiv \Lambda_{\alpha\beta}$  вытекает из их связи с симметричным тензором

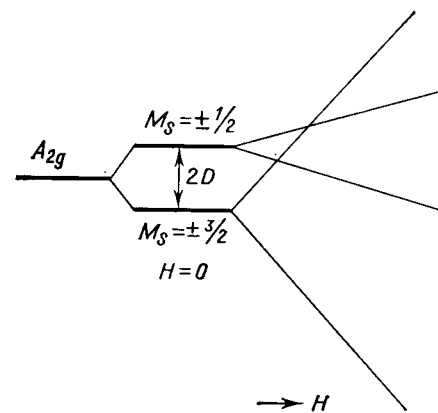
$$\Lambda_{\alpha\beta} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | L_\alpha | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | L_\beta | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0},$$

который характеризует «примешивание» к основному состоянию возбужденных состояний с отличными от нуля матричными элементами  $\langle \Psi_0 | L_\alpha | \Psi_n \rangle$ . В частных случаях константы  $g, D$  и  $\Lambda$  сводятся к скалярам.

Первый член в (2.11) представляет собой уточненную зеемановскую энергию, так что  $g$  имеет смысл фактора спектроскопического расщепления, поправка к которому, если принять во внимание значение этого фактора для свободного спина, имеет порядок  $\lambda$ . Член с  $D$  определяет расщепление уровня в нулевом поле ( $H = 0$ ) и имеет величину порядка  $\lambda^2$ . Наконец, последнее слагаемое, как правило, можно опустить, так как оно не зависит от спинового оператора. Спектр спинового гамильтониана (2.11) для аксиального поля ( $g, D$  — скаляры) и спина  $S = 3/2$  изображен на фиг. 2.25.

Общий спиновый гамильтониан с членами четвертой степени, описываемыми кубическим кристаллическим полем (оси  $x, y, z$ ), с аксиальной составляющей (ось  $\zeta$ ) будет иметь, например, вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = g\mu_B H \cdot S + DS_\zeta^2 + \\ + \frac{1}{6} a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + FS_\zeta^4. \end{aligned} \quad (2.12)$$



Фиг. 2.25.

С этим спиновым гамильтонианом мы будем иметь дело в гл. IV в связи с обсуждением магнитной кристаллической анизотропии ферритов.

Сильное кристаллическое поле и замораживание спина. До сих пор мы ограничивались анализом кристаллического поля средней силы. Для полноты изложения в заключение кратко обсудим два остальных случая: сильного и слабого полей. В соответствии со сказанным в § 1.2 сильное кристаллическое поле характеризуется неравенством  $\Delta_{к.п} \gg \Delta_{корр}$ . Ясно, что в этом случае нельзя использовать для расчета метод теории возмущений, как в случае промежуточного поля, поскольку возмущение, обусловленное кристаллическим полем, по крайней мере сравнимо по величине с корреляционными силами. По той же причине можно ожидать, что в сильном кристаллическом поле положение низшего энергетического уровня не определяется принципом максимальной мультиплетности (первым правилом Хунда) и что здесь связь Рассела — Саундерса и векторная модель атома теряют смысл.

В предельном случае очень сильного поля  $\Delta_{к.п} \gg \Delta_{корр}$  электронную конфигурацию основного состояния можно определить просто с помощью одноэлектронного приближения. Так как эффекты, обусловленные кристаллическим полем, значительно



сильнее корреляционных эффектов, распределение электронов между  $d_{e-}$  и  $d_{\gamma}$ -уровнями определяется взаимным расположением уровней. Если речь идет об октаэдрическом поле, то  $d_{e-}$ -уровень лежит ниже  $d_{\gamma}$ -уровня, так что при последовательном увеличении числа  $d$ -электронов сначала будет заполняться  $d_{e-}$ -уровень вплоть до максимально возможного числа  $d_{e-}^3$ , лишь после этого начнется

Таблица 2.12  
СОСТОЯНИЯ  $3d^n$ -ИОНОВ В СИЛЬНОМ ОКТАЭДРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Количество $d$ -электронов	Числа заполнения		Полный спин $S$	$E_s (Dq)$	$\Delta E_s (Dq)$	$N$	$\Delta N$
	$n_e$	$n_{\gamma}$					
1	1	0	1/2	4	0	0	0
2	2	0	1	8	0*)	1	0
3	3	0	3/2	12	0	3	0
4	4	0	1	16	10	3	3
5	5	0	1/2	20	20	4	6
6	6	0	0	24	20	6	4
7	6	1	1/2	18	10*)	9	2
8	6	2	1	12	0	13	0
9	6	3	1/2	6	0	16	0

\*) См. примечание на этой стр.

заполнение  $d_{\gamma}$ -уровня. Как видно из табл. 2.12, в которой приведены электронные конфигурации основных состояний  $d^n$ -ионов в сильном кристаллическом поле, заполнение  $d_{e-}$  и  $d_{\gamma}$ -уровней при  $n = 1, 2, 3, 8, 9$  будет таким же, как и в промежуточном поле (см. табл. 2.9); следовательно, в отношении полного спина ионов и энергии стабилизации в кристаллическом поле оба состояния эквивалентны<sup>1)</sup>.

В остальных случаях ионные конфигурации в сильном поле обладают более низкими значениями полного спина. Такого рода эффект, обусловленный кристаллическим полем, называют обычно *замораживанием спина*, а соответствующие ионные состояния — *низкоспиновыми состояниями*. Чтобы избежать недоразу-

<sup>1)</sup> Небольшое отличие наблюдается у ионов с  $d^2$ - и  $d^7$ -конфигурациями, у которых числа заполнения в сильном и промежуточном полях не совсем идентичны. Благодаря полному опустошению  $d_{\gamma}$ -уровней в сильном поле несколько увеличивается энергия стабилизации под действием кристаллического поля, но вместе с тем появляется проигрыш в энергии корреляции. Однако для практических целей этим различием, как правило, можно пренебречь.

мений, будем в дальнейшем обозначать валентности катионов в низкоспиновом состоянии римскими цифрами, например,  $Co^{III}$ ,  $Co^{IV}$ ,  $Ni^{III}$  . . . . Из табл. 2.12 видно, что этот эффект возможен у ионов с конфигурациями  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ .

Заполнение наинизшего электронного уровня спаренными спинами (два электрона на одной и той же орбите), которое обуславливается кристаллическим полем вопреки тенденции корреляционных сил, ведет, однако, к возрастанию энергии ионов. Проигрыш в энергии корреляции можно оценить (см. [66]) по разности чисел электронов с одинаково ориентированными спинами в данной конфигурации в промежуточном и сильном полях. Если эту разность обозначить  $\Delta N$ , а среднюю корреляционную энергию, приходящуюся на пару электронов,  $E_K$ , то для  $\Delta E$  получится следующее приближенное выражение:

$$\Delta E \approx \Delta E_s - \Delta N E_K, \quad (2.13)$$

в котором  $\Delta E_s$  означает разность энергий стабилизации в сильном и промежуточном полях. Знак  $\Delta E$  определяет, какая из конфигураций энергетически более выгодна. Если  $\Delta E > 0$ , расположение уровней соответствует схеме для случая сильного поля. Напротив, при  $\Delta E < 0$  преобладают корреляционные силы и основному состоянию соответствует максимальная мультиплетность. В табл. 2.12 приведены значения  $\Delta E_s$ ,  $N$  и  $\Delta N$ . Очевидно, что в состоянии, которое соответствует сильному полю, скорее всего могут находиться ионы с шестью  $d$ -электронами, так как для этого состояния  $\Delta N$  равно всего 4, в то время как  $\Delta E_s$  имеет максимальное возможное значение  $20Dq$ . Действительно, опыт показывает, что ионы  $Co^{3+}$ , имеющие указанную конфигурацию, часто находятся в низкоспиновом состоянии ( $S = 0$ ) даже в случае не слишком сильного поля, с которым мы имеем дело в оксидах. Наряду с этими ионами в низкоспиновом состоянии в оксидах обычно находятся также ионы  $Co^{4+}$  и  $Ni^{3+}$ , обладающие соответственно конфигурациями  $d^5$  и  $d^7$ . С сильным кристаллическим полем чаще приходится иметь дело не при исследовании ионов группы железа, а при рассмотрении ионов переходных металлов с конфигурациями  $4d^n$  и  $5d^n$ . В этих случаях усиливается тенденция к спариванию спинов за счет ковалентной связи и обусловленного этим ослабления корреляции.

**Слабое кристаллическое поле, теорема Крамерса.** В слабом кристаллическом поле  $\Delta_{K.P.} \ll \Delta_{LS}$ , поэтому сохраняется мультиплетная структура, возникающая за счет спин-орбитального взаимодействия. Тогда кристаллическое поле можно рассматривать как возмущение, которое действует на  $(\tau, S, L, J)$ -уровни энергетического спектра свободного иона. Поскольку векторы

$L$ ,  $S$ ,  $J$  связаны сильным спин-орбитальным взаимодействием, действие кристаллического поля, которое непосредственно влияет только на орбитальный момент, сказывается и на поведении вектора  $J$ . В то время как в свободном ионе каждый ( $\tau$ ,  $S$ ,  $L$ ,  $J$ )-уровень характеризуется  $(2J + 1)$ -кратным вырождением, которое может быть снято опять лишь внешним магнитным полем, в кристаллическом поле происходит частичное или полное снятие вырождения и в отсутствие магнитного поля. В кристаллическом поле с ромбической симметрией имеет место полное расщепление уровней. В зависимости от того, является число электронов четным или нечетным, спектр иона состоит из синглета или дублета. Такое различие в поведении ионов с четным или нечетным числом электронов связано с так называемой *теоремой Крамерса* [80], физический смысл которой кратко заключается в следующем.

Всякая электронная система с нечетным числом электронов обладает нецелочисленным результирующим спином  $S$ . Следовательно, если у такой системы орбитальное вырождение снимается и, кроме того,  $(2S + 1)$ -кратное вырождение по спину снимается за счет спаривания электронов с противоположно ориентированными спинами, то лишним остается лишь один электрон с неспаренным спином  $1/2$ . Состояние этого электрона вырождено, так как его спиновый вектор может иметь ориентацию «+» или «-». Такое вырождение не может быть снято ни кристаллическим полем, поскольку электрическое поле не влияет на спин, ни внутренним (например, спин-орбитальным) взаимодействием в силу *внутренней эквивалентности* обеих ориентаций спина. Оно может быть снято только внешними, зависящими от спина воздействиями, например магнитным полем или обменными силами [70].

Следует отметить, что теорема Крамерса носит общий характер и ее применение, разумеется, не ограничивается лишь ионами в слабом кристаллическом поле. Отличие ионов с четным и нечетным числом электронов играет, например, существенную роль и в случае промежуточного поля, если речь идет о снятии вырождения энергетических уровней по полному спину. Снятие вырождения в этом случае связано со спин-орбитальным взаимодействием (расщепление в отсутствие магнитного поля, которое определяется константами спинового гамильтониана; см. стр. 141 и далее и фиг. 2.25). Мы упоминаем теорему Крамерса при рассмотрении случая слабого поля в силу практических соображений, ибо с вопросами возникновения синглетных и дублетных состояний в кристаллическом поле мы сталкиваемся при объяснении магнитной анизотропии редкоземельных ионов, находящихся обычно в полях, которые можно считать слабыми (см. § 4.2).

Дублеты, возникающие у ионов с нечетным числом электронов за счет действия кристаллического поля, обычно называются *крамерсовскими дублетами*. Так как эти дублеты расщепляются в магнитном поле, они весьма существенны при определении маг-

нитных свойств ионов. Расщепление в магнитном поле протекает обычно таким образом, как будто каждый дублет характеризуется эффективным спином, равным  $1/2$ ; однако соответствующий  $g$ -фактор отличается как от значения 2, характерного для спина, так и от фактора Ланде исходного мультиплета (см., например, [71, 82]). Если расщепление в кристаллическом поле является неполным, эффективный спин  $S'$  может, конечно, иметь более высокое значение.

### § 2.3. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ В ШПИНЕЛЯХ

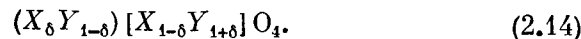
Обсудим теперь более подробно вопрос, почему некоторые шпинели являются обращенными, а другие — нормальными или смешанными. Выше мы показали, что ионы переходных металлов обладают общей тенденцией предпочтительно вступать в такую координацию, которая выгодна с точки зрения стабилизации ее кристаллическим полем. В том случае, когда не существует более сильных воздействий, способных преодолеть влияние кристаллического поля, можно было бы предсказать распределение катионов (по крайней мере переходных элементов) исходя из различий энергии стабилизации  $E_s$  для октаэдрической и тетраэдрической координаций (см. табл. 2.11). Как показало сравнение, проведенное Мак-Клором [75], в большинстве случаев мы действительно приходим к хорошему согласию с экспериментом (см. табл. 2.15).

Такой результат, однако, не является само собой разумеющимся, как кажется на первый взгляд, поскольку энергии стабилизации, а вследствие этого и их разность, малы (всего несколько десятков ккал/моль) по сравнению с полной энергией кристалла, имеющей порядок  $10^3$  ккал/моль. Тем не менее в некоторых случаях, например в большинстве ферритов, стабилизация ионов кристаллическим полем оказывается решающим фактором при определении катионного распределения. Это свидетельствует о том, что остальные вклады в энергию кристалла, и прежде всего кулоновская электростатическая энергия в таких соединениях не слишком сильно зависят от распределения катионов. Чтобы показать это и более ясно представить себе роль отдельных составляющих энергии кристалла, проведем теперь анализ полной энергии решетки шпинели.

Как показал Миллер [82], такой анализ позволяет получить дальнейшие поправки к энергии стабилизации и таким путем уточнить теоретические предсказания о распределении катионов. Одновременно можно получить приближенные критерии и для распределения ионов переходных элементов, у которых стабилизация за счет действия кристаллического поля отсутствует.

Энергия, характеризующая склонность ионов к определенной координации <sup>1)</sup>

Рассмотрим смешанную шпинель с общей формулой



Ее равновесное состояние, согласно (1.9), определяется условием минимума свободной энергии  $F = E - TS$ . Предположим, что ионы  $X$  и  $Y$  распределены статистически по позициям А и В и, следовательно,  $\delta = 1/3$ . Можно представить, например, что это состояние было достигнуто путем нагрева кристалла до высокой температуры, при которой энтропийный член намного превосходит энергию кристалла,  $TS \gg E$  и полностью определяет распределение катионов. В таком случае энтропия  $S$  максимальна  $(\partial S/\partial \delta)_{\delta=1/3} = 0$  <sup>2)</sup> и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \delta}\right)_{\delta=1/3} = \left(\frac{\partial E}{\partial \delta}\right)_{\delta=1/3}. \quad (2.15)$$

Величина этой производной показывает, насколько изменится энергия решетки шпинели, если поменять местами ион  $X$  в позиции В и ион  $Y$  в позиции А. Поэтому мы можем рассматривать ее как меру устойчивости статистического распределения ( $\delta = 1/3$ ) или как разность энергий  $P$ , характеризующих склонность ионов  $X$  и  $Y$  к октаэдрической координации:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \delta}\right)_{\delta=1/3} \equiv P(X) - P(Y). \quad (2.16)$$

Согласно формуле (1.1), энергия  $E$  равна сумме трех основных слагаемых: кулоновской энергии (энергии Маделунга)  $E_{\text{кул}}$ , борновской энергии отталкивания  $E_{\text{борн}}$  и члена  $E_{\text{эл}}$ , который в нашем случае с точностью до знака совпадает с энергией стабилизации  $E_{\text{эл}} \equiv -E_s$  <sup>3)</sup>.

При постоянной валентности ионов  $X$  и  $Y$ , которая будет здесь всегда предполагаться, средние заряды катионов, входящие, согласно (1.4), в выражение для константы Маделунга, однозначно

<sup>1)</sup> Использованный автором в подлиннике термин «Präferenzenergie» не имеет соответствующего русского эквивалента, поэтому он переведен фразой, выражающей его кристаллохимический смысл. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Мы можем убедиться в этом непосредственно, вычисляя производную от энтропии (2.27).

<sup>3)</sup> Возможный вклад ковалентной связи в энергию кристалла, как правило, можно разделить на часть, зависящую от расстояния между центрами соседних ионов, и часть с более низкой симметрией, которая зависит от типа координации данного иона. Первую часть можно включить в  $E_{\text{борн}}$  и это приведет лишь к некоторому изменению константы  $A_B$  и показателя степени  $s$  (см. § 1.1, стр. 31 и далее). Поскольку речь идет об ионах переходных элементов, вторую часть, согласно теории поля лигандов, можно включить в  $E_s$  (см. стр. 135 и далее). К вопросу о ковалентных связях ионов переходных элементов мы вернемся в конце этого параграфа.

определяются величиной параметра  $\delta$ . Поэтому полную энергию  $E$  можно рассматривать как функцию постоянной решетки  $a$ , кулоновского параметра  $u$  и параметра распределения  $\delta$ . В соответствии с этим общим представлением в принципе возможно путем минимизации свободной энергии одновременно по всем трем параметрам  $a$ ,  $u$  и  $\delta$  найти равновесное распределение катионов и определить равновесные значения геометрических параметров решетки  $a$  и  $u$ . С другой стороны, однако, при таком общем вычислении производной (2.15) от энергии  $E$ , как правило, получается выражение, в котором невозможно выделить вклады отдельных ионов, и поэтому определение энергии, характеризующей склонность ионов к определенной координации, теряет свой смысл. Миллер [82] устранил указанную трудность, введя следующие упрощающие предположения:

а) Борновскую энергию отталкивания можно записать в упрощенной форме (1.6) с показателем степени, *общим для всех катионов* в шпинелях, так что специфические свойства каждого иона характеризуются константой  $A_B$ .

б) Энергия стабилизации  $E_s$  зависит лишь от параметра распределения  $\delta$ , а не от геометрических параметров решетки.

При этих предположениях равновесные значения  $a$  и  $u$  определяются из условий

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{\partial E_{\text{кул}}}{\partial a} + \frac{\partial E_{\text{борн}}}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial u} = \frac{\partial E_{\text{кул}}}{\partial u} + \frac{\partial E_{\text{борн}}}{\partial u} = 0. \quad (2.17)$$

Последующий расчет производной  $dE/d\delta$  при дополнительных условиях (2.17), действительно, приводит к выражению типа (2.16), в котором  $P(X)$ ,  $P(Y)$  зависят лишь от сорта ионов  $X$  или  $Y$ .

Для реального вычисления энергий, характеризующих склонность ионов к занятию определенных позиций, необходимо знать конкретный вид  $E_{\text{кул}}$ ,  $E_{\text{борн}}$  и  $E_{\text{эл}}$ . Поэтому прежде чем перейти к обсуждению количественных результатов, приведем соответствующие выражения и кратко обсудим их; таким путем легче понять предположения Миллера.

**Кулоновская энергия (энергия Маделунга).** Ее вычисление, согласно (1.4), сводится к вычислению константы Маделунга  $A_M$ . Для шпинели  $AB_2O_4$  имеем  $N_A = 1$ ,  $N_B = 2$ ,  $N_C \equiv N_O = 4$ ; расстояния между ионами зависят от координат, приведенных на стр. 99. Средние значения валентностей  $q_A$  и  $q_B$  ионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях связаны между собой требованием электронейтральности;

$$q_A + 2q_B = 8, \quad (2.18)$$

так что достаточно учитывать одну из них, например  $q_A$ . Тогда константа  $A_M$  будет квадратичной функцией  $q_A$ :

$$A_M = f(u) + g(u)q_A + hq_A^2, \quad (2.19)$$

в которой коэффициенты  $f$ ,  $g$  являются функциями кислородного параметра  $u$ , а  $h$  — постоянная, не зависящая от  $u$ <sup>1)</sup>.

Если, принимая во внимание малость области изменений параметра  $u$ , рассматривать  $f$  и  $g$  как линейные функции от  $u$ , то получаются следующие численные соотношения<sup>2)</sup>:

$$\begin{aligned} f(u) &= 1522u - 430,8, \\ g(u) &= -488,2u + 172,2, \\ h &= 2,61. \end{aligned} \quad (2.20)$$

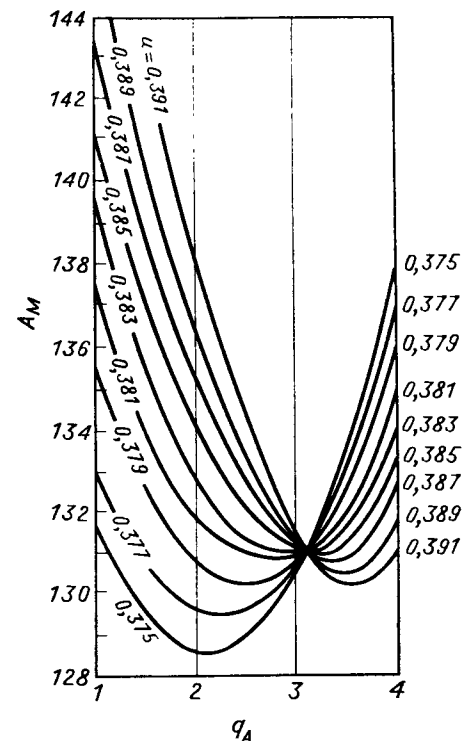
Кривые зависимости  $A_M(q_A)$  при различных значениях  $u$  приведены на фиг. 2.26.

Как следует из (1.4), устойчивость данной структуры увеличивается с ростом константы Маделунга. Вследствие большой абсолютной энергии Маделунга можно ожидать, что  $E_{кул}$  является решающим фактором при определении равновесного распределения, поскольку  $A_M$  сильно изменяется при изменении  $\delta$ , а значит и  $q_A$ . Из фиг. 2.26 видно, что этот случай имеет место при очень малых или, наоборот, очень больших значениях  $q_A$ . Какой тип шпинели — нормальный или обращенный — становится тогда предпочтительным, зависит от знака производной

$$\left(\frac{\partial A_M}{\partial \delta}\right)_{\delta=1/3} = \left(\frac{\partial A_M}{\partial q_A} \cdot \frac{dq_A}{d\delta}\right)_{\delta=1/3}.$$

При положительном знаке производной у (2—3)-шпинелей выгоднее обращенная структура, а при отрицательном знаке — нормальная структура. У (4—2)-шпинелей картина оказывается прямо противоположной. Условие  $(\partial A_M / \partial \delta)_{\delta=1/3} = 0$  определяет критическое значение параметра  $u$ , выше которого за счет энергии  $E_{кул}$  у (2—3)-шпинелей устойчивой становится нормальная структура, а у (4—2)-шпинелей — обращенная. Поскольку как у (2—3)-, так и у (4—2)-шпинелей значению  $\delta = 1/3$  соответствуют равные значения  $q_A = 8/3$ , одинаковым будет в обоих случаях и критическое значение  $u = 0,381$  (см. фиг. 2.26).

Как указывалось в § 2.1, увеличение параметра  $u$  связано с увеличением размеров тетраэдрических пустот, поэтому большим значением  $u$  должны характеризоваться главным образом те шпинели, у которых позиции А заняты ионами очень большого радиуса (например,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ). Такие шпинели должны были бы иметь нормальную структуру, что согласуется с экспериментально установленным распределением катионов в  $MnFe_2O_4$  и  $CdFe_2O_4$ . С дру-



Фиг. 2.26. Зависимость константы Маделунга  $A_M$  от средней величины валентности тетраэдрических ионов  $q_A$  при различных значениях кислородного параметра. (По Гортеру [83].)

гой стороны, очевидно, что в том случае, когда величина параметра  $u$  не слишком отличается от критического значения  $\sim 0,381$ , действие кулоновской энергии может быть легко преодолено другими вкладками в энергию кристалла, в частности энергией стабилизации иона в кристаллическом поле. Однако ясно, что  $E_{кул}$  оказывает заметное влияние и на зависимость параметра  $u$  от степени обращенности и от средней валентности  $q_A$ , как это видно из табл. 2.13, заимствованной из работы [84].

<sup>1)</sup> Постоянная  $h$  не зависит от  $u$  потому, что этот член описывает электростатические взаимодействия между катионами, координаты которых не зависят от  $u$ .

<sup>2)</sup> Более точные выражения, которые содержат члены с  $u^2$ , приведены, например, в работе Гудинафа [76], в которой обсуждается влияние поляризации анионов на электростатическую энергию.

Таблица 2.13

$q_A$	$u$
4	0,375
3	0,380
2	0,387

**Борновская энергия отталкивания.** Используя выражение (1.6) для рассматриваемых нами шпинелей, получаем

$$E_{\text{борн}}(a, u, \delta) = \frac{A_B^{(X)}}{a^s} [4\delta\rho_{AO}^{-s} + 6(1-\delta)\rho_{BO}^{-s}] + \frac{A_B^{(Y)}}{a^s} [4(1-\delta)\rho_{AO}^{-s} + 6(1+\delta)\rho_{BO}^{-s}], \quad (2.21)$$

где  $\rho_{AO}$ ,  $\rho_{BO}$  — выраженные в атомных координатах расстояния катион — кислород для тетраэдрической и октаэдрической позиций. Как указывалось в § 2.1, они вычисляются следующим образом:

$$\rho_{AO} = \sqrt{3} \left( u - \frac{1}{4} \right), \quad (2.22)$$

$$\rho_{BO} = \left[ 2 \left( u - \frac{3}{8} \right)^2 + \left( u - \frac{5}{8} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

В выражении (2.21) предполагается, что  $A_B$  не зависит от типа координации и что показатель степени  $s$  для окислов является универсальной постоянной. Миллер добился хорошего совпадения с экспериментом, выбрав  $s = 4$ . Это значение существенно меньше величины, принимаемой обычно для ионной решетки. Низкое значение  $s$  может быть сопряжено с частично ковалентным характером химической связи. При выборе значения  $s$  Миллер опирался на результаты Хаша и Прайса [73], которые в своей работе, посвященной рассмотрению аномальных размеров радиусов ионов переходных элементов, тоже использовали показатель степени  $s = 4$ , и, кроме того, на данные, полученные из измерений сжимаемости различных окислов <sup>1)</sup>.

**Энергия стабилизации  $E_s$ .** В соответствии с приведенным выше предположением о том, что  $E_s$  является функцией только параметра распределения  $\delta$ , энергия  $E_{\text{эл}}$  определяется выражением

$$E_{\text{эл}} = -E_s = -[E_{s,A}(Y) + E_{s,B}(X)](1-\delta) - E_{s,A}(X)\delta - E_{s,B}(Y)(1+\delta), \quad (2.23)$$

в котором  $E_{s,A}$ ,  $E_{s,B}$  — энергии стабилизации ионов  $X$  и  $Y$  в тетраэдрической и октаэдрической координациях; значения этих энергий указаны в табл. 2.11. Однако в действительности  $E_s$  зависит от расстояния ионов кислорода от центра координационного многогранника, а именно от константы  $C$  в выражении (2.5), которая для тетраэдрической и октаэдрической координаций уменьшается пропорционально пятой степени этого расстояния <sup>1)</sup>.

Миллер в своем рассмотрении не учитывал эту зависимость и предполагал, что равновесные значения  $a$  и  $u$  определяются лишь минимумом суммы  $E_{\text{кул}}$  и  $E_{\text{борн}}$ . В этом случае  $E_{\text{эл}}$  в соответствии с (2.23) можно определить с помощью спектроскопических данных, которые содержатся в табл. 2.11.

Возвратимся теперь к вопросу об определении полной энергии, характеризующей склонность ионов к определенной координации, на основе выражения (2.16). Если для первоначального полностью неупорядоченного состояния ( $\delta = 1/3$ ) принять  $q_A = 8/3$ ,  $a = 8,40 \text{ \AA}$  и  $u = 0,3823\dots$  <sup>2)</sup>, а энергию, характеризующую катионную вакансию,  $P(\square)$  положить равной нулю, то для энергии  $P(v)$  иона  $v$  получим выражение [82]

$$P(v) = 21,0Z(v) - \frac{0,28A_B(v)}{a^4} + \Delta E_s(v), \quad (2.24)$$

в котором все значения энергии выражены в ккал/моль,  $A_B(v)/a^4 \approx 28(2 + 3Z(v))$ ,  $Z(v)$  означает валентность иона, а  $\Delta E_s(v) = E_{s,B}(v) - E_{s,A}(v)$  <sup>3)</sup>. Величина  $P(v)$  является мерой склонности данного иона к октаэдрической координации и имеет большую положительную величину, если ион  $v$  обнаруживает сильную тенденцию занять октаэдрическую позицию. Из (2.24) видно, что в соответствии с требованием максимальной нейтрализации заряда склонность иона к октаэдрической координации возрастает с ростом его валентности.

Значения  $P(v)$ , рассчитанные Миллером с помощью формулы (2.24), приведены в табл. 2.14. Для сравнения в ней указаны также

<sup>1)</sup> В рамках электростатического приближения можно рассматривать кристаллическое поле как поле точечных зарядов [67, 71]. См., однако, замечания на стр. 122 и далее и 135 и далее.

<sup>2)</sup> Вычислено путем квадратичной интерполяции значений  $u = u(q_A)$ , приведенных в табл. 2.13. При вычислении  $dE/d\delta$  исходят из того, что при введенных предположениях  $u$  является функцией лишь  $q_A$  (и, следовательно,  $\delta$ ) в соответствии с предположениями Ромейна [84]. Это обстоятельство имеет существенное значение для разделения вкладов в (2.16). Заметим, далее, что такое предположение можно считать обоснованным лишь в том случае, когда отношение радиусов соответствующих ионов меняется не слишком сильно. Например, если рассматривать ряд нормальных шпинелей, содержащих одинаковые катионы  $B$ , но различные катионы  $A$ , то параметр  $u$  будет линейно возрастать с увеличением ионного радиуса катиона  $A$  (см. [85]).

<sup>3)</sup> При использовании более точного выражения для  $A_M$  первый член  $21,0Z(v)$  увеличивается на  $9,5Z(v)$  [76].

<sup>1)</sup> Критическое обсуждение и обстоятельный анализ этого предположения проводится в работе [76].

Таблица 2.14  
ЭНЕРГИИ  $P(v)$  ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ \*)

Ион	$E_s$ окта - $E_s$ тетра	$P(v)$	Ион	$E_s$ окта - $E_s$ тетра	$P(v)$
□	0	0	Zn <sup>2+</sup>	0	-31,6
Li <sup>+</sup>	0	-3,6	Cd <sup>2+</sup>	0	-29,1
Cu <sup>+</sup>	0	-8,6	Al <sup>3+</sup>	0	-2,5
Ag <sup>+</sup>	0	-19,6	Ti <sup>3+</sup>	7,7	-21,9
Mg <sup>2+</sup>	0	-5,0	V <sup>3+</sup>	12,3	-11,6
Ca <sup>2+</sup>	0	-30,7	Cr <sup>3+</sup>	46,7	16,6
Mn <sup>2+</sup>	0	-14,7	Mn <sup>3+</sup>	25,3	3,1
Fe <sup>2+</sup>	3,9	-9,9	Fe <sup>3+</sup>	0	-13,3
Co <sup>2+</sup>	2,1	-10,5	Co <sup>3+</sup>		
Ni <sup>2+</sup>	22,8	9,0	Ga <sup>3+</sup>	0	-15,4
Cu <sup>2+</sup>	15,6	-0,1	In <sup>3+</sup>	0	-40,2

\*) По Миллеру [82].

значения  $E_s$  окта -  $E_s$  тетра, которые определяют склонность ионов к заполнению октаэдрических позиций в том случае, когда учитывается лишь стабилизация ионов кристаллическим полем. Очевидно, что последовательность ионов, расположенных по возрастанию значений  $P(v)$ , не идентична последовательности, построенной в соответствии со значениями энергий стабилизации. Как вытекает из табл. 2.15, в которой проведено сопоставление с экспериментальными данными, значения степени обращенности шпинели, найденные на основании данных об энергии  $P(v)$ , более близки к действительности. Теория дает также хороший результат при применении к исследованию локализации катионных вакансий (□), поскольку в согласии с экспериментом предсказывает для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> распределение Fe [□<sub>1/3</sub>Fe<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> и для  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - распределение (Mn<sub>2/3</sub>□<sub>1/3</sub>)[Mn<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>. С другой стороны, по причинам, которые уже обсуждались ранее (стр. 135 и далее), эти данные нельзя считать совершенно надежными во всех случаях. Кроме того, значения  $P(v)$ , приведенные в табл. 2.14, являются завышенными, особенно для некоторых ионов переходных элементов, например, Mg<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup> и, вероятно, также и для Fe<sup>3+</sup>, на что уже указывал Гудинаф [76]; к экспериментальным данным были бы ближе вдвое меньшие значения.

В заключение обсуждения склонности ионов к тем или иным позициям в решетке упомянем о влиянии координационно-ковалентных связей. Под ними мы подразумеваем часть ковалентных связей, которая зависит от углов и которая определяется симметрией координационного многогранника [86]. При рассмотре-

Таблица 2.15  
СРАВНЕНИЕ ПРЕДСКАЗАННОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО УСТАНОВЛЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В ШПИНЕЛЯХ\*)

	Al <sup>3+</sup>		Ga <sup>3+</sup>		Cr <sup>3+</sup>		Mn <sup>3+</sup>		V <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	∅	$\Delta_8$	∅	$\Delta_8$	∅	$\Delta_8$	∅	$\Delta_8$	∅	$\Delta_8$	∅	$\Delta_8$
Mg <sup>2+</sup>	0,12 Н	С	Н, С	О	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	С
Zn <sup>2+</sup>	Н	С	Н	С	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	С
Cd <sup>2+</sup>	Н	С	Н	С	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	С
Mn <sup>2+</sup>	Н	С	Н	С	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	С
Fe <sup>2+</sup>	Н	О	Н	О	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	О
Co <sup>2+</sup>	Н	О, С	Н	О	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	О
Ni <sup>2+</sup>	0,25 Н	О	О	О	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	О
Cu <sup>2+</sup>	0,6 Н	О	О, С	О	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О	О

∅ — экспериментально установленное катионное распределение  
 $\Delta_8$  — предсказание на основе кристаллического поля  
 $P(v)$  — предсказание на основе энергии  $P(v)$

О — обращенная шпинель  
 Н — нормальная шпинель  
 С — смешанная шпинель ( $\Delta P < 3$  ккал/моль)

\*) По Миллеру [82], с некоторыми дополнениями.

нии ионов переходных элементов можно считать, что эти связи вносят определенный вклад в стабилизацию ионов кристаллическим полем (см. стр. 136), однако в случае ионов непереходных элементов его следует учитывать особо. В образовании координационно-ковалентных связей прежде всего участвуют ионы с конфигурацией внешних электронов  $d^{10}$ , а также  $d^5$ <sup>1)</sup>. У таких ионов энергетическое расстояние между наивысшими незаполненными  $s$ - и  $p$ -орбитами мало, что благоприятствует формированию гибридной ( $sp^3$ )-орбиты, обладающей тетраэдрической симметрией [18, 87]. В случае тетраэдрической координации такие гибридные орбиты в комбинации с заполненными  $2p$ -орбитами кислородных лигандов образуют четыре ковалентные связи, которые направлены к вершинам координационного тетраэдра. Это приводит к стабилизации иона в тетраэдрической позиции и к снижению общей энергии кристалла. Поэтому можно ожидать, что, например, ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  и в менее значительной степени ионы  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  будут проявлять тенденцию к тетраэдрической координации, что выражается в некотором уменьшении значений  $P(v)$  для этих ионов, приведенных в табл. 2.14. У некоторых четырехвалентных ионов, например,  $Ge^{4+}$  и  $Sn^{4+}$ , обладающих  $d^{10}$ -конфигурацией, тенденция к тетраэдрической координации оказывается ослабленной из-за слишком большого электрического заряда, для нейтрализации которого благоприятнее более высокая координация, например октаэдрическая [88]. У ионов  $Ti^{4+}$  и  $V^{5+}$  в тетраэдрических позициях, по-видимому, происходит образование гибридной орбиты ( $d^3s$ ) [89, 90].

Сокращением расстояний  $A-O$ , обусловленным образованием тетраэдрических ковалентных связей, можно объяснить уменьшение на  $0,06 \text{ \AA}$  длины ребра элементарной ячейки в процессе обращения шпинели [18]. С этим связан и тот факт, что диаметр тетраэдрических пустот, как правило, меньше диаметра находящегося в нем катиона: «уплотнение» структуры снижает также и кулоновскую энергию, так как в выражении (2.21) постоянная решетки  $a$  стоит в знаменателе.

Необходимо указать, что выводы о склонности ионов к определенной координации имеют силу лишь для структуры шпинели и не могут быть механически перенесены на другие структуры. В качестве доказательства упомянем, например, что ион  $Al^{3+}$ , который в шпинелях проявляет явную тенденцию к октаэдрической координации, в гранатах занимает преимущественно тетраэдрические позиции (см. табл. 2.8).

<sup>1)</sup> Ионы с  $d^5$ -конфигурацией имеют наполовину заполненную  $d$ -подоболочку и вследствие этого относятся к числу ионов переходных элементов, однако, поскольку у них электронное облако сферически симметрично в электростатическом приближении, энергия их стабилизации в кристаллическом поле равна нулю.

### Равновесное распределение катионов. Смешанные шпинели

Вернемся теперь к вопросу о равновесном распределении катионов. Энергия  $P(v)$ , которая определяется формулой (2.16) и количественно рассчитывается по формуле (2.24), характеризует лишь относительную тенденцию ионов к занятию октаэдрических положений; ее недостаточно для того, чтобы во всех случаях определить истинное распределение ионов. Это объясняется двумя главными причинами: а) формула (2.16) определяет энергию  $P(v)$  лишь через *изменения энергии*, в то время как для равновесного состояния решающей является *свободная энергия* кристалла; б) определение энергии  $P(v)$  относится к статистическому катионному распределению  $\delta = 1/3$ , тогда как в общем случае энергия, связанная с переходом иона из позиции А в позицию В, может зависеть от  $\delta$ . Конечно, эти возражения не существенны, если разность энергий  $P(v)$  соответствующих ионов велика. Тогда, очевидно, и разность энергий кристалла для обоих предельных случаев — обращенной и нормальной шпинели — имеет большую величину, так что в рассматриваемой температурной области энтропийный член  $TS$  не оказывает влияния на катионное распределение. Тогда фактическое распределение будет или нормальным или обращенным практически в соответствии с величиной энергии  $P(v)$  (см. табл. 2.15). Однако, если указанное условие не выполняется и значения энергии, характеризующей склонность ионов к определенной координации, мало отличаются друг от друга, необходимо принимать в расчет и энтропию и определять равновесное распределение из условия минимума свободной энергии  $F = E - TS$ . В этом случае результирующее распределение сильно зависит от температуры и в общем соответствует структуре смешанного типа, которая отвечает компромиссу между тенденцией к образованию нормальной или обращенной структуры, чему благоприятствует энергия  $E$ , и тенденцией к статистическому распределению с  $\delta = 1/3$ , которому благоприятствует энтропийный член  $TS$ .

Для решения вопроса о том, в каких случаях разность энергий  $P(v)$  можно считать достаточно большой величиной, необходимо оценить величину члена  $TS$ . Прежде всего рассчитаем энтропию шпинели (2.14), используя статистическое определение

$$S = k \ln w, \quad (2.25)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К — постоянная Больцмана, а  $w$  — число возможных способов, каким могут быть распределены  $N$  катионов  $X$  и  $2N$  катионов  $Y$  по  $N$  позициям типа А и по  $2N$  позициям типа В.

Как нетрудно видеть,  $w$  определяется выражением

$$w = \frac{N!}{(N\delta)! [N(1-\delta)]!} \frac{(2N)!}{[N(1+\delta)]!}, \quad (2.26)$$

откуда при  $N\delta \gg 1$ ,  $N(1-\delta) \gg 1$  получаем (пренебрегая постоянным членом) выражение для энтропии 1 моля

$$S = Nk [-\delta \ln \delta + 2(\delta - 1) \ln(1 - \delta) - (\delta + 1) \ln(\delta + 1)]. \quad (2.27)$$

В равновесном состоянии должно выполняться условие  $dF/d\delta = 0$  и, следовательно,

$$T \frac{dS}{d\delta} = \frac{dE}{d\delta}. \quad (2.28)$$

Дифференцируя (2.27) и используя соотношение (2.16), получаем окончательное условие для равновесного распределения при температуре  $T$ :

$$-NkT \ln \frac{\delta(1+\delta)}{(1-\delta)^2} = P(X) - P(Y) = \Delta P, \quad (2.29)$$

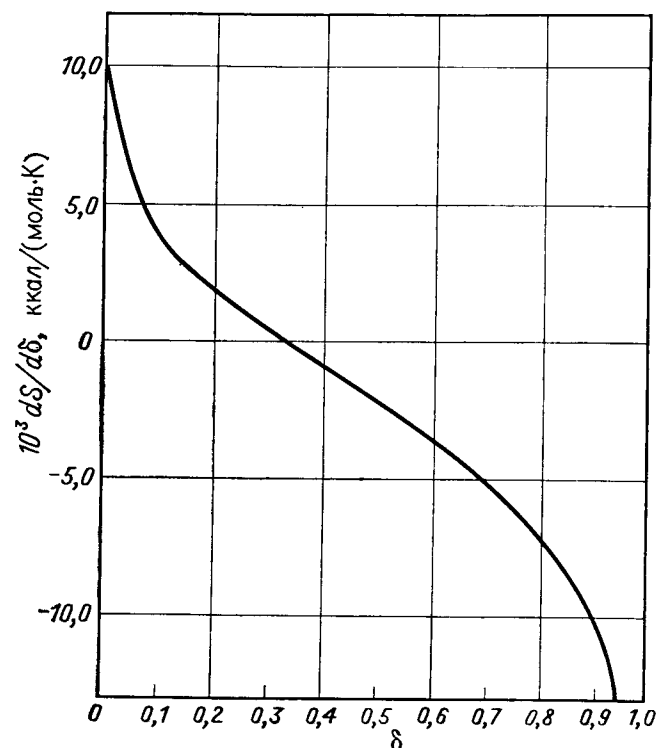
или

$$\frac{\delta(1+\delta)}{(1-\delta)^2} = e^{-\Delta P/RT}, \quad (2.30)$$

где  $R = Nk = 1,986 \dots$  кал/моль·К, а  $\Delta P$  определяет разность энергий  $P$  ( $\nu$ ), которая в общем случае может зависеть от  $\delta$ . Чтобы могло установиться равновесное распределение, описываемое уравнением (2.30), катионы должны иметь возможность диффундировать по кристаллу и взаимно обмениваться своими местами. Однако такой процесс может происходить не при любой температуре. Синтез ферритов осуществляется, как правило, при сравнительно высоких температурах, при которых диффузия катионов протекает достаточно быстро для того, чтобы установилось равновесие. Если величина  $\Delta P$  мала, то энтропийный член может доминировать, и вопреки естественной тенденции катионов занять позиции с определенной координацией может возникнуть статистическое распределение. Во время охлаждения равновесное распределение изменяется. Если охлаждение протекает медленно, диффузия может обеспечить сохранение равновесного распределения, по крайней мере до тех пор, пока температура не снизится ниже определенного значения.

Температура, при которой практически прекращается диффузия ионов, в разных случаях различна и лежит в интервале от 150 до 700° С. Если охлаждение протекало медленно, то распределение при комнатной температуре примерно соответствует равновесному распределению при этой критической температуре. Отсюда следует, что часто речь идет не об истинном равновесном состоянии, а о замороженном состоянии, которое соответствует равновесию при более высокой температуре, т. е. о метастабиль-

ном состоянии (см. § 1.4). Таким образом, катионное распределение в шпинелях с малой величиной  $\Delta P$  зависит от способа их получения и во всяком случае от предшествующей термообработки. Это на самом деле наблюдалось, например, у  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [91]; для марганцевого феррита  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  до сих пор не ясно, обусловлена ли его смешанная структура лишь малой разностью  $\Delta P$  и не



Фиг. 2.27.

играет ли здесь определенную роль возможная зависимость упругой энергии от катионного распределения [92, 93]. Тщательное изучение [94, 95] показало, что у феррита магния величина  $\Delta P$  определяется соотношением  $\Delta P = E_0 - E_1\delta$  и действительно слабо зависит от  $\delta$ . Подобное поведение было обнаружено и у других шпинелей (см., например, [96]).

Чтобы иметь представление о том, когда величину  $\Delta P$  можно считать малой и когда вследствие этого можно ожидать возникновения смешанной структуры, достаточно сравнить значения  $\Delta P$  со значением выражения  $T(dS/d\delta)$  при температуре, при которой



прекращается диффузия ионов. Если принять  $T \approx 1000$  К, то при значениях  $\delta$ , не слишком близких к 0 или 1, имеем  $T(dS/d\delta) \approx \approx NkT = 2$  ккал/моль. Если разность  $\Delta P$  сравнима с этой величиной, образуется смешанная структура; в противном случае, т. е. при  $|\Delta P| \gg 2$  ккал/моль, распределение определяется минимумом энергии и будет обращенным или нормальным. В табл. 2.15 принято, что при  $P > 3$  ккал/моль существует смешанная структура. Чтобы дать представление о численном значении энтропии, на фиг. 2.27 изображена производная  $dS/d\delta$  как функция от  $\delta$ . Очевидно, что строго статистическому распределению ионов ( $\delta = 1/3$ ) соответствует  $dS/d\delta = 0$ ; с другой стороны, при значении  $\delta = 0,01$ , которое с точки зрения эксперимента соответствует уже обращенной структуре,  $dS/d\delta = 9,2 \cdot 10^{-2}$  ккал/моль  $\cdot$  К, и поэтому при  $T = 1000$  К имеем  $T(dS/d\delta) = 9,2$  ккал/моль.

#### § 2.4. ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ ВСЛЕДСТВИЕ ЭФФЕКТА ЯНА — ТЕЛЛЕРА

##### Общее рассмотрение эффекта Яна—Теллера<sup>1)</sup>

Как было показано в § 2.2, кристаллическое поле кубической симметрии лишь частично снимает вырождение состояния  $d$ -электрона, так как первоначальный пятикратно вырожденный уровень расщепляется в этом поле на дублет  $d_\gamma$  и триплет  $d_e$ . С этим связано то обстоятельство, что основные состояния ионов переходных элементов в кубическом поле часто остаются вырожденными (см. табл. 2.9 и 2.10). Однако, как показали Ян и Теллер [97], системы, основное состояние которых орбитально вырождено, за некоторыми исключениями являются неустойчивыми. Вследствие этого существует тенденция к снятию вырождения путем понижения собственной симметрии. Так, в комплексах и кристаллах, содержащих ионы переходных элементов, основное состояние которых орбитально вырождено, может происходить спонтанное искажение окружения этих ионов и соответственно снижение симметрии кристаллического поля и снятие вырождения (эффект Яна — Теллера, в дальнейшем сокращенно ЯТ)<sup>2)</sup>.

Ограничимся рассмотрением ионов с  $3d^n$ -конфигурациями. Какие из этих ионов могут обнаруживать эффект ЯТ, видно из табл. 2.9 и 2.10. В принципе таковыми могут быть все ионы, которые обладают в кубическом поле орбитально вырожденным состоянием.

<sup>1)</sup> Об эффекте Яна — Теллера и его влиянии на энергетический спектр ионов в кристаллическом поле кубической симметрии см. также гл. 24 книги [179\*]. — Прим. ред.

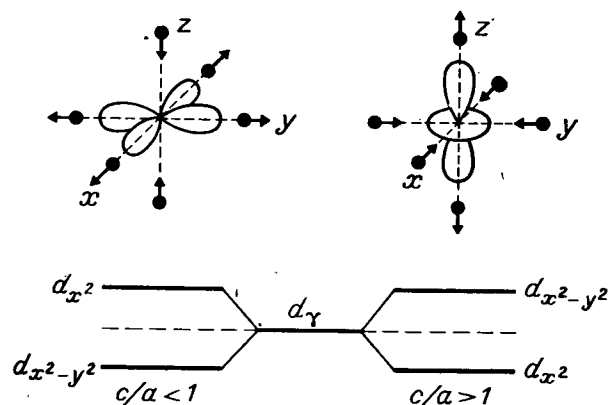
<sup>2)</sup> По причинам, изложенным на стр. 146, эффект ЯТ не приводит к расщеплению уровней, если основным состоянием является крамеровский дублет.

Попытаемся теперь на конкретном примере показать, почему вообще возникает искажение и как оно связано с энергией основного состояния. Рассмотрим ион с конфигурацией  $d^4$  (например,  $Mn^{3+}$ ), при наличии которого эффект ЯТ проявляется очень четко. В промежуточном поле октаэдрической симметрии ион с этой конфигурацией обладает наполовину заполненным  $d_e$ -уровнем ( $d_e^3$ ) и одним  $d_\gamma$ -электроном, состояние которого можно описать одной из двух волновых функций:  $d_{x^2-y^2} \equiv (x^2 - y^2)/r^2$ ,  $d_{z^2} \equiv \equiv (3z^2 - r^2)/r^2$ . Распределение электронной плотности на орбитах  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  было показано на фиг. 2.18. Если четыре лепестка орбиты  $d_{x^2-y^2}$  в плоскости  $x, y$  направлены к четырем анионам, то электронная плотность в состоянии  $d_{z^2}$  максимальна вдоль оси  $z$ . Если бы рассматриваемый ион имел вместо четырех  $d$ -электронов пять (состояние  $d_e^4$ ,  $d_\gamma^1$ ), то обе орбиты  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  были бы заполнены и вся электронная оболочка была бы сферически-симметричной. Удаление электрона с одной из орбит  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  или, что то же самое, появление там дырки, нарушает симметрию.

Если, например, состояние  $d_{x^2-y^2}$  не заполнено, то распределение электронной плотности в заполненном  $d_{z^2}$ -состоянии оказывается таким, что ядро катиона сильнее экранируется от обоих анионов, расположенных на оси  $z$ , чем от анионов, лежащих в плоскости  $x, y$ . Вследствие этого на анионы в плоскости  $x, y$  действуют большие силы притяжения, чем на два остальных аниона, расположенных на оси. Это приводит к искажению решетки, а именно возникновению вытянутого октаэдра с тетрагональной симметрией  $c > a$ . Наоборот, если заполнено состояние  $d_{x^2-y^2}$  и имеется дырка в состоянии  $d_{z^2}$ , то возникает противоположное искажение, октаэдр сокращается в направлении оси  $z$ , так что  $c < a$ . Оба вида искажения изобразены на фиг. 2.28. Эти искажения приводят к снятию вырождения  $d$ -уровня и к уменьшению энергии катиона (см. фиг. 2.19). Какой из двух случаев реализуется в действительности, зависит обычно от других вкладов в энергию кристалла. Если в шпинелях ионы  $Mn^{3+}$  находятся в позициях В, то обычно наблюдается удлинение октаэдра ( $c/a > 1$ ).

С такой же ситуацией, как у ионов с конфигурацией  $d^4$ , мы сталкиваемся и в случае ионов с конфигурацией  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ), где снова можно воспользоваться представлением об электронной дырке, введенной в первоначально сферически-симметричное состояние  $d^{10}$ , а также и в случае  $d^7$ -ионов в низкосимметричном состоянии (сильное кристаллическое поле). Во втором случае внешние электроны принадлежат конфигурации  $d_e^6 d_\gamma^1$  и поэтому единственный электрон может находиться на одной из орбит  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ . Таким образом, мы имеем почти такую же картину, как для иона  $d^4$  в промежуточном поле. Во всех указанных случаях эффект ЯТ вызывался  $d_\gamma$ -электронами. Однако в принципе он должен возникать и при частичном заполнении  $d_e$ -уровня. Три орбиты  $d_e$ -элек-

тронов ориентированы относительно анионов таким образом (см. фиг. 2.18), что различие в эффекте экранирования электрона и дырки много меньше, чем для  $d_{\gamma}$ -состояний. Поэтому и искажения окружения ионов, если они вообще возникают, незначительны, а выигрыш в энергии невелик. Расщепление  $d_e$ -уровня иногда сравнимо с расщеплением, вызванным спин-орбитальным взаимодействием (орбитальный момент не заморожен, если речь идет об орбитальном триплете), которое мы до сих пор не учитывали. Это обстоятельство сильно усложняет ситуацию и затрудняет выводы.



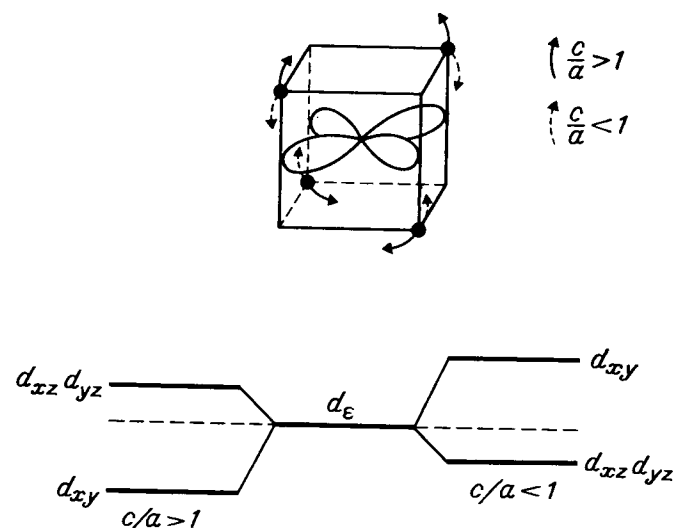
Фиг. 2.28. Возникновение тетрагонального искажения октаэдра ( $c/a \geq 1$ ) за счет эффекта ЯТ и положение соответствующих энергетических уровней.

По указанной причине в случаях октаэдрической координации мы ограничимся эффектом ЯТ, обусловленным  $d_{\gamma}$ -электронами.

Если катионы находятся в тетраэдрической координации, то орбиты  $d_e$  и  $d_{\gamma}$  меняются ролями; тогда большие искажения могут быть вызваны лишь  $d_e$ -электронами, орбиты которых близки к отрицательным анионам. Поэтому в тетраэдрическом поле можно ожидать появления явно выраженных искажений ЯТ при наличии ионов с электронными конфигурациями  $d^3$  ( $d_{\gamma}^3 d_e^0$ ),  $d^4$  ( $d_{\gamma}^2 d_e^2$ ),  $d^8$  ( $d_{\gamma}^4 d_e^4$ ) и  $d^9$  ( $d_{\gamma}^4 d_e^5$ ). Все перечисленные случаи могут быть сведены к двум типичным ситуациям, в которых в состоянии  $d_e$  находится либо электрон, либо электронная дырка. Искажение обычно снова является тетрагональным; его возникновение схематически изображено на фиг. 2.29.

В отличие от  $d_{\gamma}$ -уровня, обладающего в кубическом поле двукратным орбитальным вырождением,  $d_e$ -уровень является орбитальным триплетом, который вследствие тетрагонального искажения расщепляется на дублет и синглет. Согласно правилу сохранения центра тяжести термов, расстояния этих уровней от первоначального, нерасщепленного  $d_e$ -уровня относятся как 1:2,

а их взаимное расположение определяется тем, какую величину имеет отношение  $c/a$  — больше или меньше единицы. В результате искажения  $c/a > 1$  и  $c/a < 1$  для данного иона оказываются неравноценными, так что уже в первом приближении им соответствуют различные значения энергии стабилизации. Обращаясь к фиг. 2.29, на которой показано расщепление  $d_e$ -уровня в обоих случаях, можно показать, что для иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) в тетраэдрической координации более выгодно искажение  $c/a < 1$ , так как выигрыш в энергии в этом случае вдвое больше, чем при искажении  $c/a > 1$ .



Фиг. 2.29. Возникновение тетрагонального искажения тетраэдра ( $c/a \geq 1$ ) за счет эффекта ЯТ и положение соответствующих энергетических уровней.

По той же причине для иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) в указанной координации более выгодно искажение  $c/a > 1$ . Эти выводы находятся в наилучшем согласии с характером искажений, наблюдаемых в  $\text{Cu}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$  и  $\text{Ni}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$ .

В противоположность этому, с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ), который в тетраэдрической координации может оказаться причиной незначительного искажения ЯТ, вызываемого  $d_{\gamma}$ -электронами, нельзя связать какой-либо определенный тип искажений, поэтому он может способствовать стабилизации любого из двух типов тетрагональной деформации. Как показал Гудинаф [98], в этом случае результирующий эффект существенно зависит от свойств остальных ионов решетки.

Правильность такого вывода подтверждается тем, что  $\text{Fe}[\text{Al}_2]\text{O}_4$  характеризуется кубической симметрией,  $\text{Fe}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$  — тетрагональным искажением  $c/a < 1$  [22], а  $\text{Fe}[\text{V}_2]\text{O}_4$  — тетра-

гональным искажением  $c/a > 1$  [26]. В некоторых случаях может возникнуть и ромбическое искажение, например, в системах  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  [32] и  $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$  [99].

Как мы видели, в связи с эффектом ЯТ симметрия кристаллического поля при тетраэдрической и октаэдрической координации ионов меняется и становится уже не кубической, а чаще всего тетрагональной. Расщепление  $d_{\gamma}$ - и  $d_{\epsilon}$ -уровней показано на фиг. 2.28 и 2.29. Величина расщепления зависит от величины тетрагональной компоненты кристаллического поля и в первом приближении пропорциональна величине искажения. На фиг. 2.30 схематически изображено изменение полной энергии комплекса или кристалла в зависимости от искажения с учетом вклада кулоновской энергии и энергии отталкивания. Эти кривые непосредственно характеризуют уже подробно обсуждавшийся эффект, обусловленный  $d^4$ -ионом в октаэдрическом поле. При удлинении октаэдра ( $c > a$ ) электрон стабилизируется на  $d_{z^2}$ -орбите, при его сжатии ( $c < a$ ), наоборот, на  $d_{x^2-y^2}$ -орбите. Величина искажения определяется минимумом энергии. На фиг. 2.30 показано и первое возбужденное состояние ( $d_{\epsilon}^2 d_{\gamma}^2$ ), в котором эффект ЯТ выражен слабо, так как он обусловлен  $d_{\epsilon}$ -электронами.

Фиг. 2.30. Схематическое изображение зависимости энергии основного и возбужденного состояний кристаллического комплекса от величины искажения.

$\Delta_{\text{ЯТ}}$  обозначает уменьшение энергии вследствие эффекта ЯТ,  $\Delta$  — расстояние до возбужденного уровня неискаженного комплекса.

Изменения макроскопической симметрии

Эффект ЯТ может быть причиной отклонения от кубической симметрии кристаллов некоторых окислов и других соединений переходных элементов, которое не удается объяснить ни различием размеров ионов, ни образованием сверхструктуры [74, 100]. Если кристалл содержит в достаточной концентрации ЯТ-катионы, то возникает кооперативное упорядочение искаженных координационных многогранников, которое понижает общую энергию кристалла и изменяет его симметрию. Чаще всего эти макроскопические искажения встречаются у соединений, содержащих ионы  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрической координации, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической или тетраэдрической координации и ионы  $\text{Ni}^{3+}$  в низкоспиновом состоянии в октаэдрической координации. В соответствии с пред-

шествовавшими рассуждениями именно в этих случаях эффект ЯТ должен быть особенно сильным. Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в тетраэдрической координации также обнаруживают сравнительно сильную тенденцию к тетрагональному искажению, но они вследствие сильной склонности к октаэдрической координации редко встречаются в тетраэдрических позициях; то же самое относится и к ионам  $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ .

Шпинель. Образование макроскопического искажения можно наглядно проследить на шпинелях, у которых такие искажения являются следствием параллельного упорядочения локально искаженных октаэдров или тетраэдров. При такого рода упорядочении симметрия кристалла совпадает с симметрией искаженных координационных многогранников, взаимно параллельные оси четвертого порядка которых определяют тетрагональные оси всего кристалла.

Типичным примером может служить окись  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , которая представляет собой нормальную шпинель (2—3)-типа с тетрагональной деформацией ( $c/a > 1$ ), обусловленной искажением октаэдров,

Таблица 2.16

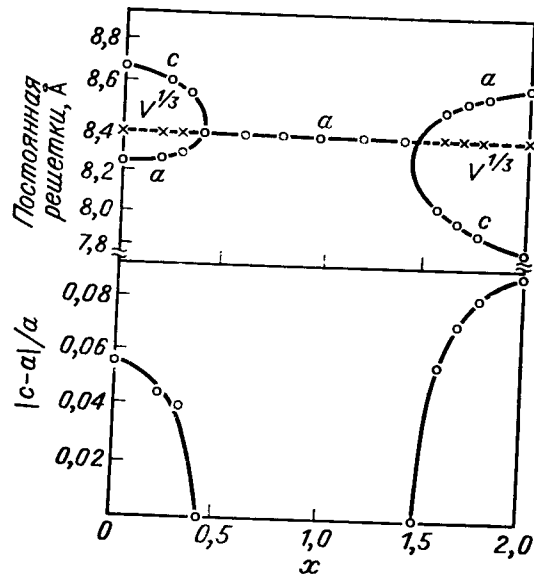
## ПРИМЕРЫ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ШПИНЕЛЕЙ

Вещество	Ион, вызывающий искажение	Позиция	$c/a$	$T_t$ , °C	Литература
$\text{CdMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,20		[101]
$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,14	1025	[101, 84]
$\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,146		[102]
$\text{MgMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,15	~ 900	[102, 103]
$\text{CoMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,15		[101, 102, 104]
$\text{FeMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,05		[101, 105]
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,16	1170	[84, 101, 102, 104, 106]
$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}^{3+}$	B	1,16		[107]
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}^{2+}$	A	0,913	630	[21, 108, 109]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}^{2+}$	B	1,06	360	[109—111]
$\text{CuRh}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}^{2+}$	A	0,91	560	[107]
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}^{2+}$	A	1,04	2	[113]
$\text{NiRh}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}^{2+}$	A	1,04	87	[114, 115]

занятыми ионами  $\text{Mn}^{3+}$ . Как видно из табл. 2.16, содержащей кристаллографические данные для важнейших тетрагональных шпинелей, аналогичными по характеру искажениями обладают и другие манганиты.  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  в отличие от  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  вообще является смешанной шпинелью, степень обращенности которой зависит от способа изготовления. Замена части ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в позициях B

ионами  $Mg^{2+}$  снижает концентрацию ЯТ-ионов в подрешетке В, что приводит к уменьшению отношения  $c/a$  [116].

По сравнению с ионом  $Mn^{3+}$  ион  $Cu^{2+}$  не обладает столь сильно выраженной склонностью к октаэдрической координации и поэтому в шпинелях  $Cu^{2+}$  встречается как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях. В обоих случаях может произойти тетрагональная деформация, если концентрация ионов  $Cu^{2+}$  в соответствующих позициях решетки достаточно велика. Примером шпинели с деформированными тетраэдрами, содержащими  $Cu^{2+}$ ,



Фиг. 2.31. Зависимость тетрагонального искажения от химического состава в системе  $CuFe_{2-x}Cr_xO_4$ . (По Ониши и Тераниши [109].)

является  $Cu^{2+}[Cr_2^{3+}]O_4$  ( $c/a < 1$ ). Наоборот, в феррите  $CuFe_2O_4$ , который обычно имеет смешанную структуру, преобладает влияние ионов  $Cu^{2+}$  в октаэдрических позициях, так что при достаточной степени обращенности возникает тетрагональная деформация такого же характера, как и у  $Mn_3O_4$  ( $c/a > 1$ ).

Хорошей иллюстрацией того, при каких условиях возникают кооперативные искажения, могут служить результаты исследований некоторых систем твердых растворов. В изученной Ониши и Тераниши [109] системе  $CuFe_{2-x}Cr_xO_4$  (фиг. 2.31) вследствие сильной склонности ионов  $Cr^{3+}$  к октаэдрической координации концентрация ионов  $Cu^{2+}$  в позициях В падает с возрастанием  $x$ . Это проявляется сначала в уменьшении, затем при  $x \approx 0,4$  в полном исчезновении тетрагональной симметрии. Лишь при значи-

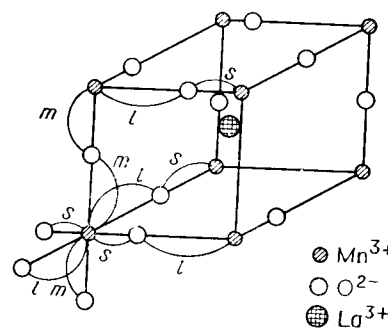
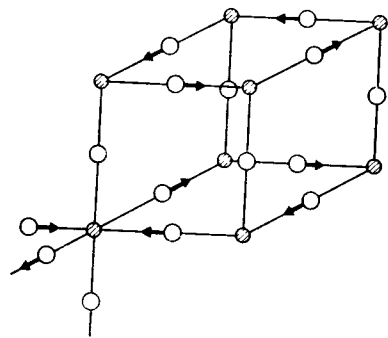
тельно более высоких  $x$  ( $\approx 1,4$ ) снова появляется тетрагональная деформация, но на этот раз она характеризуется отношением  $c/a < 1$ , поскольку вызывается ионами  $Cu^{2+}$  в позициях А.

В системе  $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$  [117] проявляются прямо противоположные тенденции к сжатию и растяжению координационных тетраэдров, обусловленные ионами  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  в позициях А (см. табл. 2.16). При  $x < 0,88$  преобладает влияние ионов  $Cu^{2+}$  ( $c/a < 1$ ), при  $x > 0,88$  — влияние ионов  $Ni^{2+}$  ( $c/a > 1$ ). В окрестности критической концентрации  $x = 0,88$  при низких температурах происходит дальнейшее изменение симметрии от тетрагональной к ромбической, которая, по крайней мере частично, удовлетворяет обеим противоположным тенденциям. Действительно, можно непосредственно прийти к ромбической симметрии, если представить, что оси четвертого порядка обоих деформированных координационных тетраэдров (растянутых в случае  $Ni^{2+}$  и сжатых в случае  $Cu^{2+}$ ) располагаются в двух взаимно перпендикулярных направлениях (направлениях исходных кубических осей кристалла). Согласно работам Бальтцера [118, 119], в которых рассматриваются некоторые системы, содержащие ЯТ-ионы одновременно и в октаэдрических, и в тетраэдрических позициях, ионы  $Cu^{2+}$  в позициях А могут оказывать компенсирующее воздействие на искажения, вызванные ионами  $Mn^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в позициях В. Это явление тоже можно считать следствием противоположных деформирующих влияний; ионы  $Cu^{2+}(A)$  предпочитают искажения типа  $c/a < 1$ , в то время как ионы  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{3+}(B)$  — искажения типа  $c/a > 1$ .

Точный механизм указанной компенсации до сих пор не выяснен. Неизвестно также, не происходит ли и здесь при достаточно низких температурах изменение симметрии, например, на ромбическую. Следует добавить также, что в некоторых случаях в кооперативных искажениях принимает участие и спин-орбитальное взаимодействие, которое у ионов с незамороженным орбитальным моментом в кубическом кристаллическом поле может сделать предпочтительным определенный тип искажений [120] (см. также § 4.3). Обычно, однако, этот эффект приводит к противоположному искажению по сравнению с эффектом ЯТ, так что вопрос о том, какой из двух эффектов играет основную роль, решается обусловленным ими выигрышем в энергии.

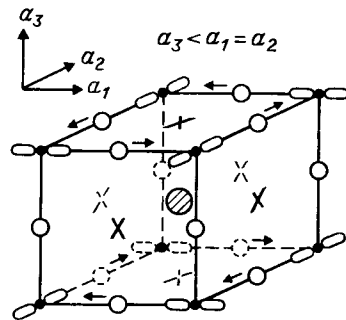
**Структуры перовскита и NaCl.** Теперь обсудим искажения ЯТ в других структурах, в частности в структуре перовскита и в структуре типа NaCl. В этих случаях кооперативное упорядочение искаженных координационных многогранников может быть очень сложным, и результирующая симметрия обычно не совпадает с симметрией локальных искажений. Типичным примером перовскита, симметрия которого определяется кооперативными искаже-

ниями ЯТ, может служить  $\text{LaMnO}_3$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , ответственные за искажение, образуют простую решетку с октаэдрической координацией. Кислородные октаэдры, окружающие ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , являются здесь приблизительно тетрагонально искаженными, так же как у  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Однако, как показал Гудинаф [121], минимум



Фиг. 2.32. Возникновение искажений за счет наличия ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{LaMnO}_3$ . (По Канамори [122].)

упругой энергии достигается в том случае, когда октаэдры упорядочены не одинаковым образом, а когда два соседних октаэдра имеют взаимно перпендикулярные тетрагональные оси (фиг. 2.32). Результирующая симметрия тогда в общем случае оказывается не тетрагональной, а ромбической с удвоенными элементарной ячейкой и параметрами решетки, удовлетворяющими неравенству:  $c < a\sqrt{2} \leq b\sqrt{2}$ . Такая симметрия, которую Гудинаф обозначил  $O'$ , соответствует искажению идеальной кубической ячейки перовскита, причем  $a_3 < a_2 = a_1$ . Это непосредственно обусловлено тем, что направления удлинения октаэдров параллельны



- $\text{Mn}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$
- Кислород или фтор
- ⊗ Вакансия в  $\text{MnF}_3$ , кислород в  $\text{CuCO}_3\text{O}_4$
- ×  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{CuCO}_3\text{O}_4$ , вакансия в  $\text{MnF}_3$

Фиг. 2.33. Расположение  $d_{2z}$ -орбит ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в различных кристаллах типа перовскита. (По Гудинафу [121].)

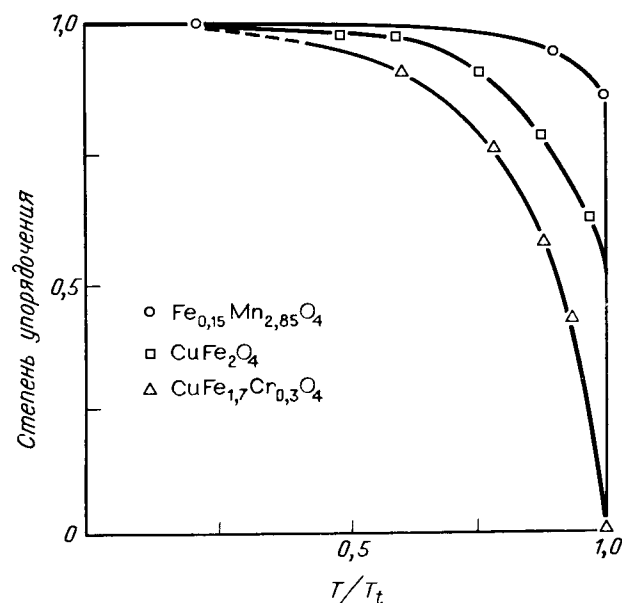
плоскости (001), вследствие чего в направлении оси  $a_3$  существуют лишь «короткие» цепочки  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ . Аналогичным образом могут быть объяснены и другие структуры, у которых ионы ЯТ образуют простую кубическую решетку. Примером могут служить либо  $\text{Cu}^{2+}\text{Co}_3^{2+}\text{O}_4$  с упорядоченной структурой типа NaCl, в которой ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют одну из четырех эквивалентных подрешеток, либо  $\text{MnF}_3$  (фиг. 2.33)<sup>1)</sup>.

Интересны также искажения ЯТ у двойных оксидов  $A^+B^{3+}\text{O}_2$ ; чаще всего они обладают структурой NaCl с правильным упорядочением ионов в плоскостях (111), что само по себе приводит к ромбоэдрическому искажению (см. § 2.2). Однако если ионы  $B^{3+}$  принадлежат к числу ионов ЯТ, то под воздействием эффекта ЯТ может возникнуть другая симметрия. Так, например, хотя  $\text{Na}^+\text{Ni}^{III}\text{O}_2$  обладает упомянутым выше упорядочением ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ni}^{III}$  в плоскостях (111), тетрагональная деформация октаэдров, содержащих  $\text{Ni}^{III}$ , приводит к тому, что симметрия при низких температурах оказывается моноклинной [102]. Напротив, соединение  $\text{LiMnO}_2$  имеет ромбическую структуру с упорядочением ионов в плоскостях (110) [121]. Такое различное поведение названных оксидов Гудинаф объяснил тем, что в  $\text{LiMnO}_2$  искажения ЯТ возникают уже при высоких температурах, при которых еще возможна ионная диффузия. Благодаря диффузии ионы могут перегруппировываться таким образом, что достигается минимум упругой энергии кристалла относительно искажений ЯТ. У  $\text{NaNiO}_2$ , напротив, искажение появляется лишь при значительно более низких температурах, при которых движение ионов в кристалле практически невозможно. Поэтому сохраняется упорядочение ионов в плоскостях (111), возникшее при более высоких температурах, и эффект ЯТ вызывает лишь упомянутое выше моноклинное искажение.

**Критическая температура и критическая концентрация.** Устойчивое макроскопическое искажение кристалла, вызванное кооперативным характером эффекта ЯТ, может возникнуть лишь при достаточно низких температурах. При повышении температуры влияние энтропийного члена в выражении для свободной энергии возрастает. Наконец, при переходе через некоторое критическое значение температуры влияние энтропии станет преобладать над взаимодействиями, связанными с кооперативным искаже-

<sup>1)</sup> Хотя в данном случае октаэдры не являются строго тетрагональными, отношение длинной оси к среднему значению короткой оси приблизительно равно 1,14, т. е. оказывается приблизительно таким же, как и у шпинелей, содержащих ионы  $\text{Mn}^{3+}$  (см. табл. 2.16). Впрочем, и у оксидов типа перовскита (например, у  $\text{LaMnO}_3$ ) искажение, по-видимому, не является строго тетрагональным, а, как и у  $\text{MnF}_3$ , представляет собой комбинацию тетрагонального ( $Q_3$ ) и другого искажения  $Q_2$ -типа [122]. Об этом будет говориться ниже.

нием решетки, и приведет к возникновению по крайней мере макроскопически разупорядоченного состояния. Макроскопическая деформация исчезает, и кристалл вновь становится кубическим или в общем случае приобретает ту симметрию, которой он обладал бы в отсутствие искажений ЯТ<sup>1)</sup>. Фазовый переход [117, 122—125], связанный с этим изменением симметрии, у шпинелей



Фиг. 2.34. Зависимость степени упорядочения локальных искажений от температуры в тетрагональных шпинелях.

Степень упорядочения определялась экспериментально как отношение величины искажения при данной температуре к его значению при абсолютном нуле.

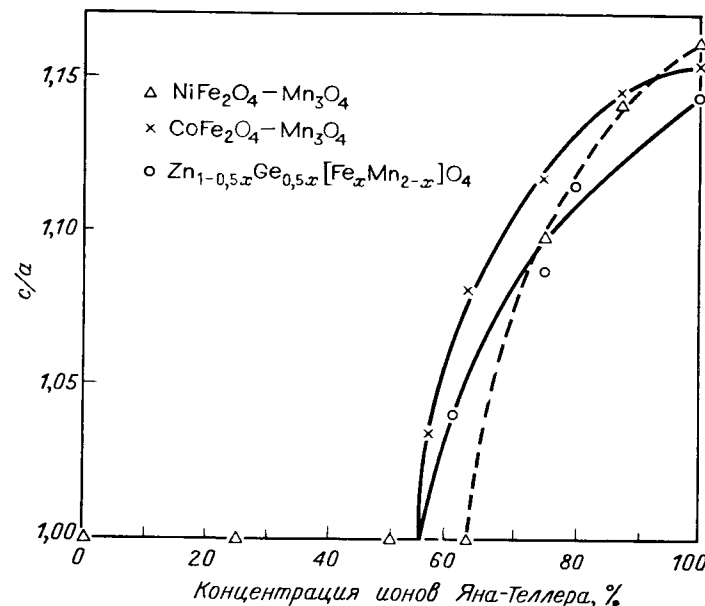
(например,  $Mn_3O_4$ ,  $ZnMn_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ) чаще всего является переходом первого рода, у перовскитов — второго рода [100]. Как видно из фиг. 2.34, в обоих случаях ниже самой температуры превращения степень упорядочения меньше 100%. Критические температуры некоторых тетрагональных шпинелей приведены в табл. 2.16.

Фазовое превращение сопровождается изменением ряда физических величин, например, электропроводности [84, 126—128], аномалией удельной теплоемкости, в некоторых случаях ( $NiCr_2O_4$ ) наблюдалось также скачкообразное изменение объема элементар-

<sup>1)</sup> Например, перовскиты с ромбической симметрией  $O'$  чаще всего приобретают ромбическую симметрию  $O$  ( $a\sqrt{2} < c < b\sqrt{2}$ ) или становятся ромбоэдрическими.

ной ячейки, характеризующее фазовый переход первого рода. Кроме того, было установлено, что фазовый переход часто протекает с заметным гистерезисом и в общем случае близок по характеру к мартенситному превращению.

Уменьшение концентрации деформирующих ионов, ослабляющее кооперативные взаимодействия, оказывает точно такое же влияние, как и повышение температуры. Макроскопическое искажение исчезает, когда концентрация падает ниже определенного



Фиг. 2.35. Зависимость величины искажения от концентрации ЯТ-ионов в подрешетке В для шпинельных систем  $NiFe_2O_4-Mn_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  и  $Zn_{1-x}Ge_x[Fe_xMn_{2-x}]O_4$ .

критического предела. Концентрация ЯТ-ионов, необходимая для возникновения кооперативного искажения, зависит от типа структуры, от специфических свойств деформирующих ионов и весьма существенно также от свойств остальных ионов в кристаллической решетке. У шпинелей она чаще всего колеблется приблизительно в пределах 40—65% ЯТ-ионов в позициях В; у перовскитов критическая концентрация обычно бывает более высокой (90%). Если ЯТ-ионы одновременно находятся в позициях А и В, то критическая концентрация в силу частичной компенсации (см. стр. 167) может быть более высокой. Согласно Войтовичу [123], кооперативные взаимодействия ионов  $Sn^{2+}$  в общем более эффективны, чем взаимодействия ионов  $Mn^{3+}$ , так что кри-

тическая концентрация у систем, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , может быть более низкой. Концентрация деформирующих ионов, конечно, влияет на температуру перехода и постоянную решетки (фиг. 2.31 и 2.35). Некоторые сведения о критических концентрациях ионов приведены в табл. 2.17.

Таблица 2.17

ДАнные О КРИТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЯТ-ИОНОВ В НЕКОТОРЫХ ШПИНЕЛЯХ \*)

Состав	Ион	Позиция	$\frac{c/a}{(\text{для } x > x_t)}$	$x_t$
$\text{Zn}_{2-x}^{2+}\text{Ce}_{1-x}^{4+}[\text{Mn}_{2-2x}^{2+}\text{Mn}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	$> 1$	0,6
$\text{Co}^{2+}[\text{Co}_{2-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	$> 1$	0,6
$\text{Mn}_y^{2+}\text{Fe}_{1-y}^{3+}[\text{Fe}_{1-y}^{2+}\text{Fe}_{1+y-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	$> 1$	0,4—0,6
$\text{Cu}_x^{2+}\text{M}_{1-x}^{2+}[\text{Cr}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Cu}^{2+}$	A	$< 1$	0,5
$M = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$				
$\text{Fe}_{1-\delta}^{3+}\text{Cu}_{\delta}^{2+}[\text{Cu}_{x-\delta}^{2+}\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Cu}^{2+}$	B	$> 1$	0,65 **)
$\text{Fe}_{1-\delta}^{3+}\text{Cu}_{\delta}^{2+}[\text{Cu}_{x-\delta}^{2+}\text{M}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Cu}^{2+}$	B	$> 1$	0,75 **)
$M = \text{Mg}, \text{Co}$				
$\text{Zn}^{2+}[\text{Cr}_{2-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	$> 1$	0,55
$\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_{2-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$	$\text{Mn}^{3+}$	B	$> 1$	0,65

\*) По Гулинафу [100] и Шегу [129].

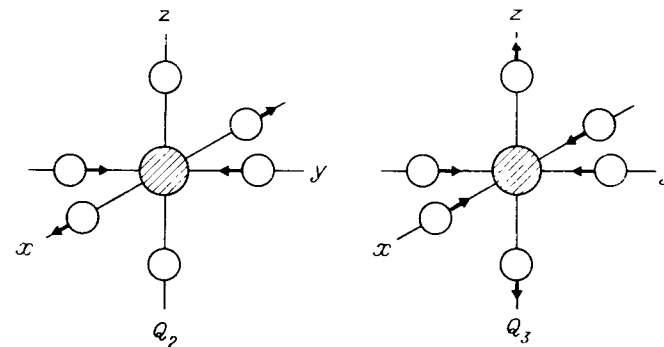
\*\*\*) Необходимо учитывать, что  $x$  и  $x_t$  здесь имеют другой смысл; для сравнения с остальными значениями  $x_t$ , приведенными в таблице, эти значения  $x_t$  необходимо разделить на 2.

#### Локальные искажения. Динамический эффект ЯТ

Возникает вопрос: как проявляется эффект ЯТ, если температура слишком высока или концентрация ионов слишком мала для того, чтобы могло возникнуть макроскопическое искажение решетки? Ответ на этот вопрос не прост и, по-видимому, в различных случаях может быть различным.

Проще всего предположить, что благодаря исчезновению макроскопического искажения окружение каждого отдельного катиона будет кубическим. Это означало бы, в частности, что при небольшом числе деформирующих ионов в кристалле решетка «навязывает» свою симметрию и тем катионам, которые были бы в состоянии деформировать свое окружение. Одновременно это означало бы сохранение орбитального вырождения иона, что противоречит теореме Яна — Теллера.

Другое предположение состоит в том, что силы, вызывающие искажение координационного многогранника данного иона, достаточно велики по сравнению с упругими силами, препятствующими нарушению симметрии решетки, и поэтому способны вызвать локальное искажение окружения иона. Однако эти искажения не коррелируют между собой, их ориентация в кристалле статистически изменяется от точки к точке, так что симметрия в целом остается «статистически кубической» [123]. Теоретическое рассмотрение поведения изолированного иона в кристалле в случае статического локального искажения проводится в работах [130,



Фиг. 2.36. Основные типы колебаний октаэдрического комплекса, соответствующие эффекту ЯТ. (По Канадори [126].)

131], где обсуждается также возможность построения теории кооперативного эффекта ЯТ на основе представления о взаимодействии двух ЯТ-ионов.

Наконец, третья возможность заключается в предположении о так называемом динамическом эффекте ЯТ, который связывает конфигурацию  $d$ -электронов с колебаниями решетки и тем самым с мгновенным положением окружающих анионов [122, 132—134]. Благодаря этому снимается электронное вырождение, хотя симметрия окружения катиона в среднем по времени остается кубической. Поскольку динамическая трактовка позволяет более глубоко рассмотреть проблемы, связанные с эффектом ЯТ, мы уделим ей в дальнейшем основное внимание. Мы увидим при этом, что статические локальные деформации могут рассматриваться как предельный случай динамического эффекта ЯТ.

Рассмотрим октаэдрический комплекс, образованный центральным  $d^4$ -ионом ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ) и шестью лигандами, например  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ , который можно считать структурным элементом шпинелей и перовскитов и т. д., содержащих ЯТ-ионы. На фиг. 2.36 показаны основные типы колебаний (моды) такого комплекса (в предельном случае их можно рассматривать как статические сдвиги), с помо-

щью которых снимается вырождение основного состояния катионов. Аналитически эти моды могут быть описаны с помощью так называемых нормальных координат

$$\begin{aligned} Q_2 &= 2^{-1/2}(X_1 - X_4 - Y_2 + Y_5), \\ Q_3 &= 6^{-1/2}(2Z_3 - 2Z_6 - X_1 + X_4 - Y_2 + Y_5), \end{aligned} \quad (2.31)$$

где  $X_i, Y_i, Z_i$  — координаты  $i$ -го аниона. Очевидно, что  $Q_3$  соответствует тетрагональному искажению октаэдра в направлении оси  $z$ , тогда как  $Q_2$  отвечает новому, до сих пор не включавшемуся в рассмотрение типу искажения, обладающему ромбической симметрией. Колебания общего вида выражаются комбинацией колебаний типов  $Q_2, Q_3$ . В предельном статическом случае эти комбинации представляют собой конфигурации лигандов, которые снимают вырождение основного орбитального дублета центрального иона комплекса. Среди них имеются два типа конфигураций, для которых  $Q_3$  имеет одну и ту же величину, так как они представляют собой простое тетрагональное искажение в направлении осей  $X$  или  $Y$ ; с помощью (2.31) эти комбинации можно записать в виде  $-(1/2)(Q_3 \mp Q_2\sqrt{3})$ , так что для них  $|Q_2/Q_3| = \sqrt{3}$ .

Отдельные конфигурации, характеризуемые нормальными координатами  $Q_2, Q_3$ , можно для наглядности изобразить в виде точек фиктивного конфигурационного пространства, представляющего собой плоскость с прямоугольными координатами  $Q_2, Q_3$  (фиг. 2.37а и 2.37б). Как следует из теории [133], все конфигурации, удовлетворяющие условию

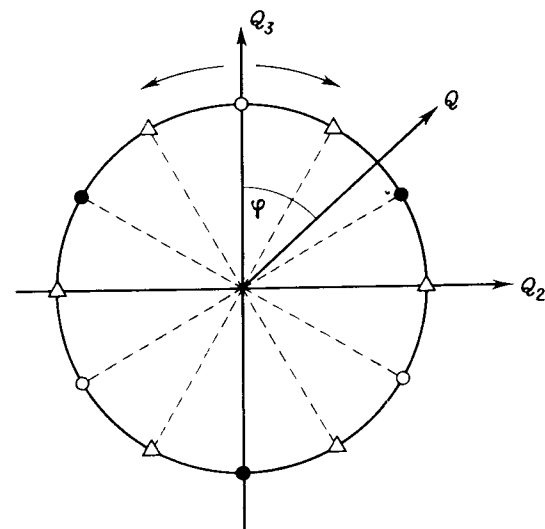
$$(Q_2^2 + Q_3^2)^{1/2} = |Q| = \text{const}, \quad (2.32)$$

в первом приближении эквивалентны в смысле снятия вырождения и величины расщепления основного уровня центрального иона<sup>1)</sup>. В конфигурационном пространстве все точки  $(Q_2, Q_3)$ , удовлетворяющие условию (2.32), лежат на окружности. Таким образом, в первом приближении любая из указанных конфигураций снимает вырождение основного  $d^4$ -состояния, но при этом возникает новое вырождение — конфигурационное — для всего комплекса в целом.

<sup>1)</sup> Если характеризовать величину и тип искажений с помощью параметров  $Q_2, Q_3$ , то гамильтониан  $\mathcal{H}$ , действующий на волновые функции электронов катиона, будет функцией этих параметров. Если разложить его в ряд Тейлора

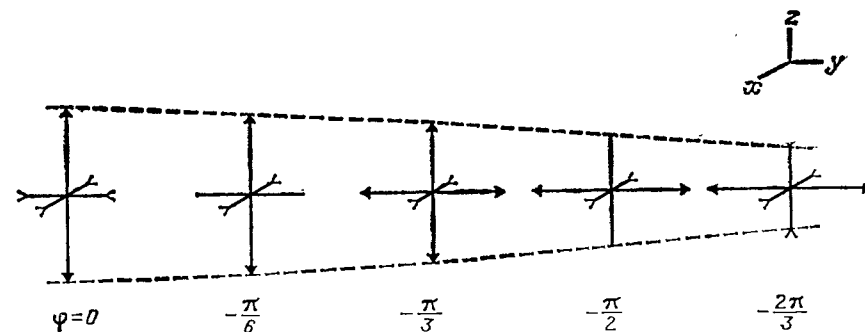
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_2}\right)_0 Q_2 + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_3}\right)_0 Q_3 + \dots,$$

где  $\mathcal{H}_0$  соответствует неискаженной конфигурации лигандов, и ограничиться членами, линейными по  $Q_2, Q_3$ , то энергия основного состояния, а следовательно, и величина расщепления ЯТ оказывается линейной функцией от  $\sqrt{(Q_2^2 + Q_3^2)} = |Q|$ . Учет в разложении членов более высокого порядка приводит к отклонению от линейной зависимости и снимает конфигурационное вырождение.



Фиг. 2.37а. Конфигурационное пространство  $(Q_2, Q_3)$ .

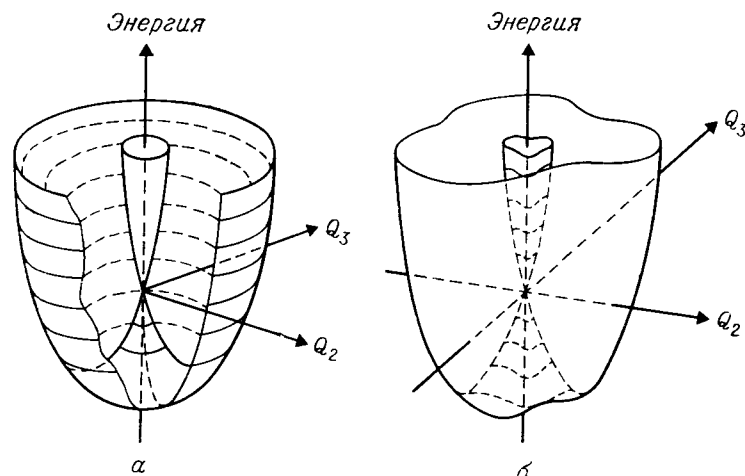
Каждая точка  $(Q_2, Q_3)$  соответствует некоторому, определяемому соотношениями (2.31) искажению октаэдра, причем все точки, которые лежат на произвольной окружности, являются в первом приближении энергетически эквивалентными. Простые тетрагональные искажения, соответствующие растянутому или сжатому октаэдру, обозначены соответственно светлыми и черными кружками, ромбические искажения типа  $Q_2$  — треугольниками. Иногда удобнее ввести систему полярных координат  $(Q, \varphi)$ . Тогда  $Q_2 = Q \sin \varphi, Q_3 = Q \cos \varphi$ ; полагая  $\varphi = 0, \pm 2\pi/3$ , можно получить три возможных случая тетрагонального удлинения, например вдоль осей  $z, x, y$ .



Фиг. 2.37б. Искажения координационного октаэдра, соответствующие значениям  $\varphi = 0, -\pi/6, -\pi/3, -\pi/2, -2\pi/3$ .



Если принять, что ядра лигандов в исходных позициях связаны друг с другом упругими (т. е. зависящими от квадрата смещения) силами, то конфигурационное вырождение сохраняется и при учете сил связи. Тогда зависимость полной потенциальной энергии комплекса от  $Q_2, Q_3$  изобразится двумя поверхностями, которые соответствуют расщепленному уровню  $d_{\gamma}$ -электрона (фиг. 2.38, а). На поверхности, расположенной ниже, потенциальная энергия достигает минимума в точках, лежащих на окружности  $Q_2^2 + Q_3^2 = Q_0^2$ , которая соответствует устойчивым конфигурациям комплекса. Но поскольку эти конфигурации энергетически вырождены, ни одна из них не является предпочтительной,



Фиг. 2.38. Потенциальная энергия комплекса ЯТ как функция нормальных координат  $Q_2, Q_3$ .

а — при ненарушенной изотропии и гармоничности колебаний («чистый» динамический эффект); б — при наличии анизотропии и ангармоничности колебаний. Собственным значениям энергии вибронных состояний в случае а соответствуют окружности, в случае б — некоторые плоские кривые общего вида.

и они постепенно переходят одна в другую. В нашем конфигурационном пространстве ( $Q_2, Q_3$ ) описанным изменениям соответствует равномерное движение по окружности  $Q_2^2 + Q_3^2 = Q_0^2$ .

О том, как осуществляется это движение ядер в реальном пространстве, можно составить себе представление, обращаясь к фиг. 2.37. Для этого достаточно лишь установить, где на вышеупомянутой окружности лежат точки, эквивалентные основным конфигурациям  $\pm Q_2, \pm Q_3$ , которым можно дать простое наглядное толкование. Легко убедиться, что речь идет о некотором виде особых колебаний ядер лигандов. Если направление движения в плоскости ( $Q_2, Q_3$ ) выбрать, например, по часовой стрелке, то при этих колебаниях октаэдрический комплекс, который первоначально был тетрагонально искаженным, удлиненным в направлении  $z$ -оси  $\pm Q_3 \equiv 6^{-1/2}(-x, -y, \pm 2z)$ , последовательно становится ромбически искаженным в ( $x, z$ )-плоскости

$2^{-1/2}(-x, 0, z)$ , тетрагонально искаженным, сжатым в  $x$ -направлении  $6^{-1/2}(-2x, y, z)$ , ромбически искаженным  $Q_2 = 2^{-1/2}(-x, +y, 0)$  и, наконец, тетрагонально искаженным, удлиненным в  $y$ -направлении  $6^{-1/2}(-x, 2y, -z)$  и т. д. (фиг. 2.37б)

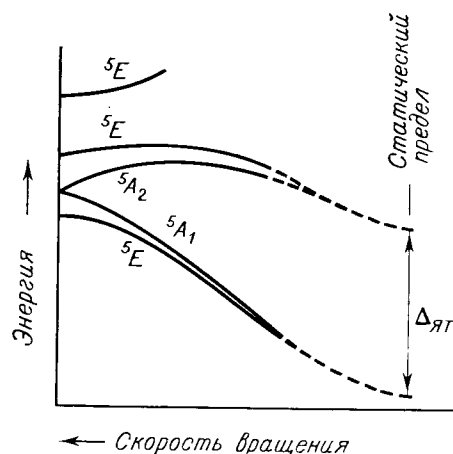
Кратко рассмотрим еще внешние электроны центрального иона комплекса. Каждой конфигурации лигандов ( $Q_2, Q_3$ ) соответствует электронное состояние, собственная функция которого, очевидно, должна быть линейной комбинацией  $d_{\gamma}$ -функций  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ . В предельном статическом случае взаимодействие между электронами и кристаллическим полем, возникшим вследствие искажения комплекса, стабилизирует это состояние, причем выигрыш в энергии  $\Delta_{JT}$  характеризует величину взаимодействия (см. фиг. 2.30). Таким образом возникает связь между  $d$ -электронами и лигандами, которая сохраняется и в динамическом случае; для рассмотренного комплекса  $d^4$ -иона эту связь можно считать сильной ( $\Delta_{JT} \gg kT$ ). В результате пространственное распределение электронной плотности катиона (в нашем случае речь идет собственно об одном  $d_{\gamma}$ -электроне) следует за изменениями конфигурации лигандов, и движения электронов и ядер лигандов оказываются сильно связанными и взаимно синхронизированными. Будем называть такое скоррелированное движение электронов и ядер «чистым» динамическим эффектом ЯТ.

Несмотря на то что он, подобно статическому эффекту ЯТ, сопровождается понижением энергии, между обоими явлениями существует важное различие. Поскольку обе системы, т. е. электроны и лиганды, сильно связаны друг с другом, они теряют свою самостоятельность и должны впредь рассматриваться как единая система. По этой причине не имеет более смысла говорить об электронных энергетических уровнях, и мы должны в наших рассуждениях заменить их так называемыми вибронными уровнями [67], которые соответствуют состояниям связанного движения электронов и ядер лигандов с учетом вклада энергии колебания лигандов (т. е. и их кинетической энергии). Заметим, что в соответствии с двумя возможными направлениями вращения в пространстве  $Q_2, Q_3$  (фиг. 2.37) все вибронные уровни должны быть двукратно вырожденными.

Однако в действительности такой «чистый» динамический эффект ЯТ представляет собой лишь грубое приближение. Благодаря наличию нелинейных поправочных членов в выражении для энергии взаимодействия (см. примечание на стр. 174), а также ангармоничности сил связи в комплексе или в кристаллической решетке некоторые определенные конфигурации лигандов оказываются предпочтительными. В результате возникает анизотропия колебаний лигандов. В случае  $d^4$ -иона наиболее часто встречаются тетрагональные искажения типа  $Q_3$ . Потенциальная энергия зависит тогда от угла поворота в плоскости  $Q_2, Q_3$  и характе-

ризуется тремя минимумами в преимущественных направлениях, соответствующих устойчивым конфигурациям (фиг. 2.38, б). При переходе от одного минимума к следующему необходимо преодолеть определенный энергетический барьер, например, посредством туннельного эффекта или теплового возбуждения. Первоначальное равномерное вращательное движение в конфигурационном пространстве  $Q_2$ ,  $Q_3$  и связанное с ним вращение электронного облака приобретают поэтому характер «заторможенного» движения, которое в предельном случае высокого барьера (сильной анизотропии) переходит в статический эффект ЯТ.

Зависимость энергетического спектра от скорости вращения в конфигурационном пространстве, которая с ростом анизотропии



Фиг. 2.39. Зависимость положения вибронных энергетических уровней комплекса  $Mn^{3+}O_6^{2-}$  от скорости вращения в конфигурационной плоскости  $Q_2$ ,  $Q_3$  (схематически). (По Флетчеру и Стивенсу [135].)

и повышением барьера становится все меньше и меньше, показана на фиг. 2.39. С левой стороны спектр соответствует «чистому» динамическому эффекту; как сказано выше, в этом случае все вибронные уровни двукратно вырождены. Если скорость вращения уменьшается, первый возбужденный дублет расщепляется на два уровня, которые в статическом предельном случае сливаются с основным уровнем или со следующим дублетом. Возникающее таким образом трехкратное вырождение (правая сторона спектра) соответствует трем возможностям выбора тетрагональной оси при тетрагональном искажении (удлинение октаэдра вдоль осей  $x$ ,  $y$  или  $z$ ).

Что касается более высокой части поверхности потенциальной энергии (см. фиг. 2.38), то для нее, несмотря на отсутствие минимума потенциальной энергии, будет существовать динамическое (вибронное) собственное состояние с отличными от нуля отклонениями ядер лигандов, которое стабилизи-

руется под влиянием центробежных сил, действующих на вращающиеся электроны [136].

До сих пор мы рассматривали октаэдрический комплекс как свободный, не взаимодействующий с окружающим его кристаллом. Попробуем теперь выяснить, какое влияние окажет на сделанные ранее выводы учет этого взаимодействия. Как показывает анализ, проведенный в работе [137], пока ЯТ-ион можно считать изолированным (незначительная концентрация этих ионов), а решетку — идеальной (без иных дефектов), качественные изменения будут очень незначительными. Иначе обстоит дело при наличии взаимодействия двух близлежащих ЯТ-ионов, а также их взаимодействия с другими дефектами, которые создают внутренние напряжения и искажения решетки в окрестности соответствующего ЯТ-иона и изменяют, таким образом, зависимость потенциальной энергии рассматриваемого комплекса ЯТ от конфигурации лигандов. Такие взаимодействия, которые, по-видимому, возможны при наличии вакансий или избыточных локализованных электронов, могут сильно повлиять на «вращение» при динамическом эффекте ЯТ, иными словами, затормозить его или даже сделать энергетически выгодной определенную конфигурацию лигандов и таким образом превратить динамический эффект ЯТ в устойчивое локальное искажение [135, 138—140].

Вернемся теперь к первоначальной проблеме существования эффекта ЯТ в случае, когда температура высока или концентрация ЯТ-ионов слишком мала, так что макроскопическая деформация не возникает. В соответствии с предыдущим анализом можно сказать, что в данном случае естественный способ снятия электронного вырождения основного состояния и, следовательно, выполнения условий теоремы Яна — Теллера заключается в возникновении динамического эффекта ЯТ, который обуславливает корреляцию движения электронов с движением ядер лигандов, а следовательно, и с колебаниями решетки. Кристаллическая структура, которая играет важную роль во взаимодействии соседних ЯТ-ионов и определяет тип устойчивого макроскопического искажения, сильно влияет и на анизотропию динамического эффекта ЯТ; от нее в значительной мере зависит характер результирующего скоррелированного движения. Важную роль при этом играют и взаимодействия ЯТ-иона с дефектами кристалла, которые могут препятствовать движению, связанному с динамическим эффектом ЯТ, иными словами, могут стабилизировать статические локальные искажения.

Вообще в случае статического искажения типа  $Q_2$  можно ожидать сравнительно слабой анизотропии и возникновения динамического эффекта ЯТ после исчезновения макроскопического искажения решетки. Напротив, искажения типа  $Q_3$  обычно связаны с сильной анизотропией; в этом случае весьма вероятны ста-

тические локальные искажения, тогда как при температурах выше критической должно существовать статистическое распределение направлений искажений (тетрагональных осей) без взаимной корреляции. Сами по себе колебания представляют лишь возмущение, благодаря которому вероятность изменения ориентации оси искажения отлична от нуля.

В качестве примера структуры, в которой предпочтительными являются колебания, описываемые нормальными координатами  $\pm Q_2$ , можно упомянуть структуру перовскита и родственные ей структуры (например,  $MnF_3$ ). ЯТ-ионы (например,  $Mn^{3+}$ ) образуют в этих структурах простую решетку, которая допускает взаимное упорядочение искажений типа  $+Q_2$  и  $-Q_2$  в плоскости (001), причем анионы смещаются из своих симметричных положений в двух взаимно перпендикулярных направлениях [100] и [010] (см. фиг. 2.32). Названная основная особенность кооперативного эффекта ЯТ сохраняется и при исчезновении макроскопического искажения, безразлично, за счет ли уменьшения концентрации ЯТ ионов<sup>1)</sup>, или в результате нагревания выше критической температуры. Это связано с тем, что благодаря колебаниям участвующих в процессе анионов любая пара соседних ЯТ ионов ( $Mn^{3+}$ ) может периодически обмениваться конфигурациями ( $+Q_2$ ,  $-Q_2$ ) и ( $-Q_2$ ,  $+Q_2$ ).

Таким образом, возможен динамический эффект ЯТ, при котором моментальные искажения окружения, а следовательно, и электронные конфигурации соседних ЯТ-ионов оказываются скоррелированными за счет колебаний анионной решетки. Правильность этого вывода, как показали Гудинаф и др. [132], однозначно подтверждается и магнитными свойствами перовскитов, содержащих  $Mn^{3+}$ .

В действительности искажения в этих перовскитах не являются чистыми искажениями типа  $Q_2$ , а представляют собой результат наложения колебаний типа  $\pm Q_2$  и  $Q_3$ . Их относительный вклад в искажения можно определить из уравнений (2.31), если известны расстояния  $l$ ,  $m$  и  $s$  на фиг. 2.32. Это отношение имеет вид [122]

$$\frac{Q_3}{Q_2} = \frac{(2/\sqrt{6})(2m-l-s)}{\pm(2/\sqrt{2})(l-s)}. \quad (2.33)$$

Для  $MnFe_3$ , для которого расстояния  $l$ ,  $m$ ,  $s$  были определены опытным путем, величина отношения (2.33) оказалась равной  $\pm 0,115$ , что указывает на преобладающую роль колебаний типа  $\pm Q_2$  в суммарном искажении решетки.

Наоборот, у шпинелей, макроскопическая деформация которых возникает в результате параллельного упорядочения искажений типа  $Q_3$ , тенденция к подавлению динамического эффекта ЯТ и стабилизации локальных искажений решетки должна быть выражена значительно сильнее. Однако с повышением температуры

<sup>1)</sup> Например, путем замены значительного числа ионов  $Mn^{3+}$  другими ионами, не искажающими своего окружения.

анизотропия колебаний должна уменьшаться, поэтому не ясно, может ли быть, например, высокотемпературное состояние  $Mn_3O_4$  аналогичным состоянию перовскитов или ему присущи скорее статические локальные искажения. Такой вопрос невозможно решить на основе анализа чисто термодинамических данных, относящихся к исследованию исчезновения фазового перехода, связанного с макроскопическим искажением, поскольку оба приближенных представления приводят к эквивалентным результатам [132]. Имеются, однако, данные, указывающие на то, что у некоторых шпинелей, содержащих ионы  $Mn^{3+}$  в малых концентрациях, например у  $MnFe_2O_4$  и  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  при  $1 < x < 1,8$ , существуют локальные искажения октаэдров  $Mn^{3+}O_6^{2-}$  [141—144], которые являются либо квазистатическими (динамическими с сильной анизотропией), либо статическими.

Возникновению статических искажений ЯТ-ионов  $Mn^{3+}$  [145, 146]. образование агломератов (кластеров) ЯТ-ионов  $Mn^{3+}$  [145, 146]. Подробно образование агломератов в шпинелях  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  было изучено Крупичкой и сотр. [147]. Причину их возникновения следует искать в возможности уменьшения упругой энергии кристалла при кооперативном упорядочении искаженных октаэдров, из которых состоят агломераты. В то время как образование агломератов представляет собой проявление этой тенденции лишь в микроскопических масштабах и не нарушает общей кубической симметрии, при более высоких концентрациях ЯТ-ионов  $Mn^{3+}$  ( $x \geq 1,8$ ) создаются условия для выпадения богатой марганцем тетрагональной фазы, которая в определенной области составов сосуществует с кубической шпинельной фазой [148—151].

Стабилизации статических искажений могут способствовать и некоторые дефекты кристалла, например катионные вакансии, при благоприятном упорядочении которых в окрестности ЯТ-иона определенное направление искажения становится предпочтительным и может стабилизироваться. Таким же образом может влиять и способность прилегающей части кристалла приспособиться к искажению путем перегруппировки ионов или их валентностей. Поэтому важную роль в упомянутом выше феррите  $MnFe_2O_4$  могут играть ионы  $Fe^{2+}$ , при наличии которых оказывается возможной перегруппировка электрического заряда посредством обмена валентностей ионов  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ . В результате возникает распределение, наиболее благоприятное для стабилизации искажения, вызванного ионом  $Mn^{3+}$ . Такая стабилизация обусловлена действием упругих напряжений, связанных с различием ионных радиусов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Таким образом, направление искажения

<sup>1)</sup> Заметим, что в октаэдрической позиции ион  $Fe^{2+}$  также активно участвует в возникновении ЯТ-искажений. Если оба искажения ориентированы параллельно, это может привести к стабилизации искажения соседнего октаэдра, содержащего ион  $Mn^{3+}$  [152].

и его изменение коррелированы с положением, вернее с движением электрона (или другого дефекта), поэтому их уже более нельзя рассматривать как независимые параметры. В результате могут возникнуть сравнительно сильно связанные локализованные пары ионов  $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ , для ионизации которых (т. е. для освобождения электрона) необходима определенная энергия активации [152] (см. т. 2, стр. 124 и далее).

Данные, полученные при изучении колебательных спектров в далекой инфракрасной области, свидетельствуют о том, что как при небольших концентрациях ЯТ-ионов [153], так и при температурах выше критической по крайней мере в некоторых шпинелях с ЯТ-ионами в подрешетке А (например, в  $FeV_2O_4$ ) существуют локальные искажения. Сиратори [154] проследил, как изменяются спектры при переходе через критическую температуру, и установил, что для интерпретации изменений необходимо предположить существование ближнего порядка выше критической температуры и тем самым косвенно допустить существование самих искажений. Описанный эффект особенно сильно проявляется у упомянутой выше шпинели  $FeV_2O_4$ .

При малых концентрациях ЯТ-ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  локальные статические, вернее квазистатические искажения были обнаружены методом ЭПР [136] и путем изучения внутреннего трения [155]. Во многих случаях метод ЭПР позволяет обнаружить также наличие критической температуры, выше которой статические искажения переходят в динамический эффект ЯТ.

### § 2.5. УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ; ФЕРРИМАГНЕТИКИ С НАВЕДЕННЫМ ФЕРРИМАГНЕТИЗМОМ

Выше мы уже неоднократно упоминали, что при определенных обстоятельствах в пределах данной структуры возможно закономерное упорядочение неодинаковых ионов в эквивалентных позициях кристаллической ячейки. Если такого рода упорядочение приводит к образованию дальнего порядка, то очень часто (но не всегда) оно обнаруживается благодаря изменению общей симметрии кристалла. Например, чередующееся упорядочение катионов в плоскостях (111), которое мы обнаружили в структурах типа  $MnO(NaCl)$  в соединениях  $ABO_2(LiNiO_2, LiCoO_2)$ , приводит к ромбоэдрическому искажению структуры (типа  $CsCl_2I$ ); закономерное упорядочение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в октаэдрических позициях в магнетите приводит к ромбической симметрии и т. д. Наоборот, соединение  $Li_{1/2}Fe_{5/2}O_4$  при закономерном упорядочении ионов  $Li^+$  и  $Fe^{3+}$  остается кубической шпинелью<sup>1)</sup>. В настоящей главе мы кратко рассматриваем основные типы упорядочения в отдельных

структурах магнитных окислов и подробно обсуждаем некоторые случаи, представляющие интерес для последующего изложения.

Важнейшие типы упорядочения, которые возможны в отдельных структурах, перечислены в табл. 2.18. В некоторых случаях благодаря упорядочению катионов образуются дополнительные подрешетки, которые создают предпосылку для возникновения ферримагнетизма (ферримагнетики с наведенным ферримагнетизмом). В гранатах упорядочение катионов до сих пор не наблюдалось, что связано, очевидно, с характерными особенностями этой структуры и ее незначительной устойчивостью по отношению к деформирующим воздействиям. В гексагональных структурах магнетоплюмбита и родственных ему соединений до сих пор упорядочение также не было экспериментально обнаружено, хотя, по-видимому, в отличие от гранатов здесь нет принципиальных препятствий для его существования.

Упорядочение может быть обусловлено либо уменьшением энергии электростатического взаимодействия, связанным с различием и закономерным расположением ионов разного заряда, либо с понижением упругой энергии за счет закономерного упорядочения различных по величине ионов, или же за счет компенсации упругих напряжений, вызванных эффектом ЯТ. Однако выигрыш в энергии, связанный с упорядочением ионов, при высоких температурах компенсируется возрастанием энтропийного члена, так что при превышении определенной критической температуры упорядоченное состояние переходит в неупорядоченное. Однако иногда при этом исчезает лишь дальний порядок, в то время как ближний порядок сохраняется вплоть до высоких температур. С другой стороны, для возникновения упорядоченного состояния зачастую необходима диффузия ионов в кристалле. (Исключение представляет собой магнетит, у которого упорядочение может осуществляться путем электронных переходов и обмена валентностями между двух- и трехвалентными ионами железа.) Поэтому возникновение упорядоченного состояния возможно лишь при достаточно высокой критической температуре, при которой еще может происходить диффузия ионов, тогда как при низкой критической температуре иногда возникает лишь частично упорядоченное состояние<sup>1)</sup>.

**Упорядочение ионов в шпинелях.** В структуре шпинели упорядоченное состояние может возникнуть как в тетраэдрических, так

<sup>1)</sup> Степень упорядочения можно описать одним или несколькими параметрами (см. стр. 33 и далее). Эти параметры непрерывно уменьшаются с повышением температуры вплоть до критической, при которой в зависимости от того, идет речь о переходе первого или второго рода, они либо скачком, либо постепенно принимают нулевые значения. При наличии одного параметра упорядочения  $\xi$  температурная зависимость степени упорядочения определяется из условия  $\partial F/\partial \xi = 0$ .

<sup>1)</sup> В этом случае изменяется лишь пространственная группа симметрии.

Таблица 2.18

## ТИПЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ВАЖНЕЙШИХ СТРУКТУРАХ ОКСИДОВ

Структура	Тип упорядочения	Приближительная характеристика	Пример
Шпинель	1:1 (октаэдр.)	Последовательность плоскостей (001) октаэдрической подрешетки, заполненных попеременно ионами $M$ и $M'$	$Fe_3O_4$
	1:3 (октаэдр.)	В рядах октаэдрически координированных ионов, параллельных направлению [110], каждый четвертый ион — по $M$ ( $Li$ ), а остальные ионы — по $M'$ ( $Fe$ )	$Fe[Li_{0,5}Fe_{1,5}]O_4$
	1:1 (тетраэдр.)	Каждый ион $M$ окружен четырьмя ионами $M'$ и наоборот	$Li_{0,5}Fe_{0,5}[Cr_2]O_4$
NaCl	1:1	Чередующиеся плоскости (111) с разными катионами	$LiNiO_2$
Корунд (илеменил)	1:1	Чередующиеся плоскости (111) с разными катионами	$CoMnO_3$
Перовскит	1:1	Чередующиеся плоскости (001) с разными катионами Чередующиеся плоскости (111) с разными катионами	$La(Mn_{0,5}Ga_{0,5})O_3$ $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

и в октаэдрических позициях. В первом случае речь идет о порядке типа 1:1, при котором катионы одного сорта всегда имеют в качестве ближайших соседей катионы другого сорта. Такой порядок возникает, когда в позициях А присутствуют ионы с различной валентностью в приблизительно равной концентрации. Упорядочение подобного типа обнаружено, например, в  $Fe_{1/2}Li_{1/2}[Cr_2]O_4$  [156] и в системе  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  при  $x = 0,6$  [157]. Благодаря упорядочению катионов в позициях А кубическая симметрия не изменяется, поскольку, как видно из фиг. 2.3, четырьмя ближайшими соседями каждого тетраэдрического иона являются ионы одного сорта, занимающие вершины правильного тетраэдра. Нетрудно показать также, что вклад упорядоченной подрешетки А в кристаллическое поле, действующее на узлы подрешетки В, является тригональным и, следовательно, соответствует собственной симметрии этих позиций.

В октаэдрических позициях возможны два типа упорядочения, которые соответствуют отношениям чисел катионов 1:1 и 1:3. В качестве примеров здесь можно назвать магнетит  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$  и феррит лития  $Fe^{3+}[Li_{1/2}^{2+}Fe_{3/2}^{3+}]O_4^{2-}$ . Выигрыш в энергии при закономерном упорядочении в шпинелях был рассчитан для упомянутых типов сверхструктур в работах де Бура и др. [158] и Гортера [156]; соответствующие значения (в единицах  $e^2/a$ ) приведены в табл. 2.19. Переходя к другим единицам, легко установить, что указанная энергия колеблется в пределах от  $10^1$  до  $10^2$  ккал/моль<sup>1)</sup>, причем ее величина резко возрастает с увеличением разности зарядов упорядоченно расположенных катионов. Путем сравнения с табл. 2.11 можно установить, что при не слишком большом различии электрических зарядов катионов выигрыш энергии по порядку величины близок к энергии стабилизации ионов кристаллическим полем. На этом основании можно ожидать, что упорядочение катионов может влиять на энергию, характеризующую их склонность к определенной координации (см. § 2.3, табл. 2.11 и 2.14) и, таким образом, на истинное распределение катионов в шпинелях (т. е. степень обращенности). Значения, приведенные в табл. 2.19, могут быть использованы для грубой оценки энергии, связанной с ближним порядком.

Рассмотрим прежде всего магнетит. При комнатной температуре он обладает структурой шпинели, и в соответствии с этим можно ожидать, что ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  статистически распределены по позициям В<sup>2)</sup>. Но если охладить магнетит ниже 119К, то валентности ионов железа упорядочиваются, что ведет к изменению

1)  $e^2/a \approx 2,7 \cdot 10^{-12}$  эрг = 1,7 эВ  $\sim$  39 ккал/моль.

2) Правда, мы не можем исключить существование ближнего порядка, но во всяком случае должны понимать термины «распределение» и «порядок» в динамическом смысле, так как валентности ионов железа не локализованы и очень быстро изменяются благодаря перескоку электронов.

Таблица 2.19

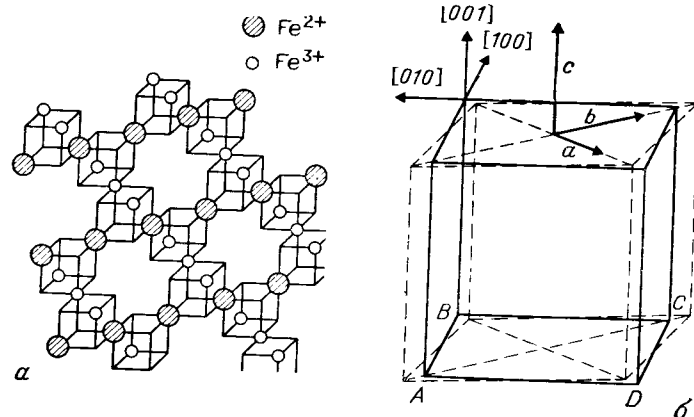
ЭНЕРГИИ УПОРЯДОЧЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ УПОРЯДОЧЕННЫХ ШПИНЕЛЕЙ (В ЕДИНИЦАХ  $e^2/a$  \*)

Разность валентностей упорядоченных ионов	Тип порядка		
	1 : 1 B	1 : 3 B	1 : 1 A
1	1,0	0,7	0,5
2	4,0	2,8	2,0
3	9,0	6,3	4,5
4	16,0	11,2	
5	25,0		

\*) По Блассе [12], Гортеру [156], де Буру и др. [158].

симметрии от кубической к ромбической. Расположение ионов в магнетите при температуре ниже критической показано на фиг. 2.40.

Октаэдрические ионы образуют цепочки в направлениях  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$ , которые заполняют систему плоскостей, параллельных



Фиг. 2.40. Упорядочение ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в октаэдрических позициях решетки магнетита ниже точки превращения (а) и соответствующее изменение формы элементарной ячейки (б).

плоскости (001). В случае кубической симметрии имеется три таких эквивалентных системы параллельных плоскостей. При том типе упорядочения, которое существует в магнетите при низких температурах, одна из систем является выделенной, и соответствующие плоскости заполняются попеременно ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  таким образом, что каждая содержит катионы другого сорта.

Направление, перпендикулярное к системе таких плоскостей, оказывается также выделенным, и соответствующая длина ребра элементарной ячейки отличается от длин двух других ребер. Но, поскольку каждая плоскость содержит цепочку одного направления, все ряды ионов  $Fe^{2+}$  параллельны друг другу и перпендикулярны к рядам ионов  $Fe^{3+}$ . Тогда в силу различия в величине и свойствах ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  может возникнуть ромбическая симметрия, как видно из фиг. 2.40<sup>1)</sup>.

Гудинаф и Леб [161] объясняют возникновение вместо тетрагональной ромбической симметрии частично ковалентным характером связи ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических позициях; эта связь типа ( $sp^3$ ) препятствует искажению тетраэдра и благодаря этому вызывает сдвиговое напряжение, которое в свою очередь может быть причиной искажения.

Ромбическому искажению соответствуют сжатие приблизительно на 0,03% в направлении  $c$ , на 0,07% — в направлении  $a$  и удлинение на 0,06% — в направлении  $b$  [16, 162]. В результате одновременно возникает, очевидно, и незначительное изменение объема, указывающее на то, что превращение в магнетите является фазовым переходом первого рода. Превращение сопровождается также другими аномалиями: аномалией удельной теплоемкости [163], изменением проводимости приблизительно на два порядка [164, 165] и изменением вблизи точки перехода знака константы магнитной кристаллической анизотропии [166].

Константа анизотропии для ромбической фазы положительна и сравнительно велика, поэтому если при переходе через точку превращения в процессе охлаждения кристалла наложить магнитное поле вдоль одного из направлений  $[100]$ ,  $[010]$  или  $[001]$ , то превращение протекает когерентно во всем кристалле, причем ромбическая ось  $c$  параллельна направлению поля. Аналогичным образом можно влиять на ход превращения и посредством механических напряжений. Если же превращение кубической фазы в ромбическую происходит без такого рода внешнего вмешательства, то ориентация оси  $c$  в различных частях кристалла чаще всего оказывается различной, и монокристалл разбивается на множество некогерентных областей.

Согласно расчетам де Бура и сотр. [158], выигрыш в энергии электростатического взаимодействия при упорядочении двух- и трехвалентных ионов в октаэдрических позициях решетки шпинели приблизительно равен 39 ккал/моль; если принять во внимание низкую температуру превращения, то это значение слишком

<sup>1)</sup> Согласно электронно-микроскопическим исследованиям Ямада и др. [159], нельзя также исключать возможность возникновения более сложного упорядочения, сопровождающегося удвоением элементарной ячейки (см. также [160]).

велико<sup>1)</sup>. Несоответствие можно объяснить, например, тем, что и после разрушения состояния с дальним порядком сохраняется ближний порядок в распределении валентностей ионов железа, причем различие энергий обоих видов упорядочения весьма незначительно. Следует иметь в виду, однако, что речь идет в сущности об электронном превращении. Поэтому мы должны рассматривать его как изменение состояния системы большого числа электронов, движение которых как-то скоррелировано и энергетический спектр которых, определяющий связанную с упорядочением энергию, не может быть получен только на основании простейших электростатических соображений.

В литиевом феррите  $\frac{1}{4}$  октаэдрических позиций занята ионами  $\text{Li}^+$  и  $\frac{3}{4}$  — ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому возникает порядок типа 1:3 и, как установил Браун [167], он осуществляется путем чередования в указанной пропорции ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в направлениях [110] кристалла. Вследствие такого регулярного чередования иона лития и трех ионов железа каждый ион  $\text{Li}^+$  имеет в качестве ближайших соседей типа В только три иона  $\text{Fe}^{3+}$  (максимальная нейтрализация заряда), в то время как соседями каждого иона  $\text{Fe}^{3+}$  являются два иона  $\text{Li}^+$  и четыре иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, и в упорядоченном состоянии общая симметрия кристалла остается кубической. Состояние с дальним порядком исчезает при нагревании приблизительно от 735 до 755° С<sup>2)</sup>; неупорядоченную фазу можно сохранить закалкой от высоких температур (~900° С). Упорядочением такого же типа, как и  $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{3/2}\text{O}_4$ , обладает  $\text{Li}_{1/2}\text{Al}_{5/2}\text{O}_4$ , однако температура превращения оказывается более высокой. Как установили Шулкес и Бласе [168], упорядоченное состояние в этих шпинелях сохраняется и при частичном замещении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  другими трехвалентными ионами. В последнее время были получены другие серии шпинелей с таким же типом упорядочения ионов, как и у литиевого феррита. Речь идет об оксидах, у которых ион  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях замещен четырехвалентными ионами  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  или  $\text{Ge}^{4+}$ , т. е., например, о шпинелях  $\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}^{2+}[\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}^{4+}]\text{O}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ ),  $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}^{2+}[\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}^{4+}]\text{O}_4$  (здесь, возможно, одновременно существует и упорядочение типа 1:1 ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в позициях А) и  $\text{Cu}^+[\text{M}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{1.5}^{4+}]\text{O}_4$  ( $M = \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ). С точки зрения магнитных свойств особенно интересны шпинели с  $\text{Mn}^{4+}$  вследствие сильного ферромагнитного взаимодействия между ионами  $\text{Mn}^{4+}$ . Шпинель  $\text{Cu}^+[\text{Ni}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{1.5}^{4+}]\text{O}_4$ , учитывая антиферромагнитное взаимодействие  $\text{Mn}^{4+} - \text{Ni}^{2+}$  в упорядоченной подрешетке В [169], можно рас-

сматривать как ферримагнетик с наведенным ферримагнетизмом (см. ниже).

Сходный тип упорядочения был обнаружен у  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [170]. Формулу этого оксида можно записать в виде  $\text{Fe}[\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3}]\text{O}_4$  с вакансиями в позициях В, так что отношение концентраций вакансий и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих позициях равно 1:5. Для того чтобы мог возникнуть такой же тип порядка, как и у  $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{3/2}\text{O}_4$ , т. е. порядок с отношением 1:3, две трети ионов  $\text{Li}^+$  необходимо было бы заменить вакансиями, а одну треть — ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Как показывает анализ линий сверхструктуры в рентгенограммах  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , распределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и вакансий по позициям лития является правильным и определяется винтовой осью четвертого порядка. В результате длина ребра элементарной ячейки в направлении [001] возрастает в 3 раза, так что общая симметрия становится тетрагональной с отношением  $c/a = 3$ .

**Ферримагнетики с наведенным ферримагнетизмом.** Как уже упоминалось в § 2.1 и 2.2, в некоторых структурах дальний порядок магнитных ионов является необходимым предварительным условием для возникновения ферримагнетизма. Мы будем говорить здесь главным образом о двух структурах такого типа, а именно о структуре  $\text{NaCl}(\text{MnO})$  и структуре корунда<sup>1)</sup>. Обе они могут быть описаны на основе представления о плотнейшей упаковке анионов (в нашем случае ионов кислорода) при чередующихся плоскостях анионов и катионов, находящихся в октаэдрической координации. Симметрия такого типа шаровой упаковки может быть кубической и гексагональной; однако наличие «слоистой структуры» означает, что в обоих случаях мы имеем один и тот же наиболее естественный вид упорядочения катионов, а именно заполнение следующих друг за другом слоев различными катионами. В идеальном случае, когда катионы А и В присутствуют в кристалле в отношении 1:1, таким образом может возникнуть полностью упорядоченное состояние. Тогда соответствующие структуры могут восприниматься как особые типы структур, поскольку упорядочение катионов влечет за собой изменение группы симметрии кристалла и в большинстве случаев макроскопическое искажение решетки: структура  $\text{NaCl}$  переходит в структуру типа  $\text{CsCl}_2\text{-I}$ , а структура корунда — в структуру ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ).

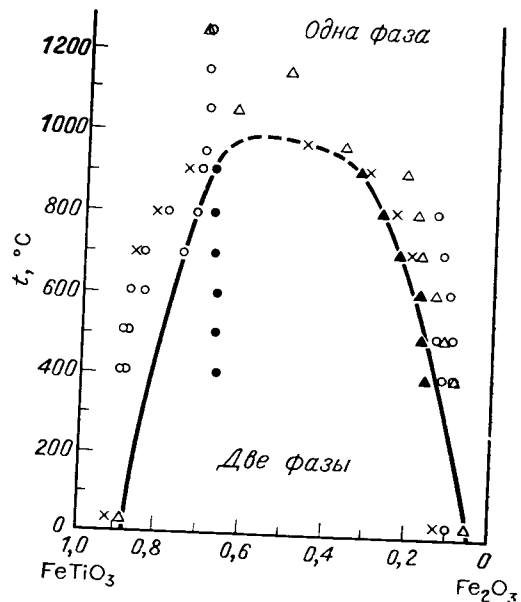
У названных структур благодаря упорядоченному расположению катионов образуются подрешетки, которые являются необходимой предпосылкой для возникновения ферримагнетизма. Чтобы действительно возникло ферримагнитное упорядочение, обе подрешетки, которые определяются в этих случаях последовательно-

<sup>1)</sup> Изменение энтропии в процессе упорядочения  $\Delta S = -R \ln 2$ , следовательно, скрытая теплота  $T\Delta S$  при  $T = 100$  К есть величина порядка 0,2 ккал/моль.

<sup>2)</sup> Обращенное состояние сохраняется практически до 1000 °С.

<sup>1)</sup> Ферримагнетизм этого типа может встречаться, однако, и в других структурах, например в шпинелях (см. стр. 324).

стью чередующихся плоскостей (111), занятых катионами разных сортов, должны обладать различными и к тому же отличными от нуля намагниченностями. Однако в случае идеального порядка типа 1:1 это условие редко выполняется. До настоящего времени известны лишь два таких ферримагнитных соединения со структурой ильменита,  $\text{CoMnO}_3$  и  $\text{NiMnO}_3$ ; они были синтезированы Сво-



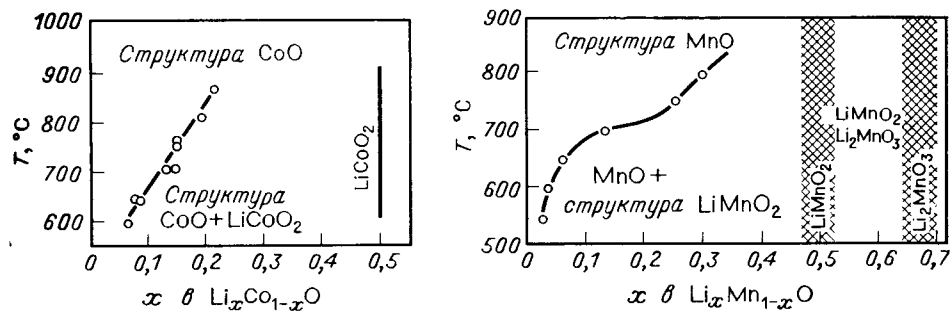
Фиг. 2.41. Область устойчивости твердых растворов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeTiO}_3$ . (По Камайклу [172].)

бодой с сотр. [39]. У оксидов типа  $\text{CsCl}_2\text{-I}$  при соблюдении стехиометрии ферримагнетизм до сих пор не был обнаружен.

Причину этого следует искать в том, что выбор катионов, способных образовывать упорядоченную структуру, ограничен условием, согласно которому фазовый переход между упорядоченным и неупорядоченным состоянием должен происходить при достаточно высокой температуре, когда еще возможна диффузия ионов. Для этого необходимо значительно различие энергий упорядоченного и неупорядоченного состояний. Несмотря на то что в некоторых случаях упругая энергия может определять степень порядка, в большинстве случаев превалирует электростатическое взаимодействие, поэтому устойчивость упорядоченного состояния возрастает по мере увеличения различия электрических зарядов катионов. Соответственно в структуре  $\text{NaCl}$  упорядоченной чаще всего оказывается фаза типа  $A^+B^3+O_2$ , а в структуре корунда (ильменит) — фаза типа  $A^{2+}B^{4+}O_3$ . Однако, поскольку все одновалентные катионы немагнитны, легко понять, что в полностью упорядоченных оксидах  $\text{ABO}_2$  ферримагнетизм практически возникнуть не может.

Больше возможностей для возникновения ферримагнетизма существует в твердых растворах простого оксида с соответствующей

щей упорядоченной фазой  $\text{ABO}_x$ . Если концентрация магнитных ионов в обеих подрешетках различна, то при антипараллельной ориентации намагниченностей подрешеток результирующий полный момент оказывается отличным от нуля. Примерами могут служить оксиды  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  [171] и твердые растворы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с ильменитом  $\text{FeTiO}_3$  [38, 172]. Однако возможность возникновения такого рода частично упорядоченного состояния зависит от взаимной растворимости упорядоченной и неупорядоченной фаз. В некоторых случаях растворимость при низких температурах весьма незначительна, как можно видеть из фиг. 2.41, на кото-



Фиг. 2.42. Фазовые диаграммы систем  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  и  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ . (По Хейкесу и Джонстону [173, 174].)

рой показана область устойчивости твердых растворов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  —  $\text{FeTiO}_3$ . Очевидно, что составы, которые в грубом приближении содержат не более 90% одного из двух компонентов, при охлаждении имеют тенденцию к образованию вторых фаз, близких по составу к гематиту и ильмениту. Подобным же образом фазовые диаграммы систем  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  и  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  (фиг. 2.42) указывают на ничтожную растворимость упорядоченной фазы  $\text{LiMO}_2$  в неупорядоченном простом оксиде  $\text{MO}$ . Хотя с помощью закалки от достаточно высоких температур однофазные твердые растворы и могут быть получены практически во всей области  $0 < x < 0,5$ , изготовленные таким способом образцы являются антиферромагнитными [173, 174], что указывает на их неупорядоченное состояние <sup>1)</sup>.

В системе же  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  в области  $0,3 < x < 0,5$  существуют частично упорядоченные твердые растворы, которые обладают некоторым ферримагнитным моментом, определяемым разностью намагниченностей соседних плоскостей (111); ромбоэдрическая симметрия этих веществ соответствует симметрии упорядоченного соединения  $\text{LiNiO}_2$ .

<sup>1)</sup> Вероятно, температура перехода в упорядоченное состояние слишком низка по сравнению с температурой закалки.



## Литература

1. Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, Interscience Publ. Inc., New York, 1951.
2. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. II, Gebr. Borntraeger, Berlin, 1935.
3. International Tables for X-ray Crystallography. vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 1962.
4. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 2d ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1945. (Имеется перевод 1-го изд.: Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.)
5. Shannon R. G., Prewitt C. T., Acta Cryst., B25, 925 (1969).
6. Iida S., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 222 (1957).
7. Сирота Н. Н., сб. «Ферриты», Конференция в Минске, изд-во АН БССР, Минск, 1960, стр. 50.
8. Matthias B. T., Bozorth R. M., Van Vleck J. H., Phys. Rev. Lett., 7, 160 (1961).
9. Greenwald S., Smart J. S., Nature, 166, 523 (1950).
10. Nagamiya B. T., Yosida K., Kubo R., Adv. Phys., 4, 1 (1955).
11. Kanamori J., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. I. Acad. Press, New York — London, 1963.
12. Blasse G., Philips Res. Rep. Suppl., № 3 (1964).
13. Barth T. F. W., Posnjak E., Zs. Kristallogr., 82, 325 (1932).
14. Hastings J. M., Corliss L. M., Rev. Mod. Phys., 25, 114 (1953).
15. Hastings J. M., Corliss L. M., Phys. Rev., 104, 328 (1956).
16. Abrahams S. C., Calhoun B. A., Acta Cryst., 6, 105 (1953); 8, 257 (1955).
17. Prince E., Phys. Rev., 102, 674 (1956).
18. Verwey E. J. W., Heilmann E. L., Journ. Chem. Phys., 15, 174 (1947).
19. Bacon G. E., Roberts F. F., Acta Cryst., 6, 57 (1953).
20. Corliss L. M., Hastings J. M., Brockman E. G., Phys. Rev., 90, 1013 (1953).
21. Симонова М. И., Угольникова Т. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 1510 (1963).
22. Whipple E., Wold A., Journ. Inorg. Nucl. Chem., 24, 23 (1962).
23. Derbyshire W. D., Yearian H. J., Phys. Rev., 112, 1603 (1958).
24. Francombe M. H., Journ. Phys. Chem. Solids, 3, 37 (1957).
25. Plumier R., Compt. Rend., 255, 2244 (1962).
26. Rogers D. B., Arnott J. R., Wold A., Goodenough J. B., Journ. Phys. Chem. Solids, 24, 347 (1963).
27. Bernier J. C., Poix P., Michel A., Compt. Rend., 256, 5583 (1963).
28. Durij-Varambon A., Bertaut E. F., Pauthenet R., Ann. Chim., 1, 525 (1956).
29. Ringwood A. E., Nature, 198, 79 (1963).
30. Monez A. H., Banks E., Journ. Phys. Chem. Solids, 6, 267 (1958).
31. Keith M. L., Roy R., Amer. Miner., 39, 1 (1954).
32. Goldschmidt V. M., Skr. Norske Vid. Akad., Mat.-Naturw. Kl., № 2, 8 (1926).
33. Geller S., Journ. Chem. Phys., 24, 1236 (1956); Acta Cryst., 10, 243, 248 (1957); 11, 565 (1958).
34. Geller S., Balla V. B., Acta Cryst., 9, 1019 (1956).
35. Geller S., Wood E. A., Acta Cryst., 9, 563 (1956).
36. Gilleo M. A., Acta Cryst., 10, 161 (1957).
37. Gilleo M. A., Acta Cryst., 10, 161 (1957).
38. Shirane G., Pickart S. J., Nathans R., Ishikawa Y., Journ. Phys. Chem. Solids, 10, 35 (1959).
39. Swoboda T. J., Toole R. C., Vaughan J. D., Journ. Phys. Chem. Solids, 5, 293 (1958).
40. Adelsköld V., Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, 12A, № 29, 1 (1938).
41. Braun P. B., Nature, 170, 1123 (1952); Philips Res. Rep., 12, 491 (1957).
42. Smit J., Wijn H. P. J., Ferrites, Philips Techn. Library, Eindhoven, 1959. (Имеется перевод: Я. Смит, Х. Вейн, Ферриты, ИЛ, 1962.)
43. Went J. J., Rathenau G. W., Gorter E. W., Van Oosterhout, G. W., Philips Techn. Rev., 13, 194 (1952).
44. Geller S., Gilleo M. A., Acta Cryst., 10, 239 (1957); Journ. Phys. Chem. Solids, 3, 30 (1957).
45. Gilleo M. A., Geller S., Phys. Rev., 110, 73 (1958).
46. Bertaut E. F., Forrat F., Compt. Rend., 242, 382 (1956).
47. Abrahams S. C., Geller S., Acta Cryst., 11, 437 (1958).
48. Geller S., Acta Cryst., 12, 944 (1959).
49. Geller S., Journ. Appl. Phys., 31, 30S (1960).
50. Auby A., Dusansoy Y., Laffaille A., Protas J., Journ. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 92, 126 (1969).
51. Prewitt C. T., Sleight A. W., Science, 163, 386 (1969).
52. Bertaut E. F., Forrat F., Compt. Rend., 243, 1219 (1956).
53. Loriers J., Villers G., Clerc F., Lacour F., Compt. Rend., 268B, 1553 (1969).
54. Loriers J., Vichr M., Makram H., Journ. Cryst. Growth, 8, 69 (1971).
55. Geller S., Williams H. J., Espinosa G. P., Sherwood R. C., Bell System Tech. Journ., 18, 565 (1964).
56. Guillaud Ch., Michel A., Bernard J., Fallot M., Compt. Rend., 219, 58 (1944).
57. Kubota B., Hirota E., Journ. Phys. Soc. Japan, 16, 345 (1961).
58. Siraatori K., Iida S., Journ. Phys. Soc. Japan, 15, 210 (1960).
59. Bethe H. A., Ann. Phys., 3, 133 (1929).
60. Van Vleck J. H., Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities, Oxford Univ. Press, Oxford-New York, 1932.
61. Van Vleck J. H., Phys. Rev., 41, 208 (1932); Journ. Chem. Phys., 7, 61, 72 (1939).
62. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Progr. Phys., 16, 108 (1953).
63. Griffith J. S., Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge Univ. Press, 1961.
64. Van Vleck J. H., Journ. Chem. Phys., 3, 803, 807 (1935).
65. Van Vleck J. H., Sherman A., Rev. Mod. Phys., 7, 167 (1935).
66. Orgel L. E., An Introduction to Transition-Metal Chemistry (Ligand-field Theory), Methuen and Co. Ltd, London, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.
67. Ballhausen C. J., Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, Inc., New York, 1962.
68. McClure D. S., Solid State Phys., 8, 1 (1958); 9, 399 (1959).
69. Ландау Л. Д., Луфшиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
70. Krupička S., Šroubek Z., в кн. Elements of Theoretical Magnetism, Academia, Praha, 1968.
71. Low W., Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Phys., Suppl. 2, Acad. Press, New York — London, 1960. (Имеется перевод: В. Лой, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.)
72. Condon E. U., Shortley G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press., Cambridge, 1953. (Имеется перевод: Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.)
73. Hush N. S., Pryce M. H. L., Journ. Chem. Phys., 28, 244 (1958).
74. Dunitz J. D., Orgel L. E., Journ. Phys. Chem. Solids, 3, 20, 318 (1957).
75. McClure D. S., Journ. Phys. Chem. Solids, 3, 311 (1957).
76. Goodenough J. B., Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963.
77. Messiah B., Quantum Mechanics, vol. II, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962.

78. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., 57, 426 (1940).  
 79. *Pryce M. H. L.*, Proc. Phys. Soc., A63, 25 (1950).  
 80. *Kramers H. A.*, Proc. Acad. Sci. Amst., 33, 959 (1930).  
 81. *Elliott R. J.*, *Stevens K. W. H.*, Proc. Phys. Soc., A64, 205, 932 (1951); A65, 370 (1952); Proc. Roy. Soc., A215, 437 (1952).  
 82. *Miller A.*, Journ. Appl. Phys., 30, (Suppl.), 24S (1959).  
 83. *Gorter E. W.*, Philips Res. Rep., 9, 403 (1954). (Имеется перевод: УФН, 57, 279 (1955).)  
 84. *Romeijn F. C.*, Philips Res. Rep., 8, 304, 321 (1953).  
 85. *Reuter B.*, *Riedel E.*, Zs. anorg. allgem. Chem., 369, 306 (1969).  
 86. *Eyring H.*, *Walter J.*, *Kimball G. E.*, Quantum Chemistry, J. Willey and Sons, Inc., New York, 1944. (Имеется перевод: Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.)  
 87. *Goodenough J. B.*, *Loeb A. L.*, Phys. Rev., 98, 391 (1955).  
 88. *Robbins M.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 26, 831 (1955).  
 89. *Pilcher G.*, *Skinner H. A.*, Journ. Inorg. Nucl. Chem., 7, 8 (1958).  
 90. *Bachmann H. G.*, *Barnes W. H.*, Zs. Kristallogr., 115, 215 (1961).  
 91. *Pauthenet R.*, *Bochirrol M.*, Journ. Phys. Rad., 12, 249 (1951).  
 92. *Krupička S.*, *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., 9, 324 (1959).  
 93. *Butler S. R.*, *Buessem W. R.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 23, 1661 (1962); Journ. Appl. Phys., 34, 1754 (1963).  
 94. *Callen H. B.*, *Harrison S. E.*, *Kriessman C. J.*, Phys. Rev., 103, 851, 857 (1956).  
 95. *Epstein D. J.*, *Frackiewicz B.*, Journ. Appl. Phys., 29, 376 (1958).  
 96. *Driessens F. C. M.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 1123 (1968).  
 97. *Jahn H. A.*, *Teller E.*, Proc. Roy. Soc., A161, 220 (1937). (Имеется перевод в сб. «Симметрия в твердом теле», «Наука», М., 1970, стр. 209.)  
 98. *Goodenough J. B.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 25, 161 (1964).  
 99. *Arnott R. J.*, *Wold A.*, *Rogers D. B.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 25, 161 (1964).  
 100. *Goodenough J. B.*, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience Publishers, J. Willey and Sons, New York — London, 1963. (Имеется перевод: Д. Гуденафф, Магнетизм и химическая связь, «Металлургия», М., 1968.)  
 101. *Sinha A. P. B.*, *Sinjana N. R.*, *Biswas A. B.*, Acta Cryst., 10, 439 (1957).  
 102. *Bongers P. E.*, Thesis, Univ. of Leyden, 1957.  
 103. *Muramori K.*, *Miyahara S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 15, 1906 (1960).  
 104. *Wickham D. G.*, *Croft W. J.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 7, 351 (1958).  
 105. *Finch G. I.*, *Sinha A. P. B.*, *Sinha K. P.*, Proc. Roy. Soc., A242, 28 (1957).  
 106. *Satomi K.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 16, 258 (1961).  
 107. *Sinha K. P.*, *Sinha A. P. B.*, Journ. Phys. Chem., 61, 758 (1957).  
 108. *Bertaut E. F.*, *Delorme C.*, Compt. Rend., 239, 504 (1954).  
 109. *Ohnishi H.*, *Teranishi T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 16, 35 (1961).  
 110. *Bertaut E. F.*, Journ. Phys. Rad., 12, 252 (1951).  
 111. *Prince E.*, *Treuting R. G.*, Acta Cryst., 9, 1025 (1956).  
 112. *Bertaut E. F.*, *Forrat F.*, *Dulac J.*, Compt. Rend., 249, 726 (1959).  
 113. *Tsushima T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-1, 189 (1962).  
 114. *Miyahara S.*, *Horiuti S.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 550.  
 115. *Horiuti S.*, *Miyahara S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 19, 423 (1964).  
 116. *Manaila R.*, *Pausescu P.*, Phys. Stat. Sol., 9, 385 (1965).  
 117. *Kanamori J.*, *Kataoka M.*, *Itoh Y.*, Journ. Appl. Phys., 39, 688 (1968).  
 118. *Baltzer P. K.*, *Lopatín E.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 564.  
 119. *Robbins M.*, *Baltzer P. K.*, Journ. Appl. Phys., 36, 1039 (1965).  
 120. *Goodenough J. B.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-1, 185 (1962).  
 121. *Goodenough J. B.*, Phys. Rev., 100, 564 (1955); Journ. Phys. Rad., 20, 155 (1959).  
 122. *Kanamori J.*, Journ. Appl. Phys., 31, 14S (1960).  
 123. *Wojtowicz P. J.*, Journ. Appl. Phys., 30, 30S (1959); Phys. Rev., 116, 32 (1959).  
 124. *Robrecht G. G. et al.*, Physica, 31, 1033, 1575 (1965).  
 125. *Engelman R.*, *Halperin B.*, Phys. Rev., B2, 75 (1970).  
 126. *Rosenberg M.*, *Nicolau P.*, *Manaila R.*, *Pausescu P.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 24, 1419 (1963).  
 127. *Rosenberg M.*, *Nicolau P.*, Phys. Stat. Sol., 6, 101 (1964).  
 128. *Rosenberg M.*, *Nicolau P.*, *Bunget J.*, Phys. Stat. Sol., 14, K65 (1966).  
 129. *Shet S. G.*, Thesis, Univ. of Poona, 1969.  
 130. *Novák P.*, Thesis, Prague, 1968.  
 131. *Novák P.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 30, 2357 (1969).  
 132. *Goodenough J. B.*, *Wold A.*, *Arnott R. J.*, *Menyuk N.*, Phys. Rev., 124, 373 (1961).  
 133. *Sturge M. D.*, Solid State Phys., 20, 91 (1967).  
 134. *Abraham A.*, Comm. Solid State Phys., 2, 69 (1969).  
 135. *Fletcher R.*, *Stevens K. W. H.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 2, 444 (1969).  
 136. *Slonczewski J. C.*, Phys. Rev., 131, 1596 (1963).  
 137. *Bates C. A. et al.*, Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, 859 (1968).  
 138. *Ham F. S.*, Electron Paramagnetic Resonance, ed. Geschwind S., Plenum Press, New York, 1972.  
 139. *Krupička S.*, *Závěta K.*, Journ. Appl. Phys., 39, 930 (1968).  
 140. *Červinka L.*, *Krupička S.*, *Syneček V.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 20, 167 (1961).  
 141. *Krupička S.*, *Červinka L.*, *Novák P.*, *Závěta K.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 650.  
 142. *Červinka L.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 26, 1917 (1965).  
 143. *Novák P.*, Czech. Journ. Phys., B20, 259 (1970); B21, 1198 (1971).  
 144. *Novák P.*, *Roskovec V.*, *Šimša T.*, *Brabers V. A. M.*, Journ. Phys. (Paris), 32, Suppl. 2—3, C 1—59 (1971).  
 145. *Goodenough J. B.*, Journ. Appl. Phys., 36, 2342 (1965).  
 146. *Goodenough J. B.*, *Germann R. W.*, *Arnott R. J.*, Journ. Appl. Phys., 36, 2338 (1965).  
 147. *Krupička S.*, *Šimša Z.*, *Smetana Z.*, Czech. Journ. Phys., B18, 1016 (1968).  
 148. *Van Hook H. J.*, *Keith M. L.*, Amer. Miner., 43, 69 (1958).  
 149. *McMurdie H. F.*, *Sullivan, Barbara M.*, *Maur F. A.*, Journ. Res. NBS, 45, 35 (1950).  
 150. *Brabers V. A. M.*, Thesis, Eindhoven Univ. of Technol., 1970.  
 151. *Holba P.*, *Khilla M. A.*, *Krupička S.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 34, 387 (1973).  
 152. *Šimša Z.*, Journ. Phys. Chem. Sol., 28, 2435 (1967); Czech. Journ. Phys., B16, 519 (1966).  
 153. *Kantůrek J.*, *Šimša Z.*, Phys. Stat. Sol., 36, K47 (1969).  
 154. *Stratori K.*, *Aiyama Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 20, 1962 (1965).  
 155. *Gyorgy E. M.*, *Sturge M. D.*, *Fraser D. B.*, *Le Craw R. C.*, Phys. Rev. Lett., 15, 19 (1965).  
 156. *Gorter E. W.*, Phil. Res. Rep., 9, 295, 403 (1954). [Имеется перевод: УФН, 57, 279, 435 (1955).]  
 157. *Callen E.*, *Alperin H. A.*, *Pickart S. J.*, Bull. Amer. Phys. Soc. (II), 5, 458 (1960).  
 158. *de Boer F.*, *Van Santen J. H.*, *Verwey E. J. W.*, Journ. Chem. Phys., 18, 1032 (1950).  
 159. *Yamada T.*, *Suzuki K.*, *Chikazumi S.*, Appl. Phys. Lett., 13, 172 (1968).  
 160. *Samuelsen E. J.*, et al., Journ. Appl. Phys., 39, 1114 (1968).  
 161. *Goodenough J. B.*, *Loeb A. L.*, Phys. Rev., 98, 391 (1955).

162. *Bickford L. R.*, Rev. Mod. Phys., 25, 75 (1953).  
 163. *Millar R. W.*, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 215 (1929).  
 164. *Verwey E. J. W.*, *Haaijman P. W.*, Physica, 8, 979 (1941).  
 165. *Domenicali C. A.*, Phys. Rev., 78, 458 (1950).  
 166. *Bickford L. R.*, Phys. Rev., 76, 137 (1949).  
 167. *Braun P. B.*, Nature, 170, 1123 (1952).  
 168. *Schulkes J. A.*, *Blasse G.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 24, 1651 (1963).  
 169. *Blasse G.*, Phil. Res. Rep., 18, 400 (1963).  
 170. *Van Oosterhout G. W.*, *Rooymans C. J. M.*, Nature, 181, 44 (1958).  
 171. *Goodenough J. B.*, *Wickham D. G.*, *Croft W. J.*, Journ. Appl. Phys., 29, 382 (1958).  
 172. *Carmichael C. M.*, Proc. Roy. Soc., A263, 508 (1961).  
 173. *Johnston W. D.*, *Heikes R. R.*, Journ. Amer. Chem. Soc., 78, 3255 (1956).  
 174. *Johnston W. D.*, *Heikes R. R.*, *Sestrich D.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 7, 1 (1958).  
 175. *Müller A.*, Journ. Appl. Phys., 31, 261S (1960).  
 176. *Kohn J. A.*, *Eckhart D. W.*, Journ. Phys. Chem., 67, 957 (1963); Journ. Appl. Phys., 35, 986 (1964).  
 177\*. *Бокий Г. Б.*, Кристаллохимия, 2-е изд., Изд-во МГУ, М., 1960.  
 178\*. *Пахомов А. С.*, *Смолюков Н. А.*, Ферриты, в сб. «Итоги науки», физ.-мат. науки, вып. 4, изд-во АН СССР, М., 1962.  
 179\*. *Абрагам А.*, *Блини Б.*, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 1 и 2, «Мир», 1973.

### § 3.1. НЕЕЛЕВСКАЯ ТЕОРИЯ КОЛЛИНЕАРНОГО ФЕРРИМАГНЕТИЗМА

#### Постановка задачи

Настоящая глава посвящена описанию магнитного состояния исследуемых окислов, т. е. анализу вопросов, связанных с упорядочением магнитных моментов. Как и в предыдущей главе, посвященной кристаллическим структурам, мы обратим здесь особое внимание на ферримагнитные вещества, которые, как известно из предыдущего изложения, характеризуются наличием неэквивалентных магнитных субструктур, называемых обычно (ферримагнитными) подрешетками (см. § 1.3, 2.1 и 2.5). При этом мы можем в известном смысле включить в наше изложение в качестве частных случаев также и ферромагнитные, и антиферромагнитные окислы. Действительно, ферромагнетик можно рассматривать как предельный случай ферримагнетика с одной единственной магнитной подрешеткой, тогда как антиферромагнетик отличается от ферримагнетика тем, что его подрешетки эквивалентны.

Сегодня, когда с помощью высоко развитой нейтронографической методики экспериментально доказано ферримагнитное упорядочение магнитных моментов в большом количестве веществ и когда с помощью этой методики установлено существование еще более сложных магнитных структур (неколлинеарные структуры, спирали и т. д.), представление о ферримагнитных подрешетках кажется вполне естественным и едва ли не само собой разумеющимся. В действительности же после того как Вейсс объяснил главные аспекты ферромагнитного состояния, должно было пройти еще приблизительно 40 лет, прежде чем Неелю удалось в сущности чисто умозрительным путем построить подрешеточную модель ферримагнетика, объяснить на ее основе некоторые особенности магнитных свойств магнетита и других ферритов со структурой шпинели и таким образом четко отделить эту группу веществ от обычных ферромагнетиков. Открытие ферримагнетизма, первая (феноменологическая) теория которого была разработана Неелем [1] в 1948 г., выглядит как завершение определенного процесса. Действительно, при формулировке своей идеи Неель мог опираться, например, на сведения об открытом им ранее в 1932 г. [2—6] явлении антиферромагнетизма и на связанное с ним представление о подрешетках, образованных антипараллельно упорядоченными магнитными моментами. Существовали также подробные и основательные кристаллографические данные о структуре нормальной и обращенной шпинели [7, 8] и работы, касающиеся

магнитных восприимчивостей ферримагнетиков [9]. Наконец, необходимо упомянуть в этой связи еще и об исторически первом предположении о ферримагнетизме, использованном Гийо [10] для объяснения намагниченности соединения  $Mn_2Sb$  на базе представления об антипараллельной ориентации моментов атомов марганца.

Отправным пунктом рассуждений Нееля служит теория молекулярного поля Вейсса. Путем введения в рассмотрение подрешеток с взаимно антипараллельной по предположению ориентацией образующих их магнитных моментов Неелю удалось практически сразу же объяснить малые значения намагниченностей феррошпинелей (по сравнению с суммарным моментом содержащихся в них ионов — см. табл. 3.1). Далее, как мы увидим позже, он смог

Таблица 3.1

Феррит	$n_B(A) + n_B(B)$	$n_B(B) - n_B(A)$	$n_B$ (эксп)*
$Fe^{3+} [Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$	14	4	4,2
$Fe^{3+} [Co^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$	13	3	3,3
$Fe^{3+} [Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$	12	2	2,3

\*) По Гортелу [11]. Подробные данные см. в табл. 3.4.

объяснить или предсказать целый ряд свойств, отличающих эти вещества от ферромагнетиков (отклонение температурной зависимости парамагнитной восприимчивости от закона Кюри — Вейсса, аномальный температурный ход результирующей спонтанной намагниченности). Первоначальный вариант теории применим к произвольному ферримагнитному или антиферромагнитному веществу с двумя подрешетками. Однако сравнительно нетрудно перенести основные представления и главные идеи теории непосредственно на ферримагнетик с произвольным числом подрешеток; такой подход мы и будем использовать.

Рассмотрим кристалл, структура которого позволяет разделить его узлы на несколько типов — подрешеток, и предположим, что эти подрешетки заполнены атомами или ионами с отличными от нуля магнитными моментами. Определенную группу занятых атомами позиций в кристалле можно рассматривать как подрешетку, если она обладает следующими свойствами: а) периодичностью, т. е. обнаруживает определенную трансляционную симметрию; б) эквивалентностью всех узлов, т. е. окружение всех составляющих ее атомов или ионов должно быть одинаковым.

При обсуждении кристаллических структур в § 2.2 мы стремились прежде всего показать, какие подрешетки могут образовываться в отдельных структурах; исходя из этого, нетрудно понять смысл сделанных выше замечаний. Из свойства «б» следует, что каждая из подрешеток может содержать только атомы одного сорта, так как замена какого-нибудь атома другим неизбежно означала бы определенное изменение окружения одного из атомов подрешетки. В наиболее общем случае можно отнести каждый ион в примитивной ячейке к особой подрешетке и рассматривать его в качестве представителя этой подрешетки. Таким образом можно было бы определить в структуре шпинели в совокупности 6 подрешеток, из них 4 — с октаэдрической и 2 — с тетраэдрической координацией ионов (см. § 3.3). Очень часто, однако, особенно если речь идет о коллинеарной магнитной структуре (все магнитные моменты параллельны или антипараллельны) и изотропных взаимодействиях (изотропный обмен), несколько подрешеток объединяют в одну подрешетку, что, кстати, сделал и Неель в своей теории. Тогда в структуре шпинели можно произвести обычное разбиение решетки на тетраэдрическую (А) и октаэдрическую (В) подрешетки.

Подрешетки, полностью удовлетворяющие приведенному определению, мы будем называть однородными. На практике, правда, часто встречаются подрешетки, узлы которых эквивалентны только с точки зрения геометрии решетки и не эквивалентны по сорту заполняющих их атомов. О способах рассмотрения таких неоднородных подрешеток мы будем говорить позднее<sup>1)</sup>.

Предположим, что магнитные свойства ионов  $i$ -й подрешетки характеризуются спином  $S_i$  (или полным моментом количества движения  $J_i$ , если орбитальный момент не заморожен) и соответствующим фактором спектроскопического расщепления  $g_i$ . Тогда намагниченность насыщения 1 моля этих ионов равна  $N g_i S_i \mu_B$ , где  $N$  — число Авогадро, а намагниченность насыщения  $i$ -й подрешетки в расчете на 1 см<sup>3</sup> можно записать в виде

$$M_{i0} = N_i g_i S_i \mu_B, \quad (3.1)$$

где  $N_i$  — число ионов  $i$ -й подрешетки, приходящихся на 1 см<sup>3</sup><sup>2)</sup>.

Из свойства «а» следует, что подрешетки взаимно проникают друг в друга, поэтому в окружении произвольного иона находятся

<sup>1)</sup> Неель в своей первоначальной теории фактически рассматривал неоднородные подрешетки, так как он предполагал, что в кристалле существуют магнитные ионы одного сорта, случайным образом распределенные по позициям А и В, причем отношение их концентраций в подрешетках равно  $\lambda/\mu$ . Типичным примером неоднородной подрешетки может служить октаэдрическая подрешетка обращенной шпинели.

<sup>2)</sup>  $N_i = N \rho x_i / M$ , где  $N$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярный вес соединения,  $\rho$  — плотность, а  $x_i$  — число атомов сорта  $i$  в молекуле.

ионы, принадлежащие различным подрешеткам. Будем считать, что между отдельными парами ионов (атомов) существуют обменные взаимодействия типа (1.51), характеризующиеся определенным обменным интегралом. Величина обменного интеграла определяет силу взаимодействия, знак же указывает на то, является ли это взаимодействие ферромагнитным (положительный интеграл) или антиферромагнитным (отрицательный интеграл). В § 1.3 [формулы (1.54) и (1.55)] мы показали, каким образом можно перейти от обменного интеграла к эффективному обменному полю (молекулярному полю), являющемуся основной величиной в вейссовской теории молекулярного поля. Если в выражении (1.54) провести по отдельности суммирование обменных полей, действующих на заданный  $i$ -й ион со стороны каждой подрешетки, то получим следующее выражение для молекулярного поля, действующего на этот ион:

$$\mathbf{H}_{\text{обм}, i} = \sum_l \sum_{\substack{j=i \\ j \in \{l\}}} \left( \frac{2J_{ij}}{g_i g_j \mu_B} \right) \boldsymbol{\mu}_j = \sum_{(l)} \mathbf{H}_{\text{обм}, il},$$

где  $l$  или  $\{l\}$  — номера подрешеток. При этом можно по аналогии с (1.55) и (1.56) аппроксимировать  $\mathbf{H}_{\text{обм}, il}$  выражением

$$\mathbf{H}_{\text{обм}, il} \approx \left\langle \sum_{\substack{j=i \\ j \in \{l\}}} \left( \frac{2J_{ij}}{g_i g_j \mu_B} \right) \boldsymbol{\mu}_j \right\rangle \approx \sum_{\substack{j=i \\ j \in \{l\}}} \left( \frac{2J_{ij}}{g_i g_j \mu_B} \right) \langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \\ = v_{il} \mathbf{M}_l \equiv \mathbf{h}_{il} \quad (3.2)$$

и интерпретировать его как вклад  $l$ -й подрешетки в молекулярное поле  $\mathbf{h}_i$ , которое действует на выбранный ион  $i$ . Если же рассматривать этот ион в качестве представителя подрешетки  $\{i\}$ , то выражение (3.2) определяет молекулярное поле, действующее на произвольный ион  $i$ -й подрешетки. Таким образом, при наличии  $n$  подрешеток можно записать общее выражение

$$\mathbf{h}_i = \sum_{l=1}^n \mathbf{h}_{il} = \sum_{l=1}^n v_{il} \mathbf{M}_l, \quad i, l = 1, 2, \dots, n; \quad (3.3)$$

здесь  $\mathbf{M}_l$  означает намагниченность  $l$ -й подрешетки, а  $v_{il}$  — так называемые коэффициенты (константы) молекулярного поля, которые удовлетворяют условию симметрии  $v_{il} = v_{li}$ . Коэффициенты  $v_{il}$  тесно связаны со значениями соответствующих обменных интегралов и геометрическими свойствами подрешеток. Перейдем теперь к изучению магнитных свойств подрешеток, т. е. постараемся описать в общем виде с помощью метода молекулярного поля зависимость их намагниченностей  $M_i$  от температуры и внешнего магнитного поля, если оно имеется.

Статистическое поведение магнитных дипольных моментов в произвольном магнитном поле описывается формулой (1.43). Поскольку молекулярное поле можно рассматривать так, как будто оно представляет собой просто магнитное поле, для намагниченности  $i$ -й подрешетки при температуре  $T$  по аналогии с (1.43) запишем

$$M_i = N_i g_i S_i \mu_B B_{Si} \left( \frac{g_i S_i \mu_B |\mathbf{H} + \mathbf{h}_i|}{kT} \right) = M_{i0} B_{Si} \left( \frac{\langle \mu_{i0} \rangle |\mathbf{H} + \mathbf{h}_i|}{kT} \right), \quad (3.4)$$

где  $B_{Si}$  — функция Бриллюэна, определяемая соотношением (1.44) для  $J = S_i$ ,  $\mathbf{H}$  — внешнее поле,  $M_{i0}$  — значение намагниченности  $M_i$ , соответствующее насыщению (параллельной ориентации спиновых моментов в подрешетке), а  $\langle \mu_{i0} \rangle = n_B \mu_B$  — магнитный момент насыщения иона  $i$ -й подрешетки [т. е. его максимальное измеримое значение в направлении поля, ср. с (1.53)]. Таким образом, вся задача сводится к обсуждению и решению системы уравнений типа (3.4), иногда при определенных частных условиях (высокие температуры, низкие температуры и т. д.). В следующем разделе проводится подробное решение для простейшего случая двух подрешеток, а в дальнейшем мы покажем, как можно обобщить отдельные результаты на случай произвольного числа подрешеток.

Теория Нееля, решающая указанную задачу, является феноменологической теорией, ибо она ничего не говорит о природе коэффициентов молекулярного поля и описываемых ими обменных взаимодействий, не может определить их количественно и рассматривает их только как эмпирические константы, которые определяются из опыта. Однако это отнюдь не снижает значения указанной теории и не уменьшает ее успехов. Действительно, теория Нееля позволила объяснить значительное число фактов, казавшихся до этого непонятными, и правильно предсказать новые явления, связанные с ферримагнетизмом; она, бесспорно, представляет собой важную веху во всей современной теории магнитного состояния. На ее значение ни в коей мере не влияет то обстоятельство, что в результате исследований, мощный поток которых был ею стимулирован, выявилась необходимость в дальнейшем дополнении, обобщении и углублении теории. При этом наметились два основных направления:

а) В некоторых случаях обнаруживается расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями намагниченности насыщения. С другой стороны, возникают сомнения в том, что антипараллельная ориентация парциальных намагниченностей, которая, согласно априорному постулату теории, должна существовать (и, действительно, существует) в том случае, когда обменным взаимодействием *внутри* подрешетки можно пренебречь по сравнению с взаимодействием *между* подрешетками, сохраняет

ся и при нарушении этого условия. Это привело к исследованиям неколлинеарных конфигураций магнитных моментов.

б) Теория Нееля, имеющая чисто феноменологическую природу, не может подробно объяснить механизм обменных взаимодействий. В связи с этим возникла необходимость в более глубоком исследовании связи между конфигурацией электронной оболочкой иона, геометрией его окружения и типом или величиной соответствующих взаимодействий. Эти проблемы рассматриваются в § 3.3 и 3.4.

#### Решение для двух подрешеток

В этом разделе мы исследуем магнитные свойства простейшего типа ферримагнетика, обладающего двумя совершенно однородными подрешетками. В выражении для энергии пренебрежем, ради простоты, энергией магнитной анизотропии и энергией размагничивающего поля поверхности (случай безграничного кристалла). Примером ферримагнетика с двумя однородными подрешетками может служить простая шпинель с нормальной структурой (ср. стр. 100 и далее), например,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  или феррит-гранат иттрия (ФГИ)  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Особый случай представляет собой антиферромагнитный кристалл с двумя идентичными подрешетками.

Подрешетки могут отличаться друг от друга в общем случае сортом содержащихся в них магнитных ионов, а также числом и расположением этих ионов. Будем обозначать подрешетки, как это делается в случае шпинелей, буквами А и В, а соответствующие им парциальные намагниченности символами  $M_a$  и  $M_b$ . Так как по предположению каждая подрешетка содержит только ионы одного сорта, в приближении молекулярного поля возможны три различных типа обменных взаимодействий, которые можно символически обозначить А — А, А — В и В — В. Тогда, согласно (3.2) и (3.3), обобщенные молекулярные поля, действующие соответственно на ионы А и В, можно записать в виде

$$\begin{aligned} h_a &= v_{aa}M_a + v_{ab}M_b, \\ h_b &= v_{ab}M_a + v_{bb}M_b, \end{aligned} \quad (3.5)$$

причем коэффициенты  $v_{aa}$ ,  $v_{ab}$  и  $v_{bb}$  в зависимости от типа взаимодействия могут быть как положительными, так и отрицательными. Чтобы подчеркнуть, однако, различие между двумя предельными случаями, которые соответствуют ферромагнитному ( $v_{ab} > 0$ ) и антиферромагнитному ( $v_{ab} < 0$ ) взаимодействию между обеими подрешетками, введем подстановки

$$|v_{ab}| = v, \quad v_{aa} = \alpha v, \quad v_{bb} = \beta v. \quad (3.6)$$

В результате выражения (3.5) для  $h_a$  и  $h_b$  запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} h_a &= v(\alpha M_a + \eta M_b), \\ h_b &= v(\eta M_a + \beta M_b), \end{aligned} \quad \eta = \text{sign } v_{ab}. \quad (3.7)$$

Молекулярные поля  $h_a$  и  $h_b$  оказывают на магнитные моменты ионов А и В такое же ориентирующее действие, как и внешнее поле. Следовательно, согласно (3.4), для парциальных намагниченностей  $M_a$  и  $M_b$  имеем

$$\begin{aligned} |M_a| &= M_{a0} B_{S_a} \left( \frac{g_a S_a \mu_B |H + h_a|}{kT} \right), \\ |M_b| &= M_{b0} B_{S_b} \left( \frac{g_b S_b \mu_B |H + h_b|}{kT} \right). \end{aligned} \quad (3.8)$$

С учетом (3.7) уравнения (3.8) имеют смысл неявных уравнений для определения  $|M_a|$  и  $|M_b|$ . Результирующую намагниченность можно определить затем как векторную сумму:

$$M = M_a + M_b. \quad (3.9)$$

Ввиду векторного характера величин  $M_a$  и  $M_b$  для решения уравнений (3.8) и (3.9) необходимо знать ориентацию обеих намагниченностей. Предположение о существовании двух подрешеток существенно ограничивает возможности выбора взаимной ориентации  $M_a$  и  $M_b$ , по крайней мере если рассматриваются простые и однородные решетки, в которых молекулярное поле постоянно по величине и направлению во всех узлах<sup>1)</sup>. Так как в отсутствие внешнего поля вектор намагниченности совпадает с вектором молекулярного поля в рассматриваемой точке,  $M_a$  и  $M_b$  могут быть тоже только взаимно параллельными или антипараллельными. Это обстоятельство существенно упрощает дальнейшие рассуждения.

**Основное состояние в отсутствие внешнего магнитного поля.** Рассмотрим прежде всего ориентацию магнитных моментов ферримагнетика с двумя подрешетками при абсолютном нуле. В этом случае устойчивость данного упорядоченного состояния полностью определяется соответствующей энергией обменного взаимодействия; устанавливается то состояние, энергия которого минимальна. В приближении молекулярного поля энергия обменного взаимодействия равна энергии взаимодействия соответствующего момента с эффективным обменным (молекулярным) полем. Следовательно, формула для плотности энергии обменного взаимо-

<sup>1)</sup> Позднее мы увидим, когда и в какой мере такое предположение оправдано.

действия ферримагнетика имеет вид

$$E_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} (\mathbf{M}_a \cdot \mathbf{h}_a + \mathbf{M}_b \cdot \mathbf{h}_b) = \\ = -\frac{1}{2} (\nu_{aa} M_a^2 + 2\nu_{ab} \mathbf{M}_a \cdot \mathbf{M}_b + \nu_{bb} M_b^2), \quad (3.10) \\ M_a = |\mathbf{M}_a|, \quad M_b = |\mathbf{M}_b|.$$

Взаимная ориентация векторов  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  определяется знаком  $\nu_{ab}$ ; члены с  $M_a^2$  и  $M_b^2$  не зависят от него. Ясно, что при  $\nu_{ab} > 0$  энергетически выгоднее параллельная ориентация, а при  $\nu_{ab} < 0$  — антипараллельная. Если использовать для коэффициентов молекулярного поля приведенное выше выражение, то в обоих случаях для энергии обменного взаимодействия получается выражение

$$E_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \nu (\alpha M_a^2 + 2M_a M_b + \beta M_b^2), \quad (3.11)$$

в которое входят только скалярные величины.

Исследуем подробнее, какие значения может принимать  $E_{\text{обм}}$ . Возможны 4 случая, именно:

1) Обе подрешетки находятся в состоянии магнитного насыщения,  $M_a = M_{a0}$ ,  $M_b = M_{b0}$ ,  $M = |M_{a0} + \eta M_{b0}|$ ; очевидно, что такое состояние обладает минимальной энергией обменного взаимодействия по крайней мере при  $\alpha \geq 0$  и  $\beta \geq 0$ .

2) Насыщена только подрешетка А; намагниченность второй подрешетки меньше намагниченности насыщения, т. е.  $M_a = M_{a0}$ ,  $M_b < M_{b0}$ . Величина  $M_b$  тогда определяется из условия минимума энергии  $E_{\text{обм}}$  как функции переменной  $M_b$ , т. е.

$$\frac{\partial E_{\text{обм}}}{\partial M_b} = -\nu (M_{a0} + \beta M_b) = 0,$$

откуда следует, что

$$M_b = -\beta^{-1} M_{a0}.$$

3) Насыщена только подрешетка В; тогда по аналогии со случаем 2 имеем

$$M_a = -\alpha^{-1} M_{b0}.$$

4) Ни одна из подрешеток не насыщена; намагниченности  $M_a$  и  $M_b$  получаются из условий минимума  $E_{\text{обм}}$  как функции двух переменных  $M_a$  и  $M_b$ :

$$\frac{\partial E_{\text{обм}}}{\partial M_a} = \frac{\partial E_{\text{обм}}}{\partial M_b} = 0, \quad \frac{\partial^2 E_{\text{обм}}}{\partial M_a^2} \frac{\partial^2 E_{\text{обм}}}{\partial M_b^2} - \left( \frac{\partial^2 E_{\text{обм}}}{\partial M_a \partial M_b} \right)^2 > 0.$$

Этот минимум существует только при  $\alpha\beta > 1^1$ ; ему отвечает единственное тривиальное решение  $M_a = M_b = 0$ , соответствующее неупорядоченному состоянию.

<sup>1)</sup> Мы предполагаем, что  $\nu \neq 0$ .

В перечисленных выше случаях  $E_{\text{обм}}$  принимает следующие значения:

$$E_{\text{обм}}^{(1)} = -\left(\frac{\nu}{2}\right) (\alpha M_{a0}^2 + 2M_{a0} M_{b0} + \beta M_{b0}^2), \\ E_{\text{обм}}^{(2)} = -\left(\frac{\nu}{2}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right) M_{a0}^2, \\ E_{\text{обм}}^{(3)} = -\left(\frac{\nu}{2}\right) \left(\beta - \frac{1}{\alpha}\right) M_{b0}^2, \\ E_{\text{обм}}^{(4)} = 0. \quad (3.12)$$

Отсюда видно, что  $E_{\text{обм}}$  можно вообще рассматривать как функцию параметров  $\alpha$  и  $\beta^1$ . Чтобы решить вопрос, которое из перечисленных состояний при данной паре значений  $(\alpha, \beta)$  является основным, достаточно установить, какая из энергий  $E_{\text{обм}}^i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) имеет наименьшую величину. Если наименьшей энергией обладает одно из возможных упорядоченных состояний, должно выполняться условие  $E_{\text{обм}} < 0$ , т. е.

$$-\frac{1}{2} \nu (\alpha M_a^2 + \beta M_b^2) < \nu M_a M_b. \quad (3.13)$$

Легко убедиться, что это условие нельзя считать достаточным, если  $\alpha < 0$ ,  $\beta < 0$  и одновременно  $\alpha\beta > 1$ . Поскольку, однако, существование неупорядоченных состояний всегда сопряжено с условием  $\alpha\beta > 1$ , отрицательная ветвь гиперболы  $\alpha\beta = 1$  ограничивает в плоскости  $\alpha, \beta$  область, в которой состоянием с наименьшей энергией является неупорядоченное состояние ( $M_a = M_b = 0$ )<sup>2</sup>.

В точках  $(\alpha, \beta)$ , лежащих выше этой гиперболы, выполняется неравенство  $E_{\text{обм}} < 0$ . Прямые  $\beta = -(M_{a0}/M_{b0})$  и  $\alpha = -(M_{b0}/M_{a0})$ , уравнения которых можно получить из условий  $E_{\text{обм}}^{(1)} = E_{\text{обм}}^{(2)}$  и  $E_{\text{обм}}^{(1)} = E_{\text{обм}}^{(3)}$ , делят эту область на три части, где основными состояниями являются соответственно состояния 1, 2, 3. Описанное разбиение плоскости  $(\alpha, \beta)$  изображено на фиг. 3.1.

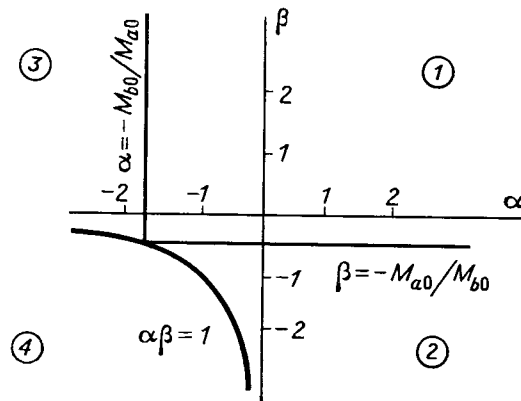
**Парамагнетизм и температура Кюри.** Как и нормальные ферромагнетики, ферримагнетики также характеризуются некоторой критической температурой — температурой Кюри, выше которой неупорядоченное состояние, ввиду его более высокой энтропии, обладает более низкой свободной энергией, нежели упорядоченное состояние. Спонтанная намагниченность исчезает, для упорядо-

<sup>1)</sup> Во всех случаях  $\nu$  входит лишь как множитель.

<sup>2)</sup> Позже мы увидим, что решение  $M_a = M_b = 0$  не обязательно соответствует неупорядоченному состоянию, ибо речь может идти об антиферромагнитном упорядочении внутри подрешеток.

чения магнитных моментов атомов необходимо внешнее магнитное поле, т. е. вещество становится парамагнитным. Силы обменного взаимодействия между атомами действуют, естественно, и в парамагнитной области. Правда, они недостаточны для сохранения спонтанного упорядочения магнитных моментов, но влияют на создаваемую внешним полем намагниченность и ее температурную зависимость.

Выведем теперь формулу, описывающую температурную зависимость парамагнитной восприимчивости ( $T > T_c$ ) ферримагнетика с двумя подрешетками. Поскольку намагниченность в подрешетках возникает не спонтанно, а под действием приложенного



Фиг. 3.1. Основное состояние ферримагнетика с двумя подрешетками по теории Нееля: разбиение плоскости ( $\alpha$ ,  $\beta$ ).

магнитного поля, величины  $M_a$  и  $M_b$  весьма малы по сравнению со значениями, которых они достигают ниже температуры Кюри. Вследствие этого молекулярные поля  $h_a$  и  $h_b$ , определяемые формулами (3.7), также весьма малы, поэтому аргументы функций Бриллюэна в (3.8) много меньше единицы. Следовательно, можно воспользоваться приближением (1.46); тогда уравнения (3.8) упрощаются, и мы получаем систему линейных уравнений для определения  $M_a$  и  $M_b$ , аналогичную уравнениям (1.58)<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} M_a &= \left(\frac{C_a}{T}\right) (H + v_{aa}M_a + v_{ab}M_b), \\ M_b &= \left(\frac{C_b}{T}\right) (H + v_{ab}M_a + v_{bb}M_b). \end{aligned} \quad (3.14)$$

<sup>1)</sup> Здесь  $M_a$  и  $M_b$  означают компоненты намагниченностей в направлении магнитного поля и поэтому могут быть как положительными, так и отрицательными.

После преобразования и введения привычных обозначений для коэффициентов молекулярного поля эта система принимает вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{T}{C_a} - v\alpha\right) M_a - \eta v M_b &= H, \\ \eta v M_a + \left(\frac{T}{C_b} - v\beta\right) M_b &= H, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где  $C_a$  и  $C_b$  означают отнесенные к единице объема константы Кюри ионов А и В<sup>1)</sup>:

$$C_i = \frac{N_i g_i^2 S_i (S_i + 1) \mu_0^2}{3k}, \quad i = a, b, \quad (3.15a)$$

а  $\eta = \text{sign } v_{ab}$ . Если разрешить приведенные выше уравнения относительно  $M_a$  и  $M_b$  и подставить полученные результаты в формулу  $M = M_a + M_b$ , то для обратной величины парамагнитной восприимчивости  $\chi$  получится выражение

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^2 - v(C_a\alpha + C_b\beta)T + C_a C_b v^2 (\alpha\beta - 1)}{(C_a + C_b) \{T + [C_a C_b / (C_a + C_b)] v (2\eta - \alpha - \beta)\}}, \quad (3.16)$$

соответствующее гиперболической зависимости величины  $1/\chi$  от температуры. Его можно переписать в следующей форме:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta}{C} - \frac{\zeta}{T - \Theta'}, \quad (3.17)$$

$$C = C_a + C_b,$$

$$\Theta = \left[ \frac{C_a C_b}{C_a + C_b} \right] v \left( 2\eta + \alpha \frac{C_a}{C_b} + \beta \frac{C_b}{C_a} \right),$$

$$\Theta' = - \left[ \frac{C_a C_b}{C_a + C_b} \right] v (2\eta - \alpha - \beta),$$

$$\zeta = \left[ \frac{C_a C_b}{C_a + C_b} \right] v^2 [C_a (1 - \eta\alpha) - C_b (1 - \eta\beta)]^2.$$

Нелинейный, в нашем случае гиперболический, вид функции  $1/\chi = 1/\chi(T)$  представляет собой важнейшее характеристическое свойство ферримагнетика. Такое поведение обнаруживается независимо от того, является взаимодействие между подрешетками положительным, т. е. ферромагнитным ( $v_{ab} > 0$ ,  $\eta = +1$ ), или антиферромагнитным ( $v_{ab} < 0$ ,  $\eta = -1$ ), и непосредственно обусловлено неэквивалентностью подрешеток и различием молекулярных полей в их узлах. Чтобы убедиться в этом, достаточно получить из уравнений (3.7) и (3.15) условие, при котором молекулярные поля  $h_a$  и  $h_b$  становятся равными по величине. Для этого

<sup>1)</sup> Иногда удобнее относить восприимчивость, а также все связанные с ней величины, т. е.  $v$ ,  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $C_a$  и  $C_b$ , к 1 моль рассматриваемого вещества. Тогда  $N_i = N x_i$ , где  $N$  — число Авогадро, а  $x_i$  — количество ионов сорта  $i$  в одной молекуле.

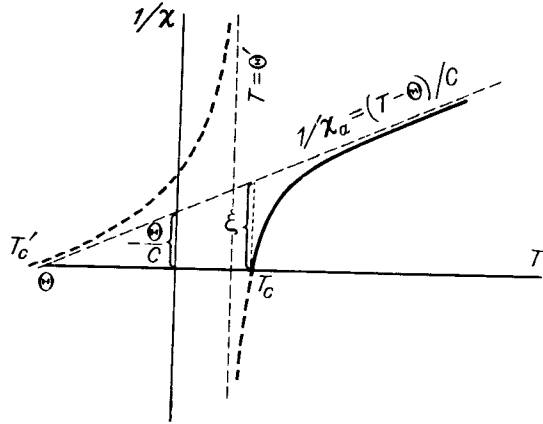


должно выполняться равенство

$$C_a(1 - \eta\alpha) = C_b(1 - \eta\beta), \quad (3.18)$$

которое в соответствии с (3.17) эквивалентно условию  $\zeta = 0$ <sup>1)</sup>. В этом случае гипербола  $1/\chi(T)$  вырождается в обычную для ферромагнетиков и антиферромагнетиков прямую. Ферромагнетизм, а также антиферромагнетизм описываются в нашей модели как частный случай  $C_a = C_b$ ,  $\alpha = \beta$ , для которого условие (3.18) выполняется тождественно.

Описываемая уравнением (3.17) гипербола изображена на фиг. 3.2. Так как при  $T \rightarrow \infty$  восприимчивость  $\chi$  должна быть определенной и должна стремиться к нулю, парамагнитной восприимчивости соответствует на фиг. 3.2 ветвь гиперболы, изображенная



Фиг. 3.2. Гиперболическая зависимость  $1/\chi = f(T)$  для ферримагнетика с двумя подрешетками.

Пояснение геометрического смысла параметров, входящих в уравнение (3.17).

сплошной линией. Точка пересечения ее с осью  $T$  есть температура Кюри  $T_c$ , ибо в этой точке восприимчивость  $\chi$  стремится к бесконечности; следовательно, в ней может существовать отличная от нуля намагниченность даже при  $H = 0$ . Подставив в (3.16) значение  $1/\chi = 0$ , получим для  $T_c$  выражение

$$T_c = \frac{1}{2} \nu \{ C_a \alpha + C_b \beta + [(C_a \alpha - C_b \beta)^2 + 4C_a C_b]^{1/2} \}. \quad (3.19)$$

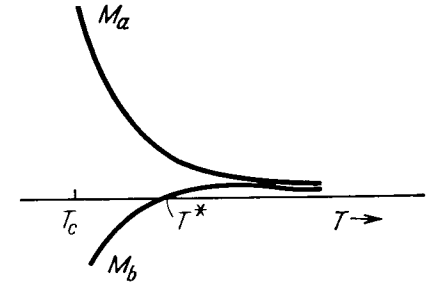
Второй корень,  $T_c'$ , соответствует точке пересечения с осью  $T$  второй ветви гиперболы (фиг. 3.2) и поэтому не имеет смысла истин-

<sup>1)</sup> Случай  $\nu = 0$  мы отбрасываем; аналогично не имеет смысла рассматривать случаи  $C_a = 0$  или  $C_b = 0$ .

ной точки Кюри<sup>1)</sup>. Такой же результат мы получили бы непосредственно из условия существования отличных от нуля решений системы (3.15) для  $M_a$  и  $M_b$ , приравняв нулю детерминант указанной системы. В случае антиферромагнетика  $C_a = C_b$ ,  $\alpha = \beta$  и формула (3.19) определяет температуру Нееля  $T_N = C_a \nu (1 + \alpha)$ . Ясно, что температура Кюри (Нееля) является мерой интенсивности взаимодействия, обуславливающего упорядочение магнитных моментов.

Однако вещество может обладать спонтанной намагниченностью, т. е. находиться в упорядоченном состоянии лишь при  $T_c > 0$ . Из выражения для  $T_c$  следует, что  $T_c \leq 0$  при  $\alpha\beta \geq 1$  и отрицательных  $\alpha$  и  $\beta$ . Таким образом, мы снова пришли к результату, полученному раньше иным путем: отрицательная ветвь гиперболы  $\alpha\beta = 1$  в плоскости  $\alpha, \beta$  отделяет область, в которой при всех температурах в отсутствие внешнего поля  $M_a = M_b = 0$ .

Рассмотрим еще одно интересное обстоятельство, характерное для ферримагнетиков с антипараллельной ориентацией намагниченностей (обычной для этих веществ). Поскольку парциальные намагниченности  $M_a$  и  $M_b$  монотонно уменьшаются с повышением температуры, можно ожидать, что при температурах, значительно превышающих  $T_c$ , молекулярные поля  $h_a$  и  $h_b$  станут очень слабыми и окажутся недостаточными для сохранения антипараллельной ориентации спиновых моментов, которые смогут во внешнем поле ориентироваться практически независимо друг от друга. Тогда оба вектора  $M_a$  и  $M_b$  ориентируются параллельно направлению приложенного магнитного поля. Если же температура приближается к температуре Кюри, влияние обменного поля возрастает, вследствие чего возникает тенденция к антипараллельному упорядочению спинов. Наконец, наступает момент, когда под действием созданной внешним полем намагниченности одной подрешетки вектор намагниченности второй подрешетки ориентируется антипараллельно, несмотря на то, что внешнее поле стремится ориентировать оба вектора параллельно друг другу. Если, например,  $|M_a| > |M_b|$ , то несколько выше температуры Кюри вектор  $M_a$  параллелен внешнему полю, а вектор  $M_b$  антипараллелен ему. Однако поскольку  $M_a$  и  $M_b$  при достаточно высоких температурах становятся параллельными, должна существовать некоторая температура  $T^*$ , при которой  $M_b = 0$ . Из уравнений (3.15) для этой темпе-



Фиг. 3.3. Схематическое изображение температурной зависимости намагниченностей  $M_a$  и  $M_b$  подрешеток А и В при  $T > T_c$  и постоянном внешнем магнитном поле.

ратуры  $T^*$ , при которой  $M_b = 0$ . Из уравнений (3.15) для этой темпе-

<sup>1)</sup> Можно показать, что  $T_c'$  соответствует точке Кюри ферримагнетика, у которого взаимная ориентация векторов  $M_a$  и  $M_b$  противоположна существующей в действительности; иначе говоря, при  $\nu_{ab} > 0$  значение  $T_c'$  отвечает антипараллельной, а при  $\nu_{ab} < 0$  — параллельной ориентации намагниченностей. В обоих случаях речь идет о конфигурациях с более высокой свободной энергией, которые поэтому не реализуются.

ратуры получается выражение

$$T^* = C_a \nu (1 + \alpha). \quad (3.20)$$

Температурный ход обеих намагниченностей схематически изображен на фиг. 3.3. У антиферромагнетика температура  $T^*$  совпадает с температурой Нееля.

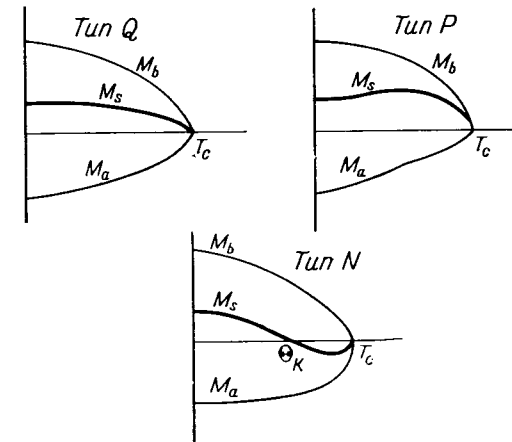
**Температурная зависимость спонтанной намагниченности.** Как уже было показано раньше, в выбранной нами модели ферримагнетика при абсолютном нуле температуры спонтанная намагниченность существует в обеих подрешетках, если исключить область, где  $\alpha\beta > 1$ ,  $\alpha < 0$ ,  $\beta < 0$ . При этом векторы парциальных намагниченностей ориентируются параллельно или антипараллельно в зависимости от того, какое из условий,  $\nu_{ab} > 0$  или  $\nu_{ab} < 0$  (т. е.  $\eta = \pm 1$ ) выполняется в данном конкретном случае. При повышении температуры обе намагниченности  $M_a$  и  $M_b$ <sup>1)</sup> монотонно убывают; их величина определяется формулами (3.7) и (3.8), в которых следует положить  $\mathbf{H} = 0$ . Однако молекулярные поля  $\mathbf{h}_a$  и  $\mathbf{h}_b$  в общем случае сильно отличаются друг от друга, поэтому ход зависимостей  $M_a = M_a(T)$  и  $M_b = M_b(T)$  чаще всего неодинаков. Температура Кюри, разумеется, является общей для обеих подрешеток. Наиболее доступной для измерений величиной, дающей возможность сравнить теорию с экспериментом, является суммарная намагниченность  $M = |M_a + \eta M_b|$ . Поэтому в дальнейшем мы займемся исследованием температурной зависимости  $M(T)$  при различных значениях коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ .

Обратим сначала внимание на область, в которой при ОК обе подрешетки намагничены до насыщения (см. фиг. 3.1). Поскольку  $\eta = +1$ , намагниченность  $M$  равна просто сумме парциальных намагниченностей и потому монотонно убывает с повышением температуры. Точный вид функции  $M = M(T)$  в общем случае отличается от функции Бриллюэна, но по-прежнему выполняются соотношения  $(\partial M / \partial T)_{T=0} = 0$  и  $(\partial M / \partial T)_{T \rightarrow T_c} = -\infty$ , т. е. основные особенности функции Бриллюэна сохраняются. Более интересным и одновременно более важным (так как на практике мы пока встречаемся исключительно с ним) является случай  $\eta = -1$ . Поскольку суммарная намагниченность равна здесь разности намагниченностей подрешеток, ее температурная зависимость сильно отличается от аналогичной зависимости для обычного ферромагнетика, как это видно на фиг. 3.4. Возможны три различных типа кривых температурной зависимости намагниченности: одна «нормальная» и две «аномальных». Какая из них реализуется на самом деле, определяется опять-таки положением точки  $(\alpha, \beta)$

<sup>1)</sup> Если не сделано специальной оговорки, то под термином «намагниченность» во всем этом параграфе всегда подразумевается спонтанная намагниченность.

на плоскости  $\alpha, \beta$  и величиной отношения  $M_{a0}/M_{b0}$  или, вернее,  $S_a/S_b$ .

Как видно из фиг. 3.4, одна из аномальных кривых  $M(T)$  характеризуется наличием так называемой *точки компенсации*, т. е. некоторой температуры, при которой  $M_a + M_b = 0$ . Особенностью второй аномальной кривой  $M = M(T)$  является наличие максимума при некоторой температуре  $T > 0$ . Такой ход кривых можно объяснить следующим образом. При ОК направление результирующей намагниченности  $\mathbf{M}$  всегда совпадает с направлением наибольшего из двух векторов  $\mathbf{M}_{a0}, \mathbf{M}_{b0}$ . Предположим, например, что  $M_{b0} > M_{a0}$ . Выражения (3.7) для молекулярных полей  $\mathbf{h}_a$



Фиг. 3.4. Основные типы зависимостей спонтанной намагниченности  $M_s$  от температуры при антипараллельной ориентации  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  (для области I на фиг. 3.1).

и  $\mathbf{h}_b$  можно переписать в виде  $\mathbf{h}_a = \nu (M_b/M_a + \alpha) \mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{h}_b = \nu (M_a/M_b + \beta) \mathbf{M}_b$ . Эти выражения формально идентичны с выражением (1.56) для молекулярного поля простого ферромагнетика. Рассматривая выражения  $\nu_a = \nu (M_b/M_a + \alpha)$  и  $\nu_b = \nu (M_a/M_b + \beta)$  как известные эффективные коэффициенты молекулярных полей, действующих на ионы A и B, нетрудно составить представление о поведении намагниченностей отдельных подрешеток. Если  $\nu_a \gg \nu_b$ , то при повышении температуры  $M_b$  уменьшается быстрее, чем  $M_a$ . Тогда может оказаться, что выше определенной температуры (точки компенсации) величина  $M_a$  превосходит  $M_b$ , поэтому  $\mathbf{M}$  ориентируется в направлении  $\mathbf{M}_a$ . Это происходит, если выполняется соотношение  $\beta \ll \alpha$ <sup>1)</sup>; однако даже

<sup>1)</sup> Обычно  $\alpha$  и  $\beta$  — величины отрицательные; в этом случае должно, следовательно, выполняться условие  $|\beta| \ll |\alpha|$ .

в отсутствие точки компенсации при указанных условиях может произойти значительное сглаживание кривой  $M(T)$ .

Как мы увидим в дальнейшем, подобное сглаживание наблюдается весьма часто — например, у ферритов со структурой шпинели или граната. Если выполняется обратное условие  $\alpha \ll \beta$ , то  $v_a \ll v_b$  и при повышении температуры величина  $M_a$  уменьшается быстрее, чем  $M_b$ . Тогда кривая  $M(T)$  будет более вогнутой, чем нормальная бриллюэновская кривая; при понижении температуры расхождение может возрастать, так что на кривой  $M(T)$  появится максимум.

Чтобы точнее определить на плоскости  $\alpha, \beta$  области, в которых суммарная намагниченность обнаруживает аномальный ход, рассмотрим поведение спонтанной намагниченности, с одной стороны, в окрестности точки Кюри, а с другой стороны, вблизи абсолютного нуля. В области температур, лежащих непосредственно ниже точки Кюри, можно считать все еще справедливыми линейные уравнения (3.15). При  $\eta = -1$ , т. е. при антипараллельном расположении  $M_a$  и  $M_b$  и при  $H = 0$ , можно, например, первое из этих уравнений переписать в виде <sup>1)</sup>

$$\left(\frac{T}{C_{av}} - \alpha\right) M_a - M_b = 0, \quad T \rightarrow T_c.$$

Отсюда получаем следующее условие того, что в окрестности температуры Кюри  $M_a$  превышает  $M_b$ :

$$\frac{M_b}{M_a} = \frac{T_c}{C_{av}} - \alpha < 1. \quad (3.21)$$

Если при ОК выполняется условие  $M_{b0} > M_{a0}$ , то (3.21) представляет собой также условие существования точки компенсации. Подставляя вместо  $T_c$  ее выражение (3.19), получаем вместо (3.21) следующее неравенство:

$$C_a(1 + \alpha) - C_b(1 + \beta) > 0.$$

Прямая  $C_a(1 + \alpha) - C_b(1 + \beta) = 0$  отделяет на плоскости  $\alpha, \beta$  область, в которой существует точка компенсации, от области кривых  $M(T)$  нормального типа. Как легко убедиться, в точках  $(\alpha, \beta)$ , лежащих на этой прямой,  $\partial M / \partial T \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow T_c$ ; это означает, что точка компенсации совпадает с точкой Кюри. Как показал Неель, в области выше, а также ниже упомянутой прямой спонтанная намагниченность приближается к точке Кюри по закону  $(T_c - T)^{1/2}$  совершенно так же, как у обычных ферромагнетиков.

Чтобы получить условие существования максимума на кривой  $M(T)$ , выведем величину  $M = M_b - M_a$  из уравнений (3.8) при  $T$ , близких к ОК. Так как при этих температурах аргументы

<sup>1)</sup> В отличие от предыдущего раздела, мы опять делаем здесь подстановку  $M_a = |M_a|$ ,  $M_b = |M_b|$ , поэтому при  $M_b$  должен быть знак минус.

обеих функций Бриллюэна значительно больше единицы, можно воспользоваться приближением <sup>1)</sup>

$$B_S(x) \approx 1 - S^{-1}e^{-x/S}, \quad \text{где } x \gg 1;$$

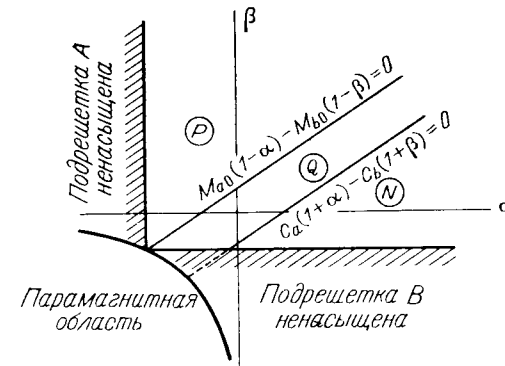
тогда имеем

$$M(T) = M_b(T) - M_a(T) \approx M_{b0} - M_{a0} + \frac{M_{a0}}{S_a} \exp\left(-\frac{g_a \mu_B h_a}{kT}\right) - \frac{M_{b0}}{S_b} \exp\left(-\frac{g_b \mu_B h_b}{kT}\right), \quad T \rightarrow 0.$$

Если  $M(T) > M_{b0} - M_{a0} = M(0)$ , т. е. если

$$\ln\left(\frac{M_{a0}}{S_a}\right) - \frac{g_a \mu_B h_a}{kT} > \ln\left(\frac{M_{b0}}{S_b}\right) - \frac{g_b \mu_B h_b}{kT},$$

то максимум на кривой  $M(T)$  в интервале  $0 < T < T_c$  существует. При  $T \rightarrow 0$  логарифмическими членами можно пренебречь и кроме того, воспользоваться приближением  $M_a \approx M_{a0}$ ,  $M_b \approx M_{b0}$ .



Фиг. 3.5. Разбиение плоскости  $(\alpha, \beta)$  по типу зависимости  $M_s(T)$ .

Если для  $h_a$  и  $h_b$  взять их значения из (3.7) и положить  $g_a \approx g_b$ , то написанное выше неравенство принимает вид

$$M_{a0}(1 - \alpha) - M_{b0}(1 - \beta) > 0. \quad (3.22)$$

Прямая  $M_{a0}(1 - \alpha) - M_{b0}(1 - \beta) = 0$  ограничивает область существования аномальных кривых  $M(T)$  с максимумом при температурах выше ОК.

Разбиение плоскости  $\alpha, \beta$  на области с различными типами кривых  $M(T)$  показано на фиг. 3.5. Следует отметить, что существование всех трех приведенных выше типов кривых установлено экспериментально, хотя чаще всего встречается именно «нормальная» кривая.

<sup>1)</sup> Это соотношение получается путем разложения функции  $B_S(x)$  в ряд по степеням  $e^{-x/S}$ .

Необходимо упомянуть еще те области в плоскости  $\alpha$ ,  $\beta$ , в которых при  $T = 0\text{K}$  отсутствует насыщение в одной из двух подрешеток. В этих случаях кривые  $M(T)$  во многих отношениях сходны с кривыми, характерными для других областей, однако они существенно отличаются от них тем, что в точке  $T = 0$  обладают касательными с отличными от нуля угловыми коэффициентами. Этот факт находится в противоречии с третьим законом термодинамики и свидетельствует о том, что кривые такого вида в действительности не могут реализоваться.

Третий закон термодинамики (закон Нернста) гласит, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия  $S$  системы стремится к постоянному значению, не зависящему от внешних параметров  $\xi_i$ , т. е.  $\partial S / \partial \xi_i = 0$  при  $T \rightarrow 0$ . Выберем в качестве внешнего параметра поле  $H$ ; тогда дифференциал свободной энергии для единицы объема вещества с намагниченностью  $M$  равен

$$dF = -SdT - MdH.$$

Беря соответствующие производные, получаем соотношение  $(\partial M / \partial T)_H = (\partial S / \partial H)_T$ , правая часть которого, согласно третьему закону термодинамики, при  $T = 0$  должна обращаться в нуль. Угловой коэффициент касательной к кривой  $M(T)$  при абсолютном нуле также должен, согласно теореме Нернста, быть равен нулю при любом постоянном значении  $H$ .

Выясним причину указанного противоречия путем следующего рассуждения. Независимо от того, положительным или отрицательным является взаимодействие  $A - B$ , внутреннему упорядочению магнитных моментов в подрешетках более всего благоприятствует условие  $\alpha > 0$  и  $\beta > 0$ . Если один из двух коэффициентов отрицателен, обменные взаимодействия внутри соответствующей подрешетки препятствуют параллельному упорядочению спинов в ней, в результате чего ориентирующее влияние взаимодействия  $A - B$  ослабляется. Если коэффициент  $\alpha$  или  $\beta$  станет меньше (в алгебраическом смысле) некоторого отрицательного критического значения, то взаимодействие  $A - B$  может уже оказаться недостаточным для сохранения коллинеарного упорядочения магнитных моментов в соответствующей подрешетке, идеальный порядок будет нарушен и намагниченность этой подрешетки (даже при  $T = 0\text{K}$ ) станет ниже ее максимального (отвечающего насыщению) значения.

Все рассуждения, проведенные до сих пор, не вызывают возражений. Далее, однако, возникает вопрос о том, как представить себе реальное спиновое упорядочение в случае, когда одна из подрешеток не насыщена. Неель, хода рассуждений которого мы до сих пор придерживались, интерпретировал это состояние как частично неупорядоченное, т. е. как такое состояние, в котором взаимное расположение магнитных моментов в подрешетке до

известной степени некоррелированно. Однако частичная дезориентация спинов приводит не только к возрастанию энтропии, но и к тому, что при абсолютном нуле производная  $(\partial S / \partial H)_T$  и равная ей величина  $(\partial M / \partial T)_H \neq 0$  будут отличны от нуля.

При такой интерпретации мы упускаем из виду тот хорошо известный факт, что отрицательные, т. е. антиферромагнитные, взаимодействия проявляют тенденцию создавать антиферромагнитную подрешетку с взаимно противоположной ориентацией магнитных моментов. Можно представить себе, что в предельном случае, когда отрицательные взаимодействия  $A - A$  или  $B - B$  оказываются значительно сильнее, чем взаимодействие  $A - B$ , одна, а возможно и обе подрешетки распадаются на две или большее количество подрешеток и, таким образом, становятся антиферромагнитными независимо друг от друга. Если различие между взаимодействиями не столь велико, то в таких новых субструктурах может существовать по крайней мере некоторое компромиссное упорядочение моментов, характеризующееся тем, что моменты повернуты на какой-то угол относительно друг друга. Существенно, однако, что такой поворот скоррелирован, так что речь здесь идет об упорядоченном состоянии, удовлетворяющем теореме Нернста, хотя результирующая намагниченность подрешетки и не достигает своего максимального значения.

Таким образом, истинную причину указанного выше противоречия можно усмотреть в сделанном априори предположении о простой, не делящейся далее подрешетке — предположении, которое допустимо только в определенной области значений коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ . Некоторые возможные конфигурации, в которых спиновые моменты неколлинеарны, будут рассмотрены в § 3.3. Следует отметить, что при такой обобщенной трактовке магнитное состояние в области  $\alpha\beta > 1$ ,  $\alpha < 0$ ,  $\beta < 0$ , как показали Яфет и Киттель, можно интерпретировать скорее как антиферромагнитное упорядочение внутри обеих подрешеток, нежели как неупорядоченное состояние.

**Влияние магнитного поля на спонтанную намагниченность; тепловые явления, связанные с намагничиванием.** Займемся теперь влиянием внешнего магнитного поля на намагниченности  $M_a$ ,  $M_b$  и  $M$ , или так называемым парапроцессом<sup>1)</sup>. Фор-

<sup>1)</sup> Это явление не следует смешивать с так называемым процессом намагничивания, или техническим намагничиванием, когда под действием внешнего поля первоначально ненамагниченный образец намагничивается с помощью обычных процессов (вращения вектора намагниченности против сил анизотропии, смещение доменных границ) без заметного изменения при этом величины спонтанной намагниченности. Здесь, наоборот, идет речь об изменениях спонтанной намагниченности, которые обусловлены ориентирующим влиянием поля на не вполне упорядоченную систему элементарных магнит-

мально это означает, что мы должны решить систему уравнений (3.8) с  $\mathbf{H} \neq 0$  таким образом, чтобы получить функциональную зависимость  $\mathbf{M}_a$ ,  $\mathbf{M}_b$  и  $\mathbf{M}$  от  $\mathbf{H}$  и  $T$ . Поскольку в настоящем разделе мы не учитываем анизотропию любого рода (энергия анизотропии, как правило, существенно меньше обменной энергии) и поскольку обменное взаимодействие само по себе изотропно, можно положить, что и при  $\mathbf{H} \rightarrow 0$  вектор  $\mathbf{M}$  остается параллельным  $\mathbf{H}$ . Поэтому если принять, что магнитное поле является недостаточно сильным, чтобы нарушить антипараллельность векторов  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$ , решение уравнений (3.8) с  $\mathbf{H} \neq 0$  не сопряжено с какими-либо новыми трудностями, и мы его здесь проводить не будем. Наоборот, в области больших полей, сравнимых с молекулярными полями  $\mathbf{h}_a$  и  $\mathbf{h}_b$ , возможны существенные изменения магнитного состояния, которые характеризуются поворотом векторов намагниченности  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  и нарушением их антипараллельности и сопровождаются некоторыми интересными явлениями. Для понимания поведения ферримагнетиков в этом случае рассмотрим сначала физическую сторону проблемы <sup>1)</sup>.

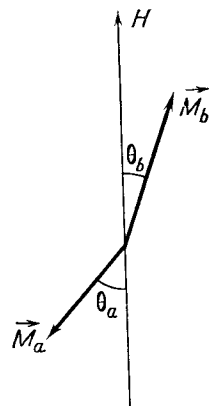
Дополнительное воздействие магнитного поля на спонтанную намагниченность (парапроцесс) связано с потенциальной (магнитостатической) энергией элементарных магнитных моментов во внешнем магнитном поле. Именно, при постепенном увеличении числа магнитных моментов, ориентированных в направлении поля, возрастает суммарная намагниченность и одновременно уменьшается полная магнитостатическая энергия, определяемая выражением  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ . У обычных ферромагнетиков в состоянии технического насыщения при 0К все магнитные моменты ориентированы параллельно полю, так что суммарная намагниченность достигает своего максимального значения, а магнитостатическая энергия — своего абсолютного минимума. Парапроцесс возможен тогда лишь при  $T > 0\text{К}$ ; при этом ориентирующий эффект магнитного поля может в большей или меньшей мере компенсировать уменьшение спонтанной намагниченности, обусловленное частичным разупорядочением магнитных моментов за счет теплового движения.

В отличие от этого у ферримагнетиков с антипараллельной ориентацией парциальных намагниченностей  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  магнитостатическая энергия не может быть минимальной при абсолютном нуле. Ее понижения можно достичь только путем нарушения анти-

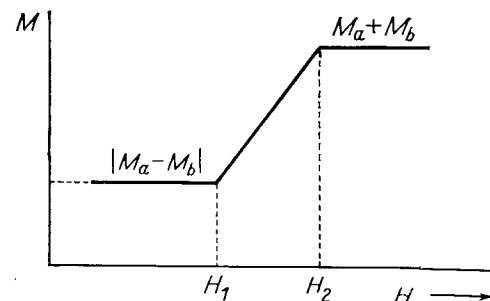
ных моментов при  $T > 0\text{К}$ . Парапроцесс обычно доступен для измерения только после так называемого технического насыщения, т. е. после исчезновения доменной структуры и ориентации вектора спонтанной намагниченности в направлении поля.

<sup>1)</sup> Детальный анализ современных теоретических и экспериментальных данных о поведении ферритов в сильных магнитных полях см. в монографии К. П. Бслова [235\*]. — *Прим. ред.*

параллельности векторов  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  и последующей их ориентации в направлении поля  $\mathbf{H}$ . Такой процесс, ведущий к увеличению результирующей намагниченности при 0К, разумеется, энергетически невыгоден, так как он осуществляется за счет повышения энергии обменного взаимодействия, для которого антипараллельная ориентация магнитных моментов подрешеток более предпочтительна. Таким образом, в общем случае результирующая конфигурация определяется одновременно действием внешнего поля и противоположным ему по характеру действием обменных сил.



Фиг. 3.6.

Фиг. 3.7. Зависимость результирующей намагниченности ферримагнетика с двумя подрешетками от приложенного магнитного поля  $H$ .

Она соответствует минимуму полной энергии, которую мы получим в приближении молекулярного поля, добавив к выражению (3.10) магнитостатическую энергию образца во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  (при этом мы полагаем ради простоты  $v_{aa} = v_{bb} = 0$  и пренебрегаем энергией размагничивания, анизотропии и другими малыми энергетическими добавками):

$$E = E_{\text{обм}} + E_H \approx v\mathbf{M}_a \cdot \mathbf{M}_b - (\mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b) \cdot \mathbf{H}, \quad v = -v_{ab} > 0. \quad (3.23)$$

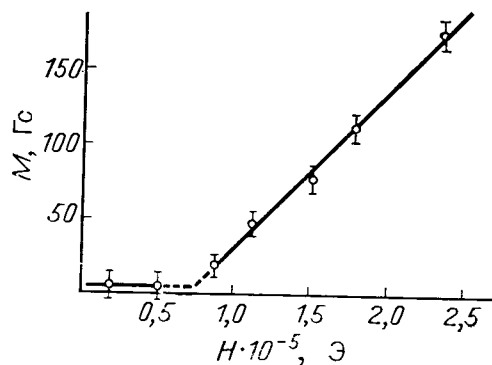
Из этого выражения видно, что в то время, как в слабых полях ( $\mathbf{H} \rightarrow 0$ ) наименьшей энергией обладает состояние с антипараллельными  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  [ $\cos(\mathbf{M}_a, \mathbf{M}_b) = -1$ ], в очень сильных полях ( $\mathbf{H} \rightarrow \infty$ ) второй член преобладает над первым и наименьшей энергией характеризуется состояние, в котором оба вектора  $\mathbf{M}_a$  и  $\mathbf{M}_b$  ориентированы параллельно полю. Таким образом, суммарная намагниченность достигает своего наивысшего возможного значения:  $M = M_a + M_b$ . В общем случае основное состояние можно найти путем минимизации выражения для энергии (3.23). Вводя углы  $\theta_a$  и  $\theta_b$ , показанные на фиг. 3.6, это выражение можно пред-

ставить в следующем виде:

$$E = -\nu M_a M_b \cos(\theta_a - \theta_b) + H(M_a \cos \theta_a - M_b \cos \theta_b). \quad (3.24)$$

Искомое решение находится из условий  $\partial E / \partial \theta_a = \partial E / \partial \theta_b = 0$ . Как показал, например, Шлёман [12] (см. также [13–15]), существуют три четко ограниченные области, отличающиеся друг от друга взаимной ориентацией векторов  $M_a$  и  $M_b$  (фиг. 3.7). В полях  $H < H_1 = \nu(M_b - M_a)$  сохраняется антипараллельная ориентация ( $\theta_a = \theta_b = 0$ ), при  $H > H_2 = \nu(M_a + M_b)$  имеет место параллельная ориентация намагниченностей ( $\theta_a = \pi, \theta_b = 0$ ) и, наконец, в области  $H_1 < H < H_2$  ориентация обеих парциальных намагниченностей зависит от поля.

Достоин внимания то обстоятельство, что критическое поле  $H_1$ , при котором впервые возникает нарушение антипараллельности



Фиг. 3.8. Зависимость намагниченности граната  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  от магнитного поля в окрестности точки компенсации. (По Роде и Ведлеву [16].)

намагниченностей подрешеток, зависит не от абсолютных величин полей обменного взаимодействия в подрешетках, а от их разности. Вследствие этого поле  $H_1$  должно иметь очень небольшую величину (и потому легко доступно для экспериментального исследования) в окрестности точки компенсации, где  $M_a \approx M_b$ . На фиг. 3.8 показана экспериментально найденная в области точки компенсации зависимость намагниченности насыщения феррита-граната  $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  от напряженности поля <sup>1)</sup>.

Чтобы понять смысл критических полей  $H_1$  и  $H_2$ , рассмотрим детальнее неколлинеарную конфигурацию намагниченностей  $M_a$  и  $M_b$  в области полей  $H_1 < H < H_2$ . Согласно основным постулатам теории молекулярного поля, направления векторов  $M_a$  и  $M_b$

<sup>1)</sup> Приведенные результаты справедливы для всех ферритов-гранатов редкоземельных металлов — см. стр. 224 и далее.

определяются действующими на них эффективными полями

$$\begin{aligned} H_a^{\text{эфф}} &\equiv H + h_a = H - \nu M_b, \\ H_b^{\text{эфф}} &\equiv H + h_b = H - \nu M_a; \end{aligned} \quad (3.25)$$

векторы  $M_a$  и  $M_b$  должны быть параллельны этим полям. Если произвести замену

$$H_a^{\text{эфф}} = p M_a, \quad H_b^{\text{эфф}} = q M_b, \quad p, q > 0,$$

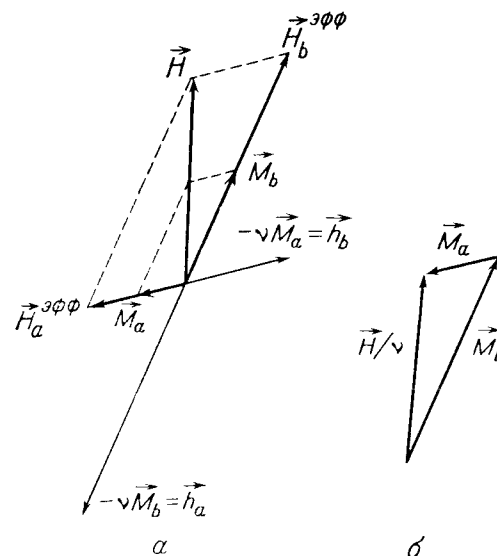
то, исключая из (3.25)  $H$ , получим равенство:

$$(p - \nu) M_a = (q - \nu) M_b,$$

откуда при неколлинеарных  $M_a$  и  $M_b$  вытекает условие

$$p = q = \nu.$$

Другими словами, эффективное поле, действующее на магнитный момент любой из двух подрешеток, скажем А, равно по величине



Фиг. 3.9. а — эффективное поле при неколлинеарном упорядочении намагниченностей подрешеток, б — геометрическая интерпретация соотношения (3.26).

молекулярному полю, которое подрешетка А создает в узлах второй подрешетки В, но противоположно ему по направлению <sup>1)</sup>. Эта ситуация иллюстрируется схемой на фиг. 3.9, а, с помощью которой было бы можно получить такой же вывод непосредственно

<sup>1)</sup> Этот результат аналогичен принципу действия и противодействия в механике.

путем простых геометрических рассуждений. Из приведенных выше соотношений вытекает следующий важный результат (фиг. 3.9, б):

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b = \frac{\mathbf{H}}{\nu}. \quad (3.26)$$

Это соотношение показывает, что

1) результирующая намагниченность параллельна  $\mathbf{H}$  (поперечные компоненты парциальных намагниченностей имеют одинаковую величину, но противоположные знаки и поэтому взаимно уничтожаются);

2) ее величина однозначно определяется только величинами внешнего поля  $\mathbf{H}$  и соответствующей константы молекулярного поля и не зависит от намагниченностей подрешеток.

Критические поля  $H_1 = \nu |M_b - M_a|$  и  $H_2 = \nu |M_a + M_b|$  представляют собой тогда наименьшее и наибольшее значения поля, удовлетворяющие соотношению (3.26), и ограничивают интервал напряженностей поля, при которых  $M_a$  и  $M_b$  неколлинеарны.

Приведенные выводы остаются справедливыми и в области температур  $0 < T < T_c$  с той лишь разницей, что вследствие обычного парапроцесса слабо меняется и величина намагниченности подрешеток. Когда векторы  $M_a$  и  $M_b$  ориентированы антипараллельно, направление намагниченности  $M$  совпадает с направлением большего из них. При наложении внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ , имеющего то же направление, что и соответствующее молекулярное поле  $\mathbf{h}_i$ , аргумент функции Бриллюэна  $B_J(x)$  в (3.8) и, следовательно, значение самой функции увеличивается; если же  $\mathbf{h}_i$  и  $\mathbf{H}$  антипараллельны, то  $B_J(x)$  уменьшается. В результате происходит повышение степени упорядочения магнитных моментов и, следовательно, увеличение намагниченности той подрешетки, вектор намагниченности которой ориентирован благоприятно (т. е. параллельно) по отношению к полю, и снижение упорядоченности моментов и уменьшение намагниченности подрешетки с неблагоприятной ориентацией вектора намагниченности. В итоге результирующая намагниченность увеличивается. По той же причине магнитное поле  $\mathbf{H}$  обуславливает возрастание намагниченности  $M$  и в той области, где обе парциальные намагниченности ориентированы параллельно полю  $\mathbf{H}$ .

Этот дополнительный ориентационный эффект, как правило, весьма мал, поскольку приложенное поле обычно существенно слабее молекулярного поля. При температуре порядка 4,2К, например, восприимчивость парапроцесса простого феррита с коллинеарными намагниченностями подрешеток обычно имеет величину, меньшую  $10^{-4}$ . Однако, когда температура повышается, величина молекулярного поля убывает, вследствие чего возрастает

и роль парапроцесса; наконец, в окрестности точки Кюри парапроцесс становится наиболее сильным.

Восприимчивость парапроцесса в точке Кюри ферримагнетика имеет обыкновенно величину того же порядка, что и у ферромагнитных сплавов, т. е. примерно  $10^{-2}$  в не слишком сильных полях. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ее зависимость от напряженности поля  $H$  при  $T = T_c$  аналогична зависимости для ферромагнетиков [17], т. е.

$$\chi_p = \frac{dM}{dH} = \text{const} \cdot H^{-2/3}. \quad (3.27)$$

Это соотношение, по крайней мере для ферромагнетиков, получается как из теории Вейсса, так и из общей термодинамической теории фазовых переходов второго рода [18]. Соотношение (3.26) показывает, что для неколлинеарной фазы изменение величины векторов  $M_a$  и  $M_b$  независимо от того, обусловлено ли оно изменением температуры или прямым ориентирующим действием магнитного поля, не влияет на величину результирующей намагниченности, которая при постоянном поле  $H$  (если пренебречь слабой температурной зависимостью  $\nu$  — см. стр. 230 и далее) не зависит от температуры.

Приведенный анализ применим и к ферритам редкоземельных металлов со структурой граната, у которых две образованные ионами  $\text{Fe}^{3+}$  подрешетки приближенно можно заменить единственной подрешеткой с сильным внутренним ферромагнитным взаимодействием (см. стр. 224 и далее). Тогда мы имеем ферримагнетик, обладающий двумя подрешетками  $A(\text{Fe}^{3+})$  и  $B(\text{R}^{3+})$ , причем  $\nu_{aa} \gg \nu_{ab} > 0$ . Подробный анализ такой модели провели Кларк и Каллен [19]<sup>1)</sup>. В ней также сохраняют свой смысл основное соотношение (3.26) и критические поля, однако существование неколлинеарной фазы ограничено областью температур, лежащей ниже некоторой критической температуры  $T_{\text{крит}} < T_c$ . В области температур  $T_{\text{крит}} < T < T_c$  существует только коллинеарная конфигурация, но при достаточно сильном поле  $H$  можно достичь полного размагничивания подрешетки, состоящей из редкоземельных ионов.

Если в этом случае поле накладывается адиабатически, то достигается охлаждение образца за счет возрастания энтропии магнитной системы [19, 20]. При достаточно низкой критической температуре можно было бы практически использовать описанное явление с целью охлаждения по аналогии с методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей. Более подробный

<sup>1)</sup> См. также работу [236\*].— Прим. ред.

анализ поведения ферримагнитных гранатов редкоземельных элементов в сильных магнитных полях на основе модели ферримагнетика с тремя подрешетками проведен в работах [19, 21, 22] <sup>1)</sup>.

Охлаждение образца, достигаемое с помощью адиабатического намагничивания в сильном поле при  $T > T_{\text{крит}}$ , представляет собой особый случай *магнитокалорического эффекта*, который в отличие от «нормального», свойственного всем ферро- и ферримагнетикам магнитокалорического эффекта, специфичен для веществ с ферримагнитными подрешетками <sup>2)</sup>. В заключение этого раздела мы коснемся также упомянутого выше «нормального» магнитокалорического эффекта и другого теплового явления — аномалии удельной теплоемкости в точке Кюри. В обоих последних случаях поведение ферримагнетиков полностью аналогично поведению ферромагнитных веществ.

Магнитокалорический эффект, т. е. изменение температуры при адиабатическом изменении намагниченности вещества, обусловлен тем, что вызываемое изменением упорядочения магнитных моментов возрастание (уменьшение) энтропии системы должно быть скомпенсировано таким понижением (повышением) температуры и соответствующим изменением энтропии, чтобы в целом выполнялось условие  $\Delta S = 0$ . Адиабатическое изменение намагниченности достигается мгновенным включением или выключением внешнего магнитного поля. Если мы выделим ту часть магнитокалорического эффекта, которая связана с процессами технического намагничивания, то останется чистый магнитокалорический эффект, определяемый изменением намагниченности за счет парапроцесса. Так как, однако, восприимчивость парапроцесса имеет максимум в окрестности точки Кюри, то же самое, очевидно, справедливо и для магнитокалорического эффекта.

Так называемая аномалия удельной теплоемкости в точке Кюри связана с тем, что при нагревании вещества, обладающего спонтанной намагниченностью, часть энергии должна затрачиваться на уменьшение степени порядка спиновой системы. Следовательно, к теплоемкости, связанной с энергией колебаний решетки кристалла, нужно добавить теплоемкость, связанную с уменьшением величины намагниченности. В точке Кюри спонтанная намагниченность исчезает и вместе с ней исчезает также добавочная теплоемкость. Поэтому результирующая теплоемкость испытывает скачок, величина которого равна «магнитному» вкладу в теплоемкость при  $T = T_c$ . Как мы упоминали выше, такое поведение теплоемкости характерно для фазового перехода второго рода. Остальные подробности, касающиеся этого вопроса, можно найти в соответствующей литературе [17, 23].

#### Большее число подрешеток

Некоторые результаты предыдущих разделов можно непосредственно обобщить на произвольное число подрешеток. Рассмотрим прежде всего случай двух неоднородных подрешеток, который очень часто встречается в реальных ферримагнетиках. Нас интересуют подрешетки, содержащие ионы нескольких видов (некоторые из них могут быть и немагнитными), или такие подрешетки, в которых отдельные узлы вакантны. При этом мы предполагаем,

<sup>1)</sup> См. также обзор [237\*]. Экспериментальное подтверждение такого поведения см. в работе Р. З. Левитина и Ю. Ф. Попова [238\*]. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Особенности магнитокалорического эффекта в ферритах исследованы в работах [239\*, 240\*] и подробно проанализированы в монографии [235\*]. — *Прим. ред.*

что как ионы, так и вакансии распределены нерегулярно, так как иначе можно было бы путем дальнейшего разбиения подрешеток получить однородную структуру. Типичным примером соединений такого рода могут служить неупорядоченные обращенные шпинели  $\text{Fe}^{3+}[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$  (см. § 2.1), в частности простые Ni-, Co-, и Fe-ферриты, у которых ионы M или Fe статистически распределены в октаэдрической подрешетке.

Говоря точнее, в этом случае различаются не только магнитные свойства (спины и т. д.) ионов, образующих подрешетки, но и действующие на них молекулярные поля, которые не во всех узлах одинаковы. Как уже говорилось ранее (см. § 1.3), использование представления о молекулярном поле является некоторым приближением. При этом мы не учитываем индивидуальные особенности взаимодействия отдельных пар ионов и вместо парных взаимодействий рассматриваем взаимодействие магнитных дипольных моментов с усредненным эффективным обменным полем, пропорциональным среднему по времени значению магнитного момента.

В интересующем нас здесь случае также часто можно упростить задачу, пренебрегая локальными колебаниями молекулярного поля и рассматривая поведение некоторого «среднего» иона в усредненном эффективном молекулярном поле. Тем самым мы абстрагируемся от индивидуальных свойств ионов и рассматриваем отдельные взаимодействия, которые определяют результирующие магнитные свойства, как характеристику самой подрешетки. Таким путем удастся, по крайней мере в некоторых случаях, проводить исследование неоднородной подрешетки так, как если бы она была однородной. Подобное упрощение допустимо прежде всего в том случае, когда подрешетки почти однородны, т. е. каждая из них содержит практически лишь ионы одного сорта. Но даже когда это условие не выполняется, описанным способом часто удается получить удовлетворительные результаты, согласующиеся с опытом. Это относится прежде всего к поведению ферримагнетика в парамагнитной области, где магнитные моменты, а также соответствующие константы Кюри аддитивны [что связано с линейностью уравнений (3.13) для намагниченности подрешеток].

В качестве другого примера можно назвать вычисление результирующей намагниченности при абсолютном нуле, если подрешетки не содержат в больших концентрациях каких-либо немагнитных ионов. Отклонения, возникающие вследствие «разбавления» системы магнитных ионов, мы будем обсуждать отдельно. Заметим, что в случае регулярного упорядочения магнитных ионов в одной из двух подрешеток (имеется в виду ближний порядок), можно использовать вместо двухподрешеточного трехподрешеточный формализм, причем совокупность ионов каждого сорта образует собственную «подрешетку».



Перейдем теперь к проблеме большого числа подрешеток, которые, как и раньше, будем считать совершенно однородными. Формально это означает увеличение числа уравнений (3.8), (3.14) или (3.15). Если снова ограничиться конфигурациями с коллинеарными спинами, то можно оценить состояние с наименьшей энергией обменного взаимодействия при ОК в целом таким же образом, как и в случае двух подрешеток, а именно путем сравнения состояний с возможными относительными ориентациями намагниченностей. В парамагнитной области также довольно легко составить представление о поведении системы с произвольным числом подрешеток. Если  $p$  — число подрешеток, то вместо (3.15) получается система  $p$  уравнений

$$v_{i1}M_1 + \dots + \left(v_{ii} - \frac{T}{C_i}\right)M_i + \dots + v_{ip}M_p = -H, \quad (3.28)$$

$$i = 1, 2, \dots, p, \quad M = \sum_{i=1}^p M_i,$$

в которой  $M_i$  означает намагниченность  $i$ -й подрешетки, измеренную в направлении поля  $H$ . Решив эту систему и получив отдельные значения  $M_i$ , можно вычислить также восприимчивость  $\chi = \Sigma M_i/H$ . Аналогично случаю  $p = 2$  получается общая нелинейная зависимость  $1/\chi$  от температуры, имеющая вид

$$\frac{1}{\chi} = \frac{P_p(T)}{P_{p-1}(T)}, \quad (3.29)$$

где  $P_p(T)$  и  $P_{p-1}(T)$  — полиномы  $p$ -й и  $(p-1)$ -й степеней по  $T$ . Температуру Кюри находим из условия существования отличных от нуля решений системы (3.28) при  $H = 0$ :

$$\text{Детерминант системы} = 0.$$

Наибольший действительный корень этого уравнения и есть истинная температура Кюри; одновременно он определяет положение самой высокотемпературной точки пересечения кривой  $1/\chi(T)$  с осью температур, другие корни опять-таки соответствуют энергетически менее выгодным конфигурациям.

Перейдем теперь к зависимости спонтанной намагниченности от температуры. При  $p = 2$  мы определяли эту зависимость путем сравнения величин коэффициентов молекулярного поля. Однако при большом количестве подрешеток такой подход практически неприменим. Лишь в отдельных случаях, когда задача можно упростить, например, когда некоторые взаимодействия значительно слабее остальных, вычисление кривой  $M(T)$  или же зависимости  $M = M(T, H)$  выполняется сравнительно просто. В качестве примера кратко опишем метод, примененный Потэне [24] при решении задачи о ферримагнетизме редкоземельных ферритов со структурой граната.

Эти ферриты обладают тремя кристаллографически неэквивалентными подрешетками, которые мы, в соответствии с § 2.1, обозначим как  $a$ ,  $d$  и  $c$ ; две из них,  $a$  и  $d$ , заполнены ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как подрешетка  $c$  содержит ионы какого-либо редкоземельного металла ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и др.). Вместо ионов редкоземельного металла узлы  $c$  в решетке могут быть также заняты какими-либо подходящими по размеру немагнитными ионами, например ионами  $\text{Y}^{3+}$ , если называть наиболее известные. В этом случае мы имеем только две магнитные подрешетки, которые к тому же заняты ионами лишь одного сорта ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Такая задача, как нам известно, легко решается до конца. Из сравнения с опытом следует, что из числа возможных в данном случае решений действительности соответствует зависимость  $M(T)$  неелевского типа  $Q$ , характеризующаяся сильным антиферромагнитным взаимодействием между подрешетками, которое приводит к антипараллельной ориентации векторов  $M_a$  и  $M_d$  (фиг. 3.10).

Если заменить ионы иттрия магнитными ионами редкоземельного элемента, то появятся другие обменные взаимодействия. Однако из экспериментальных данных для этих ферритов можно заключить, что взаимодействия, связанные с ионами  $c$ , весьма слабы по сравнению с взаимодействием  $a-d$ <sup>1)</sup>, и они не могут существенно повлиять на состояние спинового упорядочения в подрешетках  $a$  и  $d$ , узлы которых заняты ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . В первом приближении можно принять, что температурная зависимость спонтанных намагниченностей  $M_a(T)$  и  $M_d(T)$  имеет такой же вид, как в феррите-гранате иттрия, и поэтому считать ее известной. Тогда  $M_c(T)$  представляет собой решение единственного уравнения

$$M_c = M_{c0} B_{Jc} \left\{ \frac{\mu_c}{kT} |v_{ac}M_a + v_{dc}M_d + v_{cc}M_c| \right\} =$$

$$= M_{c0} B_{Jc} \left\{ \frac{\mu_c}{kT} [v(M_d - M_a) + v_{cc}M_c] \right\}, \quad (3.30)$$

1) Это предположение основывается, в частности, на следующих фактах: а) температура Кюри  $T_c$  очень мало зависит от сорта иона в подрешетке  $c$ ; б) в сравнительно широкой области температур ниже  $T_c$  существует очень сильный парапроцесс, однако лишь в том случае, когда ион  $c$  является магнитным; в) у большинства ферритов редкоземельных металлов существует точка компенсации. Отсюда следует, что решающими для установления и сохранения ферримагнитного упорядочения в ферритах-гранатах являются взаимодействия между ионами подрешеток  $a$  и  $d$ , т. е. между ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .



Фиг. 3.10. Схематическое изображение расположения магнитных моментов в гранатах.

в котором  $\mu_c$  — момент насыщения ионов  $c$ , выраженный в магнетонах Бора, а  $\nu$  — эффективная константа молекулярного поля, определяющая суммарное взаимодействие между  $c$ -ионами и ионами  $Fe^{3+}$ ). Так как у большинства ферритов редкоземельных металлов со структурой граната наблюдается точка компенсации, можно предположить, что взаимодействие между  $(a + d)$  и  $c$  отрицательно (см. также стр. 211).

Отсюда следует, что намагниченность подрешетки  $c$  ориентирована антипараллельно сумме намагниченностей  $M_a + M_d$ . Таким образом, ориентация магнитных моментов соответствует схеме на фиг. 3.10; на фиг. 3.11 изображены кривые температурного хода намагниченностей  $M_c$ ,  $M_d - M_a$  и  $M_s$ , найденные путем решения уравнения (3.26) с  $\nu = 107$ ,  $\nu_{cc} = -8$ , (такие значения, согласно оценке Потэне, имеют указанные константы для  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ). Подобный приближенный метод, конечно, не может дать достаточно точных результатов, поэтому можно было бы подставить вычисленные значения  $M_c(T)$  в уравнения для  $M_a$  и  $M_d$ , записав их по аналогии с (3.30), и затем воспользоваться методом последовательных приближений. Однако, как правило, необходимости в таком расчете не возникает.

Из результатов, которые можно получить описанным способом для ионов различных элементов группы редких земель, следует, что аргумент функции  $B_{Jc}$  в широкой области температур ниже точки Кюри остается достаточно малым. Следовательно, уравнение (3.30) можно заменить линейным уравнением типа (3.14). Воспользуемся этим уравнением, чтобы определить, какое влияние оказывает на намагниченность подрешетки  $c$  внешнее магнитное поле. Уравнение имеет вид

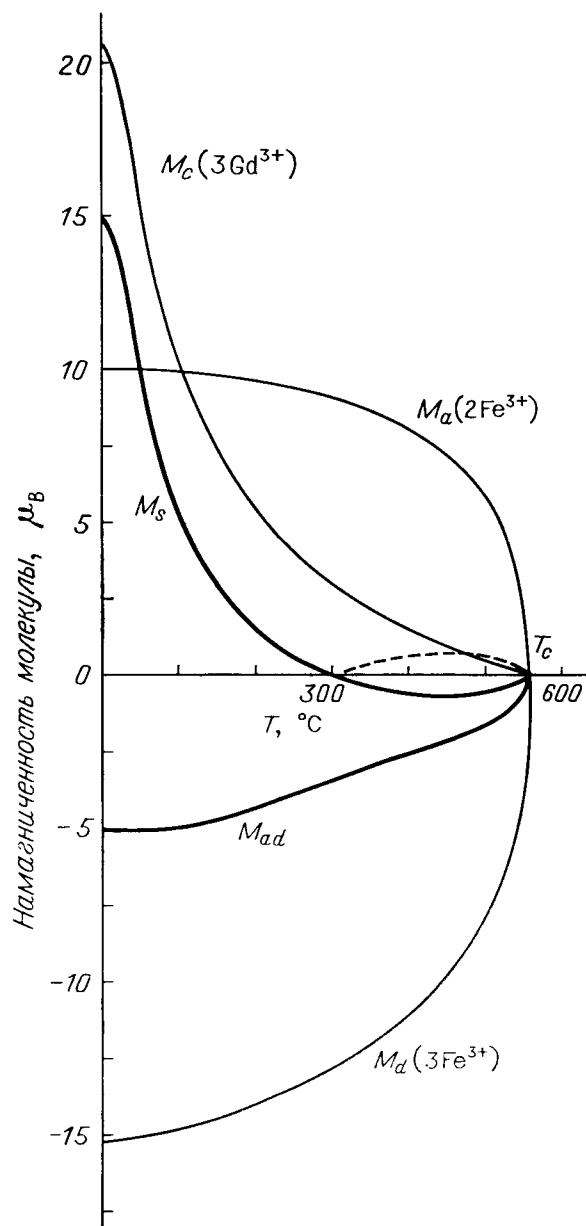
$$M_c = \frac{C_c}{T} (\nu_{ac}M_a + \nu_{cd}M_d + \nu_{cc}M_c + \eta H), \quad (3.31)$$

причем выше температуры компенсации  $\eta = -1$ , ниже ее  $\eta = +1$ . Если в соответствии с экспериментом принять, что  $M_a$  и  $M_d$  во внешнем поле меняются незначительно, то для восприимчивости, непосредственно связанной с изменением намагниченности подрешетки  $c$ , получим

$$\chi_c = \eta \frac{\partial M_c}{\partial H} = \frac{C_c}{T - C_c \nu_{cc}}; \quad (3.32)$$

таким образом, мы пришли к соотношению типа закона Кюри — Вейсса. Подрешетка  $c$  ведет себя в этой области как парамагнитная с «точкой Кюри»  $C_c \nu_{cc}$ , что согласуется с предположением

1) При таком подходе мы рассматриваем подрешетки  $a$  и  $d$  как одну подрешетку с намагниченностью  $M_d - M_a$ , так что здесь мы имеем аналогию с ферримагнетиком, обладающим двумя подрешетками; молекулярное поле  $-\nu(M_d - M_a)$  действует на ионы  $c$  и ориентирует их моменты противоположно результирующей намагниченности  $(M_d - M_a)$ .



Фиг. 3.11. Кривые температурной зависимости величин  $M_c$ ,  $M_{ad} = M_d - M_a$  и  $M_s$  для  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , рассчитанные для  $\nu = 107$ ,  $\nu_{cc} = -8$ . (По Потэне [24].)

Ход кривой  $M_d - M_a$  соответствует экспериментально найденной зависимости  $M_s(T)$  для  $Y_2Fe_5O_{12}$ .

о слабом взаимодействии между  $(a + d)$  и  $c$ . Таким образом, можно объяснить аномально сильный парапроцесс у этих веществ. Поведение гранатов в сильных магнитных полях обсуждается в работах [19, 21, 22]; см. также стр. 224 и далее <sup>1)</sup>.

#### Константы молекулярного поля

Молекулярное поле  $h_i$ , которое в теории Нееля определяет величину обменного взаимодействия между рассматриваемым ионом и его окружением, зависит, согласно (3.2) и (3.3), от парциальных намагниченностей подрешеток и соответствующих констант  $v_{il}$ . В то время как намагниченности существенно меняются с температурой, константы молекулярного поля  $v_{il}$  практически можно считать не зависящими от температуры. Следовательно, эти константы характеризуют знак и величину обменного взаимодействия. Указанное обстоятельство сопряжено с тем, что константы  $v_{il}$  очень тесно связаны с обменными интегралами. Чтобы описать эту связь количественно, будем исходить из определения  $v_{il}$  (3.2). В этом уравнении мгновенное значение магнитного момента  $j$ -го иона  $\mu_j$  (а следовательно, и его спина  $S_j$ ) заменено средним по времени значением  $\langle \mu_j \rangle$  (и соответственно  $\langle S_j \rangle$ ). Такая замена характерна для приближения молекулярного поля. В однородной подрешетке  $l$  величины  $\langle \mu_j \rangle$  и  $\langle S_j \rangle$  одинаковы для всех ионов подрешетки. Поэтому, сделав подстановку

$$\langle \mu_j \rangle \approx -g_j \mu_B \langle S_j \rangle = -g_l \mu_B \langle S_l \rangle = \frac{M_l}{N_l},$$

получим из (3.2) следующее выражение <sup>2)</sup>:

$$v_{il} = \frac{2 \sum_{j \in \{l\}} J_{ij}}{N_l g_i g_l \mu_B^2}. \quad (3.33)$$

Предположим, что при вычислении величины  $\sum_{j \in \{l\}} J_{ij}$  достаточно ограничиться суммированием по ближайшим соседям иона  $i$  и что для всех соседей обменный интеграл имеет одно и то же значение  $J_{ij}$ . В этом (и только в этом) случае константам  $v_{il}$  можно дать простую интерпретацию. Действительно, тогда мы имеем  $\sum_{j \in \{l\}} J_{ij} = z_{il} J_{il}$  ( $z_{il}$  — число ближайших соседей рассматриваемого иона, принадлежащих подрешетке  $\{l\}$ ), и для  $v_{il}$  получается выражение вида

$$v_{il} = \frac{z_{il}}{x_l} u_{il}, \quad u_{il} = \frac{2J_{il}}{(N_l/x_l) g_i g_l \mu_B^2}. \quad (3.34)$$

<sup>1)</sup> См. также работу [241\*]. — Прим. ред.

<sup>2)</sup> В случае неоднородной подрешетки  $\langle S_l \rangle$  можно определить как среднее по времени значение «усредненного» спина (см. обсуждение неоднородной подрешетки в предыдущем разделе).

Таким образом, мы имеем простое соотношение, связывающее  $v_{il}$  и  $J_{il}$ . Величина  $N_l$  представляет собой число ионов подрешетки  $\{l\}$  в  $1 \text{ см}^3$ , а  $x_l$  — их количество в расчете на молекулу. Следуя Неелю, величину  $u_{il}$  мы будем называть приведенным коэффициентом молекулярного поля. В этом случае коэффициенты молекулярного поля, которые можно определить экспериментально, непосредственно дают нам сведения о соответствующих обменных интегралах <sup>1)</sup>. В действительности, разумеется, условие эквивалентности всех обменных взаимодействий данного иона с соседними ионами выполняется не всегда, поэтому обычно трудно решить, каково действительное участие более далеких ионов в суммарном обменном взаимодействии.

Таким образом, коэффициенты  $v_{il}$  или  $u_{il}$  дают обычно лишь некоторые эффективные значения констант обменного взаимодействия, которые нельзя использовать для детального исследования реальных обменных взаимодействий между ионами. С другой стороны, численные значения этих коэффициентов очень важно знать в тех случаях, когда нам необходимы данные о молекулярном поле как таковом, т. е. когда метод молекулярного поля используется для обнаружения влияния обменных взаимодействий на другие явления <sup>2)</sup>. Эти значения можно получить либо путем анализа экспериментальных кривых  $M(T)$ , либо из данных о температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. В табл. 3.2а и 3.2б приведены в качестве иллюстрации экспери-

Таблица 3.2а

КОНСТАНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ НЕКОТОРЫХ ФЕРРОСПИНЕЛЕЙ В РАСЧЕТЕ НА 1 МОЛЬ

Приведенные значения найдены по экспериментальным кривым  $1/\chi = f(T)$

Вещество	$v_{AA}$	$v_{AB}$	$v_{BB}$	$\gamma \cdot 10^4$	Литература
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-82	-194	+9,1	-1,4	[27]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4^*$	-88	-240	-45	—	[1]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	-147,5	-181	-51	—	[26]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-92	-197	-14	-1,17	[27]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	-131	-309	-26,5	-2,77	[27]
$\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{2,45}\text{O}_4^{**}$	-142	-263	-58	—	[28]

\*) Вклад ионов меди не учтен.

\*\*\*) Значения определены по кривой  $M_s = f(T)$ .

<sup>1)</sup> Об оценке величины интегралов обменного взаимодействия в ферритах по данным измерений магнитных характеристик в сильных полях см. гл. 5 монографии [235\*]. — Прим. ред.

<sup>2)</sup> См., например, § 4.2, в котором дается объяснение магнитной кристаллографической анизотропии.

Таблица 3.26

КОНСТАНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ НЕКОТОРЫХ ГРАНАТОВ  $3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$   
В РАСЧЕТЕ НА 1 МОЛЬ \*)

Приведенные значения определены по кривым  $1/\chi = f(T)$

R	$v_{aa}$	$v_{ad}$	$v_{dd}$	$v_{cd}$	$v_{ca}$	$\gamma \cdot 10^4$
Y	-23,4	-48,2	-13,2	—	—	-1,31
Lu	-25,6	-48,6	-14,9	—	—	-1,40
Gd	-24,5 **)	-48,4 **)	-14,0 **)	-1,7	-0,6	-1,35 **)
Tb				-2,3	-2,2	
Dy				-1,8	-1,6	
Ho				-1,2	-2,0	
Er				-0,5	-0,3	
Tm				0,0	0,0	
Yb				-4,4	-0,5	

\*) По Алеонardu [29].

\*\*\*) За основу взяты средние значения результатов, полученных для гранатов, в которых подрешетка (c) содержит немагнитные ионы  $Y^{3+}$  или  $Lu^{3+}$ ; константой  $v_{cc}$  в первом приближении пренебрегаем.

ментальные значения коэффициентов молекулярного поля для некоторых простых ферритов со структурой шпинели и граната. Величина  $\gamma$  представляет собой температурный коэффициент молекулярного поля, который был введен Неелем [25] с помощью соотношения

$$v = v_0 (1 + \gamma T) \quad (3.35)$$

для улучшения согласия между теорией и экспериментом<sup>1)</sup>.

Видно, что  $\gamma$ , в согласии со сделанным нами ранее замечанием о незначительной температурной зависимости коэффициентов молекулярного поля, есть величина порядка  $10^{-4}$ . Приведенные коэффициенты  $u_{il}$  можно получить из  $v_{il}$  путем деления на  $z_{il}/x_l$ . Для шпинелей  $z_{aa}/x_a = 4$ ,  $z_{ab}/x_b = 6$ ,  $z_{bb}/x_b = 3$  (точнее говоря, это верно лишь для нормальной шпинели); для гранатов  $z_{aa}/x_a = 4$ ,  $z_{dd}/x_d = 4/3$ ,  $z_{cc}/x_c = 4/3$ , а все другие коэффициенты  $l \neq i$  равны 2.

#### Границы применимости теории Нееля<sup>2)</sup>

Перейдем теперь к критической оценке теории Нееля с точки зрения границ применимости предположений, на которых она основана. В следующем разделе мы увидим, что теория Нееля

<sup>1)</sup> Физический смысл введения температурной зависимости коэффициентов молекулярного поля связан с тем, что при повышении температуры обменные интегралы изменяются вследствие увеличения межатомных расстояний.

весьма плодотворна при качественном объяснении связанных с ферримагнетизмом явлений, тогда как при исследовании количественной стороны этих явлений она приводит к большим или меньшим расхождениям с экспериментом. Это обстоятельство не должно нас слишком удивлять, ибо теория, как мы уже неоднократно упоминали, носит феноменологический и приближенный характер.

Ограниченная применимость теории Нееля обусловлена главным образом двумя причинами. Одна из них заключается в использовании приближения молекулярного поля, недостатки которого много раз обсуждались (см., например, [30, 31]) в связи с теорией ферромагнетизма Вейсса. Вторая причина связана с высказанным априори предположением о существовании подрешеток с коллинеарной ориентацией парциальных намагниченностей. Это предположение было постулировано без теоретического обоснования и без выяснения того, при каких обстоятельствах мы вправе его делать. Детальным анализом второго пункта мы займемся в § 3.3, где покажем, каким образом правильное в главных чертах представление о подрешетках можно обобщить и на случай неколлинеарных спинов. В настоящем разделе мы рассмотрим неточности, которые вносит в теорию использование метода молекулярного поля Вейсса.

Как уже было сказано ранее, в основе метода молекулярного поля лежит предположение, что обменные взаимодействия произвольного иона или атома с окружающими ионами (атомами) можно заменить действием молекулярного поля на магнитный момент данного иона. Принимается, что молекулярное поле пропорционально намагниченности; это означает двойное усреднение магнитного момента по времени и по объему для всех ионов в решетке (подрешетке). Таким образом, исключаются локальные и временные флуктуации молекулярного поля и оно рассматривается как постоянное во времени и одинаковое для всех ионов одного и того же типа (подрешетки).

Такой подход был бы оправдан, если бы обменные силы действовали на больших расстояниях, так что в произвольно выбранном узле вклад в эффективное поле обменного взаимодействия вносило бы большое число атомов<sup>1)</sup>. Однако обменные силы убывают с расстоянием столь быстро, что практически существенны только взаимодействия данного атома с его ближайшими соседями. Отсюда следует, что истинное «молекулярное поле», если мы хотим сохранить этот термин, определяется моментальными значениями спиновых операторов небольшого числа окружающих атомов и поэтому в основном следует за изменениями ориентации их магнитных

<sup>1)</sup> Если бы, например, упорядочение магнитных моментов было результатом действия дипольных сил, которые убывают с расстоянием по закону  $1/r^3$ , то приближение молекулярного поля вполне соответствовало бы действительности.

моментов. Учесть такие локальные корреляции между спинами соседних атомов метод Вейсса не в состоянии, так как в нем все временные и локальные неоднородности смазываются за счет введения молекулярного поля, которое, согласно предположению, действует на магнитные моменты атомов так, как если бы они были независимыми друг от друга.

Вследствие этого фундаментального свойства молекулярного поля можно ожидать, что теория Вейсса (а следовательно, и Нееля) должна быть хорошим приближением к действительности прежде всего при высоких температурах, где быстрые флуктуации затушевывают влияние индивидуальных обменных взаимодействий. Исключение, конечно, составляет область температур вблизи точки Кюри, где велики локальные изменения молекулярного поля и существует спиновое упорядочение на близких расстояниях (ближний порядок). Такое упорядочение связано с локальными корреляциями, которые обусловлены обменными силами, действующими между парами соседних спинов. Оно сохраняется и выше точки Кюри, где исчезает упорядочение на далеких расстояниях (дальний порядок), а вместе с ним и спонтанная намагниченность. Таким образом, можно ожидать, что метод Вейсса будет плохим приближением к действительности как в окрестности абсолютного нуля, так и в области точки Кюри.

Для преодоления этих трудностей используются более точные методы, а именно спин-волновое приближение при низких температурах и более совершенные статистические методы, которые позволяют рассчитать влияние ближнего порядка при температурах в окрестности точки Кюри<sup>1)</sup>. Однако при этом часто математические трудности перерастают допустимые пределы, так что не остается ничего иного, как смириться с менее точным, но зато более простым приближением молекулярного поля.

Представление о спиновых волнах [34—38], которым мы займемся подробнее в гл. V, можно понять на основе следующих простых соображений. Рассмотрим ферромагнитный кристалл, причем ради простоты будем считать, что его атомы обладают спином  $1/2$ . При абсолютном нуле все спины ориентированы параллельно и энергия обменного взаимодействия имеет наименьшее возможное значение. С повышением температуры отдельные спины будут поворачиваться и ориентироваться в обратном направлении (т. е. антипараллельно), вследствие чего намагниченность понизится, тогда как энергия обменного взаимодействия и энтропия возрастут. Количество перевернутых спинов при данной температуре постоянно и определяется условием минимума свободной энергии спиновой системы.

Рассмотрим предельный случай, когда температура столь мала, что перевернут лишь один спин. Априори очевидно, что в совершенном кристалле

<sup>1)</sup> Весьма ценным оказывается при этом разработанный Боголюбовым и Тябликовым [32—34] (см. также [35]) метод, в котором используются свойства функций Грина и который можно применять в любом температурном интервале. (К теории двухподрешеточного ферримагнетика метод функций Грина применил Д. А. Яблонский [242\*]. — *Прим. ред.*)

с равной вероятностью перевернутым может оказаться спин любого из атомов. Вследствие этого подобное «спиновое отклонение» не локализовано, а переходит в кристалле от одного узла решетки к другому. Если бы не принимались в расчет никакие корреляционные эффекты, обусловленные обменными силами, действующими между соседними ионами, то спиновое отклонение могло бы «перескакивать» от атома к атому совершенно случайным образом. Тогда вероятность его появления в данный момент в определенном месте совершенно не зависела бы от того, где оно было локализовано перед этим. В действительности же перевернутый спин связан обменными силами со спинами соседних атомов. Под действием этих сил перевернутый спин, наглядно говоря, принимает правильное положение, тогда как соседние спины, наоборот, отклоняются из правильного положения. В результате увеличивается вероятность перескока спинового отклонения к какому-нибудь соседнему атому, движение спиновых отклонений оказывается коррелированным и его можно рассматривать как бегущую волну — спиновую волну, — которая распространяется по кристаллу с некоторым волновым вектором  $k$ . Мы имеем здесь, таким образом, полную аналогию с распространением механического возбуждения (деформации) в упругой среде. Энергия  $\epsilon_k$ , связанная со спиновой волной, зависит от ее волнового вектора  $k$  ( $|k| = 2\pi/\lambda$ ). При малых  $|k|$  эта энергия определяется выражением  $\epsilon_k \approx 2JSa^2k^2$  ( $k = |k|$ ), где  $a$  — постоянная решетки. При достаточно больших длинах волн (малых  $k$ ) эта величина существенно меньше классической энергии, связанной с переворачиванием спина,  $\epsilon_{\uparrow} = 2zJS^2$ . Можно, следовательно, ожидать, что спиновые волны должны возбуждаться легче, чем некоррелированные спиновые отклонения, предсказываемые теорией Вейсса. Поэтому намагниченность при низких температурах в соответствии с опытом должна убывать с возрастанием температуры быстрее, чем предсказывает теория молекулярного поля. Для температурной зависимости намагниченности ферромагнетика в окрестности абсолютного нуля из спин-волновой теории вытекает известный «закон трех вторых»

$$M = M_0 (1 - CT^{3/2}), \quad (3.36)$$

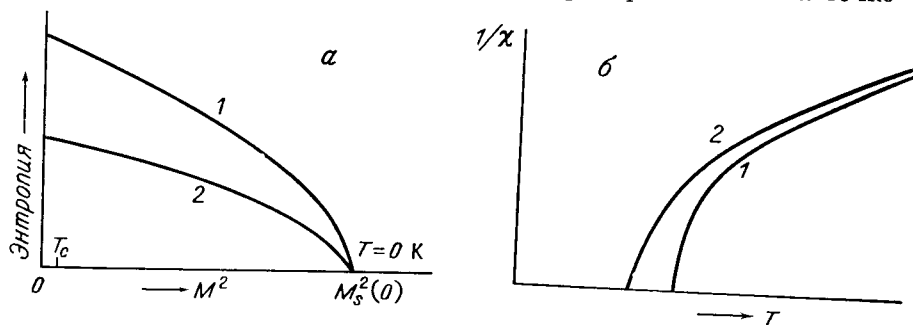
впервые выведенный Блохом. Теория спиновых волн, во крайней мере в ее простейшей форме, предполагает, что спиновые волны, возникающие при большом числе одновременно возбужденных спиновых отклонений, независимы друг от друга. Отсюда следует, что теория применима лишь в том случае, когда число одновременно существующих спиновых волн не слишком велико, т. е. при низких температурах. Как правило, предельная температура, до которой применимо спин-волновое приближение, равна  $T_c/3$ .

Упомянем также квантовомеханическую трактовку приведенной выше модели с одним спиновым отклонением. В этом случае с помощью теории возмущений можно получить точное решение. Состояние, характеризующееся существованием спинового отклонения у какого-нибудь из атомов, в отсутствие обменного взаимодействия является собственным состоянием, однако оно вырождено, так как энергия не зависит от того, где находится отклонение. В результате обменного взаимодействия вырождение снимается и собственные состояния, соответствующие отдельным расщепленным энергетическим уровням, представляют собой не что иное, как спиновые волны, отличающиеся друг от друга волновыми векторами  $k$ . Локализованное отклонение перестает быть собственным состоянием, поэтому ему и не принадлежит единственное точно определенное значение энергии.

Спектр энергий спиновых волн, на основе которого можно, например, с помощью статистических методов рассчитать температурную зависимость спонтанной намагниченности, зависит от сим-

метрии и типа кристаллической решетки и от магнитной структуры, т. е. от конфигурации спиновых моментов в основном состоянии. Ряд авторов с успехом применили теорию спиновых волн к решению задач ферромагнетизма и антиферромагнетизма [34—38]. Из числа ферромагнетиков спектр спиновых волн был рассчитан, в частности, для шпинелей и феррита-граната иттрия [39—41]<sup>1)</sup>. Из этих расчетов вытекает, например, справедливость закона трех вторых для ферримагнитной шпинели.

Смарт [42] применил к теории ферримагнетизма более точные статистические методы, учитывающие ближний порядок. Вычисленная им кривая зависимости  $1/\chi$  от  $T$  при приближении к точке



Фиг. 3.12. Влияние спиновой корреляции (ближнего порядка) на энтропию и магнитную восприимчивость (схематически).

В обоих случаях кривые 1 соответствуют классической теории Вейсса, не учитывающей корреляции, а кривые 2 отражают влияние корреляции. Энтропия в точке  $T = T_c$  непрерывна, так как переход из магнитоупорядоченного в неупорядоченное, т. е. парамагнитное, состояние является фазовым переходом второго рода.

Кюри спадает несколько медленнее, чем гиперболическая зависимость, получающаяся по теории Нееля (фиг. 3.12, б). Это согласуется с тем фактом, что истинная «ферромагнитная» точка Кюри лежит всегда несколько ниже температуры, найденной путем экстраполяции получающейся из теории Нееля гиперболической температурной зависимости  $1/\chi$  к значению  $1/\chi = 0$  (т. е. ниже так называемой «парамагнитной» точки Кюри).

Причину такого поведения нужно искать в том, что ближний порядок, появляющийся выше точки Кюри благодаря корреляциям, обусловленным обменными силами, существенно понижает энтропию  $S$  спиновой системы. Поскольку энтропия монотонно возрастает при уменьшении намагниченности (т. е. намагниченностей подрешеток), указанное обстоятельство приводит к уменьшению наклона кривой  $S = S(M)$ , т. е. к уменьшению абсолютного значения производной  $\partial S/\partial M$  (фиг. 3.12, а). В результате

См. также работу [243\*]. — Прим. ред.

уменьшается и наклон кривой  $1/\chi = f(T)$ , ибо

$$\frac{\partial(1/\chi)}{\partial T} = \frac{1}{M} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right) = -\frac{1}{M} \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right) = -2 \frac{\partial S}{\partial(M^2)}. \quad (3.37)$$

Это соотношение выводится из выражения для свободной энергии  $dF = -S dT + H dM$ .

В заключение скажем несколько слов о значении последовательного применения квантовомеханических представлений в теории ферримагнетизма. Все вышесказанное может создать впечатление, что достигнутые на этом пути успехи не слишком значительны и сводятся лишь к уточнению характера поведения намагниченности при низких температурах и отдельным второстепенным улучшениям уже известных результатов. При этом речь идет очень часто о выводах качественного характера ввиду сделанных при расчетах упрощающих предположений и вынужденных приближений, обусловленных математическими трудностями. Ряд работ, в которых рассматривалась квантовая теория ферримагнетизма [21, 22, 43—45], представляют собой лишь квантовомеханический аналог теории Нееля, так как из-за своего приближенного характера приводят к результатам, эквивалентным выводам этой теории, не внося чего-либо нового<sup>2)</sup>. Было бы, однако, ошибочным на основе этих довольно скромных результатов делать опрометчивые заключения. Истинное значение современной квантовой теории следует видеть прежде всего в следующем.

а) С ее помощью на базе общепринятых принципов квантовой физики были обоснованы главные положения теории Нееля. В частности, было получено принципиальное подтверждение возможности приближенного описания основного состояния с помощью представления о подрешетках и показано, что намагниченности подрешеток могут одновременно иметь дискретные значения (т. е. что они представляют собой одновременно измеримые величины).

<sup>1)</sup> Намагниченность рассматривается здесь как внешний параметр. Выражения для свободной энергии магнетика отличаются друг от друга в зависимости от того, какая величина,  $M$  или  $H$ , рассматривается как внешний параметр, аналогично тому, как различаются свободная энергия и энтальпия газов. Если внешним параметром является поле  $H$ , то к свободной энергии необходимо добавить член  $(-MH)$  — энергию магнетика во внешнем поле, подобно тому, как при вычислении энтальпии газа к свободной энергии следует добавить энергию  $pV$ , затрачиваемую на расширение газа.

<sup>2)</sup> Феноменологический и квантовый подход развивались параллельно друг другу. Некоторые важные результаты были сначала получены при квантовомеханическом описании ферримагнетиков, а потом уже исследованы на основе метода молекулярного поля. В частности, именно в работах [13, 14, 21, 22, 244\*] С. В. Тябликовым и его учениками в 1956—1964 гг. было предсказано специфическое поведение двух- и трехподрешеточных ферримагнетиков в сильных магнитных полях. Обобщение этих работ на область произвольных температур в рамках феноменологической теории было проведено Кларком и Калленом [19] в 1968 г. Подробно этот вопрос освещен в монографии К. П. Белова [235\*]. — Прим. ред.

б) Была подтверждена правильность основных результатов теории Нееля и дана их квантовомеханическая интерпретация. В частности, была найдена связь между феноменологическими параметрами классической теории и фундаментальными с физической точки зрения параметрами квантовой теории.

в) Было показано, что классическая теория Нееля и квантовая теория в определенном приближении эквивалентны.

Наконец, необходимо принять во внимание, что хотя из-за упомянутых трудностей квантовая теория сегодня еще может предложить не многим больше, чем классическая теория, все же существуют потенциальные возможности дальнейшего ее улучшения, тогда как о классической теории этого сказать нельзя.

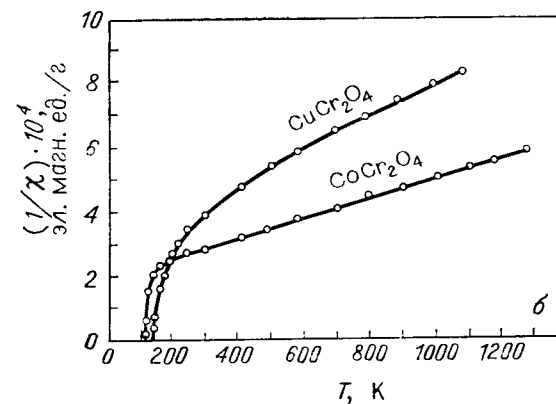
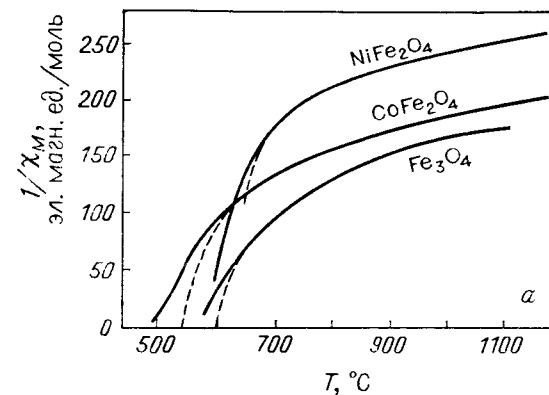
С другой стороны, теория Нееля благодаря квантовомеханическому подтверждению приобрела прочную базу и с полным правом продолжает существовать как простое и действенное средство для изучения ферримагнетизма.

### § 3.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ТЕОРИИ

#### Шпинели и гранаты

В настоящем параграфе содержится обзор важнейших экспериментальных данных, имеющих непосредственное отношение к подтверждению теории Нееля. Мы не стремимся дать здесь полную картину современных представлений о ферримагнетизме, которые основаны на очень богатом материале исследований, выполненных в течение последних 20 лет. Основная наша цель состоит в том, чтобы путем анализа соответственно выбранных типичных примеров проиллюстрировать чрезвычайно хорошее согласие между выводами теории и опытом. Одновременно мы хотим обратить внимание на ряд фактов, которые теория в ее первоначальной форме объяснить не в состоянии. Для этой цели лучше всего подходят ферримагнитные шпинели и гранаты, которые являются типичными веществами с собственным ферримагнетизмом, обусловленным кристаллографически неэквивалентными подрешетками. Благодаря относительной простоте структуры этих соединений для них возможно провести детальное сравнение результатов теории и эксперимента. Шпинели обладают двумя, гранаты — тремя подрешетками, т. е. таким количеством подрешеток, при котором еще возможно применять теорию без больших затруднений и получать результаты в обозримом виде.

**Парамагнитная область.** Начнем с анализа свойств ферримагнетиков в области парамагнетизма. Теория Нееля предсказывает для ферримагнетиков нелинейную зависимость величины  $1/\chi$  от  $T$ , которой соответствует выпуклая по отношению к оси температур

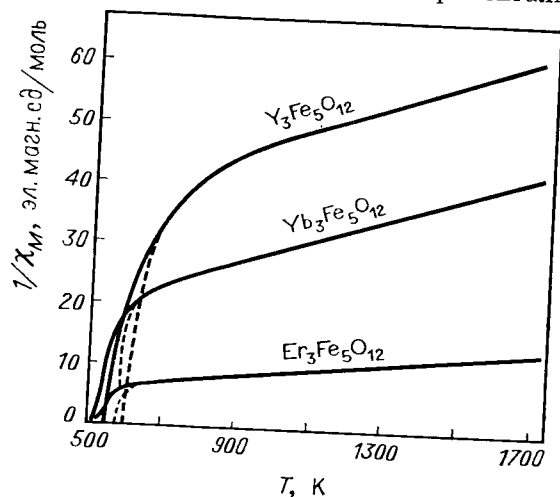


Фиг. 3.13. Температурная зависимость величины  $1/\chi$  для некоторых ферримагнитных шпинелей ( $\chi_M$  — молярная восприимчивость, рассчитанная на 1 моль  $XY_2O_4$ ).  
а — ферриты [46], б — хромиты [47].

кривая, в частности, в простейшем случае двух подрешеток — гипербола (3.17).

Измерения температурной зависимости обратной восприимчивости подтверждают предсказания теории, как это видно из фиг. 3.13 и 3.14, где изображены кривые  $1/\chi(T)$  для некоторых шпинелей и гранатов. При достаточно высоких температурах зависимость хорошо описывается вытекающим из теории гиперболическим законом, а при  $T \rightarrow T_c$  наклон измеренных кривых согласуется с тем, который следует ожидать при учете влияния ближнего спинового порядка (см. обсуждение этого вопроса на стр. 234 и фиг. 3.12).

Путем анализа экспериментальных кривых  $1/\chi(T)$  можно даже определить значения констант  $\Theta$ ,  $\Theta'$ ,  $\xi$  и  $C = C_a + C_b$ , характеризующих гиперболу (3.17), и по ним рассчитать константы молекулярного поля. Чтобы дать представление о количественном согласии теории с опытом, целесообразно сравнить эффективную константу Кюри  $C$  с теоретическим значением, рассчитанным по формуле (3.15а). Оказывается, что экспериментальное значение



Фиг. 3.14. Температурная зависимость величины  $1/\chi$  для некоторых ферритных гранатов. (По Алеонardu [29].)

этой константы, которая равна тангенсу угла наклона асимптоты соответствующей гиперболы (см. фиг. 3.2), как правило, несколько больше теоретического значения.

Чтобы устранить расхождение, Неель предположил существование температурной зависимости константы молекулярного поля вида (3.35), т. е.  $v = v_0(1 + \gamma T)$ ; эту зависимость он связал с тепловым расширением вещества. Если мы примем такое предположение, то можем определить температурный коэффициент  $\gamma$  из соотношения

$$(1 + \Theta\gamma) C_{\text{эксп}}^{-1} = C_{\text{теор}}^{-1}. \quad (3.38)$$

Полученные таким путем значения, как правило, весьма мало отличаются друг от друга (они имеют величину порядка  $10^{-4}$ ), что подтверждает предположение Нееля. Численные значения основных констант для ряда веществ приведены в табл. 3.3<sup>1)</sup>. Некоторые

<sup>1)</sup> Восприимчивость, а также другие величины рассчитаны здесь на 1 г-ион. Это дает двойную выгоду: во-первых, позволяет непосредственно сравнивать поведение одного и того же иона (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ) в различных струк-

Таблица 3.3

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОНСТАНТЫ КЮРИ  $C = C_a + C_b$  И ЗНАЧЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ  $T_{cf}$  И ПАРАМАГНИТНЫХ  $T_{cp}$  ТЕМПЕРАТУР КЮРИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ФЕРРИТОВ

Феррит	$C_{\text{теор}}^*$	$C_{\text{эксп}}$	$T_{cp}$ , К	$T_{cf}$ , К	Литература
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	12,0	14,2	869	847	} [46]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	12,2	13,9	812	769	
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	9,9	9,5	896	870	
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	—	—	635	588	} [1]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	—	—	766	728	
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	—	—	—	573	} [85]
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	—	—	—	943	

\*) Для 1 г-ион имеем  $C_{\text{теор}}^{(i)} = (N\mu_B^2/3k)g_i^2S_i(S_i + 1) = 0,125 g_i^2S_i(S_i + 1) [\text{эрг} \times \text{Гс}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$ , где  $N$  — число Авогадро. При расчете использовались значения  $g(\text{Fe}^{2+}) = 2,1$ ,  $g(\text{Co}^{2+}) = 2,7$  и  $g(\text{Ni}^{2+}) = 2,2$ . Для обращенной шпинели, например  $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ , эффективная константа Кюри равна  $C_{\text{теор}} = C_{\text{теор}}(\text{Ni}^{2+}) + 2C_{\text{теор}}(\text{Fe}^{3+})$ , так как мы можем положить  $g(\text{Fe}_A^{3+}) = g(\text{Fe}_B^{3+})$ .

из них относятся к кривым, изображенным на фиг. 3.13. Расхождение между теоретическими (парамагнитными  $T_{cp}$ ) и действительными (ферромагнитными  $T_{cf}$ ) значениями температур Кюри позволяет получить представление о влиянии ближнего магнитного порядка.

Упорядочение магнитных моментов при абсолютном нуле. Теория Нееля предсказывает антипараллельную ориентацию намагниченностей подрешеток в случае, когда взаимодействие между ними является антиферромагнитным и достаточно сильным. Магнитные моменты магнитных шпинелей и гранатов, измеренные при температурах, близких к абсолютному нулю, действительно столь малы, что параллельное (ферромагнитное) упорядочение исключено. В большинстве случаев их значения совместимы с представлением об антипараллельном упорядочении (см. табл. 3.1, 3.4, 3.5). Однако прямым подтверждением правильности неелевского представления о подрешетках с антипараллельными намагниченностями можно считать лишь результаты, полученные с помощью дифракции нейтронов. Действительно, такие измерения позволяют установить геометрическое расположение подрешеток, а также величину и ориентацию их магнитных моментов и устранить таким

образом и, во-вторых, устраняет осложнения, обусловленные изменением объема с температурой и соответственно зависимостью числа ионов в единице объема от температуры (см. также табл. 3.2).



образом неоднозначности, которые могут возникнуть из-за отсутствия точных сведений о катионном распределении, величине магнитных моментов ионов и т. д. <sup>1)</sup>

В качестве других методов, которые дают ценные сведения о намагниченностях подрешеток и их температурной зависимости (по крайней мере в отдельных случаях) следует назвать ядерный резонанс [48—53] и так называемую мессбауэровскую спектроскопию [54—57]. Предпосылкой применимости обоих методов является существование ядерных моментов у магнитных ионов; этому условию удовлетворяет, например, ядро  $Fe^{57}$  <sup>2)</sup>.

При решении вопроса о том, какую роль играет взаимодействие А — В в возникновении антипараллельной ориентации намагниченностей обеих подрешеток, чрезвычайно большое значение имел опыт Шулла [58, 59], который показал, что такая ориентация действительно является результатом сильного взаимодействия между подрешетками. Шулл изучал зависимость картины дифракции нейтронов на  $Fe_3O_4$  от направления внешнего поля и установил, что одновременно с полем изменяют направления оба вектора намагниченности  $M_A$  и  $M_B$ , сохраняя при этом свою антипараллельную ориентацию. Это свидетельствует о том, что антипараллельная ориентация обуславливается сильным практически изотропным антиферромагнитным взаимодействием между обеими подрешетками.

Иногда магнитные измерения, проведенные на некоторых шпинелях, дают неожиданно малые значения магнитных моментов. В этих случаях нейтронографические измерения часто представляют собой единственный способ, позволяющий определить, чем обусловлено такое значение — неколлинеарностью спинов или аномальной величиной магнитного момента ионов.

В табл. 3.4 указано предполагаемое распределение магнитных моментов в простых ферритах и некоторых других шпинелях; для сравнения приведены также экспериментальные значения магнитных моментов насыщения. В частности, у простого феррита со структурой обращенной шпинели магнитные моменты ионов  $Fe^{3+}$  в позициях А и В компенсируются, так что суммарный момент равен моменту двухвалентного иона  $M^{2+}$  в позиции В. Приведенные теоретические значения магнитных моментов ионов соответствуют чисто спиновому магнетизму (см. табл. 1.8); у элементов группы железа это предположение справедливо прежде всего, конечно, для ионов с  $L = 0$  ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ). Более высокие значения магнит-

<sup>1)</sup> Нейтроны обладают собственным магнитным моментом, поэтому при возникновении дифракционной картины от кристаллической решетки вещества с упорядоченными спиновыми моментами наряду с рассеянием от ядер имеет место так называемое магнитное рассеяние нейтронов на магнитных моментах атомов. С помощью дифракции нейтронов обычно нетрудно определить величину намагниченности каждой отдельной подрешетки в отличие от магнитных измерений, которые дают лишь результирующую намагниченность.

<sup>2)</sup> Содержание изотопа  $Fe^{57}$  в обычном железе невелико, поэтому для указанных целей часто применяют образцы, «обогащенные» этим изотопом.

Таблица 3.4  
МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ ШПИНЕЛЕЙ \*)

Вещество	$n_B$ (A)	$n_B$ (B)	$n_B$ теор	$n_B$ эксп	$g_{эксп}$	Литература
$Mn_{0,8}Fe_{0,2}[Mn_{0,2}Fe_{1,8}O_4]$ **)	5	10	5	4,40—5,0	2,006	[11, 27, 58—62, 64]
$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$	5	9	4	4,03—4,2	2,06—2,17	} [11, 27, 60—62]
$Fe^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$	5	8	3	3,30—3,94	2,7	
$Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$	5	7	2	2,22—2,40	2,19	
$Fe^{3+}[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ ***)	5	6	1	1,30—2,56	2,05—2,20	[11, 27, 68]
$Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ ***)	5	5	0	0,86—2,15		[60—62, 69]
$Zn^{2+}[Fe^{3+}]O_4^{2-}$	0	0	0	0		[11, 60—62, 65]
$Cd^{2+}[Fe^{3+}]O_4^{2-}$	0	0	0	0		[11]
$Fe_{0,5}^{3+}Li_{0,5}^{+}[Cr_2^{3+}]O_4^{2-}$	2,5	6	3,5	0,10		[11]
$Mn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4^{2-}$	5	8	3	1,85		[66]
$Mn^{2+}[Mn_{0,8}^{3+}Fe_{1,2}^{3+}]O_4^{2-}$	5	9,2	4,2	2,65		[72]

\*) При вычислении теоретических значений моментов  $n_B$  учитывался только спиновый вклад  $n_B(M) = 2S$  (см. табл. 1.8).

\*\*) При расчете  $n_B$  принималось, что все ионы марганца двухвалентны, а все ионы железа трехвалентны; различие между  $n_B$  эксп и  $n_B$  теор можно поэтому связать с тем, что на самом деле какая-то часть марганца находится в позициях В в виде ионов  $Mn^{3+}$  и соответствующее количество железа находится в виде  $Fe^{2+}$ . О влиянии степени обращенности см. [234].

\*\*\*) Степень обращенности, а также величина  $n_B$  зависят от способа изготовления, в особенности от скорости охлаждения; приведенные значения  $n_B$  теор соответствуют полностью обращенной шпинели.

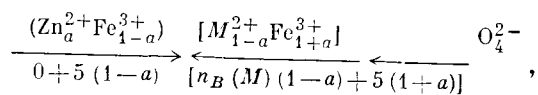
ных моментов, наблюдаемые у ферритов Fe, Co и Ni, связаны, по-видимому, с вкладом орбитального момента, который, особенно в случае иона  $Co^{2+}$ , сравнительно велик.

Средние значения  $g$ -факторов, которые можно вывести путем сравнения, предполагая, что  $g_{Fe^{3+}} = 2$ , т. е.  $g = n_B$  эксп /  $S$ , составляют 2,3 для  $Ni^{2+}$ , 2,4 для  $Co^{2+}$  и 2,1 для  $Fe^{2+}$  и довольно хорошо согласуются со значениями, полученными из измерений ферромагнитного резонанса, указанными в последнем столбце таблицы (см. также табл. 5.3). В отдельных случаях (например,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  и т. д.) могут играть роль также отклонения от предполагаемого катионного распределения.

Влияние катионного распределения сказывается, например, на свойствах Mg- и Cu-ферритов, у которых, как указано в § 2.4, разность энергий нормального и обращенного расположения ионов столь мала, что степень обращенности шпинели существенно

зависит от температуры [см. также формулу (2.30)]. Поэтому путем быстрого охлаждения от различных высоких температур можно изготовить образцы с различными распределениями ионов по октаэдрическому и тетраэдрическому позициям и, следовательно, с различными магнитными моментами. Измеряя намагниченность насыщения, можно в свою очередь получить сведения о равновесном распределении катионов. На фиг. 3.15 зависимость измеренных значений магнитных моментов для Mg- и Cu-ферритов от температуры закаливания сравнивается с теоретической кривой, которая получена в предположении, что равновесное распределение катионов описывается формулой (2.30). Феррит магния особенно удобен для такого сравнения, так как он содержит магнитные ионы лишь одного сорта.

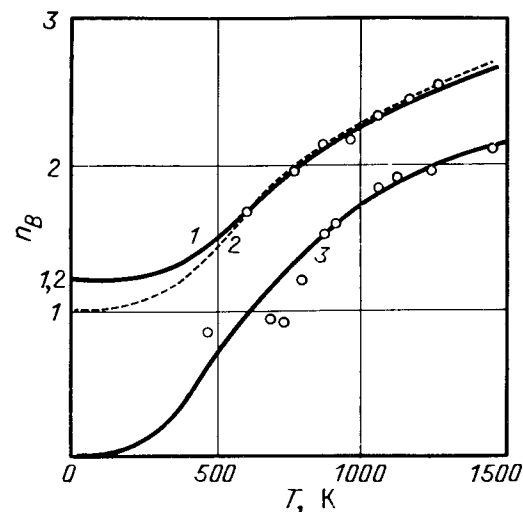
Наглядное доказательство правильности теории дает также измерение намагниченности насыщения смешанных ферритов, содержащих цинк. Если у обращенных ферритов  $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$  часть магнитных ионов  $M^{2+}$  заменить ионами цинка, то ионы  $Zn^{2+}$  займут позиции А ( $Zn^{2+}$  всегда проявляет склонность к тетраэдрической координации, см. § 2.3), тогда как соответствующее число ионов  $Fe^{3+}$  перейдет из позиций А в позиции В. Это приведет к увеличению суммарной намагниченности (магнитный момент иона  $Fe^{3+}$  составляет  $5\mu_B$ ) по схеме



где  $n_B(M)$  означает магнитный момент иона  $M^{2+}$ , выраженный в магнетонах Бора. Следовательно, можно ожидать, что суммарный момент будет равен

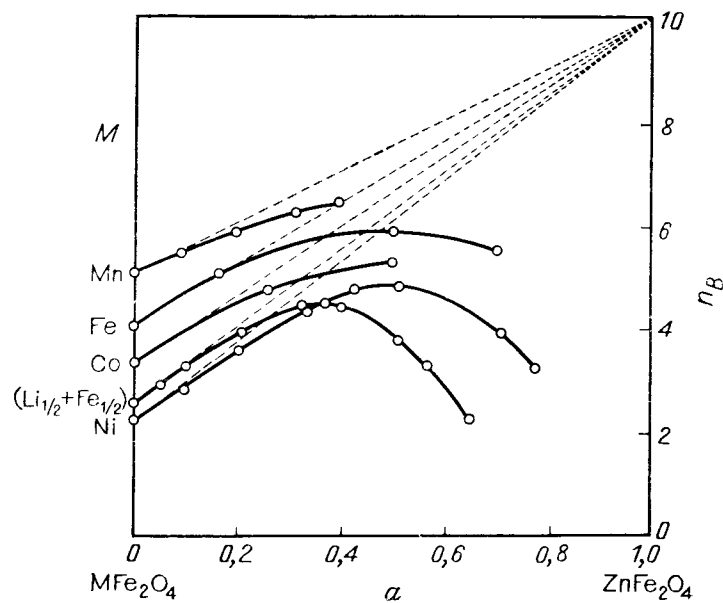
$$n_B'(M)(1-a) + 5(1+a) - 5(1-a) = n_B(M)(1-a) + 10a$$

магнетонов Бора. Экспериментальные значения магнитного момента для ферритов с различными ионами  $M^{2+}$  и различными концентрациями цинка приведены на фиг. 3.16. Как нетрудно видеть, наличие цинка при не слишком больших  $a$ , действительно, ведет к увеличению суммарного момента. Пунктирные прямые сходятся к значению  $10\mu_B$ , которое соответствует приведенному выше теоретическому соотношению. Ясно, что это соотношение выполняется только при малых  $a$ , причем теоретические прямые можно считать касательными к экспериментально найденным зависимостям в области  $a \rightarrow 0$ . Обнаруженное на опыте при больших  $a$  уменьшение полного момента  $n_B$  связано с ослаблением обменных взаимодействий А — В вследствие уменьшения концентрации магнитных ионов в тетраэдрических позициях и может служить доказательством существования частичного нарушения спинового упорядочения.



Фиг. 3.15. Зависимость магнитных моментов насыщения  $n_B$  (в расчете на молекулу) феррита меди (кривые 1 и 2) и феррита магния (кривая 3) от температуры закаливания. (По Потэне и Боширолю [68].)

Точки представляют собой измеренные значения, кривые соответствуют соотношению (2.30) с значениями  $\Delta P/R$ , равными 1540 К (кривая 1), 1340 К (кривая 2), 22 К (кривая 3).



Фиг. 3.16. Моменты насыщения  $n_B$  (в расчете на молекулу) смешанных ферритов  $Zn_a M_{1-a} Fe_2 O_4$ . (По Гортену [11].)

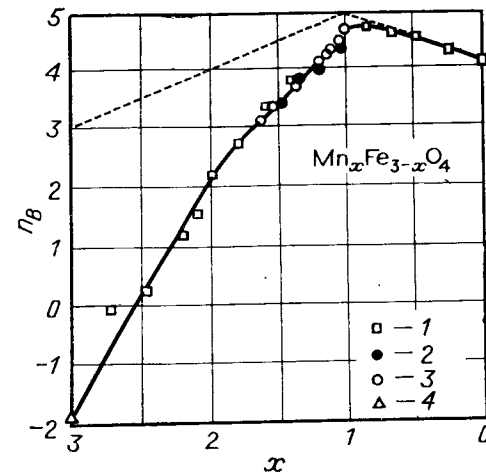
Приведенные результаты убедительно доказывают, по крайней мере для ферритов  $MFe_2O_4$ , правильность представления о существовании антипараллельно намагниченных подрешеток. Для внутренней согласованности теории важен еще и тот факт, что в указанных случаях значения констант молекулярного поля, определенные, например, из температурной зависимости восприимчивости, лежат в пределах области  $I$  на фиг. 3.1, соответствующей насыщению обеих подрешеток (см. также табл. 3.2а). У некоторых других шпинелей, прежде всего у тех, которые содержат  $Cr^{3+}$  (хромиты) и  $Mn^{3+}$  (манганиты), результирующие моменты значительно меньше ожидаемых теоретических значений. В качестве примера (кроме приведенных в табл. 3.4) на фиг. 3.17 и 3.18 представлены кривые концентрационной зависимости магнитных моментов в системах  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  и  $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ . Такие аномальные значения моментов могут объясняться рядом причин, из которых важнейшую роль играют, по-видимому, следующие: а) изменение валентности ионов; б) уменьшение магнитных моментов под действием кристаллического поля (замораживание спина); в) неколлинеарность магнитных моментов. Возможности а) и б) отнюдь не исключают наличие неелевских подрешеток, случай в) выходит за рамки теории Нееля. Подробный анализ перечисленных возможностей дается в начале § 3.3.

Предложенная Неелем модель упорядочения магнитных моментов в редкоземельных ферритах со структурой граната была изложена на стр. 224 и далее. Согласно этой модели, магнитные моменты ионов  $Fe^{3+}$  в позициях  $a$  и  $d$  взаимно антипараллельны, а магнитные моменты ионов редких земель в позициях  $c$  антипараллельны результирующему моменту ионов железа (см. фиг. 3.10)<sup>1</sup>. Следовательно, при абсолютном нуле связанный с «молекулой»  $3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  магнитный момент должен составлять

$$|6n_B(c) - [6n_B(d) - 4n_B(a)]| = |6n_B(R) - 6 \cdot 5 + 4 \cdot 5| = |6n_B(R) - 10|$$

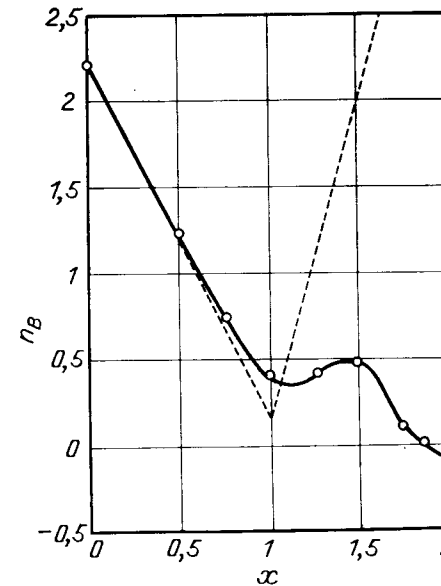
магнетонов Бора. В частности, при  $n_B(R) = 0$ , т. е., например, у феррита-граната иттрия, суммарный момент будет равен  $10\mu_B$ . При сравнении этих теоретических значений с экспериментом следует, однако, с осторожностью подходить к вопросу о том, какие моменты нужно приписать ионам редкоземельных металлов в гранатах (ср. § 1.3, стр. 68 и далее). При ненарушенном спин-орбитальном взаимодействии (связь Рассела — Саундерса), когда магнитное состояние иона определяется полным моментом количества движения  $J = L + S$ , магнитный момент иона описывается

<sup>1</sup> Исключение составляют, по-видимому, гранаты с  $Nd^{3+}$  в додекаэдрических позициях ( $Nd_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$ ), у которых обнаруживается эффективная ферромагнитная связь  $(a + d) - c$ .



Фиг. 3.17. Магнитные моменты  $n_B$  (в расчете на молекулу) при 0 К у веществ системы  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ .

1 — данные Эпенфельдера [70], 2 — данные Харрисона и др. [71], 3 — данные Брожа и др. [72], 4 — данные Двайта и Меньюка [66]. Пунктирная линия соответствует неелевскому упорядочению при предположении, что имеет место катионное распределение  $Mn_x^{2+}Fe_{3-x}^{3+}[Fe^{2+}[Fe^{3+}]O_4]^{2-}$  при  $x \leq 3$  и  $Mn^{2+}[Mn^{3+}Fe_{3-x}^{3+}]O_4$  при  $1 \leq x \leq 3$  и что магнитные моменты ионов соответствуют неприведенному значению спина.



Фиг. 3.18. Магнитные моменты  $n_B$  (в расчете на молекулу) при 0 К у веществ системы  $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ .

Пунктирная линия соответствует неелевскому упорядочению; экспериментальные данные принадлежат Мак-Гуайру и Гринвалду (см. статью Бальцера и Войтовича [73]). Согласно нейтрографическим исследованиям [74], магнитный момент насыщения подрешетки А при  $x = 1,5$  соответствует предполагаемому значению спина, тогда как момент подрешетки В, вероятно, вследствие неколлинеарного упорядочения является заниженным.

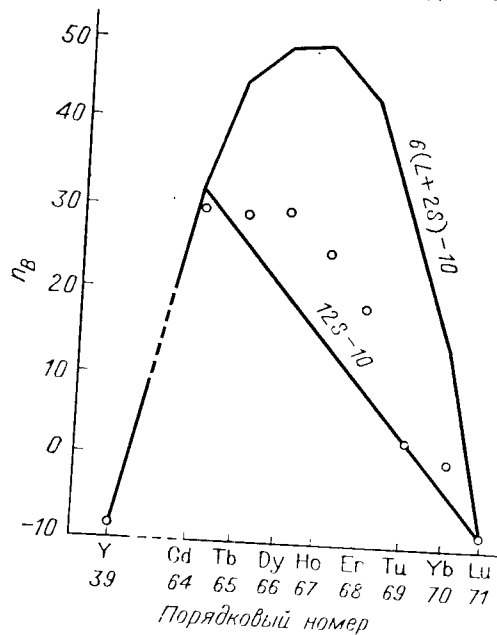
соотношением

$$n_B^{(1)}(R) = L + 2S = g_J J, \quad (3.39)$$

в то время как при «замороженном» орбитальном моменте количества движения (спиновый магнетизм) имеем

$$n_B^{(2)}(R) = g_S S \approx 2S. \quad (3.40)$$

На фиг. 3.19 и в табл. 3.5 экспериментальные значения сравниваются с теоретическими, рассчитанными для обоих указанных



Фиг. 3.19. Сравнение теоретических и экспериментальных значений магнитных моментов редкоземельных ионов в ферритах со структурой граната. (По Потэне [24].)

случаев. Для подтверждения гипотезы Нееля особенно подходит феррит-гранат гадолиния, так как 4f-подоболочка Gd заполнена точно наполовину (спин 7/2) и поэтому L = 0.

Найденные Геллером и др. [75, 76] значения 31,86 μ<sub>B</sub> и 32,00 μ<sub>B</sub> для монокристаллического и поликристаллического образцов феррита-граната гадолиния (3Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), приготовленных из особо чистых исходных веществ, блестяще согласуются с теоретически предсказанным значением 6 × 2 × 7/2 - 10 = 32 μ<sub>B</sub> и подтверждают таким образом правильность модели. Чтобы достичь согласия теории с экспериментом и в других случаях, необходимо взять для n<sub>B</sub>(R) значения, лежащие между n<sub>B</sub><sup>(1)</sup> и n<sub>B</sub><sup>(2)</sup>, или, иными

Таблица 3.5

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ГРАНАТОВ 3R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Суммарный теоретический момент определяется разностью n<sub>B</sub>(R) - [n<sub>B</sub>(d) - n<sub>B</sub>(a)] = n<sub>B</sub>(R) - 10

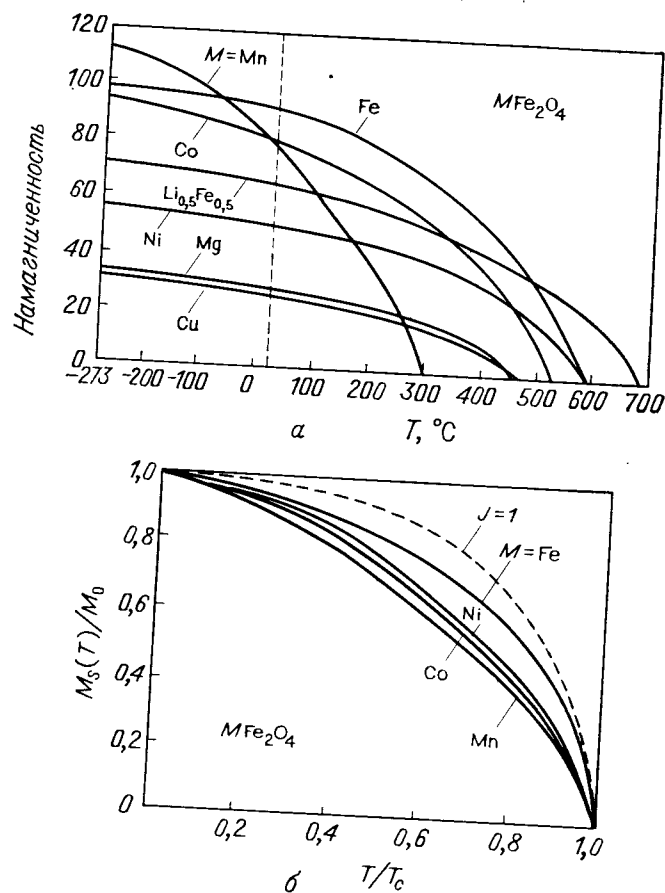
R	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
n <sub>B</sub> теор	10	32	26	20	14	8	2	4	10
при	$\begin{cases} n_B(R) = 12S \\ n_B(R) = 6(L + 2S) \\ n_B(R) = n_B(R)_{\text{эксп}} \end{cases}$								
	10	32	44	50	50	44	32	14	10
	—	30,8	37,5	30,8	30,8	20,6	—	0,2	—
n <sub>B</sub> эксп [75, 76]	9,44	32,0	36,4	33,8	30,4	20,4	2,4	0	10,1

\*) Значение n<sub>B</sub>(R)<sub>эксп</sub> определялось по данным измерений на галлатах [77].

словами, считать, что орбитальный момент редкоземельного иона в гранатах лишь частично заморожен в кристаллическом поле. Такая интерпретация находится, по-видимому, в согласии с результатами Гийо и Потэне [77], которые непосредственно измерили магнитные моменты насыщения редкоземельных ионов в галлатах 3R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой граната. При измерениях использовались сильные импульсные магнитные поля (до 200 кЭ), которые должны были заменить обменное поле ионов Fe<sup>3+</sup>. Значения n<sub>B</sub> соответствующих ферритов, найденные по результатам измерений моментов насыщения галлатов, также приведены в табл. 3.5; они согласуются с результатами Геллера и др.

Следует заметить, что, как и в случае шпинелей, в случае гранатов существуют и другие способы проверки теории. Один из них заключается в измерении магнитных моментов замещенных гранатов, у которых магнитные ионы, прежде всего Fe<sup>3+</sup>, частично заменены другими, в особенности немагнитными ионами (Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> и др.), предпочитающими занимать определенные кристаллографические положения. С другой стороны, таким путем можно получить информацию о распределении катионов [78—82]. При этом, однако, нужно соблюдать известную осторожность, так как поведение намагниченности при «магнитном разбавлении» зависит также от сорта замещающих немагнитных ионов [82].

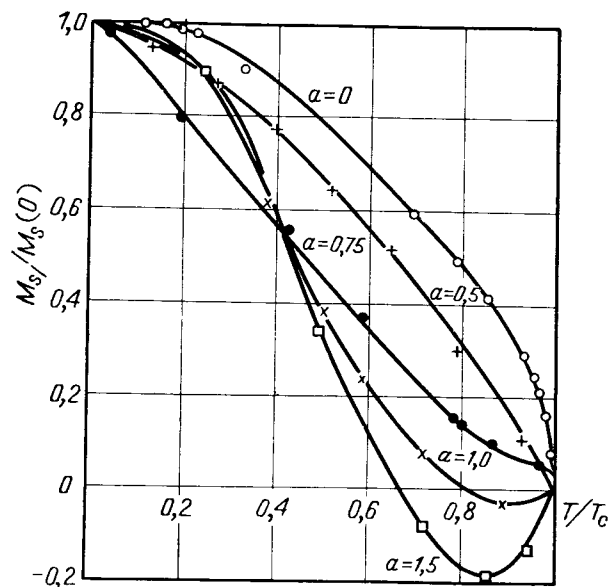
**Зависимость намагниченности от температуры; константы молекулярного поля.** Согласно теории Нееля, у ферритов с двумя подрешетками и отрицательным взаимодействием между ними в области существования спонтанной намагниченности возможны три различных типа зависимости M(T) (см. фиг. 3.4). Поскольку



Фиг. 3.20. Температурная зависимость спонтанной намагниченности  $M_s$  (Гс. см<sup>3</sup>/г) ферритов со структурой шпинели (*a*) и представленная для сравнения зависимость  $M_s/M_s(0)$  от относительной температуры (*b*). (По Смитцу и Вейну [85], измерения проведены Потье [27].) Пунктиром изображена бриллюэновская кривая для  $J = 1$ .

у ферритов со структурой граната взаимодействие  $a - d$  значительно сильнее, чем взаимодействия  $a - c$  и  $d - c$ , мы можем, как уже говорилось, объединить в одну подрешетку составленные из ионов  $Fe^{3+}$  подрешетки  $a$  и  $d$  и рассматривать эти ферриты так же, как и шпинели, т. е. как ферримагнетики с двумя подрешетками. Существование всех трех типов кривых  $M = M(T)$  было доказано экспериментально. Все простые ферриты со структурой шпинели обладают «нормальной» кривой  $M(T)$  (неелевский тип  $Q$ ), кривые с точкой компенсации (тип  $N$ ) характерны для большинства

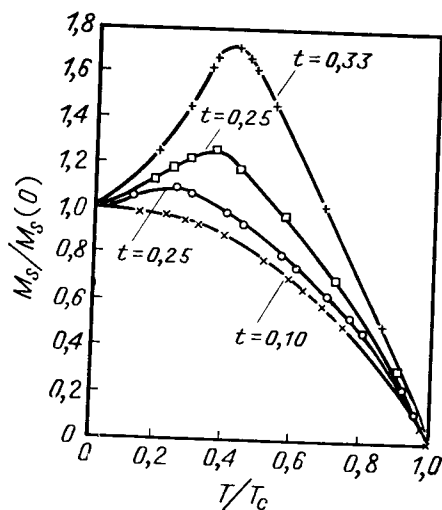
редкоземельных ферритов со структурой граната. Однако они могут наблюдаться и у шпинелей в некоторых системах твердых растворов, например  $Li_{1/2}Fe_{5/2-a}Cr_aO_4$  [11],  $NiFe_{2-a}Al_aO_4$  [83] и др. Наконец, у  $NiCr_2O_4$  [86], в системах твердых растворов  $NiFe_{2-a}Al_aO_4$  [83],  $Ni_{3/2-a}Mn_aFeTi_{1/2}O_4$  [11] и у других шпинелей наблюдалась зависимость  $M(T)$  типа  $P$ , характеризующаяся



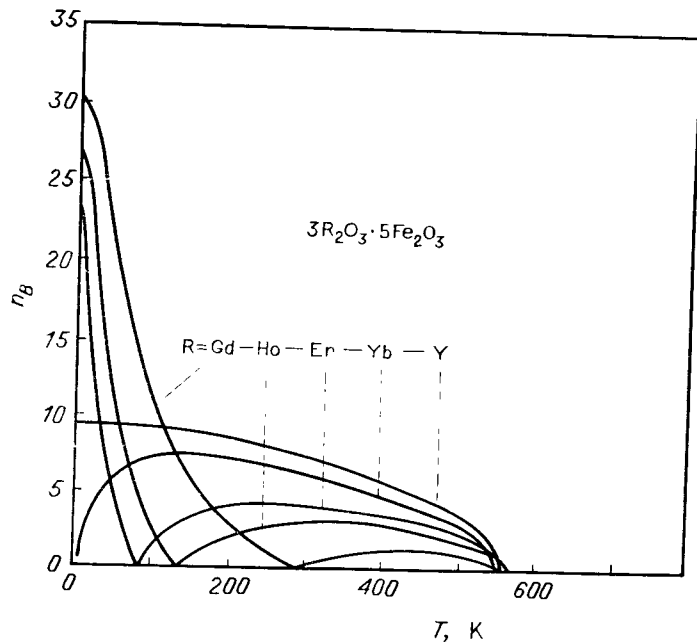
Фиг. 3.21. Примеры кривых  $M_s(T)$  с точкой компенсации (неелевский тип  $N$ ): температурная зависимость приведенной намагниченности некоторых веществ системы  $Li_{1/2}Fe_{5/2-a}Cr_aO_4$ . (По Гортеру [11].)

увеличением намагниченности при смещении в область более высоких температур. Некоторые из измеренных зависимостей  $M(T)$  приведены на фиг. 3.20—3.23. Особенно много примеров различных типов температурной зависимости намагниченности замещенных шпинелей содержится в работах Гортера [11] и Блассе [84]. В табл. 3.6 приведены значения точек компенсации  $\Theta_K$  и температур Кюри ферритов со структурой граната; видно, что  $\Theta_K$  уменьшается с уменьшением величины магнитного момента редкоземельного иона.

Кривые типа  $N$  или  $P$ , согласно сказанному в § 3.1, должны наблюдаться в тех случаях, когда внутреннее взаимодействие в одной из подрешеток значительно больше, чем взаимодействие внутри второй подрешетки. В зависимости от того, какая из подрешеток обладает большим моментом насыщения, мы получим кривую типа  $P$  или  $N$ . В правильности этого утверждения можно



Фиг. 3.22. Примеры кривых  $M_s(T)$  типа  $P$ : температурная зависимость приведенной намагниченности некоторых веществ системы  $Ni_{1+2t}Fe_{2-3t}Sb_tO_4$ . (По Блассе [84].)



Фиг. 3.23. Намагниченность насыщения некоторых редкоземельных ферритов-гранатов. (По Берто и Потэне [87].)

Таблица 3.6

ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ  $T_c$  И ТЕМПЕРАТУРЫ КОМПЕНСАЦИИ  $\Theta_K$  РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ  $3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  \*)

R	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
$T_c, K$	560	564	568	563	567	556	549	548	549
$\Theta_K, K$	—	285	246	226	137	83	—	7	—
$n_B(R)$	—	42,0	46,4	43,8	40,4	30,4	12,4	10	—

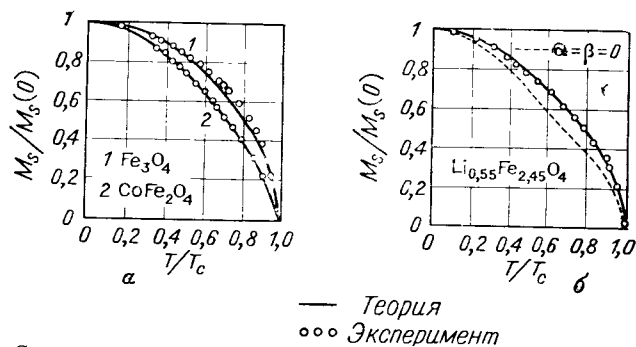
\*) По Геллеру [75, 76], Берто и Потэне [87] и Альбену [88].  
 Примечание. Видно, что замещение иона  $Y^{3+}$  ионами редкоземельных металлов лишь очень незначительно меняет  $T_c$ . Это означает, что подрешетка (с) редкоземельных ионов очень слабо связана с подрешеткой (a + d) ионов  $Fe^{3+}$ . В противоположность этому температура компенсации падает с уменьшением момента  $n_B(R)$  подрешетки (с). Приведенные значения найдены по экспериментально наблюдаемым моментам насыщения путем прибавления  $10 \mu_B$ .

убедиться на примере ферритов со структурой граната. Если подрешетки  $a$  и  $d$  рассматривать как единую подрешетку, то взаимодействие  $a - d$ , которое, как известно, очень велико по сравнению с взаимодействием  $(a + d) - c$ , по существу будет определяться внутренними взаимодействиями. Поэтому при  $M_c > M_{a+d}$  должна существовать точка компенсации, а при  $M_c < M_{a+d}$  наблюдаться кривая типа  $P$ . Результаты измерений, представленные на фиг. 3.23 и в табл. 3.6, находятся в согласии с этим выводом. В то время как ферриты-гранаты гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия обладают точками компенсации  $\Theta_K > 0 K$ , у феррита-граната самария из-за малого значения момента иона  $Sm^{3+}$  обнаруживается температурная зависимость намагниченности типа  $P$ . Кривая переходного типа наблюдается у феррита-граната иттербия, у которого момент подрешетки ионов  $Fe^{3+}$  при абсолютном нуле практически компенсируется моментом подрешетки  $Yb^{3+}$ , что соответствует случаю  $\Theta_K \approx 0$ . Наряду с гранатами аномальными кривыми  $M(T)$  типа  $N$  и  $P$ , как мы уже говорили, обладают также некоторые твердые растворы со структурой шпинели, у которых взаимодействия ослаблены, например, наличием немагнитных ионов.

Путем анализа экспериментальных зависимостей  $M(T)$  можно найти численные значения констант молекулярного поля и, наоборот, с помощью этих констант можно сравнивать форму экспериментальных и расчетных кривых <sup>1)</sup>. Как видно из фиг. 3.24, теория

<sup>1)</sup> Для подобного сравнения очень часто применяются значения, которые получаются из зависимости  $1/\chi(T)$  [1, 29]. В таком случае (см., например, фиг. 3.24, а) согласно эксперимента с теорией служит одновременно подтверждением как внутренней самосогласованности теории, так и истинности значе-

особенно хорошо согласуется с опытом в тех случаях, когда в образце присутствуют магнитные ионы лишь одного сорта (как, например, в Li- или Mg-ферритах). Коэффициенты молекулярного поля  $\alpha$ ,  $\beta$ , часть из которых уже была приведена в табл. 3.2а и 3.2б, у ферритов и со структурой шпинели, и со структурой граната всегда отрицательны (исключение составляет  $\beta$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Таким образом, отрицательны не только главные взаимодействия, т. е. А — В в шпинелях и  $(a + d) - c$  в гранатах<sup>1)</sup>, но и внутренние



Фиг. 3.24. Сравнение экспериментальных кривых  $M_s(T)$  ферритов железа, кобальта и лития с теоретическими кривыми, полученными путем соответствующего подбора констант  $\alpha$  и  $\beta$ .

взаимодействия в отдельных подрешетках. В большинстве случаев явно преобладает взаимодействие между подрешетками, определяемое константой  $\nu$ ; вместе с тем оказывается (несколько неожиданно), что другие взаимодействия совсем не настолько малы по сравнению с ним, чтобы ими можно было пренебрегать. О влиянии этих внутренних взаимодействий на форму зависимости  $M(T)$  можно судить по фиг. 3.24, на которой для сравнения изображена также теоретическая кривая, вычисленная для  $\alpha = \beta = 0$ .

Все сказанное выше о смысле констант молекулярного поля еще не позволяет составить ясного представления, в какой мере по измеренным значениям  $\alpha$  и  $\beta$  можно оценить истинную силу взаимодействий. По крайней мере в отдельных случаях приближенные молекулярного поля, по-видимому, дает завышенные значения для внутренних взаимодействий. Например, едва ли можно предполагать, что у феррита-граната иттрия существует сильное взаимодействие в тетраэдрической подрешетке, поскольку в силу самой структуры такое взаимодействие должно осуществляться через

ний констант молекулярного поля. Если же параметры  $\nu$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  определены из кривых  $M(T)$ , то это значит, что их либо подбирали методом проб и ошибок так, чтобы рассчитанные с их использованием кривые лучше совпадали с измеренными, либо использовали для их получения аналитические методы [27, 28].

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 244.

два иона кислорода. Несмотря на это, соответствующая константа  $a$  имеет сравнительно высокое значение, равное 0,284 [29]. Действительно, анализ температурной зависимости парамагнитной восприимчивости на основе более точных статистических методов [89—92] показывает, что внутренние взаимодействия в подрешетках гранатов и шпинелей (в данном случае по крайней мере взаимодействия А — А) существенно слабее, чем следует из теории Нееля. Войтович [92] рассчитал таким путем обменные интегралы для феррита-граната иттрия и получил следующие значения:

$$\frac{J_{dd}}{k} = -1,2 \text{ К}, \quad \frac{J_{aa}}{k} = -0,3 \text{ К}.$$

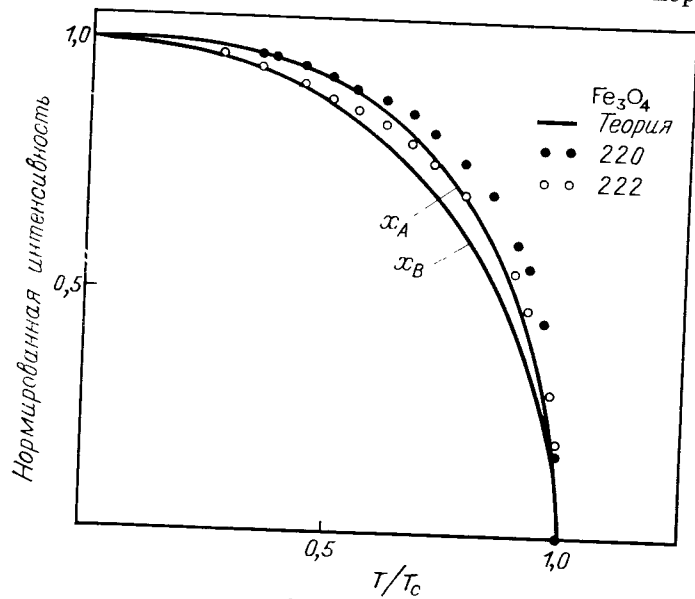
Отсюда, используя значение обменного интеграла основного взаимодействия  $J_{ad}/k = -34,5 \text{ К}$ , находим с помощью соотношения (3.34)  $\alpha \approx -0,009$  и  $\beta \approx -0,023$ . Этот вывод подтверждается результатами исследования шпинелей и гранатов, которые содержат магнитные ионы только в одной подрешетке, тогда как другая подрешетка образована диамагнитными ионами. Тогда единственными обменными взаимодействиями являются взаимодействия внутри магнитной подрешетки; при достаточно низких температурах они обычно обуславливают антиферромагнитное упорядочение в этой подрешетке<sup>1)</sup>.

В этом случае по известным значениям температуры Нееля  $T_N$  или константы  $\Theta_a$  в законе Кюри — Вейсса можно вычислить с помощью соотношения (1.61) значение соответствующего обменного интеграла в приближении молекулярного поля. Для шпинелей  $\text{Mn}^{2+}[\text{Al}_2^{3+}\text{O}_4]$ ,  $\text{Fe}^{2+}[\text{Al}_2^{3+}\text{O}_4]$  и  $\text{Co}^{2+}[\text{Al}_2^{3+}\text{O}_4]$  Рот [93] получил таким образом приблизительно одинаковые значения  $J_{AA}/k \approx -0,5 \text{ К}$ . С другой стороны, тот же автор [94] показал, что у шпинели  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4]$ , в которой ион  $\text{Co}^{3+}$  обладает «замороженным» спином ( $S = 0$ ), величина  $J_{AA}$  на порядок выше:  $J_{AA}/k \approx -4 \text{ К}$ . Этот факт можно объяснить тем, что ионы  $\text{Co}^{III}$ , хотя они и не обладают собственным магнитным моментом, влияют определенным образом на обменные взаимодействия ионов  $\text{Co}^{2+}$  в позициях А. Таким образом, при известных условиях обменные взаимодействия в шпинелях могут быть сложнее, чем принимается в теории Нееля (а также, по-видимому, и в более строгой теории гейзенберговского типа), которая основана на простой схеме обменных взаимодействий между ближайшими соседями, описываемых оператором Гейзенберга — Дирака (1.51).

В этой связи необходимо упомянуть измерения, проведенные с помощью дифракции нейтронов на некоторых ферритах [95, 96]. Хотя кривые  $M_a(T)$  и  $M_b(T)$ , построенные по нейтронографическим данным, качественно согласуются с теоретическими кривы-

<sup>1)</sup> См. также [245\*]. — Прим. ред.

ми, которые были рассчитаны с помощью значений  $\nu$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , полученных из магнитных измерений, между ними имеется довольно заметное количественное расхождение (фиг. 3.25). Такое расхождение, вероятно, связано с тем, что линейные выражения (3.7) для молекулярных полей  $h_a$  и  $h_b$  недостаточно точно описывают обменные взаимодействия. К подобному же выводу приводят нас, по крайней мере в некоторых случаях, измерения температурной

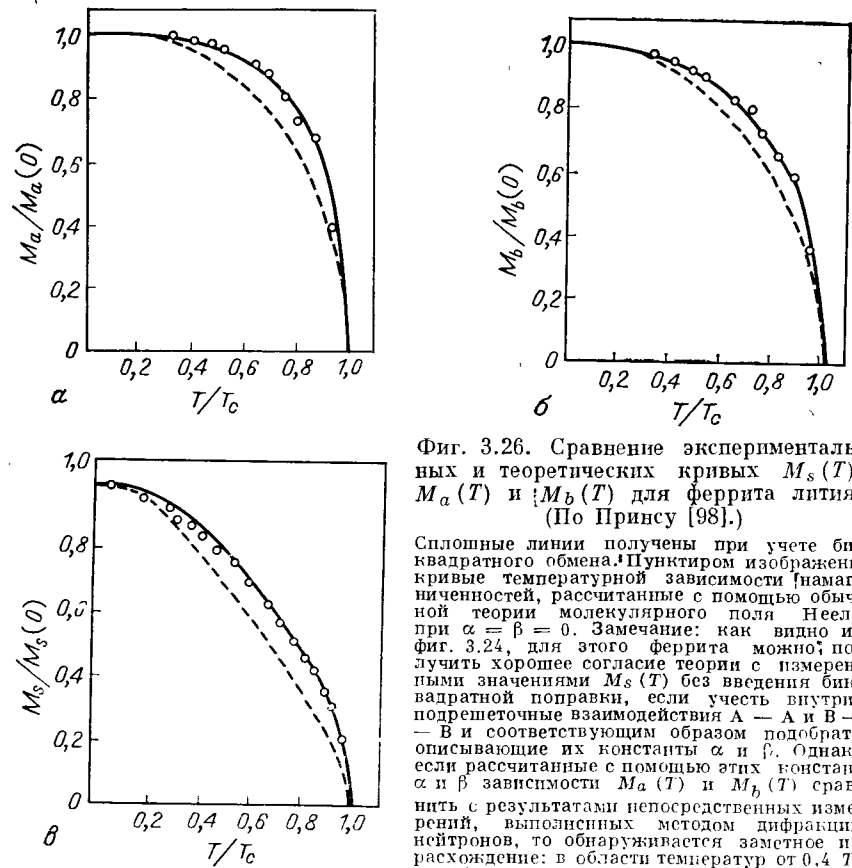


Фиг. 3.25. Сравнение экспериментальных и теоретических кривых температурной зависимости намагниченности подрешеток магнетита. (По Ристе и Тенцеру [95].)

Сплошные кривые соответствуют теории Нееля. Точки означают экспериментально найденные интенсивности «магнитных» рефлексов в картине дифракции нейтронов. Интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна намагниченностям подрешеток: [220] соответствует намагниченности  $M_A$ , [222] — намагниченности  $M_B$ .

зависимости намагниченности подрешеток, выполненные методом ЯМР [48—53]<sup>1)</sup>. С другой стороны, необходимо отметить, что полученные таким путем результаты для  $Gd_3Fe_5O_{12}$  хорошо согласуются с моделью Нееля [97]. Как показал Принс [98], для феррита лития можно получить удовлетворительное согласие с экспериментом, если при расчете температурной зависимости намагниченности учесть влияние внутриподрешеточных взаимодействий А — А и В — В, введя биквадратный член в выражение для обменного взаимодействия А — В между подрешетками. Эту поправку к опи-

<sup>1)</sup> См. также работы [246\*, 247\*]. — Прим. ред.



Фиг. 3.26. Сравнение экспериментальных и теоретических кривых  $M_s(T)$ ,  $M_a(T)$  и  $M_b(T)$  для феррита лития. (По Принсу [98].)

Сплошные линии получены при учете биквадратного обмена. Пунктиром изображены кривые температурной зависимости намагниченностей, рассчитанные с помощью обычной теории молекулярного поля Нееля при  $\alpha = \beta = 0$ . Замечание: как видно из фиг. 3.24, для этого феррита можно получить хорошее согласие теории с измеренными значениями  $M_s(T)$  без введения биквадратной поправки, если учесть внутриподрешеточные взаимодействия А — А и В — В и соответствующим образом подобрать описывающие их константы  $\alpha$  и  $\beta$ . Однако если рассчитанные с помощью этих констант  $\alpha$  и  $\beta$  зависимости  $M_a(T)$  и  $M_b(T)$  сравнить с результатами непосредственных измерений, выполненных методом дифракции нейтронов, то обнаруживается заметное их расхождение: в области температур от  $0,4 T_c$  до  $0,9 T_c$  экспериментальные значения лежат значительно выше вычисленных [96].

сываемому оператором (1.51) обычному «билинейному» обменному взаимодействию можно представить в виде

$$\sum_{i < k} [-2j_{ik} (S_i \cdot S_k)^2]. \quad (3.41)$$

Такую поправку впервые использовали Родбелл и др. [99] для объяснения температурной зависимости намагниченности подрешеток в антиферромагнитных окислах NiO и MnO. На фиг. 3.26 приведены экспериментальные и вычисленные кривые зависимости намагниченности от температуры. Расчет проводился в приближении, аналогичном теории молекулярного поля, с учетом биквадратного обмена как для суммарной намагниченности, так и для частичных намагниченностей подрешеток; взаимодействия А — А и В — В при этом не принимались во внимание. В указанном приближении  $j_{AV}/J_{AB} \approx 0,04$ .



## Другие структуры

В качестве дополнения к проведенному выше обсуждению ферримагнетизма шпинелей и гранатов дадим теперь краткий обзор и анализ ферримагнитных свойств других оксидных соединений.

**Перовскиты.** Даже в том случае, когда обе подрешетки заняты магнитными ионами, как, например, у ортоферритов редкоземельных элементов  $R\text{FeO}_3$ , магнитные свойства перовскитов отличаются от свойств обычных ферримагнетиков. Основная их особенность состоит прежде всего в слабости взаимодействия ионов, принадлежащих различным подрешеткам ( $R - \text{Fe}$ ). Антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов возникает в обеих подрешетках практически независимо друг от друга и формируется при совершенно разных температурах [100—103]. Однако магнитные моменты ориентируются не строго антипараллельно, поэтому возникает некоторый суммарный спонтанный момент, характерный для так называемого слабого ферромагнетизма (см. также § 3.5) [104—106]. В то время как спонтанный магнитный момент подрешетки железа, действительно, невелик (около 1% от полного момента иона  $\text{Fe}^{3+}$ ), у подрешетки редкоземельных элементов он может достигать в некоторых случаях (Ho, Er) весьма высоких значений (у  $\text{HoFeO}_3$  даже  $3\mu_B$ ). Согласно Джиллео [107] (см. также [108]), намагниченность ортоферрита в магнитном поле  $H$  можно описать линейным соотношением

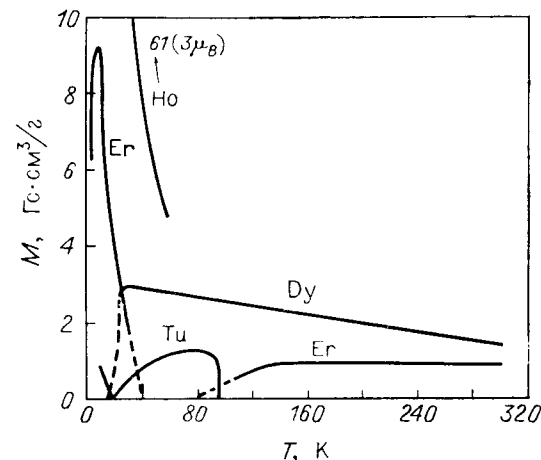
$$M = m_0 + \chi H, \quad (3.42)$$

где  $m_0$  — спонтанная намагниченность, соответствующая слабому ферромагнетизму, а  $\chi$  — восприимчивость. В области температур, где магнитно упорядочена только подрешетка ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , величина  $\chi$  определяется, с одной стороны, антиферромагнитными свойствами решетки ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , а с другой — парамагнитными свойствами решетки ионов  $R^{3+}$ , причем на последние несколько влияет (ферримагнитное) взаимодействие между подрешетками. При низких температурах ферримагнитное взаимодействие приводит к спонтанной намагниченности подрешетки редкоземельных ионов. Поскольку обменные взаимодействия между редкоземельными ионами и ионами  $\text{Fe}^{3+}$  антиферромагнитны, при понижении температуры может появиться точка компенсации, аналогичная точке компенсации у гранатов; такая поведени обнаружил Белов и др. [109]<sup>1)</sup> у ортоферрита туллия  $\text{TuFeO}_3$ . Кривые зависимости спонтанной

<sup>1)</sup> Поведение ионов редкоземельных элементов здесь в известном смысле аналогично их поведению в гранатах при температурах несколько ниже точки Кюри, где их вклад в намагниченность в поле  $H$  также является в сущности парамагнитным [ср. (3.31) и (3.32)].

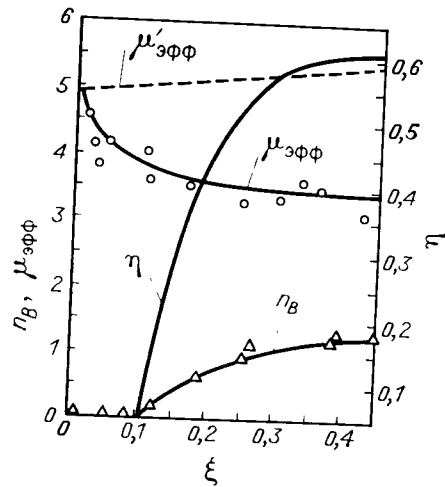
намагниченности различных ортоферритов от температуры приведены на фиг. 3.27.

Как мы упоминали в § 2.1, у перовскитов может возникать также наведенный ферримагнетизм, обусловленный упорядочением магнитных ионов в подрешетке  $B$ . Такое поведение наблюдается, например, в исследованной Йонкером и ван Сантеном [110] и рядом других авторов [111—113] системе  $\text{LaCo}^{3+}\text{O}_3 - \text{SrCo}^{\text{IV}}\text{O}_3$ . Согласно Гудинафу [113], суммарный ферримагнитный момент перовскитов этого ряда зависит от общего количества ионов  $\text{Co}^{\text{IV}}$  ( $d_{\text{e}}^2$ ,  $S = 1, 2$ )



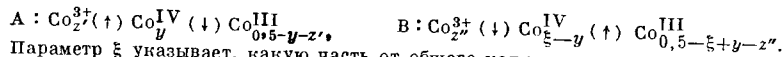
Фиг. 3.27. Зависимость спонтанной намагниченности (в единицах системы СГС) некоторых ортоферритов  $R\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tl}$ ) от температуры. (По Бозорту и др. [103] и Белову и др. [109].)

и  $\text{Co}^{3+}$  ( $d_{\text{e}}^1$ ,  $d_{\text{e}}^2$ ,  $S = 2$ ) и определяется различными концентрациями названных ионов в соседних плоскостях (111). При этом не все ионы трехвалентного кобальта находятся в состоянии с высоким значением спина, как это имеет место в  $\text{LaCo}^{3+}\text{O}_3$ , — некоторая часть из них, зависящая от количества  $\text{Co}^{\text{IV}}$ , переходит в диамагнитное состояние  $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $d_{\text{e}}^6$ ). Таким образом, действительно, возникнет ферримагнетик с двумя подрешетками, взаимодействия которых определяют магнитное упорядочение. обстоятельный анализ показывает, что взаимодействия  $\text{Co}^{\text{IV}} - \text{Co}^{3+}$  ферримагнитны, а  $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{3+}$  антиферромагнитны (см. также стр. 318). На фиг. 3.28 представлены измерения Йонкером и ван Сантеном магнитных моментов и кривые, полученные с помощью упомянутой модели Гудинафа. Другим примером может служить система  $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}^{\text{3+}}\text{Ga}_x)\text{O}_3$ , которая будет обсуждаться в § 3.4 (см. стр. 318 и фиг. 3.54) в связи с рассмотрением влияния эффекта Яна — Теллера на обменные взаимодействия ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . В этом случае подрешетка образована

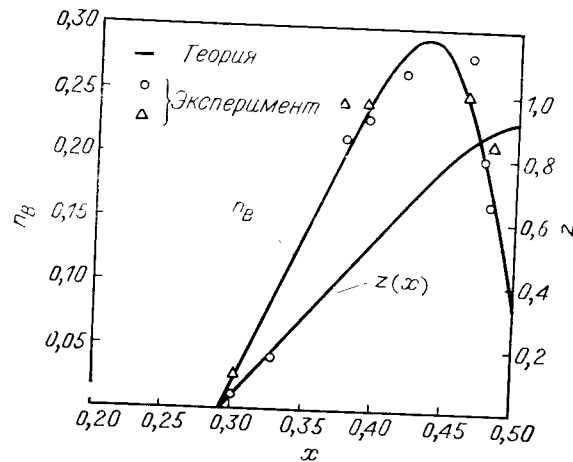


Фиг. 3.28. Парамагнитный ( $\mu_{эфф}$ ) и ферримагнитный ( $n_B$ ) моменты в системе  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  (в  $\mu_B$  на ион Co). (Экспериментальные данные по Йонкеру и ван Сантену [110]; теоретические кривые по Гудинафу [113].)

Теоретические кривые рассчитаны в предположении, что среднее распределение валентностей ионов и ориентация магнитных моментов в соседних плоскостях (111) выглядят следующим образом:



Параметр  $\xi$  указывает, какую часть от общего количества ионов кобальта составляют четырехвалентные ионы, поэтому, если не учитываются отклонения от стехиометрии по кислороду, то  $\xi = x$ ; величина  $\eta = 1 - 2y/\xi$  есть мера степени упорядочения в приведенной выше схеме. Пунктиром показана зависимость  $\mu_{эфф}$  от  $\xi$ , которая существовала бы в случае, когда все ионы  $Co^{3+}$ ,  $Co^{4+}$  находились бы в состояниях с наивысшим спином.



Фиг. 3.29. Магнитный момент  $n_B$  и параметр упорядочения  $z = 1 - 2y/x$  в системе  $(Li_{1-y}Ni_{0.5-x}^{2+}Ni_{x-y}^{III})O$ ,  $x > 2y$ . (По Гудинафу и др. [115].)

Экспериментальные точки соответствуют различным термообработкам.

системой параллельных плоскостей (001) и ферримагнитный момент обусловлен различием концентраций ионов  $Mn^{3+}$  в соседних плоскостях [114].

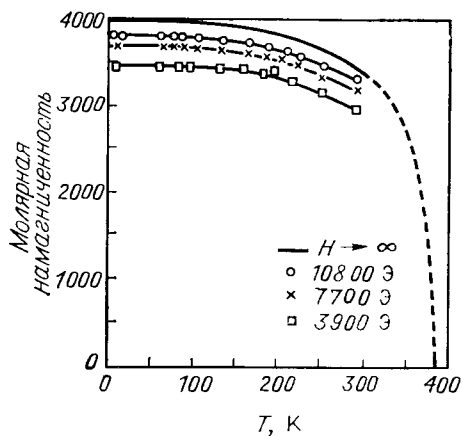
Однако, чаще чем ферримагнетизм, у перовскитов наблюдается ферромагнетизм, возникновение которого будет рассмотрено подробнее в § 3.4 в связи с обсуждением механизма обменного взаимодействия.

**Структура NaCl.** Ферримагнетизм наблюдался до сих пор только в единственном случае, а именно в системе  $Li_xNi_{1-x}O$  у составов с  $0,3 \leq x \leq 0,5$  [115]. Зависимость ферримагнитного момента от состава, представленная на фиг. 3.29, объясняется частичным упорядочением ионов  $Li^+$  и  $Ni^{III}$  в подрешетках, которые образованы плоскостями (111) с неравным количеством магнитных ионов.

**Ильмениты.** Эти окислы всегда принадлежат к разряду веществ, обладающих наведенным ферримагнетизмом с двумя подрешетками (см. § 2.1). Сам ильменит  $Fe^{2+}Ti^{4+}O_4$  содержит магнитные ионы  $Fe^{2+}$  только в одной подрешетке, образованной последовательностью плоскостей (111), перпендикулярной оси третьего порядка (см. фиг. 2.11), и является антиферромагнитным [116]. Путем изготовления твердых растворов с  $\alpha-Fe_2O_3$  удастся, однако, ввести магнитные ионы также в плоскости, которые в чистом  $FeTiO_3$  заняты немагнитными ионами  $Ti^{4+}$ . Тогда в результате взаимодействия этих плоскостей с соседними магнитными плоскостями возникает отличный от нуля магнитный момент [117—119].

Примером стехиометрических ферримагнетиков со структурой ильменита являются  $NiMnO_3$  и  $CoMnO_3$  [120—123], у которых плоскости (111) попеременно заполнены соответственно ионами Ni и Mn или Co и Mn. Сравнительно высокие температуры Кюри ( $118^\circ C$  у  $CoMnO_3$  и  $164^\circ C$  у  $NiMnO_3$ ) свидетельствуют о наличии сильного взаимодействия между этими плоскостями, тогда как небольшие моменты насыщения ( $\leq 1\mu_B$ ) указывают на ферримагнитное упорядочение. Температурная зависимость намагниченности  $CoMnO_3$  при различных значениях намагничивающего поля представлена на фиг. 3.30; полученный путем экстраполяции к  $H \rightarrow \infty$  магнитный момент насыщения при 0 К составляет в этом случае  $0,72\mu_B$ . Как показали Бозорт и Уэлш [121], любое произвольное соотношение обеих возможных комбинаций валентностей ионов  $Mn^{4+} - Co^{2+}$ ,  $Mn^{3+} - Co^{3+}$  в случае полного упорядочения и чисто спинового магнетизма приводит к нулевому значению суммарного момента. Нескомпенсированными остаются только небольшие вклады, вносимые в намагниченность орбитальными моментами, которые у ионов разного сорта различны. Рассмотрим, например, комбинацию  $Co^{2+} - Mn^{4+}$ ; если для  $n_B(Co^{2+})$  принять полу-

ченное из измерений на феррите кобальта значение приблизительно  $\sim 3,7$  и учесть, что  $n_B (\text{Mn}^{3+}) \approx 3$ , то таким путем можно объяснить



Фиг. 3.30. Температурная зависимость намагниченности (в системе СГС)  $\text{CoMnO}_3$  в различных сильных магнитных полях. (По Бозорту и Уэлшу [124].)

Экстраполированный к 0 К момент насыщения составляет  $0,72 \mu_B$ .

величину действительно наблюдаемого момента  $0,72 \mu_B$ . Бозорт и Уэлш назвали этот случай орбитальным ферримагнетизмом.

**Магнетоплюмбит и родственные ему структуры.** От всех предыдущих эти структуры отличаются значительно большим числом подрешеток и их сравнительной сложностью. В кристаллографическом отношении речь идет о структурах, составленных из трех типов основных блоков  $S$ ,  $R$ ,  $T$  (см. фиг. 2.12 и 2.14); это обстоятельство облегчает анализ магнитной структуры. Рассмотрим прежде всего магнетоплюмбит, структура которого ( $M$ ) изображена на фиг. 2.12, где представлена также и ориентация магнитных моментов. При определении магнитной структуры, которое было проведено Вентом и др. [124] для  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , можно использовать два эвристических правила:

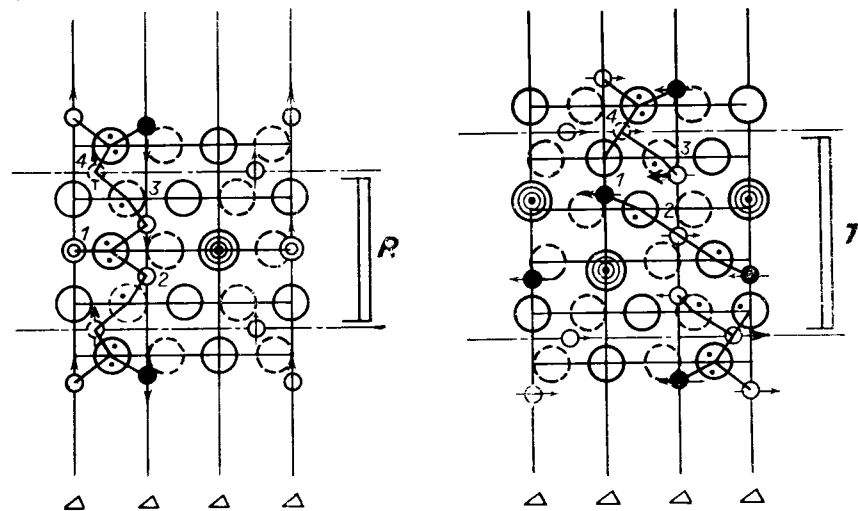
а) взаимная ориентация моментов ионов с октаэдрической и тетраэдрической координациями в блоках  $S$  аналогична их ориентации в шпинели, т. е. антипараллельна;

б) ориентация других магнитных моментов определяется сильнейшим из антиферромагнитных взаимодействий, каковым является то взаимодействие, для которого угол  $M - O - M$  велик и приближается к  $180^\circ$ .

С помощью этих правил можно определить ориентацию магнитных моментов внутри отдельных блоков, включая их связи с моментами ионов в соседних блоках, и объяснить таким образом

магнитное упорядочение и в других родственных магнетоплюмбиту гексагональных структурах. Угловая зависимость обменного взаимодействия, на которой основано правило б), будет подробнее рассмотрена в § 3.4. Следует упомянуть, что правило а) в известном смысле является лишним, так как ферримагнитное упорядочение в шпинели всегда определяется правилом б).

Обратимся сначала к структуре  $M$  (фиг. 3.31). При определении ориентации моментов в блоке  $R$  примем за исходный ион 1, для которого координационное число равно 5. Обозначим ориентацию его спина знаком «+». Тогда по правилу б) спины ионов 2 и 3



Фиг. 3.31. Обменные взаимодействия в магнетоплюмбите. (По Смит и Вейну [85].)

Фиг. 3.32. Обменные взаимодействия в структуре  $Y$ . (По Смит и Вейну [85].)

будут обладать антипараллельной ориентацией, которую мы обозначим знаком «-». Из тех же соображений следует, что вследствие взаимодействия между ионами 3 и 4, обеспечивающего связь момента блока  $R$  с моментом блока  $S$ , спин иона 4 будет отрицательным (ион 4, а также не нумерованный, симметрично расположенный в нижней части блока  $R$  ион являются общими для обоих блоков). Таким образом, определяется ориентация магнитных моментов в блоке  $R$ , а также и в структуре  $M$  в целом.

Блок  $T$  встречается в простейшей комбинации с блоком  $S$  в структуре  $Y$  (см. также фиг. 2.14). Как видно из фиг. 3.32, в части этой структуры, изображенной так, чтобы представить действительное расположение ионов, координационное число иона 1 равно уже не 5, а лишь 4. Это обусловлено нарушением обменной связи за счет того, что ион кислорода, расположенный

ниже по вертикали, замещается ионом Ba (или Pb, Sr и др.). В результате такого изменения окружения взаимодействие с ионом 2 усиливается, тогда как взаимодействие с ионом 3 существенно ослабляется. Вследствие этого ориентация спина иона 3 определяется уже не взаимодействием 1—3, а взаимодействием 3—4, и поэтому она становится обратной ориентации, существовавшей в блоке R. Ориентацию моментов остальных ионов можно определить путем непосредственного применения правил а) и б).

Число ионов с различными координациями в блоках S, R, T и ориентация магнитных моментов приведены в табл. 3.7. С помо-

Таблица 3.7

КОЛИЧЕСТВО ИОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ  
КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ В БЛОКАХ R, S, T  
И ДАННЫЕ О ВЗАИМНОЙ ОРИЕНТАЦИИ СПИНОВ \*)

Блок	Координационное число		
	4	6	5
R	—	3 $\uparrow$	2 $\uparrow$ 1 $\uparrow$
S	2 $\downarrow$	4 $\uparrow$	—
T	2 $\downarrow$	4 $\uparrow$	2 $\uparrow$ —

\*) По Смит и Вейну [85].

щью этих сведений нетрудно найти значения магнитного момента насыщения для любого соединения, представляющего собой комбинацию упомянутых блоков. Особенно просто это сделать в том случае, когда все ионы в феррите имеют одинаковые магнитные моменты или когда все они одного сорта. Так, например, для уже упомянутого соединения  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  со структурой  $M \equiv RSR^*S^*$  имеем (в расчете на 1 молекулу  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

$$n_B(M) = n_B(R) + n_B(S). \quad (3.43)$$

Поскольку  $\mu(\text{Fe}^{3+}) = 5\mu_B$ , получаем

$$[(4 - 2) + (4 - 2)] \times 5\mu_B = 20\mu_B;$$

это значение находится в полном согласии с экспериментом [124, 77]. Из табл. 3.7 видно также, что магнитный момент всего блока T равен нулю, если все позиции в нем заняты катионами одного сорта. При этих условиях, например, намагниченность насыщения соединений типа Y определяется только вкладом шпинельных блоков. Положение, однако, несколько меняется, если соединение

содержит ионы с различными моментами, поскольку тогда на величину намагниченности насыщения влияет также и распределение катионов. Это влияние, естественно, обнаруживается также и в других блоках, если они содержат ионы различных сортов. Более подробное обсуждение содержится, например, в книге Смита и Вейна [85].

Заметим еще, что в отдельных случаях, особенно если направления легкого намагничивания лежат в базисной плоскости кристалла, как это обычно имеет место в окислах типа Y, спины в соседних базисных плоскостях могут отклоняться в противоположных направлениях, что приводит к возникновению магнитных спиральных структур. Примерами могут служить соединения из системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Zn}_2\text{Y}$ , изучавшиеся Энцем [126]. При достаточной концентрации стронция, который влияет на расстояния и углы между спиновыми моментами ионов в подрешетке, спонтанная намагниченность этих соединений равна нулю, но если внешнее магнитное поле превышает значение около 1000 Э, появляется магнитный момент, идентичный моменту ферримагнитного соединения  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Y}$ .

### § 3.3. НЕКОЛЛИНЕАРНЫЕ СПИНОВЫЕ КОНФИГУРАЦИИ

Необходимость обобщения модели Нееля

Теория ферримагнетизма Нееля в той форме, как она изложена в § 3.1, не свободна от внутренних противоречий, с которыми мы столкнулись при обсуждении упорядочения магнитных моментов при абсолютном нуле. Эти противоречия, как уже указывалось, обусловлены тем, что мы пренебрегали тенденцией к образованию антиферромагнитных сверхструктур в результате дальнейшего деления подрешеток под влиянием внутренних отрицательных взаимодействий (см. стр. 214 и далее). Такое упрощение, которое в случае ферримагнетиков с двумя подрешетками эквивалентно предположению о коллинеарности парциальных намагниченностей, может привести к ошибочному представлению об основном состоянии в том случае, когда одно или оба внутривидовые взаимодействия (A — A, B — B) сильнее взаимодействия между подрешетками (A — B). Согласно теории Нееля, такое состояние должно быть частично или полностью неупорядоченным, что весьма маловероятно при наличии сильных взаимодействий. Как мы видели, из-за такого неверного заключения предсказываемая теорией температурная зависимость намагниченности несовместима с третьим законом термодинамики. Поэтому применимость модели Нееля фактически ограничивается той областью коэффициентов молекулярного поля, в которой доминирует взаимодействие между подрешетками.

Возникает вопрос, каким является истинное основное состояние, если указанное условие не выполняется. Ответить на него довольно легко в том случае, когда взаимодействие между решетками (А — В) значительно слабее, чем оба внутривузельных взаимодействия. Тогда можно ожидать, что в каждой из подрешеток по отдельности практически независимо будет возникать антиферромагнитное упорядочение. Такое поведение обнаруживают, например, редкоземельные ортоферриты  $RFeO_3$  со структурой перовскита, у которых обе подрешетки ионов  $Fe^{3+}$  и  $R^{3+}$  практически не зависят друг от друга. Это приводит к тому, что в каждой из подрешеток возникает антиферромагнитное упорядочение, характеризующееся своей температурой Нееля. Если же взаимодействием А — В пренебречь нельзя (или если оно по крайней мере сравнимо с одним из внутривузельных взаимодействий), задача нахождения основной спиновой конфигурации существенно усложняется. Единственное утверждение, которое можно сделать с уверенностью, заключается в том, что структура должна соответствовать некоему компромиссу между ферримагнитным упорядочением подрешеток. Следовательно, можно предполагать, что спины не останутся коллинеарными, а будут определенным образом наклонены по отношению друг к другу. Такое решение задачи зависит не только от относительной величины взаимодействий, но и от топологии подрешеток.

Первый шаг к обобщению модели Нееля в указанном направлении был сделан в теории Яфета — Киттеля [127], которая привела к представлению о так называемом треугольном упорядочении. Эта теория была разработана, как и первоначальный вариант теории Нееля, для ферритов со структурой шпинели. Ее можно, однако, применить без изменений к произвольному ферримагнетику с двумя неэквивалентными подрешетками. Основная идея теории Яфета — Киттеля заключается в том, что подрешетки разбиваются на еще более мелкие субструктуры. Так, например, в простейшем случае каждая подрешетка разбивается еще на две подрешетки. При решении задачи об основном состоянии делается предположение, что векторы намагниченности в упомянутых субструктурах располагаются под углом друг к другу, и определяется угол, при котором суммарная энергия обменного взаимодействия минимальна. Однако, за исключением этого обобщения, модель Яфета — Киттеля не выходит за рамки теории Нееля, так как она заранее предполагает, что в каждой из субструктур спины остаются параллельными.

Принципиальные изменения были внесены работами Каплана и ряда других авторов [125, 128—130], которые отказались от предположения о коллинеарности спинов внутри подрешеток и обсудили более сложные спиновые конфигурации, где векторы спиновых

моментов закономерно изменяют свое положение от узла к узлу. При этом характеристические параметры такого закономерного изменения нельзя поставить ни в какое простое соответствие с периодичностью подрешеток. Типичным примером подобных магнитных структур могут служить так называемые спиральные конфигурации. Заметим, что спиновые конфигурации описанного типа были экспериментально обнаружены с помощью дифракции нейтронов в некоторых ферромагнитных, антиферромагнитных и ферримагнитных веществах.

Отказ от предположения о коллинеарности спинов, основан, естественно, не только на чисто умозрительных соображениях, а существенно связан с рядом экспериментально установленных фактов, которые не удавалось объяснить в рамках первоначальной теории Нееля. Речь идет прежде всего об объяснении низкой величины намагниченности насыщения некоторых ферримагнетиков, в частности шпинелей, содержащих хром и марганец. Как мы уже упоминали раньше, для объяснения этого явления наряду с представлением о треугольном упорядочении или существовании другой конфигурации с неколлинеарными спинами необходимо учитывать также понижение собственного магнитного момента соответствующих ионов за счет влияния кристаллического поля или изменения валентности. На основе представления об изменении валентности лишь в отдельных случаях удается без натяжек получить согласие с экспериментом. Так, например, для  $MnFe_2O_4$  нужно принять, что 0,2 ионов Mn в октаэдрических позициях являются трехвалентными, а равное количество ионов Fe — двухвалентными (см. также табл. 3.4)<sup>1)</sup>. С другой стороны, объяснение низкой величины намагниченности, основанное на представлении об уменьшении магнитных моментов ионов, часто противоречит результатам измерений в парамагнитной области, где обычно намагниченность определяется полным значением спинового момента  $FeCr_2O_4$ ,  $MnCr_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$  и т. д. [47, 131]. Наиболее вероятное объяснение низких намагниченностей в большинстве случаев по-прежнему заключается в уменьшении намагниченности вследствие неколлинеарности спинов, по крайней мере у ферримагнетиков с однородными подрешетками<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Изменение валентности  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$  может быть обусловлено выигрышем в энергии стабилизации в связи с возможностью локальных искажений Яна — Теллера.

<sup>2)</sup> Викгэм и Гудинаф [132] предложили еще одно возможное объяснение, основанное на другой модели. Хотя в этой модели сохраняется параллельность спиновых моментов, она отличается от модели Нееля тем, что некоторая часть спинов в октаэдрической подрешетке повернута на  $180^\circ$ . Однако такое представление, по-видимому, пригодно только в случае неоднородных подрешеток, например, для обращенных или смешанных шпинелей и, возможно, твердых растворов.

## Треугольное упорядочение Яфета—Киттеля

Рассмотрим ферримагнетик с двумя подрешетками А и В, каждую из которых можно разделить на две другие (эквивалентные) подрешетки А', А'' и В', В''. Предположим, что подрешетки А и В однородны. Будем изучать магнитные свойства системы 2 × 2 подрешеток А', А'', В', В''. Если обозначить соответствующие намагниченности  $M_{a'}$ ,  $M_{a''}$ ,  $M_{b'}$ ,  $M_{b''}$ , то вследствие эквивалентности подрешеток А' и А'', В' и В'' будут выполняться равенства  $|M_{a'}| = |M_{a''}|$ ,  $|M_{b'}| = |M_{b''}|$ , причем  $M_{a'} + M_{a''} = M_a$ ,  $M_{b'} + M_{b''} = M_b$ . Молекулярные поля, действующие на ион в каждой подрешетке, описываются выражениями

$$\begin{aligned} h_{a'} &= v(\alpha_1 M_{a'} + \alpha_2 M_{a''} - M_{b'} - M_{b''}), \\ h_{a''} &= v(\alpha_2 M_{a'} + \alpha_1 M_{a''} - M_{b'} - M_{b''}), \\ h_{b'} &= v(-M_{a'} - M_{a''} + \beta_1 M_{b'} + \beta_2 M_{b''}), \\ h_{b''} &= v(-M_{a'} - M_{a''} + \beta_2 M_{b'} + \beta_1 M_{b''}), \quad v > 0, \end{aligned} \quad (3.44)$$

в которых появляется пять различных констант молекулярного поля:  $v$ ,  $v\alpha_1$ ,  $v\alpha_2$ ,  $v\beta_1$ ,  $v\beta_2$ <sup>1)</sup>. Они связаны с константами  $\alpha$ ,  $\beta$  теории Нееля следующими соотношениями:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 2\alpha, \quad \beta_1 + \beta_2 = 2\beta, \quad (3.45)$$

причем в данном случае достаточно учитывать только отрицательные взаимодействия, т. е.  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2 < 0$ . Очевидно, что в том случае, когда подрешетки А и В разбиваются на субподрешетки А', ..., В'' и векторы  $M_{a'}$ ,  $M_{a''}$ ,  $M_{b'}$  и  $M_{b''}$  составляют некоторые углы друг с другом, взаимодействия А' — А'', В' — В'' и, следовательно, значения констант  $\alpha_2, \beta_2$  будут иметь иную величину, чем в том случае, когда сохраняется неелевское антипараллельное упорядочение.

Если вообще предположить, что векторы намагниченности образуют друг с другом углы  $2\varphi$  и  $2\psi$  (фиг. 3.33), то энергию обменного взаимодействия в приближении молекулярного поля можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{обм} &= -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{M}_i = -v[\alpha_1 M_{a'}^2 + \alpha_2 M_{a'} \cdot M_{a''} + \beta_1 M_{b'}^2 + \\ &+ \beta_2 M_{b'} \cdot M_{b''} - (M_{a'} + M_{a''}) \cdot (M_{b'} + M_{b''})] = \\ &= -vM_b^2 [(\alpha_1 - \alpha_2 \cos 2\varphi) y^2 - (\beta_1 - \beta_2 \cos 2\psi) + 4y \sin \varphi \sin \psi], \quad (3.46) \\ y &= \frac{M_{a'}}{M_{b'}} = \frac{M_{a''}}{M_{b''}}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Все взаимодействия А<sup>(i)</sup> — В<sup>(j)</sup> предполагаются одинаковыми, что например, имеет место в шпинелях.

Из условия минимума этой энергии получаются решения для равновесных значений углов  $\varphi$  и  $\psi$ , которые оказываются различными в зависимости от величин  $\alpha_2, \beta_2$  и  $y$ , а именно

1)  $\alpha_2 \beta_2 > 1$ ,  $\varphi = \psi = 0$ , т. е. внутри каждой подрешетки существует антиферромагнитное упорядочение;

2)  $\alpha_2 \beta_2 < 1$ , углы  $\varphi, \psi$  зависят от  $y$ :

а) при  $0 < y < |\beta_2|$ :  $\varphi = \pi/2$ ,  $\sin \psi = y/|\beta_2|$ ;

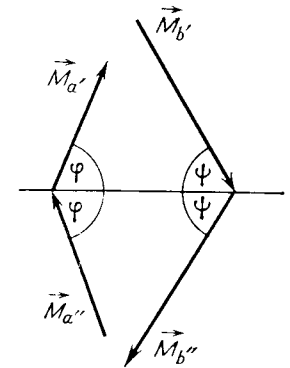
б) при  $|\beta_2| < y < 1/|\alpha_2|$ :  $\varphi = \psi = \pi/2$ ;

в) при  $1/|\alpha_2| < y$ :  $\psi = \pi/2$ ,  $\sin \varphi = 1/|\alpha_2| y$ .

Этот результат с формальной точки зрения аналогичен результату теории Нееля, за исключением того, что роль констант  $\alpha$  и  $\beta$  играют теперь  $\alpha_2$  и  $\beta_2$ . В действительности же он представляет собой обобщение решения Нееля и позволяет дать ему новую интерпретацию в случае, когда намагниченность одной из подрешеток А или В не достигает насыщения при абсолютном нуле. Неелевское решение при  $\alpha\beta > 1$ , которое при 0 К отвечает неупорядоченному состоянию, заменяется антиферромагнитным упорядочением в каждой из подрешеток по отдельности для области значений  $\alpha_2 \beta_2 > 1$ . Анализ выражения (3.46) для энергии показывает, что при  $\beta_1 \neq \beta_2$  (или  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ) соответствующая этому антиферромагнитному состоянию энергия  $E_{обм}$  всегда отрицательна и поэтому меньше энергии неупорядоченного состояния. Неелевский способ решения задачи в действительности эквивалентен предположению  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ , выражающему требование, что подрешетка В может быть разбита на субподрешетки В', В'' только таким способом, при котором каждый ион В имеет одинаковое количество соседей типа В' и В''.

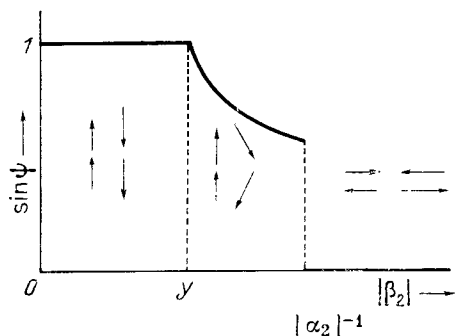
Из приведенных решений 1) и 2) следует, что неколлинеарное магнитное упорядочение не может существовать одновременно в обеих подрешетках. Если такое упорядочение возникает в одной подрешетке, то во второй все магнитные моменты должны быть коллинеарны полному моменту первой подрешетки, так что уместно говорить о *треугольном упорядочении*. Достаточно, таким образом, предположить, что речь идет о неколлинеарности только в одной определенной подрешетке, скажем в подрешетке В, и ограничиться исследованием состояний, которые соответствуют решениям 2а), 2б) и, возможно, 1).

Условие возникновения треугольного упорядочения 2а) допускает довольно простую интерпретацию. Представляя его в виде  $0 < M_{a'} < |\beta_2| M_{b'}$  и учитывая уравнения (3.44), можно видеть,



Фиг. 3.33. Углы между магнитными моментами подрешеток в модели Яфета — Киттеля.

что это условие эквивалентно требованию, согласно которому вклад ионов  $A'$  (или  $A''$ ) в молекулярное поле  $h_b'$  должен быть меньше вклада ионов  $B''$ . Иными словами, треугольное упорядочение возникает вследствие возрастания роли взаимодействий  $V' - B''$  по сравнению со взаимодействиями  $A^{(i)} - B^{(j)}$ . Если считать величины  $y = M_a'/M_b'$  и  $\alpha_2$  постоянными, то равновесная конфигурация намагниченностей будет зависеть только от  $|\beta_2|$ ; зависимость угла  $\psi$ , определяющего взаимное расположение спинов субрешеток в подрешетке  $B$ , от  $|\beta_2|$  представлена на фиг. 3.34. Вплоть до значения  $|\beta_2| = y$  сохраняется неелевское



Фиг. 3.34. Зависимость магнитного упорядочения при 0 К от  $|\beta_2|$  в модели Яфета — Киттеля.

упорядочение ( $\sin \psi = 1$ ), затем угол  $\psi$  непрерывно уменьшается от значения  $\pi/2$  в соответствии с соотношением  $\sin \psi = y/|\beta_2|$ , пока не будет достигнута точка  $|\beta_2| = |\alpha_2|^{-1}$ , в которой система скачком переходит в антиферромагнитное состояние  $\varphi = \psi = 0$ . Таким образом, угол  $\psi$  может принимать значения  $\pi/2 \geq \psi \geq \psi_{\text{крит}}$ ,  $\psi = 0$ , причем  $\psi_{\text{крит}} \rightarrow 0$  при  $\alpha_2 \rightarrow 0$ .

Убывание функции  $u = \sin \psi$  описывается уравнением  $u/|\beta_2| = y$ . Если  $\alpha_2$  — конечная величина, то соотношение  $|\beta_2| = |\alpha_2|^{-1}$ , согласно 2в), является одновременно условием образования угла между спинами в подрешетке  $A$ . Но, как мы показали, конфигурация с неколлинеарными спинами в обеих подрешетках неустойчива, поэтому происходит скачкообразное изменение  $\psi$  и возникает антиферромагнитное упорядочение.

Вывод о том, что неколлинеарность спинов возможна только в одной подрешетке, как показал Лотгеринг [131], вытекает непосредственно из уравнений (3.44), если принять во внимание, что вектор намагниченности  $M_i$  в каждом узле должен быть ориентирован параллельно соответствующему молекулярному полю  $h_i$ . Запишем первое из уравнений (3.44) в виде

$$h_a' = v [(\alpha_1 - \alpha_2) M_a' + \alpha_2 M_a - M_b] \quad (3.47)$$

и сделаем то же с остальными уравнениями. Третье уравнение перейдет, например, в уравнение

$$h_b' = v [-M_a + \beta_2 M_b + (\beta_1 - \beta_2) M_b']. \quad (3.47')$$

Так как  $M_a'$  и  $M_b'$  должны быть параллельны векторам  $h_a'$ ,  $h_b'$ , отсюда следует, что они должны быть параллельны также векторам  $\alpha_2 M_a - M_b$  и  $-M_a + \beta_2 M_b$ . Аналогично из второго и четвертого уравнений вытекает, что указанным векторам должны быть параллельны также парциальные намагниченности  $M_a''$  и  $M_b''$ . Таким образом, неколлинеарное расположение спинов в обеих подрешетках  $A$  и  $B$  могло бы осуществиться лишь при одновременном выполнении уравнений

$$\alpha_2 M_a - M_b = 0, \quad -M_a + \beta_2 M_b = 0. \quad (3.48)$$

Однако это возможно лишь в единственном случае  $\alpha_2 \beta_2 = 1$ . Как мы уже видели ранее (см. фиг. 3.34), такое состояние соответствует критическому значению угла  $\psi_{\text{крит}}$  и является неустойчивым. Таким образом, в общем случае коллинеарность спинов не может одновременно нарушаться в обеих подрешетках.

Если мы предполагаем существование треугольного упорядочения в подрешетке  $B$ , то достаточно, чтобы выполнялось второе из уравнений (3.48), поскольку условие  $M_a' \parallel M_a'' \parallel (\alpha_2 M_a - M_b)$  может быть выполнено, даже если последнее выражение не равно нулю. Поскольку в данном случае  $\alpha_1 = \alpha_2$ ,  $M_a' = M_a'' = 1/2 M_a$ , выражения (3.47) и (3.47') для  $h_a'$  и  $h_b'$  упрощаются и приобретают вид

$$h_a' = h_a'' = h_a = v (\alpha_2 M_a - M_b) = v \left( \alpha_2 - \frac{1}{\beta_2} \right) M_a, \quad (3.49)$$

$$h_b' = v (\beta_1 - \beta_2) M_b'.$$

Эти уравнения содержат в себе важный результат. Они показывают, что молекулярное поле, действующее на магнитный момент произвольного иона, зависит только от намагниченности подрешетки, к которой этот ион принадлежит. Отсюда следует, что температурная зависимость парциальных намагниченностей точно описывается функциями Бриллюэна так же, как если бы речь шла о не зависящих друг от друга ферромагнитных подрешетках. Ясно, что это справедливо и для результирующей намагниченности, так как при выполнении второго уравнения (3.48) имеет место соотношение

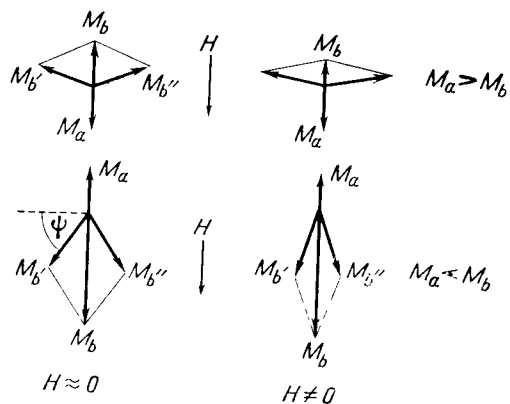
$$M = M_a + M_b = \left( 1 + \frac{1}{\beta_2} \right) M_a. \quad (3.50)$$

Этим треугольное упорядочение принципиально отличается от неелевского. Такое поведение связано с двумя обстоятельствами. С одной стороны, при антипараллельном упорядочении неизбежно имеют место «внутренние напряжения». Возникновение таких напряжений связано с тем, что сиши каждой подрешетки сохраняют свою ориентацию, хотя они подвергаются действию взаимно противоположных сил, обусловленных междоузельными и внутридоузельными обменными взаимодействиями. С другой стороны, при неколлинеарном расположении спинов относительно друг друга у спиновой системы появляется дополнительная степень свободы. Эта дополнительная степень свободы, описываемая углом  $\psi$ , компенсирует взаимно противоположное влияние взаимодействий, так что спиновая система становится «внутренне ненапряженной» и обнаруживает нормальное статистическое поведение, описываемое функцией Бриллюэна.

Так как эффективные константы молекулярного поля для подрешеток  $A$  и  $B$  в общем случае различны, кривые  $M_a(T)$  и  $M_b(T) = M_b'(T)$  характеризуются различными точками Кюри. Отсюда можно сделать вывод, что

треугольное упорядочение при повышении температуры не может непосредственно переходить в парамагнитное (неупорядоченное) состояние. Очевидно, должна существовать некоторая промежуточная стадия, заключающаяся в появлении упорядоченных структур (например, веелевской или антиферромагнитной в одной подрешетке при неупорядоченной второй подрешетке и т. д.). Упорядоченные структуры могут оказаться устойчивыми в области температур ниже истинной (парамагнитной) температуры Кюри. Треугольное упорядочение заменяется на антипараллельное и в том случае, если мы будем двигаться в противоположном направлении. Это значит, что антипараллельное упорядочение при низких температурах более устойчиво, чем треугольное [131].

Наличие треугольного упорядочения, а также других неколлинеарных спиновых конфигураций влечет за собой возможность увеличения намагниченности насыщения  $M$  под действием внешнего магнитного поля даже при  $T \rightarrow 0$ . Возникновение этого аномального парапроцесса связано с изменением угла  $\psi$  между векторами  $M_b'$  и  $M_b''$  под влиянием магнитного поля. Указанный процесс



Фиг. 3.35. Влияние магнитного поля на угол между намагниченностями подрешеток при треугольном упорядочении.

легко понять, обращаясь к фиг. 3.35, если представить себе, что вектор намагниченности каждой подрешетки должен быть параллелен результирующей внешнего поля и соответствующего молекулярного поля. Указанное условие можно выразить, например, для  $M_b'$  с помощью следующего уравнения [133]:

$$M_b' \times (h_b' + H) = 0, \quad (3.51)$$

в котором  $h_b'$  определяется соотношением (3.47'). Если подставить сюда выражение для  $h_b'$  и учесть, что  $M_b' \times M_b' = 0$ , то для угла  $\psi$  получится выражение

$$\sin \psi = \frac{\nu M_a + H}{2\nu |\beta_2| M_b'}. \quad (3.52)$$

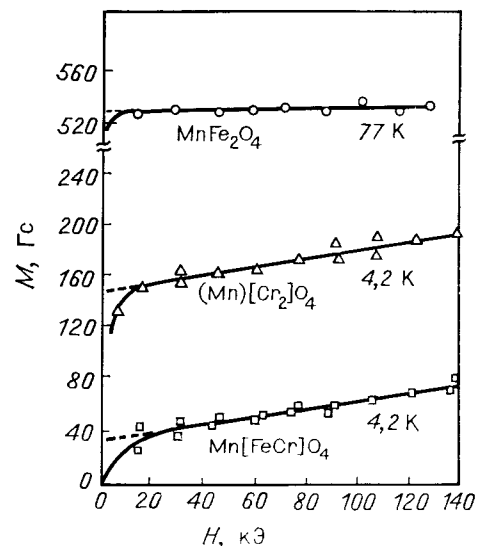
Выбор знака зависит от того, какая из величин больше,  $M_b$  или  $M_a$ <sup>1)</sup>. Результирующая намагниченность описывается тогда соотношением

$$M = |M_a - 2M_b \sin \psi| = \left| M_a \left( 1 - \frac{1}{|\beta_2|} \right) \pm \frac{H}{\nu |\beta_2|} \right|, \quad (3.53)$$

а для восприимчивости парапроцесса  $\chi_p$  имеем

$$\chi_p = \frac{1}{\nu |\beta_2|}. \quad (3.54)$$

Таким образом, изучение парапроцесса при температурах, близких к абсолютному нулю, и в достаточно сильных магнитных полях может дать важную информацию о том, коллинеарны или



Фиг. 3.36. Зависимость намагниченности от магнитного поля, измеренная для некоторых шпинелей, у которых можно предположить существование неколлинеарного магнитного упорядочения. (По Джекобу [133].)

неколлинеарны спины. Подобные измерения были проведены Джекобсом [133] и другими авторами [67] на хромитах и некоторых манганитах, обладающих при абсолютном нуле меньшими намаг-

<sup>1)</sup> Если пренебречь анизотропией, то вся конфигурация векторов  $M_a$ ,  $M_b'$  и  $M_b''$  на фиг. 3.35 ориентируется в направлении внешнего магнитного поля таким образом, что направление результирующей этих векторов совпадает с направлением действующего магнитного поля. Тогда под действием внешнего поля угол  $\psi$  будет уменьшаться или увеличиваться в зависимости от того, какая из величин больше,  $M_a$  или  $M_b$ . Отсюда следует, что под действием внешнего поля результирующая намагниченность может только возрастать.



ниченностями насыщения, чем можно было бы ожидать на основе модели Нееля. Проведенные при температуре 4,2 К в импульсных полях напряженностью 140 кЭ измерения подтвердили существование аномально сильных парапроцессов в исследованных веществах (фиг. 3.36, табл. 3.8). Поэтому результаты упомянутых измерений можно интерпретировать на основе модели Яфета — Киттеля и рассматривать как доказательство существования треугольного упо-

Таблица 3.8

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАПРОЦЕССА В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ  $T = 4,2$  К

Вещество	$\chi_p \cdot 10^4$	$v \beta $	Литература
$Mn_3O_4$	$3,0 \pm 0,5$	$71 \pm 12$	[133]
$MnFe_2O_4$	$3,5$	61	[67]
	0,5	—	[133]
	0,7	—	[67]
$MnCr_2O_4$	$3,6 \pm 0,5$	$62 \pm 6$	[133]
$MnFeCrO_4$	$2,8 \pm 0,5$	—	[133]

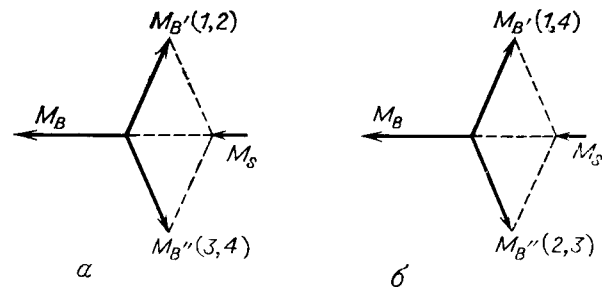
ряжения. С другой стороны, попытка установить наличие такого упорядочения непосредственными нейтронографическими измерениями потерпела неудачу во всех случаях, за исключением тетрагонально искаженных шпинелей  $SuCr_2O_4$  [134, 135] и  $Mn_3O_4$  [136, 137]<sup>1)</sup>.

Установленная путем нейтронографических измерений магнитная структура обоих названных веществ схематически изображена на фиг. 3.37. Оказывается, что только у  $SuCr_2O_4$  магнитная структура полностью соответствует треугольному упорядочению с неколлинеарными спилями в октаэдрической подрешетке. Спили ионов перпендикулярной оси  $c$ , параллельны друг другу и составляют некоторый угол со спилями ионов соседних плоскостей. Магнитная структура, которой, согласно предположению Каспера, обладает  $Mn_3O_4$ , более сложна. Каспер принял, что магнитная элементарная ячейка является ромбической и возникает путем удвоения кристаллографической ячейки в направлении [110] (или в направлении [100], если в качестве базиса вместо гранецентрированной выбрать объемноцентрированную элементарную ячейку). Такая структура, однако, не отличается от треугольной структуры, которая харак-

<sup>1)</sup> Наличие треугольного упорядочения было установлено нейтронографическими измерениями Двайта, Менюка и Роджерса [138] у кубической шпинели  $MnV_2O_4$ . Авторы, однако, сделали вывод, что, строго говоря, указанное упорядочение в этом случае не соответствует модели Яфета — Киттеля, которую, как мы увидим далее, нельзя применять к кубической шпинели.

теризуется тем, что спилю соседних октаэдрических ионов отклонены в разные стороны, но на одинаковые по величине углы, от спина тетраэдрического иона [66].

Различие структур рассматриваемых шпинелей связано с различием тетрагональных искажений их решеток, поскольку  $c/a < 1$  у  $SuCr_2O_4$  и, наоборот,  $c/a > 1$  у  $Mn_3O_4$ <sup>1)</sup>. Результаты нейтронографических исследований показывают, что расположение магнитных моментов в  $Mn_3O_4$  согласуется с теорией Яфета — Киттеля.



Фиг. 3.37. Два типа треугольного упорядочения, постулированные для тетрагональных шпинелей, у которых  $c/a < 1$  (а) и  $c/a > 1$  (б) (По Гудинафу [193].)

Изображенные схемы получены на основе анализа интенсивности косвенного обменного взаимодействия (см. фиг. 3.40). Индексы 1, ..., 4 соответствуют ионам с координатами  $\rho_1^B, \dots, \rho_4^B$  в элементарной ячейке шпинели (см. фиг. 2.3), если предположить, что ось  $c$  совпадает с осью  $z$ . Магнитные структуры, найденные для  $SuCr_2O_4$  ( $c/a < 1$ ) и  $Mn_3O_4$  ( $c/a > 1$ ), эквивалентны двум этим расположениям.

Однако некоторые противоречия с количественными данными, полученными путем измерений магнитных свойств, остаются необъясненными и отнюдь не исключают предположения, что модель Каспера лишь приблизительно соответствует истинному основному состоянию.

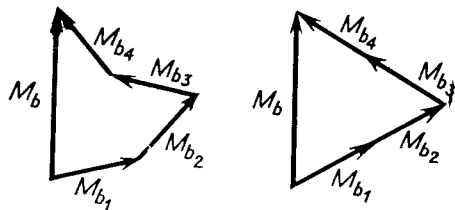
Вырождение основного состояния, согласно Андерсону [139], может препятствовать образованию треугольного дальнего порядка. Поясним эту точку зрения на примере кубической шпинели. Как указывалось в § 2.1, ее октаэдрическую подрешетку можно разбить на четыре эквивалентные гранецентрированные подрешетки. Если каждой из них приписать свой вектор намагниченности  $M_{bi}$  и записать выражения для молекулярных полей

<sup>1)</sup> Тетрагональное искажение приводит к увеличению количества отличающихся друг от друга обменных взаимодействий между соседними ионами, например от трех до пяти у нормальной шпинели. Поэтому для строгого решения задачи необходимо обобщить изложенную здесь теорию Яфета — Киттеля путем введения дополнительных констант молекулярного поля и увеличения числа подрешеток. Следует заметить, однако, что при некоторых предположениях эту проблему можно упростить и свести к проблеме основного треугольного упорядочения, с которым обобщенные структуры энергетически равнозначны.

в виде

$$\mathbf{h}_a = \nu (\alpha \mathbf{M}_a - \sum_i \mathbf{M}_{bi}), \quad \mathbf{h}_{bi} = -\nu \mathbf{M}_a + \nu_1 \sum_{j \neq i} \mathbf{M}_{bj} + \nu_2 \mathbf{M}_{bi},$$

то оказывается, что энергия обменного взаимодействия  $E_{\text{обм}} = -1/2 (\mathbf{h}_a \cdot \mathbf{M}_a + \sum_i \mathbf{h}_{bi} \cdot \mathbf{M}_{bi})$  зависит не только от взаимной ориентации векторов  $\mathbf{M}_{bi}$ , но и от суммарной намагниченности октаэдрической подрешетки  $\mathbf{M}_b$ . Поэтому все конфигурации векторов  $\mathbf{M}_{bi}$ , характеризующиеся одинаковым значением  $\mathbf{M}_b$ , являются энергетически равноценными. Следовательно, их можно представить как особое упорядочение, в котором две подрешетки обладают параллельными векторами намагниченности (фиг. 3.38). В отдельных случаях, например у тетрагональных шпинелей, это вырождение может быть снято из-за искажения кубической симметрии. В других же случаях оно может препятствовать возникновению состояния с дальним порядком. Заметим в этой связи, что для ферритов  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ , у которых магнитные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся только в октаэдрических позициях, теория



Фиг. 3.38.

Яфета — Киттеля предсказывает антиферромагнитное упорядочение. До сих пор, однако, не удалось однозначно доказать наличие такого дальнего упорядочения [65]. Тем не менее на основании аномалий удельной теплоемкости можно сделать заключение о существовании аномалий в окрестности 10 К фазового перехода (см., например, [140]). Эксперименты не исключают, например, возможности образования ближнего антиферромагнитного порядка. Новейшие нейтроннографические данные для  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [141—143] указывают на существование в этом веществе сложной неколлинеарной антиферромагнитной структуры, характеризующейся тетрагональной магнитной элементарной ячейкой, которая удвоена в направлении  $c$  по сравнению с кристаллографической ячейкой.

Если говорить о наличии треугольного упорядочения в хромитах и марганитах со структурой шпинели, то расхождение между результатами нейтроннографических и магнитных измерений позволяет сделать вывод, что либо в них возможно только ближнее треугольное упорядочение, либо спиновые конфигурации в этих веществах хотя и неколлинеарны, но значительно отличаются от модели Яфета — Киттеля. Существенного успеха в решении этой проблемы достигли Каплан и др. [125, 128—130]. В этих работах было показано, что треугольное упорядочение в действительности не является основным состоянием для кубической шпинели и что существуют обобщенные конфигурации спирального типа с наименьшей энергией, которые можно рассматривать во всяком случае как хорошую аппроксимацию основного состояния. Обсуждению этих вопросов посвящены два следующих раздела.

### Критерий локальной устойчивости Каплана; применение к шпинелям

Рассмотрим систему спинов  $\mathcal{S} \equiv \{ \dots, \mathbf{S}_i, \dots \}$ , которыми обладают атомы кристалла. Предположим, что спины этой системы связаны друг с другом обменными взаимодействиями гейзенберговского типа, которые характеризуются обменными интегралами  $J_{ij}$  для каждой пары спинов  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ . Другими взаимодействиями, которые, как оказывается, существенно слабее обменных, будем пренебрегать. Если спины  $\mathbf{S}_i$  рассматривать как классические векторы, основное состояние  $\mathcal{S}_0 \equiv \{ \dots, \mathbf{S}_i^{(0)}, \dots \}$  системы  $\mathcal{S}$  определяется условием минимума энергии <sup>1)</sup>

$$E_{\text{обм}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (3.55)$$

Это выражение можно переписать в другой форме, если ввести приведенные спиновые векторы

$$\sigma_i = \frac{\mathbf{S}_i}{S_i}, \quad \sigma_i \cdot \sigma_i = 1. \quad (3.56)$$

Используя обозначение  $\bar{J}_{ij} = -J_{ij} S_i S_j$ , получаем

$$E_{\text{обм}} = \sum_{i,j} \bar{J}_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j. \quad (3.57)$$

Найдем теперь основное состояние  $\mathcal{S}_0$ . Для этого нужно выбрать систему приведенных спиновых векторов  $\sigma_0 \equiv \{ \dots, \sigma_i^{(0)}, \dots \}$  таким образом, чтобы энергия  $E_{\text{обм}}$  была минимальной. Решить такую задачу весьма трудно, и обычно не удается обойтись без определенных упрощающих предположений. Представление о подрешетках Нееля и Яфета — Киттеля как раз и является таким упрощающим предположением. Действительно, оно устанавливает связь между кристаллической и магнитной структурами и, таким образом, сильно ограничивает число возможных решений. Хотя таким путем очень часто удается достичь правильных результатов, все же, как показал Каплан, не существует никаких оснований априори полагать, что симметрия спиновой конфигурации в основном состоянии должна именно так зависеть от кристаллической структуры. Поэтому во всех тех случаях, когда решение было получено при упрощающих предположениях, необходимо убедиться, соответствует ли полученное состояние истинному минимуму энергии (3.57). Для того чтобы система  $\sigma_0$  представляла собой основное состояние, она должна удовлетворять так называемому критерию локальной устойчивости.

<sup>1)</sup> Такое классическое описание обменной энергии достаточно для определения основного состояния как в теории молекулярного поля, так и в теории спиновых волн.

Любые, но достаточно малые изменения основной спиновой конфигурации (исключая однородное вращение спиновой системы как целого) должны вести к увеличению энергии обменного взаимодействия (3.57).

Выполнение этого условия, естественно, не является поручкой того, что система  $\sigma_0$  соответствует абсолютному минимуму энергии. Речь может идти лишь о некотором метастабильном состоянии, характеризуемом локальным минимумом энергии  $E_{\text{обм}}$ . Однако, как показал Каплан, во всех случаях, где имеется компланарная конфигурация спинов, выполнение указанного условия является достаточным для того, чтобы система  $\sigma_0$  соответствовала истинному основному состоянию. Это значит, что если конфигурации компланарных спинов и, в частности, неелевское и Яфет-Киттельевское упорядочения, являются локально устойчивыми, то они всегда оказываются состояниями с наименьшей энергией.

Эти общие выводы Каплан применил к случаю нормальной шпинели, для которой ему удалось установить точные условия устойчивости неелевского упорядочения. Одновременно он показал, что при известных условиях треугольное упорядочение может быть состоянием с наименьшей энергией для тетрагонально искаженных шпинелей, но никогда не может оказаться таковым для кубических шпинелей. Приведем ход рассуждений, путем которых Каплан пришел к этому важному результату.

Рассмотрим сначала кубическую шпинель с нормальной структурой, в которой в позициях А находятся ионы со спинами  $S_A$ , а в позициях В — ионы со спинами  $S_B$ . Если ограничиться обменными взаимодействиями между соседними ионами, то можно обойтись тремя обменными интегралами  $J_{AA}$ ,  $J_{AB}$ ,  $J_B$ . Если, ради простоты, предположить еще, что  $J_{AA} \approx 0$ <sup>1)</sup>, то выражение для обменной энергии кристалла (3.57) можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{обм}} = 2\bar{J}_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^A \cdot \sigma_j^B + 2\bar{J}_{BB} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^B \cdot \sigma_j^B - \\ = 2\bar{J}_{AB} \left[ \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^A \cdot \sigma_j^B + \left(\frac{3u}{4}\right) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^B \cdot \sigma_j^B \right], \quad \bar{J}_{AB} > 0. \quad (3.85)$$

Суммирование ведется по парам соседних ионов  $\langle i, j \rangle$ , параметр  $u = 4J_{BB}S_B/3J_{AB}S_A$  характеризует относительную величину взаимодействий В—В и А—В<sup>2)</sup>. Установим теперь, при каких значениях параметра  $u$  основным состоянием оказывается состояние с неелевским антипараллельным упорядочением  $\sigma_N$ .

1) Предполагается, что взаимодействие А—А в шпинелях, действительно, существенно слабее, нежели взаимодействия А—В и В—В.

2) Этот параметр не следует смешивать с обычно обозначаемым той же буквой так называемым кислородным параметром (см. § 2.1).

Прежде всего очевидно, что  $\sigma_N$  является состоянием с наименьшей энергией при  $u = 0$ , так как тогда  $\sigma_i^A \cdot \sigma_j^B = -1$  для всех  $i, j$  и энергия  $E_{\text{обм}}$  принимает наименьшее возможное значение. Если  $u > 0$ , то задача уже не столь проста. Однако можно показать, что существует некоторое критическое значение  $u_0$ , такое, что  $\sigma_N$  представляет собой основное состояние при всех  $u < u_0$ , но не является таковым при  $u > u_0$ . Энергия неелевского упорядоченного состояния  $E_{\text{обм}}^{(N)}$  при произвольном  $u$  определяется выражением

$$E_{\text{обм}}^{(N)} = 48N\bar{J}_{AB} \left( \frac{3}{8}u - 1 \right), \quad (3.59)$$

в котором  $N$  означает число примитивных ячеек в кристалле (или, например, в  $1 \text{ см}^3$ ). Очевидно, что при  $u > 8/3$  будет выполняться неравенство  $E_{\text{обм}}^{(N)} > 0$  и поэтому состояние  $\sigma_N$  будет энергетически менее выгодным, чем неупорядоченное состояние (см. стр. 204). В противовес этому Яфет и Киттель установили, что при  $u > 1$  треугольное упорядочение обладает более низкой энергией, чем  $\sigma_N$ . Легко показать, что  $u = |\beta_2|/y$ , так что неравенство  $u > 1$  выражает условие существования треугольного упорядочения в подрешетке В. Соответствующая энергия имеет вид

$$E_{\text{обм}}^{(Y)} = N\bar{J}_{AB} \left( -\frac{24}{u} - 6u \right). \quad (3.60)$$

Наконец, теория Каплана приводит, как мы увидим, к критическому значению  $u_0 = 8/9$ , которое, по крайней мере при введенных выше предположениях, можно считать окончательным.

Покажем теперь, что  $u_0$ , действительно, представляет собой критическое значение  $u$ , определяющее устойчивость неелевского упорядочения. Согласно сказанному выше, для этого достаточно показать, что при всех  $u < u_0$  состояние  $\sigma_N$  является локально устойчивым, а при  $u > u_0$  — локально неустойчивым. Чтобы убедиться во втором из этих утверждений, достаточно указать способ нарушения антипараллельности спинового упорядочения, который при  $u > u_0$  ведет к понижению энергии обменного взаимодействия  $E_{\text{обм}}$ .

Предположим, что спиновые векторы  $\sigma_i$  отклонились на  $\delta_i$  из положений, соответствующих неелевскому упорядочению. Отклонения  $\delta_i$  могут быть произвольными, различными для отдельных атомов, но достаточно малыми. Энергия нового состояния будет в общем случае функцией этих  $6N$  независимых друг от друга спиновых отклонений ( $6$  катионов в примитивной ячейке и  $N$  ячеек в кристалле). Разлагая энергию обменного взаимодействия в ряд по  $\delta_i$ , получаем для нее выражение:

$$E_{\text{обм}} = E_{\text{обм}}^{(N)} + E_2 + E_4 + \dots, \quad (3.61)$$

в котором  $E_{\text{обм}}^{(N)}$  означает энергию исходного неелевского упорядочения  $\sigma_N$ , а  $E_n$  — формы, содержащие  $n$ -е степени  $\delta_i$ . Нетрудно показать, что  $E_4$  для любой системы отклонений  $\delta_i$  может иметь только такой же знак, как и  $E_2$ . Следовательно, достаточно выяснить, при каких значениях  $u$  квадратичная форма  $E_2$  будет положительно определенной, т. е. положительной независимо от  $\delta_i$ , поскольку в этом случае будет выполняться также неравенство  $E_{\text{обм}}' > E_{\text{обм}}^{(N)}$ , т. е. состояние  $\sigma_N$  будет устойчивым.

Спиновое отклонение  $\delta_i$  можно рассматривать как функцию радиус-вектора, определяющего положение  $i$ -го атома. Если эту функцию разложить в ряд Фурье, то после преобразований получаем

$$E_2 = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\nu, \mu=1}^6 M_{\nu\mu}(\mathbf{k}) \chi_{\nu}^*(\mathbf{k}) \chi_{\mu}(\mathbf{k}), \quad (3.62)$$

где символом  $\mathbf{k}$  обозначен волновой вектор<sup>1)</sup>. Функция  $\mathcal{E}_2(\mathbf{k})$  при фиксированном  $\mathbf{k}$  является квадратичной формой шести переменных  $\chi_{\nu}(\mathbf{k})$ ,  $\nu = 1, \dots, 6$  (6 катионов в примитивной ячейке), причем матрица коэффициентов  $M_{\nu\mu}$  формы  $\mathcal{E}_2(\mathbf{k})$  зависит от  $u$ . Задача, таким образом, сводится к выяснению вопроса, при каких значениях  $u > 0$  форма  $\mathcal{E}_2(\mathbf{k})$  положительно определена, или если она приведена к диагональному виду

$$\mathcal{E}_2(\mathbf{k}) = \sum m_{\nu}(\mathbf{k}) |q_{\nu}|^2, \quad (3.64)$$

то при каких  $u$  характеристическое значение  $m_{\nu}(\mathbf{k})$  матрицы  $M_{\nu\mu}$  не отрицательно. В самом общем виде эта задача довольно сложна; Каплан решил ее, с одной стороны, для случая  $\mathbf{k} = 0$  (результаты приведены в табл. 3.9), с другой стороны, выбрав  $\mathbf{k}$  в определенных

Таблица 3.9  
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ  
МАТРИЦЫ (3.64) ПРИ  $\mathbf{k} = 0$  \*)

$\nu$	$m_{\nu}(0)$
1	0
2, 3, 4	$2(1-u)$
5	4
6	6

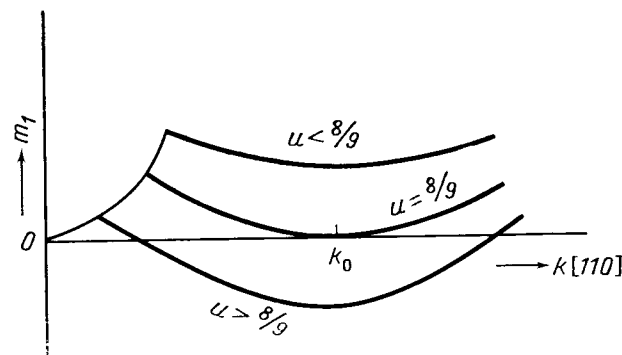
\*) По Каплану [144].

<sup>1)</sup> Вектор  $\mathbf{k}$  — это рационализированный приведенный вектор обратной решетки в первой зоне Бриллюэна, обладающий компонентами

$$k_1 = \frac{2\pi l_1}{|a_1| N_1}, \quad k_2 = \frac{2\pi l_2}{|a_2| N_2}, \quad k_3 = \frac{2\pi l_3}{|a_3| N_3} \quad (3.63)$$

в направлении элементарных трансляций  $a_1, a_2, a_3$  (см. стр. 99);  $l_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) может принимать значение  $0, \pm 1, \dots, \pm N$ .

кристаллографических направлениях. Из результатов, полученных для  $\mathbf{k} = 0$ , видно, что  $m_{\nu}(0) > 0$  ( $\nu = 2, 3, 4$ ) при  $u < 1$ ; это согласуется с результатом Яфета и Киттеля. Вывод не изменится, если предположить, что  $\mathbf{k}$  имеет отличное от нуля значение в направлении [100] или [111]. В противоположность этому для некоторых  $\mathbf{k}$ , ориентированных в направлении [110], при  $u > 8/9$  существуют отрицательные характеристические значения, тогда как при  $u < 8/9$  все  $m_{\nu}(\mathbf{k})$  положительны. Поведение характеристического значения  $m_1(\mathbf{k})$  при  $\mathbf{k}$ , ориентированных в направлении [110], схематически изображено на фиг. 3.39. Видно, что если



Фиг. 3.39. Изменение  $m_1(\mathbf{k})$  для  $\mathbf{k}$ , ориентированных в направлении [110] Б при различных значениях  $u$  (схематически). (По Каплану [128].)

выбрать  $u$  равным  $8/9$ , то  $m_1(\mathbf{k})$  будет иметь два корня: при  $\mathbf{k} = 0$  и  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ . Как показывает более точный анализ,  $m_{\nu}(\mathbf{k}) > 0$  при  $u < 8/9$  при произвольном направлении вектора  $\mathbf{k}$ , поэтому  $u_0 = 8/9$  является искомым критическим значением.

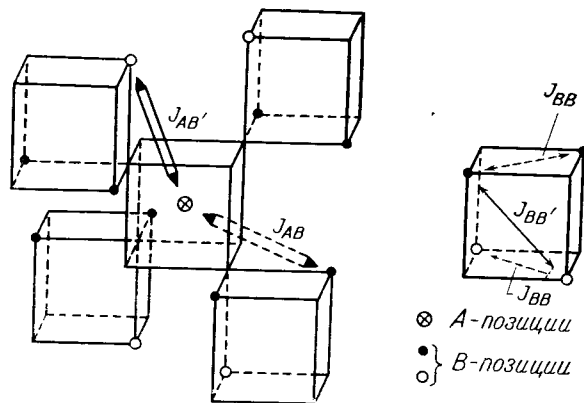
Тот факт, что при  $u > u_0 = 8/9$  состояние  $\sigma_N$  уже не представляет собой состояния с наимизшей энергией, одновременно свидетельствует и о том, что таким состоянием, по крайней мере в области  $8/9 < u \leq 1$ , не может быть и яфет-киттелевское упорядочение  $\sigma_N$ . Удастся даже показать, что состояние  $\sigma_N$  не может соответствовать минимуму  $E_{\text{обм}}$  ни при каких значениях  $u > 1$  и поэтому никогда не может быть основным состоянием для кубической шпинели. Метод доказательства этого положения аналогичен методу, использованному при исследовании устойчивости  $\sigma_N$ : достаточно показать, что существует какая-нибудь конфигурация спиновых отклонений  $\delta_i$ , которой соответствует энергия, меньшая, чем  $E_{\text{обм}}^{(Y)}$ .

При рассмотрении шпинелей с тетрагональными искажениями можно поступать так же, как и в случае кубических шпинелей. Вместо трех обменных интегралов теперь имеется пять:  $J_{AA}, J_{AB},$

$J_{AB'}$ ,  $J_{BB}$ ,  $J_{BB'}$ . Их геометрический смысл ясен из фиг. 3.40. Если для простоты снова предположить, что  $J_{AA} \approx 0$ , то вместо единственного параметра  $u$  необходимо ввести три параметра, определяемых следующими соотношениями <sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} u &= \frac{2(J_{BB} + J_{BB'}) S_B}{(2J_{AB} + J_{AB'}) S_A}, \\ v &= \frac{J_{BB'}}{J_{BB} + J_{BB'}}, \\ w &= \frac{J_{AB'}}{2J_{AB} + J_{AB'}}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Постараемся снова описать с помощью этих параметров область устойчивости неелевской и по возможности яфет-киттелевской кон-



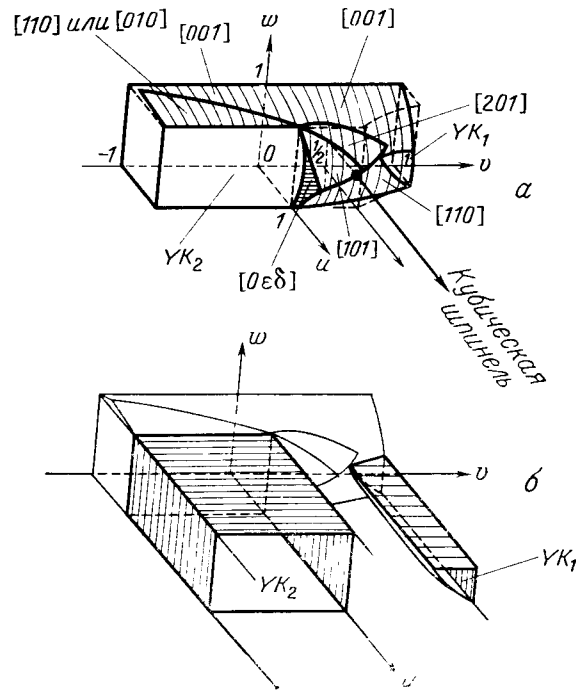
Фиг. 3.40. Обменные взаимодействия в тетрагональных шпинелях. (По Каплану и др. [144].)

фигурации. На фиг. 3.41, а показана область устойчивости состояния  $\sigma_N$ , которая получается, с одной стороны, из теории Яфета — Киттеля, а с другой стороны, из теории Каплана и др. <sup>2)</sup>; кубическим шпинелям соответствует здесь прямая  $v = 1/2$ ,  $w = 1/3$ . Согласно Яфету и Киттелю, устойчивая треугольная конфигурация должна существовать везде вне заштрихованной области. Поверхность, являющаяся границей раздела, пересекает прямую состояний кубических шпинелей в точке  $u = 1$ . Из предшествующих рассуждений ясно, что истинная область устойчивости неелевского упоря-

<sup>1)</sup> Ясно, что для кубической шпинели, у которой  $J_{BB} = J_{BB'}$  и  $J_{AB} = J_{AB'}$ , параметр  $u$  имеет такое же значение, как и раньше.  
<sup>2)</sup> Мы ограничимся обсуждением области  $u \geq 0$ ,  $-1 \leq v \leq 1$ ,  $w \geq 0$ , для которой Капланом и др. [144] было получено решение.

дочения будет меньше, так как ее граница должна проходить через точку  $u_0 = 8/9$  на упомянутой прямой.

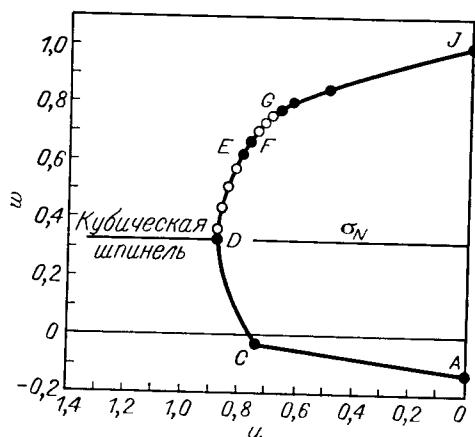
Определенная Капланом и Менюком и др. действительная область устойчивости состояния  $\sigma_N$  изображена на фиг. 3.41, а жирной линией, а на фиг. 3.42 подробно показана в сечении  $v = 1/2$ . На фиг. 3.41, а у отдельных участков ограничивающей



Фиг. 3.41. а — границы области устойчивости неелевского упорядочения  $\sigma_N$  в пространстве параметров  $u, v, w$  по Каплану и др. [144] (жирная линия) и по Яфету и Киттелю (заштрихованная область); б — области устойчивости треугольного упорядочения  $YK_1$  ( $c/a < 1$ ) и  $YK_2$  ( $c/a > 1$ ).

эту область поверхности указаны кристаллографические направления, при ориентации вектора  $\mathbf{k}$  в которых нарушается устойчивость состояния  $\sigma_N$ . Лишь в двух местах сохраняются исходные границы модели Яфета — Киттеля. Эти две поверхности обозначены на фиг. 3.41, а символами  $YK_1$  и  $YK_2$ . Как показано на фиг. 3.41, б, от них в направлении возрастания  $u$  отходят две области, в которых состояние  $\sigma_N$  является основным состоянием. Из фиг. 3.40 следует, что первая из них ( $YK_1$ ), по-видимому, отвечает шпинелям с  $c/a < 1$ . Действительно, в этом случае расстояние, соответствующее взаимодействию  $J_{BB}$ , больше расстояния, соответствующего взаимодействию  $J_{BB'}$ , поэтому ишту

тивно можно ожидать, что  $|J_{VV}| < |J_{VV'}|$  и, следовательно,  $\nu > 1/2$ . В указанную область попадает шпинель  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , наличие треугольного упорядочения в которой было установлено Принсом



Фиг. 3.42. Область устойчивости состояния  $\sigma_N$  в плоскости  $\nu = 1/2$ , которая содержит прямую  $w = 1/3$ , соответствующую кубической шпинели. (По Каплану и др. [144].)

Вектор  $\mathbf{k}$ , характеризующий спиновые отклонения и определяющий нарушение устойчивости состояния  $\sigma_N$ , параллелен направлению  $[001]$  в интервале между A и C и направлению  $[110]$  между C и D. Он меняет свое направление на участке между D и E, параллелен  $[201]$  в интервале от E до F, меняет свое направление в области от F до G, и, наконец, остается параллельным  $[001]$  в интервале от G до J.

[134, 135] (см. фиг. 3.37). Вторая область  $YK_2$  по тем же причинам должна соответствовать тетрагональным шпинелям с  $c/a > 1$ , к которым относится  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

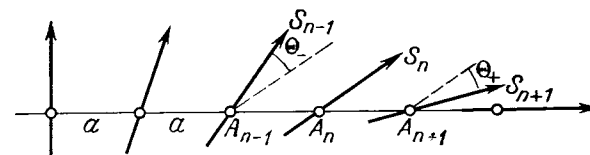
### Спиральные структуры

Установив области устойчивости простейших конфигураций, таких, как неелевская или яфет-кителевская, мы, естественно, лишь частично решили задачу об основном состоянии. Необходимо выяснить, каково в действительности устойчивое расположение спиновых моментов в каждой из областей, в которых ни одна из упомянутых конфигураций не отвечает минимуму энергии обменного взаимодействия. Эта проблема в общем случае весьма трудна, так как для ее решения необходимо отказаться от предположения о простой связи между магнитной и кристаллической структурами, которое выше существенно облегчило нам выбор соответствующих решений. Вместо этого мы должны попытаться сконструировать более сложные спиновые конфигурации и типы коллективного движения спинов, симметрия которых может быть

ниже, чем общая симметрия кристалла. Периодичность этих конфигураций может быть не только более низкой по размерности (например, одномерной), но и вообще может характеризоваться периодом, несоизмеримым с периодом кристалла.

В последнее время было установлено, что устойчивыми конфигурациями при определенных условиях могут оказаться спиральные структуры. Существование таких структур было подтверждено также экспериментально, например в  $\text{MnO}_2$  [145, 146] или в некоторых металлах группы редких земель [147—149]. Анализируя коллективные движения спинов, вызывающие в шпинелях нарушение устойчивости состояния  $\sigma_N$  на поверхности, ограничивающей область, где  $\sigma_N$  является основным состоянием (см. фиг. 3.41 и 3.42), Каплан сконструировал аналогичные магнитные спиральные конфигурации и убедился, что они в определенных областях соответствуют основному состоянию, а в других областях обладают энергией, по крайней мере меньшей, чем энергия состояния  $\sigma_N$ .

Прежде чем описывать предложенные Капланом магнитные спирали, покажем на простой линейной модели, как может возникнуть спиральная структура<sup>1)</sup>. Рассмотрим линейную цепочку одинаковых атомов, находящихся на одинаковых расстояниях друг от друга (фиг. 3.43). Пусть каждый атом



Фиг. 3.43.

обладает спином  $S$ . Спиновые моменты атомов участвуют в обменных взаимодействиях, из которых мы будем учитывать лишь взаимодействия между ближайшими соседями (обменный интеграл  $J_1$ ) и соседями, следующими за ближайшими (обменный интеграл  $J_2$ ). Так как все атомы эквивалентны, естественно предположить, что они эквивалентны и в магнитном отношении. Это означает, другими словами, что углы между спинами соседних атомов одинаковы. При таком предположении энергии, приходящаяся на произвольный атом  $A_n$  (спин  $S_n$ ), можно записать в виде

$$E_{\text{обм}} = -2S [J_1 (\cos \theta_+ + \cos \theta_-) + 2J_2 \cos (\theta_+ + \theta_-)], \quad (3.66)$$

где  $\theta_+$  и  $\theta_-$  соответственно означают углы между спиновыми векторами  $S_n$ ,  $S_{n+1}$  и  $S_n$ ,  $S_{n-1}$ . Из условий существования экстремума  $\partial E_{\text{обм}} / \partial \theta_+ = \partial E_{\text{обм}} / \partial \theta_- = 0$  вытекает соотношение  $\sin \theta_+ = \sin \theta_-$ . Возможные значения  $\theta_+$  и  $\theta_-$ , при которых удовлетворяется это соотношение, приведены в табл. 3.10. В то время как первые четыре решения соответствуют коллинеарному расположению спинов, последнее решение, устойчивое при  $J_2 < -1/4 |J_1|$ , отвечает спирали с периодом, в общем случае не кратным постоянной решетке  $a$ . Этот пример можно обобщить на двух-, а также трех-

<sup>1)</sup> Этот пример взят из работы Берто [150].

Таблица 3.10

$\theta_+$	$\theta_-$	$E_{\text{обм}}/2S^2$	Условия существования	Спиновая конфигурация
0	0	$-J_1 - J_2$	$J_1 > 0$ $4J_2 + J_1 > 0$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
$\pi$	$\pi$	$J_1 - J_2$	$J_1 < 0$ $4J_2 - J_1 > 0$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
0 $\pi$	$\pi$ 0	$J_2$	$J_2 < 0^*)$	$\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$ $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
$\cos \Theta_{\mp} = -J_1/4J_2$		$J_1^2/8J_2 + J_2$	$J_2 < -1/4  J_1 $	$\uparrow \nearrow \rightarrow$

\*) Неустойчивое решение.

мерную решетку. Очевидно, что для возникновения подобной магнитной спирали всегда необходимо наличие по меньшей мере двух конкурирующих друг с другом взаимодействий, которые в приведенной модели обменных взаимодействий описываются интегралами  $J_1$  и  $J_2$ . В шпинелях такими взаимодействиями могут быть взаимодействия А-В и В-В.

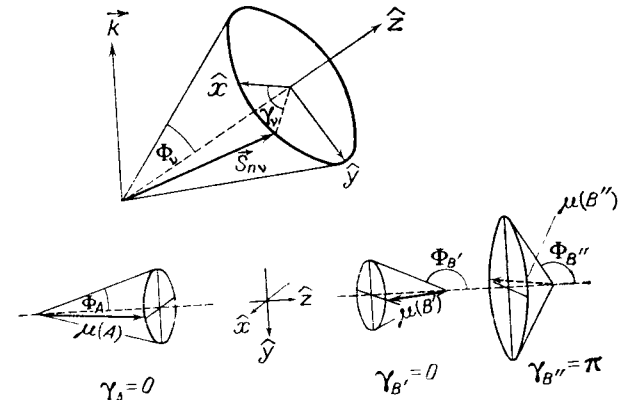
Исследованные Капланом магнитные спирали имеют вид [144]

$$S_{nv} = \sin \Phi_v \{ \hat{x}' \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nv} + \gamma_v) + \hat{y}' \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nv} + \gamma_v) \} + \hat{z}' \cos \Phi_v, \quad (3.67)$$

$$v = 1, 2, \dots, 6,$$

где  $\hat{x}'$ ,  $\hat{y}'$ ,  $\hat{z}'$  — единичные векторы в направлениях осей прямоугольной системы координат (не зависящей в общем случае от кристаллографических осей). Величины  $\mathbf{k}$ ,  $\Phi_v$  и  $\gamma_v$  означают характеристические параметры спирали, а именно ее ось, угол наклона спина по отношению к оси и «фазу» спина в плоскости, перпендикулярной оси (фиг. 3.44). Остальные символы имеют тот же смысл, что и выше. Из выражения (3.67) видно, что спиновые векторы всех атомов определенной категории  $v$ , которые лежат в одной плоскости, перпендикулярной волновому вектору  $\mathbf{k}$ , параллельны между собой, а спины, находящиеся в различных плоскостях, расположены на поверхности конуса с углом раствора  $\Phi_v$ . Если  $\Phi_v = \pi/2$ , то мы говорим об антиферромагнитной спирали (результатирующий момент равен нулю), если  $0 < \Phi_v < \pi/2$  — о ферримагнитной спирали (см. фиг. 1.21), при  $\Phi_v = 0$  спираль переходит в коллинеарное упорядочение. «Длина волны» спирали  $\lambda$  определяется вектором  $\mathbf{k} = k\mathbf{z}$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ .

Спираль общего вида (3.67) определяется 14-ю параметрами, а именно 3-мя компонентами вектора  $\mathbf{k}$ , 6-ю углами  $\Phi_v$  и 5-ю фазовыми углами  $\gamma_v$  (одну фазу можно выбрать произвольно). Однако, как показал Каплан, по крайней мере для кубических шпинелей достаточно ограничиться спиралями с векторами  $\mathbf{k}$ , ориентированными в направлении [110], и специальным выбором параметров  $\Phi_1 = \Phi_2$ ,  $\Phi_3 = \Phi_4$ ,  $\Phi_5 = \Phi_6$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ,  $\gamma_3 = -\gamma_4$ ,  $\gamma_5 = \gamma_6 = \pi$ . При таком выборе параметров мы получаем три спирали.



Фиг. 3.44. Ферримагнитные спирали в подрешетках А, В' и В'' кубической шпинели, изображающие вероятное основное состояние  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . (По Гастингу и Корлису [151] и Менюку и др. [152, 153].)

одну в подрешетке А и две в подрешетке В<sup>1</sup>). Таким образом, ситуация оказывается сходной с упорядочением Яфета — Киттеля, однако с тем отличием, что речь идет о неколлинеарности спинов в обеих подрешетках и фаза спинового отклонения не постоянна, а соответствует движению спиновых векторов по поверхности конуса. Указанные три ферримагнитные спирали представлены на фиг. 3.44. Выбор вектора  $\mathbf{k}$  в направлении [110] связан с тем, что в этом направлении при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  фурье-компонента спинового отклонения такова, что при подстановке ее в выражение (3.64) для энергии  $\mathcal{E}_2(\mathbf{k})$  последняя обращается в нуль при  $u = u_0 = 8/9$  (см. также стр. 279). Коллективные движения спинов с другими значениями волнового вектора в этом направлении разрушают устойчивость состояния  $\sigma_N$ . Спираль же типа [110] при  $u \rightarrow u_0$  непрерывно переходит при  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_0$  в неелевское упорядочение, так как в силу того, что  $\mathcal{E}_2(\mathbf{k}_0) = 0$ , эта спираль оказывается энергетически вырожденной с состоянием  $\sigma_N$ .

<sup>1</sup>) Эти три субструктуры идентичны с субструктурами, возникающими в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за счет упорядочения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической подрешетке.

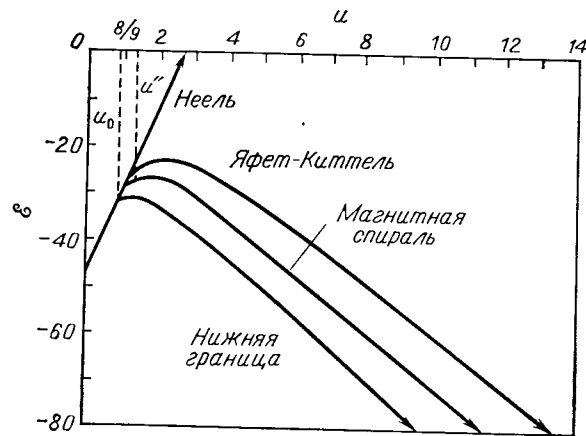
В случае кубической шпинели построенные таким образом спирали обнаруживают, согласно Каплану, следующие свойства:

а) они обладают более низкой энергией, чем  $\sigma_N$  и  $\sigma_T$  при  $u > u_0$  (фиг. 3.45);

б) при  $u_0 < u < u' = 1,35$  они оказываются состояниями с более низкой энергией по сравнению с чрезвычайно широким классом спиновых конфигураций, которые наряду с другими включают и все спиральные упорядочения;

в) они локально устойчивы (т. е. устойчивы по отношению к произвольным локальным спиновым отклонениям) при  $u_0 < u < u'' = 1,3$  и неустойчивы при  $u > u''$ .

Из этих свойств еще не следует, что состояние, характеризующееся наличием упомянутых спиралей, является основным состоянием, хотя это, по крайней мере в ограниченной области значений



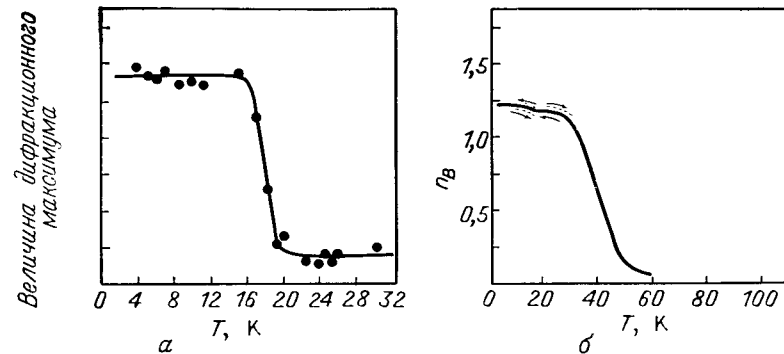
Фиг. 3.45. Зависимость нормированной энергии  $\epsilon = E/J_{AB}S_A S_B N$  кубической шпинели от параметра  $u = 4J_{BB}S_B^2/3J_{AB}S_A$  при различных магнитных упорядочениях. (По Каплану и др. [144].)

$u > u_0$ , вероятно, соответствует действительности. Теория Каплана дает, однако, нижнюю границу энергии истинного основного состояния, которая отмечена на фиг. 3.45. При  $u > u''$  спираль типа (3.67) локально неустойчива и поэтому также не может являться основным состоянием. Расчет показывает, что в этой области энергетически предпочтительнее более сложные структуры, хотя дальнейший порядок, по-видимому, сохраняется.

Для тетрагональных шпинелей Каплану удалось доказать, что при определенных значениях параметров  $u, v, w$  спирали типа (3.67) являются основным состоянием. Для остальных областей значений параметров, включающих также и прямую кубических

шпинелей, вопрос об основном состоянии до сих пор окончательно не выяснен.

Результаты нейтронографических исследований, проведенных Гастингсом и Корлиссом на кубической шпинели  $MnCr_2O_4$  [151], показывают, что в этом веществе спиральные структуры Каплана можно рассматривать по меньшей мере как хорошие приближенные к основному состоянию (см., однако, [233]). Небольшие отклонения и некоторые количественные расхождения в величине намагниченности могут быть связаны с тем, что значение  $u = 1,6$ ,



Фиг. 3.46. Температурная зависимость величины дополнительного дифракционного максимума [у рефлекса (111)], связанного с дальним спиральным упорядочением (а); температурная зависимость намагниченности в расчете на одну молекулу для  $MnCr_2O_4$  (б). (По Гастингсу и Корлису [151], Менюку и др. [152, 153].)

Кривая  $\chi_B(T)$  обнаруживает слабую аномалию в точке магнитного превращения.

которое Каплан и др. получили из магнитных измерений, лежит уже вне области устойчивости ( $u \leq 1,3$ ). Поскольку эта величина ненамного превышает граничное значение, можно предполагать, что спиральные структуры в основном должны сохраняться, поскольку, согласно выводам Каплана, конфигурация изменяется непрерывно при изменении  $u$ . Температурное изменение картины нейтронной дифракции показывает, далее, что магнитная спиральная структура устойчива, вероятно, лишь при очень низких температурах и в окрестности 18 К в основном переходит в антипараллельное неелевское упорядочение с возможными локальными отклонениями спирального типа [151]. Сам переход является очень резким, как видно из фиг. 3.46, на которой изображены температурная зависимость величины добавочного дифракционного максимума, связанного с магнитной спиральной структурой, и температурная зависимость намагниченности.



Неустойчивость спиральной конфигурации при повышении температуры не должна вызывать удивления, так как по сравнению с неелевским упорядочением она обладает более низкой симметрией. В полной аналогии с обычной последовательностью фазовых переходов при изменении температуры, о чем мы упоминали в § 1.1, здесь также можно ожидать, что системы и конфигурации с более низкой симметрией при повышении температуры будут последовательно превращаться в конфигурации и модификации с более высокой симметрией. Наблюдаемое превращение магнитной спиральной структуры в неелевскую структуру можно объяснить тем, что спиральное упорядочение легче разрушается за счет тепловых колебаний. В связи с этим следует упомянуть, что, согласно результатам нейтронографического исследования системы  $MnFe_xCr_{2-x}O_4$  [154], при постепенном замещении ионов хрома железом максимум дифракции, соответствующий дальнему спиральному упорядочению, сравнительно быстро исчезает. В одной области составов, содержащей составы с точкой компенсации, наблюдалось наложение различных конфигураций, включая неелевскую структуру, спиральные типы упорядочения и ближний порядок.

Можно ожидать, что и в системах со спиральным упорядочением влияние магнитного поля должно проявляться в существовании сильного парапроцесса при температурах  $T \rightarrow 0$ . С подобной ситуацией мы встречались при рассмотрении треугольной конфигурации. Теория этого явления, к сожалению, разработана к настоящему времени только для более простых типов спиралей, поэтому не позволяет сделать никаких количественных выводов [155]. Однако можно предполагать, что в некоторых шпинелях, у которых при весьма низких температурах наблюдался сильный парапроцесс, действительно может существовать спиральное упорядочение спинов в подрешетках.

### § 3.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В двух предыдущих параграфах мы рассматривали вопрос о коллективном упорядочении магнитных моментов ионов в кристалле. Мы исходили при этом либо из оператора энергии обменного взаимодействия Гейзенберга — Дирака (1.51), либо из представления о молекулярном поле Вейсса — Нееля. Последнее, как было показано, можно считать эквивалентным оператору (1.51) при описании обменных взаимодействий в классическом приближении при не слишком низких температурах. На операторе (1.51) уже свыше тридцати лет основываются все теоретические рассуждения, касающиеся явления ферромагнетизма и магнитоупорядоченных систем. Уверенность в его справедливости основывается в первую очередь на том, что эксперименты подтверждают теоретические предсказания относительно поведения магнитных систем. Однако пока что не предложено удовлетворительного и применимого в общем случае обоснования вида оператора (1.51) с помощью фундаментальной теории. Сказанное не относится к вопросу о природе обменных взаимодействий, которые, как предположил еще

Гейзенберг [156], обусловлены, с одной стороны, наличием кулоновских электростатических взаимодействий, а с другой — неразличимостью частиц (принцип Паули). Неясным остается лишь конкретный механизм, с помощью которого названные эффекты приводят к результирующему взаимодействию.

Простейшим видом обменных взаимодействий, чаще всего обсуждаемым в учебниках, является взаимодействие, приводящее к корреляции электронных спинов в двухэлектронной системе, например, в атоме гелия или молекуле водорода [157]. В первом случае речь идет о взаимодействии электронов, движущихся по орбитам одного и того же атома. Следовательно, пока не учитываются взаимодействия между электронами, указанные орбитальные состояния можно считать точно ортогональными. Кулоновское отталкивание между электронами в сочетании с принципом Паули приводит к расщеплению возбужденного состояния  $1s2s$ , связанному с взаимной ориентацией спинов обоих  $s$ -электронов (в основном  $1s^2$ -состоянии спины должны быть спарены, в упомянутом выше возбужденном состоянии суммарный спин  $S$  может быть равен нулю или единице). Полная поправка к энергии, обусловленная возмущением  $e^2/r_{12}$ , равна  $K \pm J$ , где  $K$  — энергия обычного классического отталкивания электронов, а

$$J = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.68)$$

есть энергия обменного взаимодействия. Здесь  $\psi_a$  и  $\psi_b$  — одноэлектронные орбитальные волновые функции электронов в состояниях  $1s$  и  $2s$  соответственно,  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  — радиус-векторы, определяющие местоположение электронов, а  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  — расстояние между электронами. Состояниям с разными значениями энергии соответствует либо параллельная, либо антипараллельная ориентация спинов обоих электронов. Следовательно, вместо исходного потенциала возмущения можно использовать эффективный спиновый оператор

$$\mathcal{V}'_{\text{обм}} = -2J \left( s_1 \cdot s_2 + \frac{1}{4} \right), \quad (3.69)$$

который с точностью до постоянной дает такое же расщепление по энергии<sup>1)</sup>. Оператор (3.69) отражает то обстоятельство, что электростатическое взаимодействие приводит к корреляции между спинами обоих электронов. Поскольку как  $K$ , так и  $J$  являются по своему смыслу энергиями отталкивания электрических зарядов, обе эти величины положительны.

<sup>1)</sup> Точнее говоря, оператор энергии можно заменить оператором  $E_0 + K - J(\frac{1}{2} + 2s_1 \cdot s_2)$ ; скалярному произведению спинов  $s_1 \cdot s_2 = \frac{1}{4}\sigma_1 \cdot \sigma_2$  ( $\sigma_1, \sigma_2$  — матрицы Паули) приписываются собственные значения  $-\frac{3}{4}$  и  $\frac{1}{4}$ , соответствующие двум возможным значениям угла  $\Theta$  между спиновыми векторами  $s_1$  и  $s_2$  (см. стр. 53).

В случае молекулы водорода мы имеем дело с орбитальными состояниями, принадлежащими различным атомам, так что здесь к потенциалу взаимного отталкивания электронов добавляется потенциал притяжения второго ядра. Предположим, что орбиты почти не перекрываются, т. е. в нулевом приближении будем рассматривать электроны как локализованные вблизи своих ядер. Тогда вычисления по теории возмущений формально аналогичны расчетам для атома гелия с тем лишь отличием, что к истинному обменному интегралу  $J_0$  добавляется член, который представляет собой поправку к энергии, возникающую за счет силы притяжения, действующей на электрон со стороны второго ядра. Этот отрицательный член может (при малом расстоянии между ядрами) превышать энергию истинного обменного взаимодействия, так что эффективный обменный интеграл в таком случае может оказаться отрицательным.

Дирак вывел оператор (1.51) для идеализированного случая, когда волновые функции взаимодействующих электронов, находящихся не только на орбитах одного и того же атома, но и на орбитах разных атомов, ортогональны друг другу. Обменные интегралы для отдельных пар орбитальных состояний электронов определяются в этом случае аналогично обменным интегралам для атома гелия [формула (3.68)] и всегда положительны.

Разделим все взаимодействия на внутренние, соответствующие электронному обмену внутри одного и того же атома, и внешние, отвечающие обмену электронами между орбитами различных атомов. Первые взаимодействия значительно более сильны и физически обуславливают правила Хунда (стр. 53). Их можно отнести к взаимодействиям, определяющим основное состояние атома и значение его полного спина. Тогда при объяснении явления ферромагнетизма решающую роль играют внешние обменные взаимодействия между орбитами различных атомов. В результате справедливым оказывается следующее выражение для оператора энергии обменного взаимодействия:

$$\mathcal{V}_{\text{обм}} = \sum_{i < j} (-2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (3.70)$$

знакомое нам по предыдущим разделам. В действительности, однако, из-за взаимодействия электронов с соседними ядрами электронные волновые функции неортогональны. Это обстоятельство затрудняет не только оценку величины обменного интеграла, но и определение его знака. Если обменный интеграл и остается положительным, величина его, по-видимому, уже недостаточна для объяснения свойств большинства ферромагнетиков [158—161].

К этим трудностям, которые касаются происхождения обменного интеграла, но не затрагивают его существования как некоторой константы в выражениях типа (3.70), добавляются и другие.

Теория обменного взаимодействия Гейзенберга — Дирака основана на предположении, что электроны практически локализованы на атомах; такое предположение, очевидно, совершенно не выполняется в случае металлов. Правда, в диэлектриках (или полупроводниках), к которым принадлежит большинство магнитных окислов, электроны являются локализованными. Однако, поскольку расстояние между соседними катионами велико, можно полагать, что прямое обменное взаимодействие между ними будет весьма слабым<sup>1)</sup>. На это обстоятельство обратил внимание уже Неель в своей основополагающей работе по ферримагнетизму [1]; он же предложил объяснение, основанное на представлении о так называемом косвенном обменном взаимодействии, которое осуществляется через ионы кислорода.

Так как механизм косвенного взаимодействия отличается от механизма обменного взаимодействия в обычном ферромагнетике, заранее совершенно неочевидно, можно ли использовать для его описания оператор Гейзенберга — Дирака. Наконец, входящий в этот оператор обменный интеграл  $J_{ij}$  рассматривается как чисто скалярная постоянная, что выражает собой фундаментальное предположение об изотропности обменного взаимодействия (т. е. о его независимости от ориентации спинов по отношению к кристаллографическим осям). В действительности же спины посредством спин-орбитального взаимодействия связаны с орбитальным движением электронов, поэтому поворот спина вызывает в общем случае изменение состояния электронов, их движения, пространственного распределения, плотности и, как следствие этого, например, изменение перекрытия соответствующих орбит.

Таким образом, обменный интеграл, а следовательно, и обменное взаимодействие, может зависеть от ориентации спина (намагниченности) и поэтому является анизотропным. Величина  $J_{ij}$  приобретает тензорный характер и вся проблема существенно усложняется. Если разделить обменный интеграл на изотропную и анизотропную части, то вторая часть, к счастью, как правило, оказывается существенно меньше первой, поэтому ее можно рассматривать как малую поправку высшего порядка к изотропному обменному взаимодействию<sup>2)</sup>. В отдельных случаях, однако, анизотропная добавка к обменному взаимодействию может быть большой, так что она в значительной степени определяет состояние вещества, как это, например, имеет место в случае так называемых

<sup>1)</sup> Как видно из определения обменного интеграла (3.68), он может иметь большую величину лишь в том случае, когда стоящее в знаменателе расстояние  $r_{12}$  между электронами время от времени становится малым, или, другими словами, если орбиты электронов пространственно перекрываются.

<sup>2)</sup> При макроскопическом описании мы включаем анизотропную добавку к энергии обменного взаимодействия в магнитную энергию кристалла, а энергию обменного взаимодействия считаем равной ее изотропной части (см. § 4.2).

слабых ферромагнетиков (стр. 329), и тогда ее довольно трудно отделить от изотропной части обменного взаимодействия. Как показал Леви [162] (см. также [163—165]), такой случай «сильного» анизотропного обменного взаимодействия наблюдается у ионов редких земель в гранатах (см. § 4.2).

В настоящем параграфе мы займемся обстоятельным анализом механизма обменных взаимодействий в окислах в случае, когда эти взаимодействия, по крайней мере в первом приближении, можно рассматривать как изотропные. Мы увидим, что в большинстве случаев при описании косвенного обмена можно использовать обычную гейзенберговскую форму оператора энергии обменного взаимодействия. Далее будет показано, каким образом величина и знак эффективного обменного интеграла косвенного обмена связаны с конфигурацией электронных оболочек взаимодействующих ионов.

#### Косвенное обменное взаимодействие

**Механизм Крамерса — Андерсона.** Вопрос о возможности существования косвенного обмена, т. е. такого обменного взаимодействия между двумя магнитными ионами, которое осуществляется через лежащий между ними немагнитный ион (сверхобмен)<sup>1)</sup>, впервые был теоретически исследован Крамерсом [166]. Позднее Андерсон [167] (см. также [168—171]) развил идеи Крамерса применительно к модели, которая может быть использована при изучении многих как антиферромагнитных ( $MnO$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$  и др.), так и ферримагнитных (ферриты и др.) веществ. Как будет видно позднее, возникновение косвенного обмена в этих веществах обеспечивается не только механизмом Крамерса — Андерсона. Однако мы более обстоятельно займемся именно этим механизмом, поскольку он в известном смысле представляет собой типичный пример, содержащий в себе основные черты других описываемых ниже механизмов. Косвенный обмен, отвечающий механизму Крамерса — Андерсона, и похожие на него механизмы принято называть «сверхобменом», и мы будем использовать этот термин в дальнейшем в качестве синонима другого названия — «косвенное обменное взаимодействие».

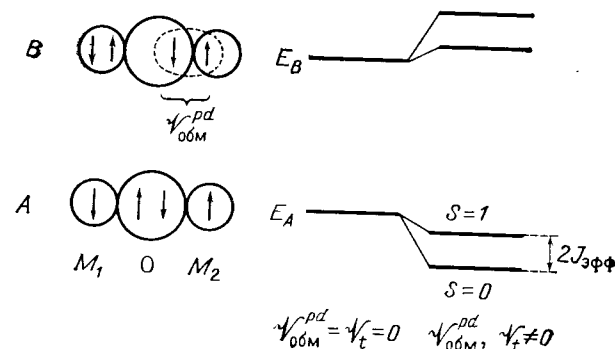
Рассмотрим два катиона,  $M_1^{2+}$  и  $M_2^{2+}$ , с частично заполненными  $d$ -оболочками. Пусть эти ионы отделены друг от друга анионом кислорода, причем ради простоты предположим, что центры всех ионов лежат на одной прямой (фиг. 3.47). Примером такой конфи-

<sup>1)</sup> Использованный в оригинале термин «Indirekter Austausch hoheren Grades» — «косвенный обмен высшего порядка» в советской литературе не применяется; говорят просто о косвенном обменном взаимодействии или сверхобмене. — Прим. ред.

гурации может служить группа  $Mn^{2+} - O^{2-} - Mn^{2+}$  в кристалле  $MnO$  (см. § 2.2). У иона кислорода в основном состоянии все спины спарены (структура его электронной оболочки  $1s^2 2s^2 2p^6$ ), поэтому он диамагнитен. Чтобы еще упростить задачу, предположим, что каждый из катионов  $M_1$  и  $M_2$  обладает лишь одним  $d$ -электроном с неспаренным спином, а на орбите кислородного аниона находится лишь одна пара  $p$ -электронов (но со спаренными спинами). Мы имеем, таким образом, четырехэлектронную систему, основное состояние которой (конфигурация  $A$ )

$$A: d_1(M_1^{2+}) p(O^{2-}) d_2(M_2^{2+})$$

не содержит взаимодействий, зависящих от спина, по крайней мере пока сохраняется чисто ионный характер химической связи.



Фиг. 3.47. К обсуждению возникновения косвенного обмена.

Следовательно, в таком состоянии равновероятны обе возможные спиновые конфигурации, характеризующиеся значениями полного спина  $S = 0$  и  $S = 1$ . Наряду с рассмотренным основным состоянием возможны также возбужденные состояния с более высокой энергией. Из числа последних примем во внимание лишь то, которое возникает вследствие перехода одного  $p$ -электрона от иона кислорода к одному из катионов  $M$ , скажем к  $M_1$ . Этот электрон займет орбиту, которую мы обозначим  $d'_1$ <sup>1)</sup>. Возникшую конфигурацию ( $B$ ) можно изобразить схемой

$$B: d_1 d'_1(M_1^{2+}) p(O^{2-}) d_2(M_2^{2+}).$$

В отличие от состояния  $A$  состояние  $B$  в принципе допускает существование двух зависящих от спина взаимодействий.

Прежде всего, возможно внутреннее обменное взаимодействие электрона  $d'_1$  с другим электроном иона  $M_1$ . Взаимодействие такого

<sup>1)</sup> Орбита  $d'_1$  может, но отнюдь не обязана быть идентичной орбите  $d_1$ .

рода происходит внутри атома и приводит к упорядочению спинов электронов в соответствии с правилами Хунда (см. § 1.2). Внутреннее взаимодействие чаще всего велико (до нескольких эВ). Следовательно, можно предположить, что именно оно (в сочетании с принципом Паули) однозначно определяет взаимную ориентацию спинов рассматриваемых электронов  $d_1$  и  $d_1'$  иона  $M_1^+$ . Ориентация спинов может оказаться параллельной или антипараллельной в зависимости от того, насколько заполнена электронами  $d$ -подоболочка иона  $M_1$ . Если оба электрона окажутся на одной и той же орбите ( $d_1' \equiv d_1$ ), то ориентация всегда будет антипараллельной. Кроме того, ион кислорода, который в результате отрыва от него электрона становится магнитным, может посредством оставшегося неспаренного электрона вступить в прямое обменное взаимодействие с ионом  $M_2$ . Предположим, что при переходе из основного состояния в возбужденное ориентация спина электрона, перешедшего с орбиты  $p$  ( $O^{2-}$ ) на орбиту  $d_1'$  ( $M_1^+$ ), не изменяется. Тогда, так же, как и в основном состоянии  $A$ , возможны две спиновые конфигурации: синглет  $S = 0$  и триплет  $S = 1$ , которые, однако, в силу существующих взаимодействий энергетически уже неэквивалентны друг другу (см. фиг. 3.47).

Обозначим волновые функции, определяющие состояние рассматриваемой четырехэлектронной системы, через  $\psi_A^{s,t}$ ,  $\psi_B^{s,t}$ , где индексы  $s$  или  $t$  указывают, какому состоянию, синглетному или триплетному, соответствует спиновое упорядочение. Если бы ионы  $M_1$ ,  $M_2$  и  $O$  были удалены друг от друга настолько, что не могли бы влиять друг на друга, то конфигурация  $A$  не могла бы спонтанно превращаться в  $B$ . Однако если рассматриваемые ионы находятся в столь непосредственном контакте, какой имеет место в кристалле, то они воздействуют друг на друга. Это обуславливает возмущение их состояния и приводит к тому, что возникает определенная вероятность перехода  $A \rightarrow B$ . Согласно квантовой механике, состояние системы, возникающее при таких условиях, отвечает перекрытию состояний  $A$  и  $B$  и описывается волновой функцией  $\psi^{s,t}$ , имеющей вид линейной комбинации <sup>1)</sup>

$$\psi^{s,t} = \alpha \psi_A^{s,t} + \beta \psi_B^{s,t} \quad (3.71)$$

Это «примешивание» состояния  $B$  к основному состоянию  $A$  можно просто и наглядно объяснить, представив себе, что  $p$ -электрон, принадлежащий иону  $O^{2-}$ , часть времени проводит на орбите  $d_1'$  иона  $M_1$ . Возмущение, которое делает возможным переход  $A \rightarrow B$  и из-за которого величина  $\beta$  отлична от нуля, можно описать

<sup>1)</sup> См. также объяснение возникновения частично ковалентной химической связи на стр. 23.

с помощью некоторого гамильтониана возмущения  $\mathcal{V}$ , состоящего из части  $\mathcal{V}_i$ , отвечающей переносу электрона  $p$  ( $O^{2-}$ )  $\rightarrow d_1'$  ( $M_1$ ): и части  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$ , соответствующей энергии обменного взаимодействия  $p - d_2$ . Сделанное нами предположение о том, что при переносе электрона ориентация спина не меняется, эквивалентно предположению о независимости гамильтониана  $\mathcal{V}_i$  от спина. Отсюда следует, что при переносе электрона не может произойти перехода из синглетного состояния ( $S = 0$ ) в триплетное состояние ( $S = 1$ ) и наоборот и что невозможно смешивание состояний с различной мультиплетностью <sup>1)</sup>.

Синглет и триплет основного состояния  $A$  обладают одинаковой энергией  $E_A$ . При чистом переносе электрона, не сопровождающемся взаимодействием  $O - M_2^{2+}$ , т. е. при  $\mathcal{V}_{\text{обм}} = 0$ , это вырождение не снималось бы, так как ориентация спина  $s$  ( $d_2$ ) не зависит в этом случае от расположения спина электрона другого иона. Лишь учет указанного взаимодействия ( $\mathcal{V}_{\text{обм}} \neq 0$ ) приводит к расщеплению возбужденного состояния на уровни, соответствующие триплету ( $S = 1$ ) и синглету ( $S = 0$ ), тогда как состояние  $A$  остается по-прежнему вырожденным. Расщепление возбужденного состояния обусловлено тем, что взаимодействие  $\mathcal{V}_{\text{обм}}$  по предположению зависит от взаимной ориентации спинов электронов  $p$  ( $O^-$ ) и  $d_2$  ( $M_1^{2+}$ ). В результате возникает эффективная связь между спинами  $s(d_1)$  и  $s(d_2)$ , поскольку  $s(d_2)$  стремится ориентироваться таким образом, чтобы к основному состоянию примешивалось наименьшее возбужденное состояние и суммарная энергия системы понизилась <sup>2)</sup>. Выигрыш в энергии вследствие такого перекрытия состояний можно, таким образом, интерпретировать как эффективную энергию обменного взаимодействия ионов  $M_1$  и  $M_2$  (фиг. 3.47). Процесс ориентации спинов  $s(d_1)$  и  $s(d_2)$  можно рассматривать также как механизм, с помощью которого осуществляется переход системы в энергетически наиболее выгодное состояние.

Поскольку мы предполагаем, что внутренние взаимодействия между спинами электронов, принадлежащих ионам  $M_1$  и  $M_2$ , значительно превосходят взаимодействие  $p - d_2$ , взаимная ориентация спинов  $s(d_1)$  и  $s(d_2)$  определяет также и ориентацию суммарных спинов электронных оболочек ионов. Упорядочение оказывается антиферромагнитным или ферромагнитным в зависимости от знака взаимодействия  $p - d_2$  и взаимной ориентации  $s(d_1)$  и  $S(M_1^{2+})$ ,

<sup>1)</sup> Это означает, что в уравнении (3.71) у всех членов может быть лишь один индекс, а именно либо  $s$ , либо  $t$ .

<sup>2)</sup> Согласно сказанному выше, смешиваться могут только состояния с одинаковой мультиплетностью, так что в зависимости от того, отвечает наименьшая энергия состоянию  $B$  синглету или триплету, спиновая конфигурация для состояния  $A$  также будет синглетной или триплетной.

которая определяется внутренним взаимодействием, или, что то же, принципом Паули<sup>1)</sup>.

Если предположить, что между оставшимся  $p$ -электроном аниона и  $d_2$ -электроном взаимодействие является антиферромагнитным, то результирующее эффективное взаимодействие (косвенное обменное взаимодействие) между ионами  $M_1$  и  $M_2$  будет антиферромагнитным или ферромагнитным в зависимости от того, занята орбита  $d'_1$  основной конфигурации  $A$  электроном (если, например,  $d'_1 \equiv d_1$ ) или свободна.

**Другие механизмы.** Описанная модель возникновения косвенного обмена, предложенная Крамерсом и Андерсоном, является примером так называемого конфигурационного взаимодействия: две различные конфигурации, основная (ионная)  $A$  и возбужденная  $B$ , символически говоря, «взаимодействуют» друг с другом. В результате их перекрытия возникает новое состояние с более низкой энергией, так же, например, как благодаря перекрытию состояний с различными конфигурациями валентных электронов возникает ковалентная химическая связь взаимодействующих атомов. И подобно тому, как в случае ковалентной связи имеет место спаривание, т. е. антипараллельное упорядочение спинов электронов, участвующих в связи, конфигурационное взаимодействие Крамерса — Андерсона приводит к зависимости энергии системы от ориентации спинов и, следовательно, к взаимному упорядочению последних. В системе, состоящей из трех ионов и четырех электронов, имеется, естественно, целый ряд подобных конфигурационных взаимодействий и некоторые из них, как показали различные авторы, могут также давать существенный вклад в косвенный обмен.

Приведем важнейшие из этих конфигураций. Конфигурации  $A$  и  $B$  мы уже описали при рассмотрении механизма Крамерса — Андерсона. Перечислим остальные конфигурации.

$C$ : конфигурация, аналогичная  $B$ , но отличающаяся тем, что перенос электрона происходит на другой стороне цепочки ионов, т. е. электрон переходит к иону  $M_2$  ( $M_1^+ - O^- - M_2^+$ )<sup>2)</sup>.

$D$ : конфигурация, в которой один  $p$ -электрон переходит на катион  $M_1$ , а второй — одновременно на  $M_2$  ( $M_1^+ - O - M_2^+$ ).

<sup>1)</sup> Пары спинов  $s(d_1)$  и  $S(M_1^{2+})$ , а также  $s(d_2)$  и  $S(M_2^{2+})$  всегда параллельны, так как по предположению электроны  $d_1$  и  $d_2$  обладают неспаренными спинами, которые поэтому должны ориентироваться в направлении полного спина соответствующего иона. В частном случае, когда  $d_1 \equiv d'_1$ , спины  $s(d_1)$  и  $s(d'_1)$  в соответствии с принципом Паули будут антипараллельны.

<sup>2)</sup> Если ионы  $M_1$  и  $M_2$  одинаковы, то конфигурации  $B$  и  $C$ , а также и все другие сходные пары конфигураций эквивалентны и просто-напросто удваивают результирующий эффект.

$E$ : один  $p$ -электрон переходит на катион  $M_1$ , но одновременно с катиона  $M_2$  один электрон переходит на его место ( $M_1^+ - O^{2-} - M_2^+$ ).

$F$ : конфигурация, аналогичная  $E$ , но обратная по направлению переноса электронов ( $M_1^{3+} - O^{2-} - M_2^+$ ).

Кроме того, обсуждались конфигурации, в которых электроны остаются на своих ионах, но какой-либо из электронов, прежде всего один из  $p$ -электронов, возбужден в более высокое состояние (например,  $2p \rightarrow 3s$ ) [172].

Примесь отдельных конфигураций к основному состоянию может привести к возникновению косвенного обмена. Механизм этого процесса может быть различным [173]. Механизм Крамерса — Андерсона мы уже детально обсудили; его можно схематически представить в виде конфигурационного взаимодействия  $A \rightleftharpoons B$  или  $A \rightleftharpoons C$ . Конфигурацию  $D$ , которая была учтена в работах Слэтера [172], Пратта [168], Гудинафа [174, 175] и Несбета [176], можно интерпретировать как образование ковалентной связи аниона с обоими катионами одновременно. За счет примешивания конфигурации  $D$  к основному состоянию (схематически  $A \rightleftharpoons D$ ) связь  $M_1 - O - M_2$  приобретает частично ковалентный характер, что приводит к возникновению корреляций между спинами обоих катионов. Гудинаф назвал этот механизм полуковалентным обменом.

Благодаря взаимодействию конфигураций  $B$  и  $C$  и их примешиванию к основному состоянию возникает обсуждавшийся Андерсоном и Хасегавой ([171]) механизм ( $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ ), который можно описать следующим образом: сначала анион отдает один свой  $p$ -электрон катиону, например,  $M_1(A \rightarrow B)$ , а затем при возвращении электрона к аниону одновременно второй  $p$ -электрон переходит к  $M_2$  ( $B \rightarrow C$ ). Корреляция между спинами достигается в отличие от механизма Крамерса — Андерсона не за счет прямого обмена  $p - d_2$  (или  $p - d_1$ ), а за счет сохранения спиновой ориентации при одновременном переходе двух электронов. Комбинации  $A \rightleftharpoons E$  и  $A \rightleftharpoons F$  (Ямашита — Кондо [177]) соответствуют формально переносу электрона от одного катиона к другому (естественно, через посредство аниона кислорода). Следовательно, они представляют собой аналог процесса возникновения энергетических зон электронов. Наконец, необходимо упомянуть, что в создании корреляций спинов катионов может участвовать даже пространственное перекрытие орбит  $p$ - и  $d$ -электронов в основной конфигурации  $A$  (Ямашита [177]) и спиновая поляризация  $p$ -электронов, обусловленная обменными взаимодействиями  $M_1 - O$  и  $M_2 - O$  (Слэтер); к этому вопросу мы еще вернемся позднее (см. также [158]).

Количественная оценка вклада, вносимого каждым механизмом в косвенный обмен, неоднозначна, так как она обычно зависит

от использованного приближения, выбора волновых функций и т. д.; на ней могут отразиться также принципиальные недостатки выбранного подхода. Иногда даже не совсем ясно, не являются ли в действительности идентичными отдельные эффекты, которые представляются различными с точки зрения разных приближений. Основные затруднения возникают в связи с проблемой ортогональности или неортогональности волновых функций. В первоначальных теориях для решения четырехэлектронной задачи использовались исключительно ортогональные атомные волновые функции. Если же пользоваться неортогональными орбитальными функциями, которые лучше описывают истинное состояние, возникает ряд трудностей. Эти трудности связаны с тем, что волновые функции, соответствующие неортогональным орбитам, уже содержат составляющие, которые при использовании ортогональных орбит можно было бы рассматривать как вклад различных конфигураций. К этому добавляются трудности математического характера, возникающие из-за того, что косвенное обменное взаимодействие, вычисляемое через конфигурационное взаимодействие, как правило, впервые появляется в высших приближениях, и поэтому сходимость ряда теории возмущений обычно оказывается плохой. Следует упомянуть, наконец, и то, что, согласно последним теоретическим работам [179], исходная модель 3 иона — 4 электрона является лишь весьма грубым приближением к истине. Для количественного расчета косвенного обменного взаимодействия следует принимать во внимание все электроны рассматриваемой группы ионов, а не только  $d$ - или  $p$ -электроны.

В этом свете приобретает большое значение попытка найти правильную физическую интерпретацию косвенного обмена на базе механизмов, осуществляющих прямое обменное взаимодействие. Как показали Андерсон, Гудинаф и Несбет, такая интерпретация возможна. Мы увидим, что с ее помощью можно прийти к новой классификации эффектов, приводящих к косвенному обмену. Такая классификация не совсем совпадает с приведенной выше схемой, но позволяет глубже проникнуть в сущность явления. Последующие физические рассуждения основаны на теории Андерсона [178, 180, 181], однако ввиду ее обстоятельств мы изложим здесь лишь основные идеи и выводы.

#### Физическая интерпретация косвенного обменного взаимодействия

Прежняя трактовка механизма косвенного обменного взаимодействия, основанная на рассмотрении конфигурационных взаимодействий, отличается чрезмерной сложностью, отсутствием наглядности и приводит к ряду трудностей. Указанные недостатки устранены в новой теории, разработанной Андерсоном [178, 180, 181]. Эта

теория позволила обойти множество математических сложностей, что дало возможность получать оценки<sup>1)</sup>, которые по крайней мере сравнимы с экспериментом. Кроме того, она позволила значительно лучше понять подлинную сущность процессов, посредством которых осуществляется косвенный обмен. Андерсон достиг этого с помощью одного гениально простого, однако необычайно действенного искусственного приема. Из всей сложной совокупности процессов, охватывающей взаимодействия электронов, катионов и анионов, он оставил только взаимодействия магнитных электронов катионов (т. е. электронов с неспаренными спинами) и предположил, что орбитальные состояния последних определяются на основе теории поля лигандов, так что их в принципе можно считать известными. Это дает возможность исключить труднообозримые взаимодействия, в которых участвуют электроны анионов (лигандов), и рассматривать лишь взаимодействия магнитных электронов. Роль анионов при таком рассмотрении хотя она и сохраняет свое решающее значение, является скорее пассивной: состояния электронов, принадлежащих лигандам ( $p$  или  $s$ ), частично перекрываются («смешиваются») с состояниями магнитных электронов катионов и видоизменяют их волновые функции. Связь между катионами и лигандами приобретает при этом частично ковалентный характер, орбиты  $d$ -электронов проникают в пространство, занятое анионами, и вступают, таким образом, в прямой контакт с видоизмененными аналогичным образом орбитами соседних катионов. Функция анионов состоит, следовательно, в наведении неких «мостов», благодаря которым магнитные электроны могут приближаться к электронам соседних катионов и взаимодействовать с ними.

В § 2.2 мы занимались состояниями ионов переходных элементов в кристаллическом поле. Наши представления основывались на «электростатическом» понимании теории кристаллического поля, которое оказалось достаточным для определения симметрии состояний и расщепления энергетических уровней. Однако мы упоминали также, что физическая реальность, для описания которой сегодня применяется теория поля лигандов, более сложна; в частности, наряду с чисто электростатическим действием лигандов необходимо учитывать эффекты ковалентности. Оба эффекта приводят к расщеплению уровней энергии, так что на основе энергетического спектра трудно определить относительный вклад каждого из них. Основное различие связано с видом волновой функции, которая при учете ковалентности в общем случае выражается суперпозицией волновых функций  $d$ -электрона в соответ-

<sup>1)</sup> В известной мере эта теория остается, естественно, феноменологической, так же как и теория поля лигандов, на которую она опирается и в которой необходимо брать некоторые параметры из опыта.

ствующем состоянии и некоторого электронного состояния ( $p$ ,  $s$ ) лиганда, т. е.

$$\psi'_d \approx \psi_d - \epsilon \psi_{\text{лиг.}}$$

Величина «примешивания», характеризуемая константой  $\epsilon$ , играет фундаментальную роль в определении величины косвенного обменного взаимодействия. В последнее время неоднократно делались попытки экспериментально и теоретически определить эту константу [182—188]. Не вдаваясь в подробное обсуждение вопроса, укажем, что экспериментальные данные подтверждают существование магнитных моментов электронов в окрестности лигандов и, следовательно, существование частично ковалентной связи<sup>1)</sup>. Следует упомянуть, что существование «магнитных» лигандов было постулировано уже в первоначальном варианте теории Андерсона (см. стр. 293); это означает, что речь идет лишь о двух различных точках зрения на по существу один и тот же физический механизм.

В соответствии с новым представлением можно выделить четыре различных механизма или типа механизмов, которые принимают участие в косвенном обменном взаимодействии и которые мы последовательно обсудим.

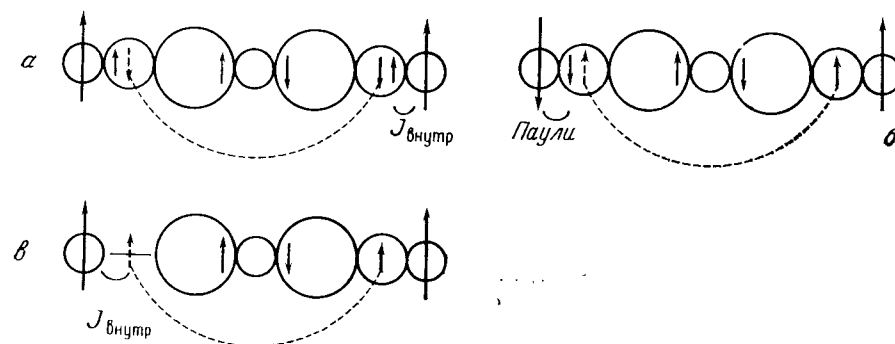
### 1. Эффект полной делокализации (кинетический эффект).

Сущность этого механизма заключается в стремлении электронов (в нашем случае  $d$ -электронов) изменять свое положение в кристалле и переходить от атома к атому. Такая тенденция к делокализации, связанная с периодичностью кристаллической решетки и ответственная за возникновение зонного энергетического спектра электронов в кристалле, обусловлена тем, что электроны при движении приобретают отрицательную кинетическую энергию (ср. со сказанным в § 1.2 и 7.1), в силу чего энергия системы понижается. В антиферромагнитных и ферримагнитных окислах, например  $\text{MnO}$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и др., такому некоррелированному перемещению электронов от катиона к катиону препятствует высокое значение энергии кулоновского отталкивания для подобных полярных состояний, т. е. состояний, в которых число электронов у какого-либо иона превышает число, соответствующее его пор-

<sup>1)</sup> Из экспериментальных методов можно упомянуть ЭПР [186], дифракцию нейтронов [187] и ЯМР на лигандах [188]. Два последних метода могут давать сведения о пространственном распределении магнитного момента, в частности о существовании магнитного момента электронов в окрестности ядра лиганда. Метод ЯМР, с помощью которого до сих пор были получены основные результаты в указанном направлении, основан на существовании сверхтонкого взаимодействия ядра лиганда с нескомпенсированным электронным спином, расположенным в его окрестности. Сверхтонкое взаимодействие можно наблюдать также посредством ЭПР.

мальной валентности в кристалле<sup>1)</sup>. Вследствие этого  $d$ -электроны в указанных веществах остаются по существу локализованными; тенденция к делокализации проявляется только в существовании некоторой конечной вероятности перехода электрона к соседнему катиону. Эта вероятность, как указывалось выше, была бы совсем пренебрежимо малой, если бы не «помощь» аниона, разделяющего соседние катионы.

Так как при переходе ориентация спинов электронов не меняется, вероятность перехода  $d$ -электрона к соседнему катиону обусловлена, по-видимому, соответствующей ориентацией спинов обоих



Фиг. 3.48. Схематическое изображение косвенного обмена:  $a$  — кинетический обмен;  $б$  и  $в$  — потенциальный обмен.

катионов. Рассмотрим перенос электрона между двумя магнитными орбитами соседних катионов, т. е. между орбитами, каждая из которых содержит по одному электрону. Эти электроны обладают, очевидно, неспаренными спинами, которые, согласно правилу Хунда, ориентированы параллельно суммарным спинам соответствующих катионов. После переноса одна орбита остается пустой, в то время как вторая оказывается заполненной двумя электронами, спины которых в соответствии с принципом Паули должны быть антипараллельными (фиг. 3.48,  $a$ ). Отсюда ясно, что условие реализации электронного переноса заключается в *антипараллельной ориентации* спинов соседних катионов, откуда следует, что результирующее взаимодействие является *антиферромагнитным*. Описанный случай соответствует чисто делокализационному обмену, приводящему к (антиферромагнитному) спиновому упорядочению в силу того, что за счет делокализации электронов энергия системы понижается. Поскольку выигранная таким образом энергия представляет собой кинетическую энергию

<sup>1)</sup> См. т. 2, § 7.1, стр. 444 и далее.

электронов, часто говорят также о «кинетическом» обменном взаимодействии [180, 181].

Описанный механизм является в то же время единственным чисто кинетическим эффектом, дающим вклад в косвенное обменное взаимодействие. В таком чистом виде он представляет собой свойство магнитных орбит ионов, т. е. орбит, на каждой из которых находится по одному электрону, и фактически характеризует всегда пару таких орбит. Как показал Андерсон, энергию кинетического антиферромагнитного обмена можно записать аналогично энергии обменного взаимодействия Гейзенберга — Дирака:

$$\Delta E_{\text{обм}}^{\text{кин}} = \sum_{\substack{(i, j) \\ m, m'}} \left( \frac{|b_{ij}^{mm'}|^2}{U} \right) \left( -\frac{1}{2} + 2s_i^m \cdot s_j^m \right), \quad (3.72)$$

причем суммирование ведется по всем парам соседних ионов  $i, j$  и соответствующим парам магнитных орбит  $m, m'$ . Величина  $U$  означает энергию кулоновского отталкивания, возникающую при переходе электрона на соседний ион (энергия полярного состояния),  $b_{ij}^{mm'}$  — интеграл переноса электрона между орбитами  $m, m'$ , принадлежащими соседним катионам  $i, j$ , который определяет вероятность перехода электрона. О значении энергии  $U$  для локализации электрона и о том, как можно оценить ее величину на основе значений потенциала ионизации и энергии поляризации, мы будем говорить в § 7.1. Оказывается, что в окислах  $b/U \approx 0,1$ ,  $b \approx 0,5 \div 2$  эВ, так что эффективный обменный интеграл должен быть величиной порядка  $0,01-0,1$  эВ. Следует заметить, что выражение (3.72) можно записать в обычной форме через суммарные спины  $S_i, S_j$  пар катионов:

$$\Delta E_{\text{обм}}^{\text{кин}} = \text{const} - \sum_{(i, j)} 2J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (3.73)$$

причем <sup>1)</sup>

$$J_{ij} = - \sum_{m, m'} \frac{|b_{ij}^{mm'}|^2}{4S^2 U}.$$

Поскольку постоянный член в скобках имеет отрицательный знак, из выражения (3.72) вытекает, что энергия кинетического обмена  $\Delta E_{\text{обм}}^{\text{кин}}$  при антипараллельном упорядочении спинов действительно отрицательна, а при параллельном (ферромагнитном) упорядочении равна нулю. Следовательно, состояние, соответствующее параллельному спиновому упорядочению, не может быть затронуто процессом делокализации и в этом случае не достигается никакого выигрыша в энергии. Сказанное вновь подтверждает принципиально антиферромагнитный характер кинетического обмена. Из срав-

<sup>1)</sup> Если катионы обладают различными по величине спинами  $S_i \neq S_j$ , то в последнем выражении необходимо заменить  $S^2$  произведением  $S_i S_j$ .

нения с (3.69) видно, что выражение для энергии постулированного Гейзенбергом ферромагнитного обмена (а также для внутривещного обмена в атоме) ведет себя прямо противоположным образом; знак постоянного члена в нем совпадает со знаком члена  $s_i \cdot s_j$ , так что только ферромагнитное упорядочение повышает полную энергию системы.

Нетрудно видеть, что кинетический обмен соответствует ранее упомянутым конфигурационным взаимодействиям  $A \rightleftharpoons E, A \rightleftharpoons F$  и что он в сущности содержит в себе также и механизм Крамерса — Андерсона, определяемый конфигурационными взаимодействиями  $A \rightleftharpoons B$  и  $A \rightleftharpoons C$ . Если в этой первоначальной модели рассматривать взаимодействие между  $M_i^{2+}$  и  $O^{2-}$  как процесс образования частично ковалентной связи, то  $d_2$ -электрон с определенной вероятностью может вступить в контакт с  $d_1$ -электроном и, наоборот,  $d_1$ -электрон может взаимодействовать с  $d_2$ -электроном. Рассматриваемый электронный перенос можно было бы, правда, описать и как переход  $p$ -электрона, но поскольку электроны неразличимы, такой исход представляет собой лишь одно из возможных приближений.

**2. Прямой (потенциальный) обмен.** Под прямым обменом Андерсон понимает чисто электростатическое обменное взаимодействие между ортогональными магнитными орбитальными состояниями. Такой обмен является всегда ферромагнитным и в сущности идентичен обменному взаимодействию спинов в атоме, отвечающему правилам Хунда. Если волновые функции орбит обозначить через  $\varphi_m$  и  $\varphi_{m'}$ , то обменный интеграл  $J_{mm'}$ , который, согласно принципиальным соображениям, должен быть положительно определенным, описывается формулой, аналогичной (3.68):

$$J_{mm} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \varphi_{m'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_{m'}^*(\mathbf{r}'-\mathbf{R}') \times \\ \times \varphi_m(\mathbf{r}'-\mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.74)$$

где  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  — радиус-векторы катионов с орбитами  $\varphi_m, \varphi_{m'}$ , а  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  описывают положение электронов. Такой обменный интеграл отличается от обычного представления, в котором наряду с чисто электростатическим потенциалом  $e^2/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$  учитывается еще и влияние потенциала ядра и внутренних электронов (см. стр. 290).

Прямой обмен включает в себя в сущности два эффекта, которые можно различить, полагая в (3.74)  $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}'$  или  $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ . В первом случае, если нас интересуют не только обменные эффекты внутри атома, в обмене участвует та часть электрического заряда, которая ввиду делокализации электронов может быть перенесена от соседнего катиона к рассматриваемому. Перенос происходит путем перехода электрона с орбиты, занятой единственным электроном, на одну из свободных орбит соседнего катиона. На такой переход даже принцип Паули не налагает никакого ограничения. Окончательная ориентация спинов катионов определяется прямым внутренним обменным взаимодействием перенесенного электрона с другими электронами данного катиона (фиг. 3.48, б). Так как интегралы для внутреннего взаимодействия всегда положитель-



ны, результирующее упорядочение будет, как легко понять, также ферромагнитным. Этот эффект представляет собой, собственно говоря, комбинацию делокализации с внутренним обменом. Следует упомянуть, что совершенно аналогичный случай мы имеем, когда одна из орбит целиком заполнена, а вторая является магнитной, поскольку тогда речь идет о переносе дырки и ее эффективном обмене с какой-либо магнитной орбитой (фиг. 3.48, в).

Во втором случае мы имеем дело с взаимодействием орбит различных катионов, что составляет вторую сторону той же проблемы. Так как орбиты соседних катионов видоизменены вследствие смешивания с орбитами лигандов, они простираются в область, занятую анионами, и поэтому вступают в прямой контакт друг с другом. Если у соседних катионов существуют две взаимно ортогональные орбиты, то подобный контакт снова приводит к возникновению прямого обменного взаимодействия, характеризующегося положительным обменным интегралом (3.74). Речь идет, таким образом, об обмене, связанном с той частью заряда, которая осталась локализованной у исходного катиона (с точностью до эффекта ковалентности, обусловленного полем лиганда).

Оба эффекта обычно примерно одинаковы по величине, однако, приблизительно в 5—10 раз слабее антиферромагнитного кинетического обмена. Это означает, что прямой ферромагнитный обмен определяет магнитное состояние только в том случае, когда не проявляет себя антиферромагнитный прямой обмен.

Чтобы продемонстрировать взаимосвязь обоих эффектов, дающих вклад в прямой обмен, рассмотрим взаимодействие трех орбит  $m$ ,  $m'$ ,  $m''$ , первая из которых принадлежит катиону  $i$ , а две остальные — соседнему катиону  $j$ . Предположим, что каждая из орбит  $m$  и  $m'$  занята одним  $d$ -электроном, тогда как орбита  $m''$  не заполнена. Примем также, что существует лишь один отличный от нуля интеграл переноса  $b_{mm''}$ , т. е. делокализация возможна лишь при переходе электрона с орбиты  $m$  на незаполненную орбиту  $m''$ . Запишем теперь волновые функции  $\psi_m$ ,  $\psi_{m'}$  электронов, находящихся на орбитах  $m$  и  $m'$ . Обе функции будут представлять собой суперпозицию функций  $d$ -электронов с волновыми функциями электронов лигандов (эти лиганды могут быть одинаковыми или разными; для простоты примем, что они одинаковы). Далее, чтобы учесть вероятность переноса  $m \rightarrow m''$ , мы включим в функцию  $\psi_m$  примесь состояния  $m''$ . В результате получим

$$\psi_m \approx \psi_d - \varepsilon \psi_{\text{лиг}} + \left( \frac{b_{mm''}}{U} \right) \psi_{d''},$$

$$\psi_{m'} \approx \psi_{d'} - \varepsilon \psi_{\text{лиг}}.$$

Как нетрудно видеть, при подстановке этих выражений в (3.74) появятся две главных поправки к обменному интегралу  $J_{mm'}$  (поскольку предполагается, что взаимодействующие орбиты  $m$  и  $m'$  перекрываются практически лишь в окрестности аниона). Одна из них, приблизительно равная  $(b_{mm''}/U)^2 \times J_{m'm''}$ , соответствует, очевидно, первому, а вторая, пропорциональная  $\sim \varepsilon^2$ , — второму из обсуждавшихся выше механизмов. Следует отметить, что если учитывать контакт между орбитами вне области, занимаемой лигандами, то к этим двум поправкам добавится еще поправка, которую можно пред-

ставить себе как результат прямого обменного взаимодействия между катионами (без участия волновых функций лигандов). Отсюда видно, что новое представление об обменных взаимодействиях устрояет в принципе различие между обычным обменом и обменом при участии лигандов и позволяет выявить общие черты обоих явлений.

**3. Корреляционные эффекты.** К названной группе эффектов относятся конфигурационное взаимодействие  $A \rightleftharpoons D$  и аналогичные ему механизмы<sup>1)</sup>, которые можно считать прямым следствием перекрытия орбиты лиганда с неполностью занятыми орбитами катионов, что приводит к возникновению частично ковалентной связи иона лиганда с обоими катионами. Оба рассматриваемых в этом случае  $p$ -электрона попадают в область, близкую к катионам (они движутся по орбитам, которые возникают в результате комбинации  $p$ -состояния и энергетически близкого к нему состояния, принадлежащего катиону), и могут за счет эффектов внутреннего обмена обуславливать корреляцию ориентации спинов катионов.

Фундаментальное значение при этом имеет сохранение первоначальной антипараллельной ориентации спинов обоих  $p$ -электронов, обуславливающих связь. Такое корреляционное обменное взаимодействие может быть антиферромагнитным, если обе взаимодействующие катионные орбиты не заполнены или если каждая из них занята одним электроном. Однако оно может быть и ферромагнитным в случае антисимметричной связи, если одна орбита не заполнена, а вторая занята одним электроном. Соответствующую энергию можно записать, как и в предыдущем случае, в гейзенберговской форме; однако, по оценкам Андерсона, вклад корреляционного эффекта по сравнению с вкладами кинетического и прямого (потенциального) обменов, как правило, мал.

**4. Поляризационный эффект.** Под этим термином подразумевается спиновая поляризация электронной оболочки иона, вызываемая обменными взаимодействиями. Если бы указанных взаимодействий не было, то орбиты обоих  $p$ -электронов, обладающих спинами  $\uparrow$  и  $\downarrow$ , были бы идентичны. При наличии взаимодействующих магнитных катионов может, однако, происходить деформация орбит (поляризация), заключающаяся в том, что центры тяжести электронных орбит со спинами  $\uparrow$  и  $\downarrow$  смещаются от центра аниона в противоположных направлениях. Благодаря этому увеличивается выигрыш в энергии за счет обменных взаимодействий между  $p$ - и  $d$ -электронами. Так как здесь чаще всего имеет место прямой обмен, который положителен, указанный механизм должен быть эффективным лишь при антиферромагнитном расположении спинов катионов. При ферромагнитном расположении последних

<sup>1)</sup> Частично можно включить сюда и механизм Андерсона и Хасегавы ( $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ ).

может, правда, также возникать спиновая поляризация, но для этого необходимо, чтобы  $p$ -электрон возбудился в более высокое состояние ( $2p \rightarrow 3s$ ). Чисто поляризационный эффект обычно существенно меньше двух первых механизмов, поэтому обычно им можно пренебрегать, что очень важно, так как связанную с ним энергию часто нельзя даже выразить в гейзенберговской форме [173, 178, 180, 181].

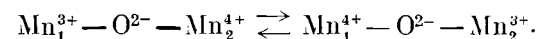
Итак, основными механизмами обменного взаимодействия остаются только кинетический обмен (антиферромагнитный) и прямой обмен (ферромагнитный). Оба эти механизма можно представить как парное взаимодействие электронов. Поэтому суммарный эффект определяется суммой вкладов отдельных пар и зависит от орбитальных волновых функций, их перекрытия и геометрического расположения орбит. К этому вопросу мы вернемся позднее.

#### Механизм «двойного обмена» Зинера

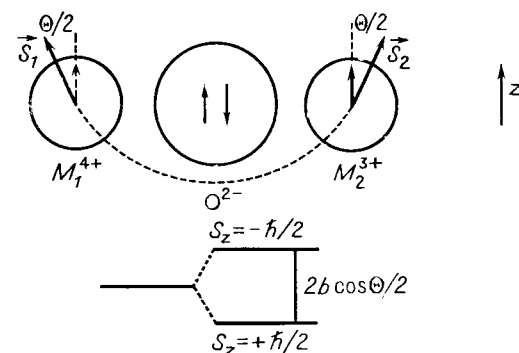
Для объяснения ферромагнетизма некоторых систем со структурой перовскита Зинер [189] ввел в рассмотрение механизм косвенного обмена, который во многих отношениях отличается от механизмов, изученных в предыдущем разделе. Упомянутые ферромагнитные соединения характеризуются тем, что в эквивалентных позициях их кристаллической решетки находятся ионы одного и того же элемента, но с различной валентностью. Примером могут служить твердые растворы  $(La_x R_{1-x})(Mn_x^{3+} Mn_{1-x}^{4+})O_3$ ,  $R = Ca, Ba, Sr$ , которые в определенной области значений  $x$  ферромагнитны [190] (см. фиг. 3.50). Двойной обмен Зинера в указанной системе определяется именно существованием катионов с различающейся на единицу валентностью и их взаимодействием друг с другом. Предельные составы, для которых  $x = 0$  и  $x = 1$ , являются типично антиферромагнитными, поэтому возникает интуитивное предположение, что появление ферромагнетизма как-то должно быть связано с введенным в решетку магнитных ионов некоторого числа лишних электронов (или дырок).

Чтобы кратко пояснить основные идеи зинеровского механизма, будем исходить опять-таки из простой модели двух катионов  $M_1$  и  $M_2$  [например,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , разделенных аннионом ( $O^{2-}$ )]. Такая система представлена на фиг. 3.49. Лишний электрон с равной вероятностью может быть приписан как иону  $M_1$ , так и иону  $M_2$ , поэтому обе конфигурации  $Mn_1^{3+} - O^{2-} - Mn_2^{4+}$  и  $Mn_1^{4+} - O^{2-} - Mn_2^{3+}$  эквивалентны друг другу и основное состояние системы вырождено. Вследствие этого можно ожидать возникновения сильной резонансной связи между обеими конфигурациями, которая будет осуществляться путем постоянного переброса электрона от одного катиона к другому. Такой перенос электрона можно представить себе в виде последовательности двух процес-

сов, первый из которых соответствует передаче  $p$ -электрона катиону с недостающим электроном ( $Mn^{4+}$ ), а второй — перескоку  $d$ -электрона второго катиона на его место. Описанным представлением определяется и само название «двойной обмен». При двойном обмене речь идет о непрерывном чередовании конфигураций вида



Как выяснил Зинер, образование резонансной связи приводит к понижению энергии, которое зависит от взаимной ориентации спинов  $S_1$  и  $S_2$ . В результате возникает эффективная связь между



Фиг. 3.49. К обсуждению возникновения двойного обмена.

спинами обоих катионов, которая эквивалентна обменному взаимодействию. Этот вывод опять-таки базируется на предположении о сохранении ориентации спина электрона при переносе от катиона к катиону и на требовании существования достаточно сильного внутреннего (корреляционного) обменного взаимодействия, которое стабилизирует ориентацию спина перенесенного электрона по отношению к спином  $S_1$  и  $S_2$  в соответствии с правилами Хунда. Однако оба иона  $M_1$  и  $M_2$ , если не учитывать добавочный перебрасываемый ими друг другу электрон, одинаковы (иначе не было бы никакого вырождения основного состояния). Следовательно, эффективный косвенный обмен может быть всегда только ферромагнитным, ибо спин перебрасываемого электрона в состоянии с наименьшей энергией должен быть одинаково ориентирован как по отношению к  $S_1$ , так и по отношению к  $S_2$ .

Обозначим через  $b$  выигрыш в энергии, получаемый за счет резонансной связи между двумя эквивалентными конфигурациями при параллельных  $S_1$  и  $S_2$ . Эту энергию нельзя рассматривать просто как энергию взаимодействия между катионами  $M_1$  и  $M_2$ , которая зависит от взаимной ориентации их спинов (как это было в случае всех описанных выше механизмов); ее необходимо при-

писать непосредственно лишнему электрону, переходящему от одного катиона к другому с равной вероятностью в обоих направлениях.

Такая интерпретация величины  $b$  следует из того, что электрон, осуществляющий связь, невозможно приписать какому-либо одному из катионов  $M_1, M_2$ ; он может с равной вероятностью находиться у любого из них. При анализе описанных ранее механизмов косвенного обмена (сверхобмена) речь шла собственно о виртуальном переносе, так как «переносимый» электрон в основном был локализован на одном из рассматриваемых катионов и при его переносе терялась энергия  $U$ . Наоборот, в данном случае состояния до переноса и после него энергетически равнозначны, так что  $U = 0$ .

Энергия  $b$  выражается через интеграл переноса от  $M_1$  к  $M_2$  (и обратно). Таким образом, величина  $2b$  равна разности энергий переносимого электрона в состояниях с параллельным или антипараллельным по отношению к  $S_1$  и  $S_2$  спином (при этом принимается, что  $S_1$  и  $S_2$  параллельны друг другу). Как показали Андерсон и Хасегава [191], результат можно обобщить и на случай, когда  $S_1$  и  $S_2$  не параллельны, а составляют друг с другом некоторый угол  $\Theta$ . Каждому значению  $\Theta$  ( $0 \leq \Theta \leq \pi$ ) соответствуют два уровня энергии электрона, осуществляющего связь<sup>1)</sup>, которые смещены относительно друг друга на величину  $2b \cos(\Theta/2)$ . Смещение уровней можно интерпретировать как уменьшение интеграла переноса, пропорциональное  $\cos(\Theta/2)$  (см. фиг. 3.49). В такой зависимости от  $(\Theta/2)$  уже заключается результат, которого следует ожидать для случая антипараллельных  $S_1$  и  $S_2$ : эффективный интеграл переноса равен в этом случае нулю, полная энергия не зависит от ориентации спина электрона, а энергия двойного обмена  $\Delta E_d$  также равна нулю. Энергию двойного обмена невозможно, очевидно, представить в гейзенберговской форме  $-2JS_1 \cdot S_2 = 2JS^2 \cos \Theta$ , так как ее зависимость от взаимной ориентации спинов определяется функцией  $\cos(\Theta/2)$ .

Зависимость энергии двойного обмена от  $\cos(\Theta/2)$  нетрудно понять на основе следующего рассуждения. Обе конфигурации, в которых электрон находится либо у  $M_1$ , либо у  $M_2$ , эквивалентны. Поэтому и внутренние взаимодействия между спином переносимого электрона  $s$  и спинами  $S_1$  и  $S_2$  должны быть одинаковыми. Следовательно, углы  $(s, S_1)$  и  $(s, S_2)$  также должны иметь одинаковую величину. Если  $S_1$  и  $S_2$  составляют между собой угол  $\Theta$ , то, очевидно,  $s$  будет составлять с  $S_1$  и  $S_2$  угол  $(\Theta/2)$ , так как в процессе переноса спин электрона не может менять своего направления. Зависимость энергии от  $\cos(\Theta/2)$  является, таким образом, прямым следствием вырождения основной конфигурации, в силу которого спин переносимого электрона может ориентироваться непараллельно  $S_1$  и  $S_2$ .

Характерная для двойного обмена зависимость энергии  $\Delta E_d$  от  $\cos(\Theta/2)$  и некоторые другие свойства резко отличают его от

<sup>1)</sup> Существование при каждом допустимом значении  $\Theta$  двух уровней энергии, соответствующих двум возможным ориентациям спина ( $s_z = \pm \hbar/2$ ), есть следствие вырождения основного состояния (см. [191]).

других механизмов обменного взаимодействия. Как показал де Женн [192], это приводит к тому, что вещества, для которых характерен обмен такого типа, во многих отношениях обнаруживают редкие свойства. В частности, указанные вещества обладают относительно высокой электропроводностью, сравнимой по порядку величины с электропроводностью металлов и тесно связанной с магнитным состоянием<sup>1)</sup>. Кроме того, в них наблюдается сильная тенденция к образованию магнитных структур со спинами, наклоненными по отношению друг к другу<sup>2)</sup>. Первое свойство сопряжено с тем, что в случае кооперативного ферромагнитного упорядочения электрон обладает известной свободой передвижения в решетке и со связанной с этим тенденцией к образованию энергетической зоны. Второе свойство, т. е. тенденция спинов устанавливаться наклонно относительно друг друга, возникает за счет необычной зависимости двойного обмена от угла между спинами и обусловлена конкуренцией между двойным обменом и антиферромагнитным косвенным обменом. (Напомним, что в случае спиральных структур, о которых шла речь в § 3.3, такое расположение спинов обуславливалось конкуренцией взаимодействий между различными сильно удаленными друг от друга ионами.)

Как показал де Женн [192], если интеграл переноса  $b$  отличен от нуля, коллинеарному упорядочению спинов никогда не соответствует минимальное значение суммы энергий  $\Delta E_d + \Delta E_{обм}$ . Для рассмотренного де Женном частного случая равновесному упорядочению должен соответствовать угол  $\Theta_0$ , определяемый условием

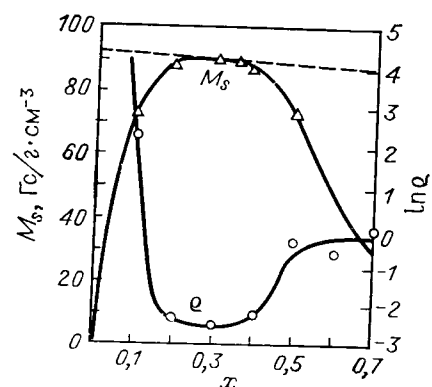
$$\cos \frac{\Theta_0}{2} = \frac{bx}{4JS^2}, \quad (3.75)$$

где  $x$  — концентрация носителей, а  $J$  — интеграл косвенного обмена. Такое поведение принципиально отличается от поведения ферримагнетика с обменным взаимодействием гейзенберговского типа, у которого для образования неколлинеарной спиновой конфигурации необходимо, чтобы конкурирующее взаимодействие достигало некоторого критического значения. В данном случае это означало бы, что угол между спинами мог бы возникнуть лишь при  $x > x_{крит} \neq 0$ .

<sup>1)</sup> См. т. 2, § 7.3. стр. 476 и далее; указанная связь между магнитным упорядочением и электропроводностью находит свое выражение в аномалии проводимости в окрестности точки Кюри и в изменении характера проводимости в этой точке.

<sup>2)</sup> Предсказанные аномалии зависимости  $\chi = \chi(T)$  экспериментально не были подтверждены. Для ферромагнитных соединений со структурой типа перовскита было, например, установлено, что их восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса так же, как и у обычных ферромагнетиков. Указанное расхождение Андерсон приписал тому, что величина интеграла переноса  $b \approx 1$  эВ существенно превышает первоначально предполагавшееся значение.

Экспериментальные результаты, полученные на некоторых системах смешанных кристаллов окислов со структурой перовскита, магнитные ионы которых представляют собой ионы одного и того же элемента, обладающие различной валентностью (например,  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ ,  $Co^{3+} - Co^{4+}$ ), находятся в весьма удовлетворительном согласии с выводами теории. Возникновение ферромагнетизма в упомянутых системах сопровождается увеличением на несколько порядков электропроводности (фиг. 3.50); магнитные структуры, определенные с помощью нейтронографических исследований, указывают на наличие угловых спиновых конфигураций, которые совместимы с теорией двойного обмена [100—103,



Фиг. 3.50. Намагниченность  $M_s$  (при 90 К) и электросопротивление  $\rho$  (при 100 К) в системе  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ . (По Повкери и ван Сантену [190].)

даные в решетке при замещении литием носители тока (дырки) локализуются под влиянием поляризации окружающей среды, которая вызывается наличием избыточного электрического заряда. Такой захват носителей тока (электронов или дырок) существенно ограничивает их подвижность, понижает значение интеграла переноса  $b$  и может привести к тому, что возможное вырождение основного состояния будет пренебрежимо мало влиять на перенос электрона; тогда практически вообще нельзя говорить о двойном обмене. В противовес сказанному в системе  $Li_xMn_{1-x}Se$  (также обладающей структурой типа NaCl) при не слишком больших  $x$  и низких температурах (ниже примерно 45 К) наблюдалась спонтанная намагниченность, которая является свойством, характерным для двойного обмена [194, 195]. Возникновение двойного обмена в этих соединениях было объяснено более легкой, по сравнению с кислородом, поляризуемостью селена и связанным с этим усилением ковалентного характера связи.

Необходимо упомянуть, что двойной обмен может возникать только в том случае, когда ионы с различной валентностью расположены неупорядоченно, поскольку в противном случае электроны не имеют необходимой свободы перемещения.

#### Влияние электронной структуры катионов на обменные взаимодействия

Как мы видели, косвенное обменное взаимодействие в сущности представляет собой взаимодействие, вернее сумму взаимодействий пар «магнитных» орбит катионов, т. е. орбит, содержащих по одному электрону. Важнейшим из факторов, определяющих величину обменного взаимодействия, является частичная суперпозиция электронных состояний лигандов и «атомных» орбит  $d$ -электронов катионов. Поэтому результирующее взаимодействие очень чувствительно к взаимному геометрическому расположению орбит обоих типов и к их заполнению электронами. В настоящем разделе мы займемся вопросом о влиянии электронной структуры катиона и геометрических факторов на знак и величину обменных взаимодействий. При этом мы ограничимся лишь двумя вкладками в косвенный обмен, которые мы назвали кинетическим и прямым (потенциальным) обменов. Именно они в большинстве случаев, по видимому, играют основную роль в механизме косвенного обменного взаимодействия. Мы не будем заниматься здесь также двойным обменом, который всегда является ферромагнитным и действие которого, по крайней мере в окислах, по видимому, может быть значительно ослаблено поляризационными эффектами.

В выражения для энергии упомянутых выше двух типов обменных взаимодействий при участии лигандов наряду с энергией корреляции  $U$  входят явно две величины, принципиальным образом влияющие на силу взаимодействия: интеграл переноса  $b$  и коэффициент  $\epsilon$ , характеризующий степень примешивания волновой функции лиганда к волновой функции  $d$ -электрона. Как показал Андерсон [178, 180, 181], значение интеграла переноса  $b$  связано с параметром  $\Delta = 10 Dq$ , характеризующим величину расщепления уровня энергии  $d$ -электрона в кубическом кристаллическом поле. Хотя указанная связь существует, собственно говоря, лишь между  $b$  и ковалентным вкладом в параметр расщепления, приведенные в табл. 2.11 значения  $\Delta$  можно рассматривать по крайней мере как полуколичественную оценку величины  $b$  в окислах<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Интеграл переноса  $b$  идентичен с  $\Delta$  в том случае, когда мы пренебрегаем электростатическим вкладом в  $\Delta$  по сравнению с ковалентным и рассматриваем лишь  $p\sigma$ -связи аниона (см. ниже), пренебрегая вкладами  $p\pi$ - и  $s$ -связей [180, 181]. Оказывается, что в окислах в отличие, например, от фторидов эти неучитываемые вклады имеют различные знаки и, следовательно, в значительной степени компенсируют друг друга.

Мы не будем вдаваться в детальное рассмотрение затронутого вопроса; необходимую информацию можно найти в обзоре Андерсона и в приведенной там литературе. Следует упомянуть, однако, что вследствие существования указанной корреляции интеграл переноса и соответственно сила обменных взаимодействий между трехвалентными ионами больше, чем между двухвалентными ионами,

$$J(M^{3+}) > J(M^{2+}). \quad (3.76)$$

Отсюда следует, что перекрытие орбит магнитных катионов с орбитами лигандов вообще является определяющим фактором для косвенного обмена. Если характеризовать это перекрытие интегралом перекрытия

$$\mathcal{E} = \int \psi_d^* \psi_{\text{лиг}} d\tau = - \int \psi_{\text{лиг}}^* \psi_d d\tau, \quad (3.77)$$

то оказывается, что оба главных вклада в косвенный обмен пропорциональны  $\mathcal{E}^4$ . Поэтому исследуем прежде всего, как зависит интеграл перекрытия от геометрического расположения рассматриваемой пары орбит катиона и аниона.

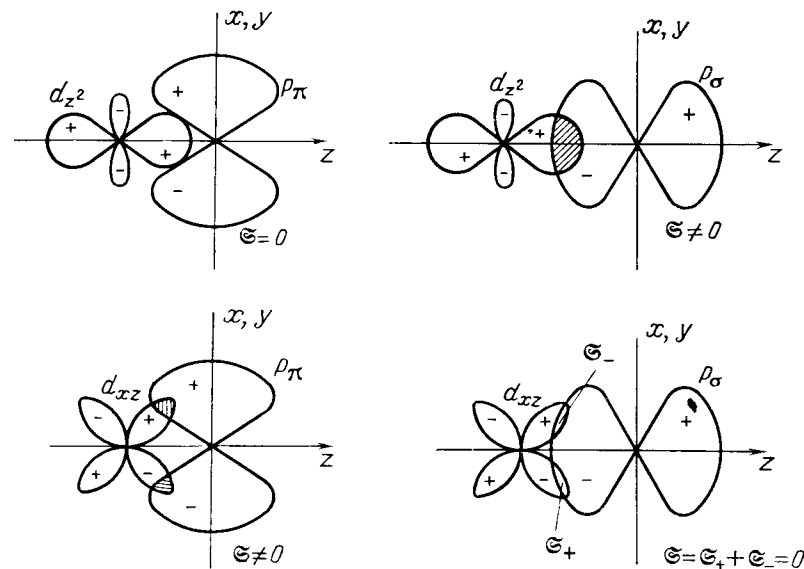
Уровни  $d$ -электронов расщепляются в кубическом кристаллическом поле на триплет  $d_\varepsilon$  и дублет  $d_\gamma$  (см. § 2.2, стр. 126). В октаэдрической координации  $d_\gamma$ -орбиты направлены прямо к анионам и поэтому на их долю приходится наибольшая энергия взаимодействия;  $d_\varepsilon$ -орбиты направлены в промежутки между анионами, и им соответствует меньшая энергия (см. фиг. 2.18). В тетраэдрической координации мы имеем противоположную картину. Волновые функции электронов в  $d_\varepsilon$ - и  $d_\gamma$ -состояниях описываются выражениями (2.4). Рассмотрим теперь пару анион — катион и исследуем перекрытие орбит катиона с орбитами аниона. Ограничимся при этом  $p$ -орбитами аниона, пренебрегая перекрытием  $s$ -орбит, которое обычно выражено очень мало. Угловую часть волновой функции  $p$ -электрона можно записать в виде

$$p_x = \frac{x}{r}, \quad p_y = \frac{y}{r}, \quad p_z = \frac{z}{r}. \quad (3.78)$$

Выберем за ось  $z$  линию, соединяющую центры катиона и иона кислорода. Функция  $p_z$  соответствует орбитам, ориентированным в направлении этой оси (т. е. направленным непосредственно к катиону), тогда как функции  $p_x$  и  $p_y$  описывают орбиты, ориентированные перпендикулярно оси  $z$ . Обозначим  $p_z \equiv p_\sigma$ , а  $p_x$ ,  $p_y \equiv p_\pi$ . Взаимное расположение орбит  $p_\sigma$ ,  $p_\pi$ , с одной стороны, и орбит  $d_\varepsilon$ ,  $d_\gamma$ , с другой стороны, в случае октаэдрической координации изображено на фиг. 3.51.

Поскольку рассматриваемые волновые функции могут принимать как положительные, так и отрицательные значения (что ука-

зано на фиг. 3.51 знаками «+», «-»), величина интеграла перекрытия (3.77) зависит не только от геометрических размеров области перекрытия, но и от знака подынтегрального выражения<sup>1)</sup>. На основе простых соображений о симметрии волновых функций, которую нетрудно обнаружить, например, если повернуть изображение на фиг. 3.51 на 180° относительно оси  $z$ , можно установить, что  $\mathcal{E} \neq 0$  только при взаимодействии пар орбит  $d_\gamma - p_\sigma$



Фиг. 3.51. Взаимная ориентация  $d$ - и  $p$ -орбит в октаэдрических комплексах с указанием их перекрытия  $\mathcal{E}$ .

Знаки соответствуют знакам функций, определенных формулами (2.4).

и  $d_\varepsilon - p_\pi$ , тогда как  $\mathcal{E}(d_\gamma, p_\pi) = \mathcal{E}(d_\varepsilon, p_\sigma) = 0$ . Последнее соотношение означает не что иное, как взаимную ортогональность волновых функций пар орбит  $(d_\gamma, p_\pi)$  и  $(d_\varepsilon, p_\sigma)$ . В случае тетраэдрической координации достаточно поменять местами орбиты  $d_\varepsilon$  и  $d_\gamma$ . Таким образом, мы приходим к выводу, что возможны только суперпозиции состояний  $(d_\gamma, p_\sigma)$ , т. е.  $\sigma$ -связь, и  $(d_\varepsilon, p_\pi)$ , т. е.  $\pi$ -связь. Но, как видно из рассмотрения геометрии связей, перекрытие орбит при  $\sigma$ -связи значительно больше, чем при  $\pi$ -связи.

<sup>1)</sup> Подынтегральное выражение положительно в той области, в которой обе функции имеют одинаковый знак, и отрицательно там, где функции имеют разные знаки; следует заметить, что функции являются действительными.

зи. Поэтому обменное взаимодействие, в котором принимают участие  $\sigma$ -связи, сильнее, чем обмен  $\pi$ -типа.

При обсуждении реальных взаимодействий решающее значение, естественно, имеет вопрос о том, каково перекрытие орбит рассматриваемого аниона с орбитами других катионов, прежде всего катиона на «другой стороне» цепочки, втором полюсе взаимодействия. Здесь, помимо электронной структуры, играет роль и взаимное геометрическое расположение всех трех ионов. Простейший случай — это симметричное, так называемое  $180^\circ$ -ное взаимодействие, при котором центры обоих катионов и аниона лежат на прямой (и оба катиона обладают одинаковой, например, октаэдрической координацией). Другие случаи — это  $90^\circ$ -ное взаимодействие двух октаэдрических катионов и взаимодействие одного октаэдрического и одного тетраэдрического катионов при угле катион — анион — катион, равном примерно  $125^\circ$ . Взаимодействие последнего типа встречается в шпинелях и гранатах. Однако прежде чем перейти к анализу основных перечисленных случаев, приведем правила, которые следуют непосредственно из предшествующих рассуждений и с помощью которых в большинстве случаев можно решить вопрос о знаке результирующего взаимодействия. Эти правила были сформулированы на полуэмпирической основе Гудинафом [113, 174, 175, 193], Канамори [196] и другими авторами [197] (см. также [173]).

А. Если два катиона имеют магнитные орбиты (т. е. орбиты с одним электроном каждая), которые перекрываются таким образом, что интеграл перекрытия  $\mathcal{S}$  отличен от нуля и достаточно велик, то определяющим взаимодействием является кинетический обмен, а результирующее упорядочение спинов катионов оказывается антиферромагнитным.

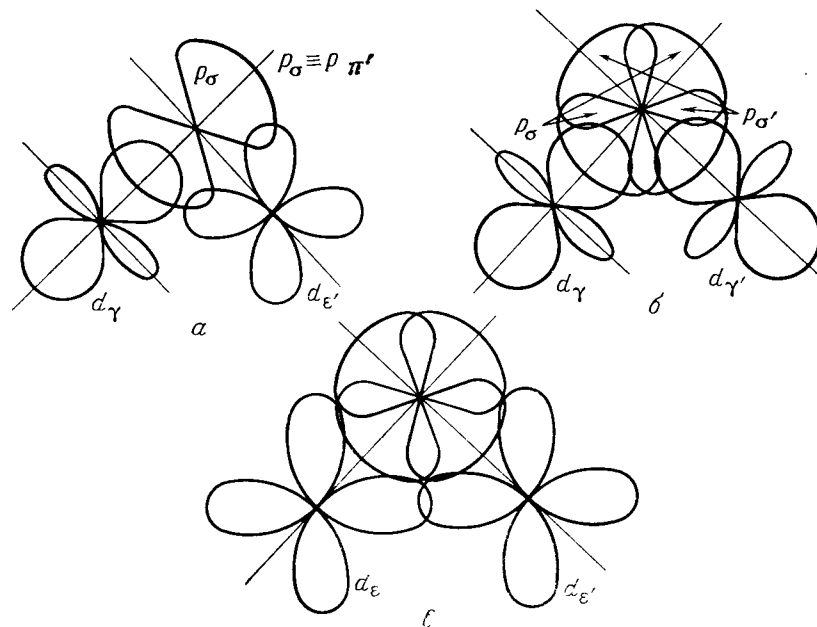
а) При  $180^\circ$ -ном расположении антиферромагнитное взаимодействие будет особенно сильным, если в нем на обоих концах цепочки принимают участие орбиты катионов, связанные с анионом  $\sigma$ -связями, т. е. если при октаэдрической координации обе  $d_{z^2}$ -орбиты являются магнитными. Если же это не так и кинетический обмен с обеих сторон обуславливается  $\pi$ -связями<sup>1)</sup>, то антиферромагнитное взаимодействие будет значительно слабее. То же самое справедливо и при приблизительно  $125^\circ$ -ном расположении октаэдрического и тетраэдрического катионов, с тем лишь отличием, что при тетраэдрической координации связь осуществляется через орбитальный  $d_{xy}$ -триплет.

б) При  $90^\circ$ -ном расположении ионов одна и та же  $p$ -орбита является  $p_\sigma$ -орбитой для одного катиона и  $p_\pi$ -орбитой для другого. Антиферромагнитный кинетический обмен возникает (и будет

<sup>1)</sup> При  $180^\circ$ -ном расположении и кинетическом обмене в силу условия ортогональности асимметричный случай невозможен, как видно из фиг. 3.51.

сравнительно сильным), если — в случае октаэдрической координации — у одного катиона магнитной является  $d_{z^2}$ -орбита, а у другого —  $d_{xy}$ -орбита (фиг. 3.52, а).

Б. Если магнитные орбиты обоих катионов расположены так, что хотя они и находятся в контакте друг с другом, но интеграл их перекрытия равен нулю, т. е. соответствующие орбитальные состояния ортогональны, то результирующее взаимодействие оказывается прямым (потенциальным) обменом и является поэтому



Фиг. 3.52. Расположение орбит при  $90^\circ$ -ном обмене (октаэдрическая координация).

ферромагнитным и, как правило, более слабым, чем антиферромагнитное взаимодействие.

Последний случай осуществляется при  $180^\circ$ -ной конфигурации ионов, если один катион обладает магнитной орбитой  $d_{xy}$  ( $d_{z^2}$ ), а другой — только орбитой  $d_{xy}$  ( $d_{z^2}$ ). В качестве такого примера можно привести взаимодействие  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) —  $\text{O}^{2-}$  —  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ). В общем случае речь идет о взаимодействиях типа  $\sigma - \pi$  при  $180^\circ$ -ном расположении и  $\sigma - \sigma$  или  $\pi - \pi$  при  $90^\circ$ -ном расположении (фиг. 3.52, б).

Поскольку ферромагнитное  $90^\circ$ -ное взаимодействие является слабым, в некоторых случаях может преобладать прямое обменное взаимодействие катион — катион, возникающее за счет прямого

перекрывания собственных орбит катионов (фиг. 3.52, в)<sup>1)</sup>. Такое взаимодействие, очевидно, возникает только в том случае, когда соответствующие орбиты (т. е.  $d_\epsilon$  при октаэдрической координации) являются магнитными. Поскольку расстояние между ядрами обоих катионов сравнительно мало, взаимодействие при 90°-ном расположении оказывается обычно антиферромагнитным (см. введение к § 3.4, стр. 289 и далее).

Как показал Гудинаф [198], должны существовать два типа прямого взаимодействия между катионами, а именно «слабое» взаимодействие, при котором электроны по существу остаются локализованными, и «сильное» взаимодействие, при котором возникает ковалентная связь с делокализованными электронами. Во втором случае спаривающиеся электроны практически не дают вклада в суммарный спин катиона, и он теряет тогда свои обычные «магнитные» свойства. Этим «сильным» взаимодействием объясняет Гудинаф аномальные свойства некоторых окислов переходных элементов с малым числом  $d$ -электронов, например  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Если угол  $M_1 - O - M_2$  заключен между 90 и 180°, то анализ взаимодействий усложняется, поскольку изображенные на фиг. 3.51 простые соотношения ортогональности не будут выполняться. Из геометрических соображений следует, что  $p_\sigma$ - и  $p_\pi$ -орбиты лиганда, которые комбинируются с  $d$ -орбитами катионов, неидентичны для катионов  $M_1$  и  $M_2$ . В этом случае невозможно уже так просто, как ранее, выделить эффект, обусловленный отдельной магнитной орбитой. Однако можно ожидать, что в тех случаях, когда 90°- и 180°-ные взаимодействия обладают разными знаками, будет существовать некоторый критический угол, при котором антиферромагнитное взаимодействие переходит в ферромагнитное (или наоборот). Примером может служить взаимодействие  $d^3 - d^5$ , которое в шпинели  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  является антиферромагнитным (угол  $A - B$  примерно 125°), а в плоскостях (001) кристалла  $\text{MnF}_3$  (~150°) — ферромагнитным, так что критический угол лежит, по-видимому, в интервале от 125 до 150° [193]. В противоположность этому у конфигураций, в которых и при 90°- и при 180°-ном расположении ионов преобладают взаимодействия одного и того же знака, характер взаимодействия при изменении угла  $M_1 - O - M_2$  остается неизменным. Примером является сильное антиферромагнитное взаимодействие  $d^5 - d^5$ . Если один из взаимодействующих ионов находится в тетраэдрической координации (шпинель, гранат), то  $d_\gamma$ - и  $d_\epsilon$ -орбиты меняются ролями, но приведенные выше общие правила остаются справедливыми и в этом случае.

Упомянутые правила непосредственно указывают на связь между электронной структурой и типом, а также величиной резуль-

<sup>1)</sup> Этим объясняется то, что в некоторых случаях в противоречии с приведенными выше правилами косвенного обмена 90°-ное взаимодействие оказывается антиферромагнитным. — *Прим. ред.*

тирующего взаимодействия. К однозначным выводам мы приходим прежде всего тогда, когда у катионов на каждую из эквивалентных орбит в среднем приходится всегда целое число электронов (0, 1 или 2). Такая ситуация возникает при октаэдрической координации у ионов с конфигурациями  $d^3$  ( $d_\epsilon^3 d_\gamma^0$ ),  $d^5$  ( $d_\epsilon^3 d_\gamma^2$ ) или  $d^8$  ( $d_\epsilon^6 d_\gamma^2$ ) и при тетраэдрической координации у ионов с конфигурациями  $d^2$  ( $d_\gamma^2 d_\epsilon^0$ ),  $d^5$  ( $d_\gamma^3 d_\epsilon^2$ ) или  $d^7$  ( $d_\gamma^4 d_\epsilon^3$ )<sup>1)</sup>. Результаты для случая октаэдрической координации приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

РАЗЛИЧНЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $3d^n$ -ИОНОВ<sup>2)</sup>  
В ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ ПРИ 180°- И 90°-НОМ РАСПОЛОЖЕНИИ

Электронная конфигурация	Преобладающее взаимодействие	
	180°-ное расположение	90°-ное расположение
$d^3 - d^3$	$\pi(d_\epsilon) - \pi(d_\epsilon)$ антиферромагнитное, слабое	$\pi(d_\epsilon) - \pi(d_\epsilon)$ ферромагнитное, слабое *) $c(d_\epsilon) - c(d_\epsilon)$ антиферромагнитное, слабое
$d^3 - d^5$	$\pi(d_\epsilon) - \pi(d_\gamma)$ ферромагнитное, промежуточное	$\pi(d_\epsilon) - \sigma(d_\gamma)$ антиферромагнитное, промежуточное до сильного
$d^5 - d^5$	$\sigma(d_\gamma) - \sigma(d_\gamma)$ антиферромагнитное, сильное	$\pi(d_\epsilon) - \sigma(d_\gamma)$ антиферромагнитное, промежуточное до сильного
$d^8 - d^8$	$\sigma(d_\gamma) - \sigma(d_\gamma)$ антиферромагнитное, сильное	$\sigma(d_\gamma) - \sigma(d_\gamma)$ ферромагнитное, сильное **)

\*)  $c(d_\epsilon) - c(d_\epsilon)$  означает прямое взаимодействие между катионами; оба типа обмена сравнимы по величине, так что может преобладать либо ферромагнитное, либо антиферромагнитное взаимодействие.

\*\*) Ферромагнитное взаимодействие может быть скомпенсировано другими антиферромагнитными взаимодействиями, например, за счет связи с  $s$ -электронами, и поэтому результат нельзя предсказать однозначно.

В других случаях на отдельную орбиту в среднем приходится не целое число электронов, и состояние иона в кубическом поле характеризуется орбитальным вырождением. Такое вырождение очень часто снимается искажением решетки и понижением ее симметрии (см. § 2.2 и 2.4). В отсутствие искажений электроны распределялись бы равномерно по эквивалентным орбитам (напри-

<sup>1)</sup> Рассматриваются только состояния с наивысшим спином!

мер, в конфигурации  $d^4$  один  $d_{xy}$ -электрон по двум вырожденным  $d_{x^2-y^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитами) и обменные взаимодействия были бы такими же, как если бы каждая из вырожденных орбит была занята целым электроном (правда, они были бы соответственно слабее). При наличии искажений необходимо учитывать фактическое заполнение орбит (например, у конфигураций  $d^4$  в тетрагональном кристаллическом поле с  $c/a > 1$  орбита  $d_{z^2}$  будет заполненной, а орбита  $d_{x^2-y^2}$  — пустой), и тогда взаимодействия могут стать анизотропными<sup>1)</sup> [114, 193].

#### Сравнение с экспериментом

В заключение сравним экспериментальные результаты с теорией. Из экспериментальных данных для такого сравнения особенно удобно пользоваться сведениями о различных типах магнитного упорядочения и о величине температуры Кюри (Нееля), которая служит мерой величины взаимодействий.

**Косвенное обменное  $180^\circ$ -ное взаимодействие.** Рассмотрим  $180^\circ$ -ные взаимодействия между катионами с октаэдрической координацией. Такой тип упорядочения характерен для оксидов со структурой типа NaCl и типа перовскита. Структура второго типа особенно пригодна для детального исследования взаимодействий указанного рода, так как в ней катионы с октаэдрической координацией образуют простую кубическую (или почти кубическую) решетку. Следовательно, единственным видом обменного взаимодействия являются здесь  $180^\circ$ -ные взаимодействия. Экспериментальные данные, полученные на образцах различных перовскитных соединений, очень хорошо согласуются с выводами теории как в отношении знака, так и в отношении величины обменного взаимодействия. Так, например, были обнаружены антиферромагнитные взаимодействия для  $Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ ,  $Cr^{3+} - O^{2-} - Cr^{3+}$  ( $d^3 - d^3$ ),  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  ( $d^5 - d^5$ ),  $Co^{3+} - O^{2-} - Co^{3+}$  ( $d^6 - d^6$ ) и ферромагнитные для  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  ( $d^5 - d^5$ ) и  $Co^{3+} - O^{2-} - Co^{3+}$  ( $d^6 - d^6$ )<sup>2)</sup>. Для иона  $Mn^{3+}$  ( $d^5$ ) в  $LaMnO_3$  было установлено наличие анизотропного взаимодействия, которое является ферромагнитным в плоскостях, параллельных осям  $a_1$ ,  $a_2$  и антиферромагнитным в направлении оси  $a_3$  (см. фиг. 2.32 и 2.33). Этот результат точно соответствует

<sup>1)</sup> Под «анизотропией» здесь понимается зависимость типа взаимодействия от ориентации конфигурации  $M - O - M$  в кристалле. В смысле же ориентации магнитного момента (и, следовательно, спонтанной намагниченности) эти «анизотропные» взаимодействия, равно как и другие обменные взаимодействия гейзенберговского типа, изотропны.

<sup>2)</sup> Ион  $Co^{IV}$  обладает в наименьшем спиновом состоянии электронной конфигурацией  $d^5d^0$ .

сделанному выше предположению относительно ориентации орбит  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  и их заполнения (см. также § 2.4, стр. 167).

Анизотропный характер взаимодействий обуславливается эффектом ЯТ и связанным с ним искажением решетки, приводящим обычно к ромбической симметрии типа  $O'$  (см. § 2.4, стр. 167). Это искажение определяется суперпозицией колебаний типа  $\pm Q_2$  и  $Q_3$  (стр. 174) с преобладанием типа  $\pm Q_2$  [193, 199]. Для колебаний обоих типов в плоскостях (001) существует ферромагнитное косвенное взаимодействие (как в случае пары  $d_{z^2}^0 - d_{xy}^0$ ), а в направлении [001] — антиферромагнитное косвенное обменное взаимодействие вида  $d_{xy}^0 - d_{xy}^0$  при колебаниях типа  $Q_3$  (заполнена орбита  $d_{z^2}$ ) и вида  $d_{z^2}^0 - d_{z^2}^0$  при колебаниях типа  $Q_2$  (заполнена орбита  $d_{x^2-y^2}$ ). Характер искажений при колебаниях типа  $Q_2$  и  $Q_3$  представлен на фиг. 3.53; отсюда видно, что антиферромагнитные взаимодействия в соответствии с табл. 3.11 должны иметь неодинаковую величину. Фактическое состояние иона  $Mn^{3+}$  соответствует перекрытию орбит  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  при несколько большей средней плотности электронов на орбите  $d_{x^2-y^2}$ .

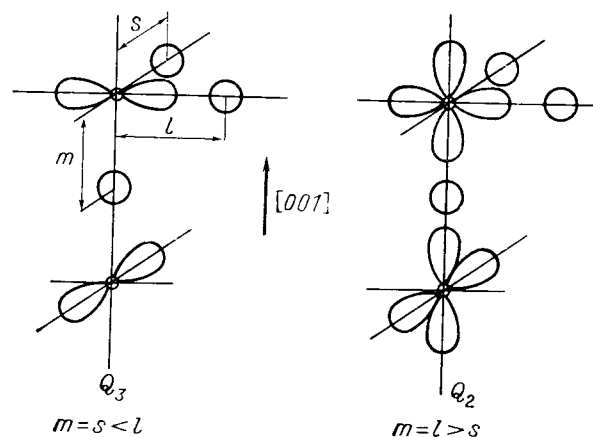
Замещение ионов  $Mn^{3+}$  ионами  $Ga^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  или  $Ni^{3+}$  [114]<sup>1)</sup> приводит к разрушению кооперативного искажения решетки, обусловленного ионами  $Mn^{3+}$ , что проявляется в понижении величины отношения  $b/c$ . При определенной критической концентрации замещающих катионов макроскопическое искажение полностью исчезает и ромбическая структура типа  $O'$  переходит в обычную структуру типа  $O$  (стр. 169). Одновременно с изменениями постоянной решетки происходит также существенное изменение магнитных свойств: возникает отличный от нуля магнитный момент, который, как правило, достигает максимального значения при концентрациях 40—50%.

Кривые зависимости спонтанной намагниченности от концентрации замещающих ионов  $Ga^{3+}$  и  $Co^{3+}$  приведены на фиг. 3.54 и 3.55, на которых обозначены также области существования разных типов искажений структуры перовскита. Очевидно, что критическая концентрация замещающих ионов, при которой исчезает кооперативное искажение и восстанавливается структура типа  $O$ , в случае  $Ga$  значительно выше (~50%), чем в случае  $Co$  и  $Ni$ . Это различие Гудинаф [114] объяснил упорядочением ионов  $Ga^{3+}$  в чередующихся плоскостях (001). Вследствие этого в соседних с указанными плоскостями сохраняется почти 100%-ная концентрация ионов  $Mn^{3+}$ , соответственно сохраняется и симметрия типа  $O'$ . Такое положение, очевидно, сохраняется до тех пор, пока ионы  $Ga^{3+}$  не заполнят все узлы ( $x = 0,5$ ) в плоскостях (001), разделяю-

<sup>1)</sup> Оказывается, что ионы  $Ni^{3+}$  всегда, а  $Co^{3+}$  по крайней мере при не слишком больших концентрациях находятся в низших спиновых состояниях, т. е.  $S_{Ni^{3+}} = 1/2$ ,  $S_{Co^{3+}} = 0$ .

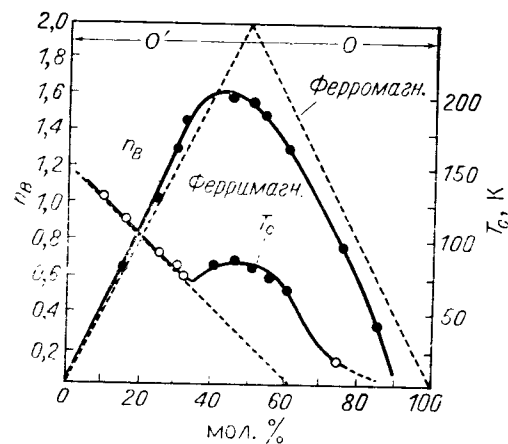


щих плоскости с ионами  $Mn^{3+}$ . В результате возникает характерное для веществ с наведенным ферримагнетизмом упорядочение



Фиг. 3.53. Влияние искажений, обусловленных колебаниями типа  $Q_2$  и  $Q_3$ , на косвенное обменное  $180^\circ$ -ное взаимодействие ионов  $Mn^{3+}(3d^4)$ .

Определение  $Q_2$  и  $Q_3$  см. на фиг. 2.36.



Фиг. 3.54. Магнитный момент насыщения  $n_B$  (в расчете на молекулу) и температура Кюри  $T_c$  в системе  $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ . (По Гудинафу и др. [114].)

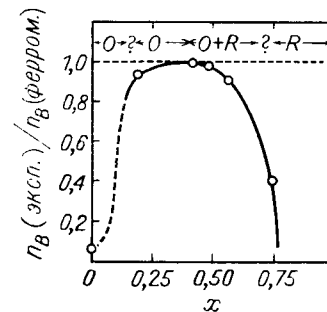
Символы  $O$ ,  $O'$  означают два типа ромбической симметрии структуры перовскита.

с двумя подрешетками, из которых одна состоит из плоскостей, заполненных ионами  $Mn^{3+}$ , а вторая — из плоскостей, содержащих ионы  $Ga^{3+}$ . Взаимодействия ионов  $Mn^{3+}$  остаются при этом

анизотропными — ферромагнитными внутри плоскостей, заполненных  $Mn^{3+}$ , и антиферромагнитными между ионами, находящимися в разных плоскостях.

Наоборот, при замещении марганца кобальтом или никелем такого упорядочения не возникает, поэтому кооперативное искажение исчезает значительно раньше. Ионы  $Co^{III}$  и  $Ni^{III}$  распределяются статистически; это приводит к тому, что в области существования симметрии  $O'$ , т. е. при малых концентрациях замещающих ионов, в сущности остается неизменной антиферромагнитная структура чистого  $LaMnO_3$ . В области существования симметрии  $O$ , т. е. при концентрации ионов  $Ga$ ,  $Co$  и  $Ni$ , превышающей критическую, все три системы обнаруживают ферромагнитные свойства.

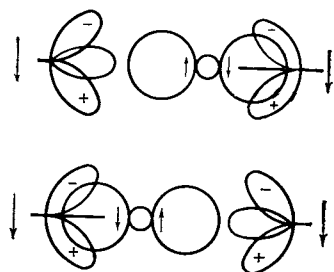
Для объяснения природы ферромагнетизма необходимо иметь представление об электронной конфигурации ионов  $Mn^{3+}$  после исчезновения кооперативного искажения ЯТ. Возможны следующие три случая (см. § 2.4, стр. 172): а) существуют локальные статические искажения, ориентированные случайным образом; б) статические искажения отсутствуют, но имеет место динамический эффект ЯТ, который приводит к тому, что электронная конфигурация ионов  $Mn^{3+}$  оказывается связанной с колебаниями решетки, в результате чего  $d_{\gamma}$ -электрон «чувствует» меняющуюся симметрию кислородного октаэдра, в) имеет место такой же эффект, как и в случае «б», но связь между  $d_{\gamma}$ -электроном и колебаниями решетки столь слаба, что заполнение орбит  $d_{\gamma}(z^2)$  и  $d_{\gamma}(x^2 - y^2)$  не коррелирует с указанными колебаниями. Этим трем разным случаям соответствуют разные предположения о взаимодействии соседних ионов  $Mn^{3+}$ . Об их справедливости можно судить по магнитным свойствам изучаемых веществ. В случае «а» обменное взаимодействие  $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+}$  должно носить анизотропный характер; кроме того, в силу случайной ориентации локально искаженных октаэдров должны существовать взаимодействия всех трех приведенных в табл. 3.11 типов, распределенные случайным образом по направлениям в кристалле. В случае «в» должно существовать ослабленное изотропное антиферромагнитное взаимодействие типа  $d_{\gamma}^2 - d_{\gamma}^2$  (в среднем на каждой орбите,



Фиг. 3.55. Магнитный момент в системе  $LaMn_{1-x}Co_xO_{3+\delta}$ , измеренный при 4,2 К и отнесенный к значению спинового момента  $4\mu_B$ , приходящегося на ион  $Mn^{3+}$  в предположении об идеальном ферромагнитном упорядочении; ион  $Co^{III}$  считается диамагнитным. (По Гудинафу и др. [114].)

Кристаллографические фазы:  $O$ ,  $O'$  — ромбические,  $R$  — ромбоэдрическая.

участвующей во взаимодействии, находится по половине  $d_{\gamma}$ -электрона). Наконец, в случае «б» должно существовать ферромагнитное взаимодействие типа  $d_{\gamma}^2 - d_{\gamma}^0$ , как это видно из фиг. 3.56. Во всех трех смешанных системах ферромагнетизм возникает в области существования симметрии типа  $O$ . Количественное согласие значений магнитных моментов насыщения с теоретически предсказанными  $\mu(\text{Mn}^{3+}) = 4\mu_B$ ,  $\mu(\text{Ni}^{\text{III}}) = 1\mu_B$ ,  $\mu(\text{Co}^{\text{III}}) = \mu$  ( $\text{Ga}^{3+}) = 0$  однозначно свидетельствует в пользу гипотезы «б»<sup>1)</sup> и одновременно служит превосходным подтверждением справедливости приведенных выше правил. При  $x \rightarrow 1$  в системах с кобальтом и никелем наблюдается тенденция к изменению симметрии на ромбоэдрическую, причем



Фиг. 3.56. К обсуждению возникновения ферромагнитного взаимодействия  $d_{\gamma}^2 - d_{\gamma}^0$  при динамическом эффекте Яна — Теллера. (По Гудинафу и др. [114].)

Заполнение  $d_{x^2-y^2}$ -и  $d_{z^2}$ -орбит коррелирует с движением иона кислорода (квазистатистический случай). Изображены только  $d_{z^2}$ -и  $d_{xy}$ -орбиты. При приближении иона кислорода освобождается  $d_{z^2}$ -орбита и электрон переходит в состояние  $d_{x^2-y^2}$ , при удалении кислородного иона происходит обратный процесс. Пустой орбите соответствует горизонтальная ось.

Температура Нееля в ряду соединений возрастает от  $\text{MnO}$  к  $\text{NiO}$ ; это показывает, что в той же последовательности возрастает сила результирующего взаимодействия. Указанный факт, по-видимому, можно объяснить уменьшением числа ферромагнитных взаимодействий, что связано с последовательным заполнением

соединение  $\text{LaCoO}_3$  антиферромагнитно (при больших концентрациях ионы  $\text{Co}^{3+}$  находятся в наивысшем спиновом состоянии, в котором взаимодействие  $\text{Co}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$  относится к типу  $d_{\gamma}^2 - d_{\gamma}^2$ ), а соединение  $\text{LaNiO}_3$ , по-видимому, парамагнитно<sup>2)</sup>.

Оксиды  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$  имеют структуру  $\text{NaCl}$  и, как и следовало ожидать, антиферромагнитны, поскольку решающую роль в них играют  $180^\circ$ -ные взаимодействия типа  $d_{\gamma}^2 - d_{\gamma}^2$ . Аналогично и взаимодействие  $\text{Ni}^{\text{III}} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  носит антиферромагнитный характер (взаимодействие  $d_{\gamma}^2 - d_{\gamma}^2$ , ион  $\text{Ni}^{\text{III}}$  имеет конфигурацию  $d_{\gamma}^6 d_{\gamma}^1$ ) [115]. В табл. 3.12 приведены данные, характеризующие основные антиферромагнитные свойства этих оксидов вместе с данными о свойствах двух антиферромагнитных соединений со структурой перовскита:  $\text{LaCrO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ .

Таблица 3.12

ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЕЛЯ  $T_N$  И АСИМПТОТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ КЮРИ  $\theta_a$  ОКСИДОВ С АНТИФЕРРОМАГНИТНЫМ  $180^\circ$ -НЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Состав	$T_N$ , К	$-\theta_a$ , К	Литература
$\text{MnO}$	116	610	[201, 2—6]
$\text{FeO}$	198	(570)	[201, 202]
$\text{CoO}$	292	330	[201, 203]
$\text{NiO}$	523	(1310)	[201, 204]
$\text{LaCrO}_3$	320	576	} [205, 111]
$\text{LaFeO}_3$	740	750	

$d_{\epsilon}$ -уровня (см. также табл. 3.14). Следует заметить, что наряду с величиной  $180^\circ$ -ного взаимодействия на температуру Нееля оксидов со структурой  $\text{NaCl}$  влияет также  $90^\circ$ -ное дополнительное взаимодействие, которое у  $\text{MnO}$  является сравнительно сильным антиферромагнитным, а у  $\text{NiO}$  — очень слабым. По тем же причинам температура Нееля у  $\text{LaCrO}_3$  выше, чем у  $\text{MnO}$ , хотя антиферромагнитное взаимодействие  $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$  относится к типу  $\pi - \pi$  и должно быть слабее по сравнению с взаимодействием  $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ . Одновременно необходимо иметь в виду, что в силу правила (3.76) обменное взаимодействие трехвалентных ионов всегда относительно сильнее взаимодействия двухвалентных ионов. Следовательно, если ион  $\text{Mn}^{2+}$  заменен ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , обладающим той же электронной структурой, то оказывается, например, что  $\text{LaFeO}_3$  действительно имеет более высокую температуру Нееля, чем  $\text{LaCrO}_3$ .

Андерсон [180, 181] обратил внимание на особое положение иона  $\text{Fe}^{3+}$  как единственного трехвалентного иона с конфигурацией  $3d^n$ ,  $n \geq 5$ , который часто встречается в магнитных оксидах и при наличии которого полностью проявляет себя взаимодействие  $\sigma - \sigma$ . На основе правила (3.76) можно также ожидать, что в веществах, куда входит этот ион, обменное взаимодействие будет особенно сильным. Эксперимент полностью подтверждает такое предсказание. Полученный вывод остается справедливым также и для приблизительно  $125^\circ$ -ного взаимодействия между октаэдрическим и тетраэдрическим ионами, которое играет основную роль в шпинелях и гранатах.

Сравнительно высокие значения температур Кюри ферритов со структурой обращенной шпинели и граната (см. табл. 3.3 и 3.6) указывают на то, что взаимодействие  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$  в этой конфигурации является сильным. Ослабление взаимодействия вследствие понижения валентности в согласии с правилом (3.76)

<sup>1)</sup> Ср. со сказанным в § 2.4, стр. 172 и далее.

<sup>2)</sup> Согласно работе [200],  $\text{LaNiO}_3$  обладает парамагнетизмом Паули и металлической проводимостью; это значит, что  $d_{\gamma}$ -электроны иона  $\text{Ni}^{\text{III}}$  не локализованы, а обладают зонным энергетическим спектром.

наблюдается в феррите  $MnFe_2O_4$ , который представляет собой нормальную шпинель с более низкой по сравнению с обращенными ферритами-шпинелями Ni, Co и Fe, температурой Кюри, хотя ион  $Mn^{2+}$  обладает такой же электронной структурой, как и ион  $Fe^{3+}$ . С другой стороны, если частично или полностью заместить ионы  $Fe^{3+}$  ионами  $Cr^{3+}$ , которые в обеих структурах проявляют сильную тенденцию к занятию октаэдрических позиций, то это приведет к существенному понижению температуры Кюри  $T_c$ . Таким образом, взаимодействия, обусловленные  $\pi$ -связями, действительно слабее взаимодействий типа  $\sigma - \sigma$  (правила А и Б). Другим следствием слабости взаимодействия А — В в шпинелях, содержащих  $Cr^{3+}$ , является возникновение неколлинеарных магнитных структур (§ 3.3).

**90°-ное взаимодействие; шпинель с ферромагнитным взаимодействием В — В.** 90°-ные взаимодействия между катионами с октаэдрической координацией встречаются в качестве побочных взаимодействий, например, в оксидах со структурой NaCl и в шпинелях (в шпинелях это взаимодействие В — В). В том случае, когда они антиферромагнитны, что чаще всего и наблюдается на самом деле, они конкурируют с главными взаимодействиями (180°-ное взаимодействие в структуре NaCl и приблизительно 125°-ное взаимодействие в шпинелях) и могут, если они достаточно сильны, приводить к возникновению угловых спиновых магнитных структур. Для оценки 90°-ных взаимодействий особый интерес представляют нормальные шпинели, которые содержат магнитные ионы только в октаэдрических позициях (В) [132]. В этом случае взаимодействия В — В приводят к магнитному упорядочению октаэдрической подрешетки, которое у оксидных шпинелей в большинстве случаев является антиферромагнитным.

В табл. 3.13 приведены некоторые примеры и указаны соответствующие температуры Нееля. В случае ионов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}$  антиферромагнитное упорядочение согласуется с правилом А. Весьма низкое значение  $T_N$  у  $ZnFe_2O_4$  связано, вероятно, с вырождением основного состояния кристалла и с тем, что образование дальнего антиферромагнитного порядка затруднено ввиду свойств симметрии подрешетки В в шпинелях (§ 3.2, стр. 273 и далее). В противоположность этому у  $ZnMn_2O_4$  ввиду наличия тетрагональной деформации нет никаких ограничений на установление антиферромагнитного порядка и температура Нееля  $T_N$  высока. Однако частично может играть роль также и усиление взаимодействия В — В в плоскости (001), которое появляется в манганитах вследствие тетрагонального искажения (см. ниже). Антиферромагнитный характер взаимодействия  $Cr^{3+} - Cr^{3+}$  в  $ZnCr_2O_4$  (и в некоторых других хромитах) указывает на преимущественную роль прямого обмена катион — катион (см. стр. 314 и далее).

Таблица 3.13

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШПИНЕЛЕЙ С В — В ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ \*)

Состав	Постоянная решетки, Å	Кислородный параметр $u$	$n_B$ (на молекулу при $\sim 4$ К)	$T_N$ , К	$\Theta_K$ , К (**)	$T_c$ , К
$Zn[Fe_2]O_4$	8,416	0,380	—	9	—50	—
$Zn[Mn_2]O_4$	$a = 8,087$ $c = 9,254$	—	—	200	—	—
$Zn[Cr_2]O_4$	8,327	0,386	—	15	—350	—
$Zn[Cr_2]S_4$	9,988	0,385	—	20	+18	—
$Cu[Cr_2]S_4$	9,822	0,381	4,58	—	+390	420
$Cd[Cr_2]S_4$	10,244	0,390	5,2	—	+135	97
$Hg[Cr_2]S_4$	10,237	0,390	5,3	—	+137	60
$Zn[Cr_2]Se_4$	10,443	0,384	—	20	+115	—
$Cu[Cr_2]Se_4$	10,337	0,380	4,94	—	+465	460
$Cd[Cr_2]Se_4$	10,755	0,390	5,4	—	+190	142
$Hg[Cr_2]Se_4$	10,753	0,390	5,4	—	+192	120
$Cu[Cr_2]Te_4$	11,137	0,379	4,93	—	+115	—
$Cu^{+}[Mg_{1/2}^{2+}Mn_{1/2}^{3+}]O_4$	8,31	—	3,82	—	+75	57
$(Li_{1/2}^{+}Zn_{1/2}^{2+})[Li_{1/2}^{+}Mn_{1/2}^{3+}]O_4$	8,19	—	4,24	—	+35	22
$Cu^{+}[Ni_{1/2}^{2+}Mn_{1/2}^{3+}]O_4$	8,31	—	3,15 (***)	—	—20	150

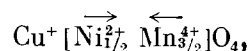
\*) По Лотгерингу [206], Бальтеру [207] и Блассе [84, 208].

\*\*) Константа в законе Кюри — Вейса.

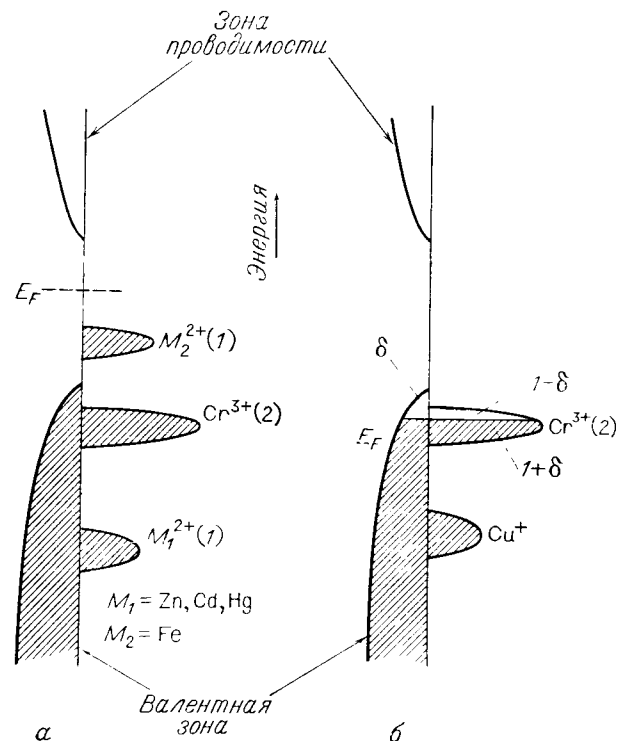
\*\*\*) Ферримагнитная шпинель.

В противоположность этому ферромагнетизм некоторых оксидных шпинелей с ионами  $Mn^{4+}$  в позициях В, например,  $Cu^{+}[Mg_{1/2}^{2+}Mn_{1/2}^{3+}]O_4$  и других соединений (см. табл. 3.13), можно приписать 90°-ному косвенному обменно-взаимодействию  $Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ , которое, согласно правилу Б, является ферромагнитным. Различное поведение ионов  $Mn^{4+}$  и  $Cr^{3+}$ , обладающих одинаковой электронной конфигурацией ( $3d^3$ ), связано, вероятно, с большим перекрытием орбит катиона и аниона в случае иона  $Mn^{4+}$ , который из-за наличия у него большого электрического заряда сильно поляризует окружающие ионы кислорода и одновременно увеличивает примесь ковалентной связи. Определенную роль при этом может играть также упорядочение в В-подрешетке, которое в этих шпинелях совпадает с упорядочением, наблюдающимся в феррите лития (см. стр. 188). Представляет интерес шпинель  $Cu^{+}[Ni_{1/2}^{2+}Mn_{1/2}^{3+}]O_4$ , в которой в позициях В содержится магнитные ионы еще одного сорта, именно  $Ni^{2+}$ . Взаимодействие  $Mn^{4+} - Ni^{2+}$  является антиферромагнитным (видимо, по правилу А), так что результирующее упорядочение магнитных моментов оказы-

вається ферримагнитним:



что и было доказано измерениями температурной зависимости величины  $1/\chi$  [208]. Здесь речь идет о пока что единичном случае наведенного ферримагнетизма, возникающего за счет разбиения октаэдрической подрешетки шпинели на две.



Фиг. 3.57. Схематическое изображение энергетического спектра соединений  $M\text{Cr}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) для  $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Fe}$  и др. (а) и  $M = \text{Cu}^+$  (б). (По Лотгерингу и ван Стапеле [209, 210].)

Чаще, чем у оксидных шпинелей, ферромагнитное упорядочение моментов в подрешетке В обнаруживается у халькогенидных шпинелей, которые в качестве анионов содержат серу, селен или теллур. Примерами таких соединений могут служить описанные Лотгерингом [206] и Бальтцером и др. [207] шпинели с общей формулой  $M\text{Cr}_2\text{X}_4$ , где  $M = \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Hg}$ , а  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  (см. табл. 3.13). Для объяснения электрических и магнитных свойств этих веществ Лотгеринг [209, 210] предположил, что в отличие от обыч-

ной схемы электронных уровней энергии в оксидах (см. фиг. 1.23), уровни, соответствующие ионам  $\text{Cr}^{3+}$ , лежат здесь не в запрещенной зоне между заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости, а чуть ниже верхнего края валентной зоны (фиг. 3.57). Если другим катионом является двухвалентный ион, например  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и т. д., заполненные уровни которого лежат ниже или выше края валентной зоны, валентная зона остается целиком заполненной и вещество представляет собой полупроводник или диэлектрик (фиг. 3.57, а). Наоборот, уровни  $\text{Cu}^+$ , которые лежат, по-видимому, ниже уровней  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (фиг. 3.57, б), заполняются в первую очередь, что проявляется в изменении валентного состава части  $1 - \delta$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ ) и в появлении известного числа дырок в валентной зоне. Эксперимент показывает в соответствии с теорией наличие у рассматриваемого вещества металлической проводимости  $p$ -типа<sup>1)</sup>.

Ферромагнитные взаимодействия  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$  можно интерпретировать на основе правила Б (стр. 315) как нормальное косвенное  $90^\circ$ -ное взаимодействие типа  $\pi - \pi$  с участием аниона. Однако ввиду сравнительно сильной делокализации электронов механизм переноса может быть несколько модифицирован с учетом зонной теории (см. [209, 210, 212, 213] и § 7.1). Прямое взаимодействие катион — анион, которое, как мы видели, у оксидов, как правило, является антиферромагнитным и более сильным, чем косвенное взаимодействие, здесь, очевидно, существенно ослаблено за счет увеличения расстояний  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ , поскольку ионные радиусы анионов S, Se и Te больше радиуса кислорода. Нельзя также исключить и изменение знака прямого обмена при увеличении расстояния катион — катион. Величина обменного  $90^\circ$ -ного взаимодействия определяется в основном величиной перекрытия ( $d_\sigma, p_\pi$ ), которое возрастает с ростом поляризуемости аниона и (при выбранном анионе) с уменьшением расстояния анион — (В) катион. Оказывается также, что взаимодействие может усиливаться за счет увеличения радиуса катиона в позиции А и увеличения характеристического параметра  $u$  структуры шпинели (кислородного параметра). Примеры такого поведения можно найти в табл. 3.13.

Особого упоминания достойны шпинели, тетрагонально искаженные под влиянием эффекта ЯТ, например манганиты  $M^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$  и феррит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . При тетрагональном искажении (кооперативном эффекте ЯТ) в каждом ионе  $\text{Mn}^{3+}$  на  $d_{22}$ -орбите находится один электрон, тогда как  $d_{x^2-y^2}$ -орбита, лежащая в плоскости (001),

<sup>1)</sup> Другую модель предложил Гудинаф [214], который предположил, что в этих соединениях существует распределение валентностей, соответствующее формуле  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}^{3+}]_x\text{X}_4$ , и зонная проводимость, обусловленная сильно ковалентным характером связи вследствие делокализации  $d$ -электронов иона  $\text{Cu}^{2+}$  в тетраэдрических позициях.

не заполнена. В результате возникают анизотропные взаимодействия (см. стр. 317). В плоскостях (001) взаимодействия В — В будут такими же, как и взаимодействия ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , т. е. антиферромагнитными, но вследствие уменьшения расстояния между соседними катионами они могут быть более сильными (имеет место, вероятно, прямое взаимодействие катион — катион). Наоборот, те же взаимодействия в направлениях [011] будут более слабыми из-за смещения ионов в направлении тетрагональной оси (см. фиг. 3.40).

Если тетраэдрическая подрешетка занята магнитными ионами, то взаимодействия А — В ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , расположенных в позициях В, ослабляются искажением решетки, так как косвенные обменные взаимодействия через посредство  $\sigma$ -связи могут осуществляться лишь с двумя из шести соседних анионов. Искажение ЯТ приводит к увеличению расстояния ионов кислорода от катионов, поэтому их орбиты очень мало перекрываются с  $d_{z^2}$ -орбитами катионов и антиферромагнитное взаимодействие А — В ослабляется еще больше. В согласии с этим выводом в манганитах со структурой шпинели и их твердых растворах возникают неколлинеарные спиновые конфигурации, которые ввиду анизотропии взаимодействий могут быть сравнительно сложными (в качестве примера можно назвать систему  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  —  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

У ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации при тетрагональном искажении  $d_{z^2}$ -орбита целиком заполнена, тогда как  $d_{x^2-y^2}$ -орбита содержит один электрон, т. е. магнитна. Все остальные орбиты тоже заполнены. Следовательно, антиферромагнитное взаимодействие ионов  $\text{Cu}^{2+}$  возможно только в плоскостях (001), причем здесь взаимодействия А — В оказываются даже более сильными из-за меньших расстояний между ионами [132]. Что касается  $90^\circ$ -ного взаимодействия, то ясно (см. стр. 314 и далее п. фиг. 3.52, в), что прямой обмен катион — катион, который, по-видимому, преобладал при взаимодействиях  $\text{Cr}^{3+}$  —  $\text{Cr}^{3+}$  и, возможно, также при взаимодействиях  $\text{Mn}^{3+}$  —  $\text{Mn}^{3+}$ , здесь не может приниматься в расчет, так как  $d_{e^-}$ -орбиты у ионов  $\text{Cu}^{2+}$  целиком заполнены и потому немагнитны. Поскольку косвенный антиферромагнитный обмен при  $90^\circ$ -ном взаимодействии осуществляется лишь при условии, что и  $d_{\gamma^-}$  и  $d_{e^-}$ -орбиты являются магнитными (правило А, п. «б») в веществах, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , такой обмен практически никогда не дает вклада. В итоге взаимодействия ионов  $\text{Cu}^{2+}$  типа В — В в общем случае оказываются слабыми, результатом чего является коллинеарное (нелеевское) упорядочение. Следует заметить, что по тем же соображениям (занятость  $d_{e^-}$ -орбит) здесь  $90^\circ$ -ные взаимодействия  $\text{Ni}^{2+}$  —  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$  —  $d^8$ ) в  $\text{NiO}$  также очень слабы.

### Слабый ферромагнетизм

Некоторые антиферромагнетики, например  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  или ортоферриты редких земель со структурой перовскита<sup>1)</sup>, обладают слабым спонтанным ферромагнитным моментом, природа которого долго оставалась необъясненной. В первых попытках объяснения, в частности на примере  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , этот момент трактовался как «паразитный» ферромагнетизм [214, 215], обусловленный ферромагнитными, а может быть, и ферриферромагнитными загрязнениями, присутствующими в образце, отклонениями от стехиометрии и т. д. Происхождение такого «слабого» ферромагнетизма впервые правильно объяснил Дзялошинский [216]. Он показал, что речь идет о характеристическом свойстве самого вещества, не сопряженном с загрязнениями или несовершенством кристаллической структуры, а являющемся естественным следствием симметрии кристалла. Так как слабые ферромагнетики типа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не представляют для нас непосредственного интереса, ограничимся лишь очень краткой их характеристикой.

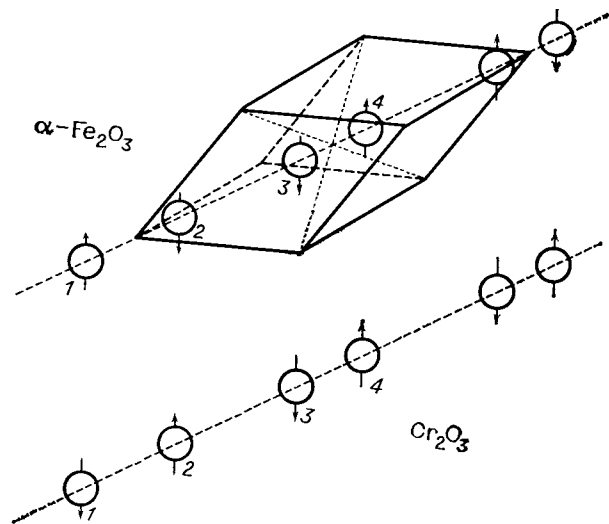
Поясним главные идеи теории Дзялошинского на конкретном примере двух окислов со структурой корунда:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эти вещества особенно удобны для нашей цели, так как на них можно наглядно продемонстрировать условия возникновения слабого ферромагнетизма, который, несмотря на то, что оба вещества кристаллографически изоморфны, обнаруживается только в первом из них. Ромбоэдрическая элементарная ячейка кристалла типа корунда (фиг. 3.58) содержит четыре катиона, лежащих на оси [111]. Как видно из фиг. 3.58, магнитные структуры упомянутых окислов различны: в то время как у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в антиферромагнитном основном состоянии соседние катионы на оси [111] всегда обладают антипараллельными спинами (+ — + —), у  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вдоль этой оси чередуются пары параллельных и антипараллельных спинов (+ — — +). Как показал Дзялошинский, такое различие в расположении магнитных моментов и является внутренней причиной разного поведения названных веществ, если речь идет о возникновении слабого ферромагнетизма<sup>2)</sup>.

Теория содержит два этапа: первый состоит в выяснении вопроса о том, какие ограничения на симметрию кристаллической и магнитной структур накладывает существование спонтанного ферромагнитного момента; второй заключается в термодинамическом решении задачи о магнитном состоянии слабого ферромагнетика. В § 1.1 мы упоминали, что каждый кристалл можно отне-

<sup>1)</sup> О слабом ферромагнетизме редкоземельных ортоферритов см. статью К. П. Белова и А. М. Кадомцевой [248\*]. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Согласно Гудинафу, неодинаковая магнитная структура  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  связана с различием величины обменных взаимодействий в этих веществах [204].

сти к одному из 32 кристаллографических классов, характеризующихся так называемой точечной группой симметрии. Отдельные элементы симметрии (повороты, зеркальные отражения) существенно связаны с расположением атомов в кристалле. Если мы хотим так обобщить понятие о симметрии кристаллов, чтобы оно включало существование магнитных моментов, которые в отличие от координат атомов имеют векторный характер, то к указанным выше элементам симметрии необходимо добавить еще один элемент  $R$ ,



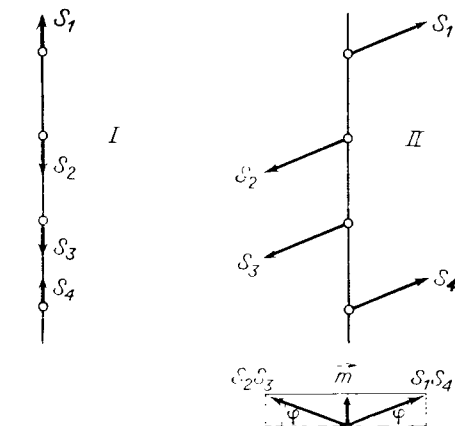
Фиг. 3.58. Антиферромагнитное упорядочение в гематите ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и корунде ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

меняющий направление вектора магнитного момента на обратное<sup>1)</sup>. В результате количество кристаллографических классов возрастает еще на 58. Если известно исходное антиферромагнитное расположение магнитных моментов, то можно отнести его к одному из классов и, судя по тому, какие элементы симметрии содержит этот класс, решить вопрос о возможности существования спонтанного ферромагнитного момента. Существует теорема, гласящая, что отличный от нуля спонтанный момент возможен лишь в том случае, когда он является инвариантом относительно всех операций соответствующей группы симметрии.

<sup>1)</sup> Если рассматривать с макроскопической точки зрения магнитный дипольный момент как момент кругового электрического тока, то поворот этого момента на  $180^\circ$  связан с изменением на обратное направления тока; подобное изменение эквивалентно обращению знака времени.

Если один из классов симметрии содержит в себе непосредственно элемент  $R$ , то это означает, что принадлежащие к данному классу кристаллы обладают следующим свойством: магнитный момент в произвольном узле кристалла инвариантен относительно операции поворота на  $180^\circ$ , т. е.  $\mathbf{m}(x, y, z) = -\mathbf{m}(x, y, z) = 0$ ; такой кристалл должен, следовательно, быть парамагнитным. С этой точки зрения все 90 кристаллографических классов можно разбить на две группы: классы, которые содержат  $R$  как самостоятельный элемент, и классы, которые либо вообще не содержат  $R$ , либо содержат его лишь в комбинации с другими элементами. Первая группа соответствует 32 исходным «кристаллографическим» классам, вторая характеризует различные «магнитные» структуры. Приведенный выше критерий существования спонтанного ферромагнитного момента можно сформулировать также как условие принадлежности кристалла к тому или иному классу.

Исходное антиферромагнитное упорядочение в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зависит от температуры. При  $T < 262$  К спины параллельны направлению  $[111]$ , при температурах от 250 до 950 К они лежат в плоскости  $(111)$ . Пусть I обозначает первую, устойчивую при низких



Фиг. 3.59. Магнитные структуры I и II гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). (По Дзялошинскому [246].)

температурах структуру, а II — вторую структуру. Ферромагнитный момент возникает только в области II и обусловливается взаимным поворотом спинов в плоскости  $(111)$  на некоторый малый угол (фиг. 3.59). В состоянии I подобный поворот спинов не разрешен, так как соответствующая группа симметрии содержит ось симметрии третьего порядка  $[111]$  и перпендикулярные к ней оси второго порядка. Ввиду наличия оси симметрии третьего порядка ферромагнитный момент должен быть параллелен оси  $[111]$ . Но одновременное требование инвариантности момента относительно перпендикулярных к  $[111]$  осей второго порядка приводит к условию  $\mathbf{m} = -\mathbf{m} = 0$ . В состоянии II наличие результирующего ферромагнитного момента совместимо со всеми эле-

ментами симметрии соответствующей группы, среди которых, как легко видеть, не содержится оси третьего порядка. В противоположность этому у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обладающего антиферромагнитным упорядочением типа  $+-+-$ , не может существовать слабого ферромагнетизма, который определялся бы ориентацией спинов по отношению к кристаллографическим осям. Последний вывод основан на том, что отличный от нуля спонтанный момент, как видно из фиг. 3.57, не может быть инвариантным относительно комбинации операций инверсии  $I$  и обращения магнитного момента  $R$ , которую допускает расположение  $+-+-$ <sup>1)</sup>.

Второй этап теории должен объяснить природу искажения магнитной структуры и ферромагнетизм, связанный с возникновением неколлинеарности спинов, установить его тип и определить вызывающие его взаимодействия. Мы ограничимся ради краткости лишь перечислением результатов. Дзялошинский решил задачу на основе термодинамики, используя теорию фазовых переходов Ландау. Он показал, что в выражение для термодинамического потенциала слабого ферромагнетика входит член, соответствующий взаимодействию типа  $\beta S^2 \sin 2\varphi$ , причем  $\beta$  — константа, определяющая величину взаимодействия,  $S$  — спин магнитного катиона ( $\text{Fe}^{3+}$ ), а  $\varphi$  — угол отклонения спина от коллинеарности (фиг. 3.59). Этот член записывают обычно в векторной форме

$$D \cdot [\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]. \quad (3.79)$$

Вектор  $D$  представляет здесь константу взаимодействия и ориентирован в направлении  $[111]$ ,  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  — первоначально антипараллельные спины соседних катионов. Исходя из вида взаимодействия, Дзялошинский пришел к выводу, что оно обуславливается анизотропными взаимодействиями спина с решеткой, которые осуществляются посредством спин-орбитального взаимодействия или же магнитного дипольного взаимодействия. Величина магнитного момента, приходящегося на один катион,  $m = gS\mu_B \cos \varphi$ , определяется отношением величины анизотропного взаимодействия (3.79) к величине эффективного обменного взаимодействия, отвечающего за возникновение исходного антиферромагнитного упорядочения; у  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  этот момент составляет  $1 \cdot 10^{-3} \mu_B$ , что равно приблизительно  $2 \cdot 10^{-4}$  от полного момента иона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5\mu_B$ ).

Феноменологическая теория Дзялошинского, конечно, не в состоянии объяснить внутренний механизм взаимодействия. В этом отношении ее дополнил Мория [217], который разработал теорию косвенного обменного взаимодействия, покоящуюся на эффекте делокализации Андерсона (см. стр. 300). В теории Мории

<sup>1)</sup> Инверсия  $I$  определяется как операция, в результате которой радиус-вектор  $r$  переходит в  $-r$ ; если группа симметрии содержит этот элемент, то это значит, что кристалл должен оставаться инвариантным по отношению к одновременному изменению знаков координат всех атомов на обратные.

анизотропный характер косвенного обмена учтен путем введения в рассмотрение спин-орбитального взаимодействия. Результирующий анизотропный обмен имеет вид (3.79), причем сила взаимодействия линейно зависит от спин-орбитальной связи.

### § 3.5. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО «РАЗБАВЛЕНИЯ» НА ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФЕРРИМАГНЕТИЗМ

В предыдущем параграфе мы занимались анализом механизмов обменных взаимодействий преимущественно с точки зрения поведения изолированной пары катионов, не учитывая при этом кооперативного характера взаимодействий. Но ферромагнетизм, как и все другие формы магнитного упорядочения, ведущие к возникновению спонтанной намагниченности, требует наличия ориентации магнитных моментов по всему кристаллу, т. е. зависит не только от обменных взаимодействий внутри пар ионов, но и от того, каким образом эти пары связаны друг с другом; другими словами, необходимо, чтобы указанные взаимодействия «передавались» от иона к иону и от пары к паре. Так образуются цепочки ионов (или их спинов), которые связаны друг с другом и в идеальном случае нигде не разрываются<sup>1)</sup>. Разрыв произойдет, однако, если в каком-либо месте магнитный ион замещен немагнитным.

Если число замещенных ионов возрастает, происходит разрыв цепочек в других местах и ослабление кооперативных взаимодействий, что проявляется, например, в понижении намагниченности насыщения и температуры Кюри. У ферримагнетика, разумеется, важно, в какую из подрешеток входят немагнитные ионы. Если замещение происходит в подрешетке, обладающей меньшей намагниченностью, то суммарная намагниченность вещества, в противоположность только что сказанному, может увеличиться (по крайней мере в определенной области концентраций). Такое поведение обнаруживается, например, у простых ферритов-шпинелей при замещении магнитных ионов цинком. Цинк занимает преимущественно тетраэдрические позиции в решетке шпинели (см. фиг. 3.16), что практически можно использовать для создания материалов с повышенной намагниченностью насыщения. Очень часто можно на основе данных об изменении результирующей намагниченности сделать вывод о предпочтительном заполнении ионами определенных позиций в кристаллической решетке шпинели, граната и т. д. [11, 82, 218—224].

В простейшем приближении описанное выше ослабление обмена можно характеризовать как ослабление *среднего* эффективного поля обменного взаимодействия. Однако при высоких концентрациях немагнитных ионов такое описание было бы, как легко видеть,

<sup>1)</sup> Мы не рассматриваем состояния на поверхности кристалла.

не очень эффективным, так как реальное обменное поле, которое обладает локальным характером и зависит от того, сколько немагнитных соседей имеет данный магнитный ион, будет испытывать сильные флуктуации. Таким образом, видно, что объяснение свойств магнитно «разбавленного» вещества должно исходить из конкретных данных о кристаллической структуре и представляет собой существенно статистическую задачу. С такой точки зрения и рассмотрели Джиллео [225, 226] и Новик [227, 228] вопрос о ферримагнетизме гранатов и шпинелей, у которых часть магнитных ионов замещена немагнитными. Мы изложим основные идеи и результаты их теории.

Рассмотрим ферримагнетик с двумя однородными магнитными подрешетками А и В, причем каждая из них содержит магнитные катионы одного сорта. В качестве примеров можно привести гранат  $\{Y_3\} [Fe_2](Fe_3) O_{12}$  или упорядоченную шпинель  $Fe [Li_{1/2}Fe_{3/2}] O_4$ , у которых обе подрешетки содержат магнитные ионы одного сорта, т. е.  $Fe^{3+}$ . Если пренебречь обменными взаимодействиями внутри подрешеток, которые обычно намного слабее, чем взаимодействие А — В, то выражение (3.19) для температуры Кюри упростится:

$$T_c \approx \nu \sqrt{C_a C_b}; \quad (3.80)$$

здесь  $\nu$  — константа молекулярного поля, характеризующая взаимодействие А — В между подрешетками,  $C_a$  и  $C_b$  — соответствующие подрешеткам константы Кюри. Если для  $\nu = |\nu_{ab}|$  использовать выражение (3.34), а вместо  $C_a$  и  $C_b$  подставить выражения (3.15а), то получим соотношение

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} kT_c &\approx z_{ab} \left(\frac{x_a}{x_b}\right)^{1/2} |J_{ab}| [S_a(S_a+1) S_b(S_b+1)]^{1/2} \approx \\ &\approx z_{ba} \left(\frac{x_b}{x_a}\right)^{1/2} |J_{ab}| [S_a(S_a+1) S_b(S_b+1)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.81)$$

в котором  $z_{ab}$  и  $z_{ba}$  означают число соседей типа В у иона А и типа А у В, тогда как  $x_a$  и  $x_b$  указывают число ионов сорта А и В на молекулу,  $J_{ab}$  — обменный интеграл, характеризующий взаимодействие А — В, и, наконец,  $S_a$  и  $S_b$  — спины магнитных ионов. Это соотношение можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} kT_c &\approx |J_{ab}| [S_a(S_a+1) S_b(S_b+1)]^{1/2} \times \\ &\times \frac{1}{2} \left[ z_{ab} \left(\frac{x_a}{x_b}\right)^{1/2} + z_{ba} \left(\frac{x_b}{x_a}\right)^{1/2} \right] = \\ &= \left[ \frac{|J_{ab}| |S_a| |S_b|}{2(x_a x_b)^{1/2}} \right] (z_{ab} x_a + z_{ba} x_b), \end{aligned} \quad (3.82)$$

что позволяет дать ему наглядную интерпретацию.

Каждый ион А связан с  $z_{ab}$  ионами В взаимодействием, характеризующимся обменным интегралом  $J_{ab}$ , точно так же, как каждый ион В связан таким же взаимодействием с  $z_{ba}$  ионами А. Если сделать еще замену  $2(x_a x_b)^{1/2} \approx x_a + x_b$ , то величина

$$m = \frac{z_{ab} x_a + z_{ba} x_b}{x_a + x_b} \quad (3.83)$$

означает количество взаимодействий, приходящееся на один магнитный ион, а величина

$$\frac{3/2 kT_c}{m} = |J_{ab}| |S_a| |S_b| \quad (3.84)$$

представляет собой энергию каждого взаимодействия. Указанная формула является исходным пунктом теории Джиллео. Она была подтверждена анализом взаимодействий  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  в различных ферримагнитных и антиферромагнитных кристаллах. Анализ экспериментальных данных показывает, что каждому отдельному взаимодействию, действительно, можно приписать свое значение энергии, поскольку значения  $3/2 kT_c/m$  для разных веществ различаются между собой сравнительно мало (табл. 3.14).

Таблица 3.14

СРАВНЕНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРАХ \*)

Состав	Структура	$T_c (T_N)$ , К	$m$	$T_c/m$ , К
$Fe_3O_4$	Шпинель	848	8	106
$\gamma-Fe_2O_3$		850—950	7,5	113—127
$Li_{1/2}Fe_{3/2}O_4$		950	7,2	132
$Y_3Fe_5O_{12}$	Гранат	545	4,8	114
$Lu_3Fe_5O_{12}$		549	4,8	114
$LaFeO_3$	Перовскит	738	6	123
$YFeO_3$		648	6	108
$\alpha-Fe_2O_3$	Корунд	950	9	106

\*) По Джиллео [225].

Теперь предположим, что часть магнитных ионов замещена немагнитными ионами. Если число оставшихся магнитных ионов в подрешетке А обозначить через  $x'_a$ , а в подрешетке В — через  $x'_b$ , то доли  $k_a$  и  $k_b$  замещенных в подрешетках А и В ионов будут



выражаться формулами

$$k_a = \frac{x_a - x'_a}{x_a}, \quad k_b = \frac{x_b - x'_b}{x_b}. \quad (3.85)$$

За счет понижения концентрации магнитных ионов уменьшается также число взаимодействий. Поэтому в создании ферримагнетизма принимают активное участие не все магнитные ионы. Как предположил Джиллео <sup>1)</sup>, играть роль будут только те ионы, которые связаны обменными взаимодействиями по меньшей мере с двумя другими магнитными ионами из второй подрешетки. Объяснение того, почему не учитываются ионы с единственной обменной связью, следует искать в кооперативном характере ферримагнетизма. Ион, связанный единственной связью с другими, не может «передать» обменное взаимодействие остальным ионам, так как на нем обрывается цепочка обменных взаимодействий, обеспечивающая кооперативные свойства. Таким образом, если такой ион вообще как-то проявляет себя, то лишь в высшей степени «пассивно» благодаря наличию у него собственного магнитного момента и, по-видимому, лишь при очень низких температурах. Вероятность того, что ион подрешетки (*i*) из общего числа *z* соседей, принадлежащих второй подрешетке (*j*), имеет *q* соседних магнитных ионов, определяется формулой

$$p_z(q) = C_z^q k_j^{z-q} (1 - k_j)^q, \quad (3.86)$$

где  $k_j$  ( $j = a, b$ ) — доля немагнитных ионов в подрешетке (*j*), а  $C_z^q = z! / (q! (z - q)!)$  — биномиальный коэффициент.

Отсюда получается, что вероятность  $E_i$  того, что рассматриваемый магнитный ион неактивен, т. е. связан самое большее с одним магнитным ионом, выражается соотношением

$$E_i = E_i(k_j) = \sum_{q=0}^1 p_z(q) = z k_j^{z-1} - (z-1) k_j^z,$$

поэтому для полного числа  $\mathcal{N}_i$  активных ионов в подрешетке *i* имеем

$$\mathcal{N}_i = \mathcal{N}_i(k_i, k_j) = x_i (1 - k_j) [1 - E_i(k_j)], \quad i, j = a, b. \quad (3.87)$$

Умножая  $\mathcal{N}_i$  на магнитный момент  $\langle \mu_i \rangle$ , приписываемый магнитному иону в *i*-й подрешетке, получаем спонтанную намагниченность этой подрешетки при  $T \rightarrow 0$ . Комбинируя ее с определенной

<sup>1)</sup> Первым на это обстоятельство обратил внимание Неель [229] в связи с объяснением свойств NiZn-феррита.

аналогичным образом намагниченностью второй подрешетки (*j*), можно найти суммарную спонтанную намагниченность феррита <sup>1)</sup>.

В то время как намагниченность определяется числом активных ионов, температура Кюри связана, очевидно, с числом активных обменных взаимодействий. Аналогично (3.84) запишем

$$\frac{3}{2} k T_c = \frac{3}{2} k T_c(k_a, k_b) = m(k_a, k_b) \mathcal{E}_0, \quad \mathcal{E}_0 = |J_{ab}| |S_a| |S_b|. \quad (3.88)$$

Количество активных взаимодействий  $m(k_a, k_b)$ , приходящееся на активный ион, определяется следующим образом. Максимальное возможное число взаимодействий, приходящееся на одну молекулу, согласно (3.83), равно  $(z_{ab}x_a + z_{ba}x_b)$ ; при этом каждой паре взаимодействующих катионов приписываются два «взаимодействия». Вероятность возникновения взаимодействия между двумя «активными» ионами определяется множителем

$$P = P(k_a, k_b) = (1 - k_a) [1 - E_a(k_b)] (1 - k_b) [1 - E_b(k_a)], \quad (3.89)$$

поэтому количество «активных» взаимодействий у одной молекулы равно произведению  $(z_{ab}x_a + z_{ba}x_b)P$ . Искомое число взаимодействий  $m(k_a, k_b)$  находим, используя формулу (3.87),

$$m(k_a, k_b) = (z_{ab}x_a + z_{ba}x_b) \frac{P(k_a, k_b)}{\mathcal{N}(k_a, k_b)}, \quad (3.90)$$

$$\mathcal{N}(k_a, k_b) = \mathcal{N}_a(k_b) + \mathcal{N}_b(k_a);$$

отсюда

$$T_c(k_a, k_b) = \frac{m(k_a, k_b)}{m(0, 0)} T_c(0, 0) = \frac{(x_a + x_b) P(k_a, k_b)}{\mathcal{N}(k_a, k_b)} T_c(0, 0), \quad (3.91)$$

где  $T_c(0, 0)$  — точка Кюри исходного «неразбавленного» материала, а  $m(0, 0) = m$  — соответствующее число взаимодействий.

Изложенную теорию можно использовать при изучении ферримагнетиков, у которых взаимодействие между подрешетками значительно сильнее взаимодействий внутри подрешеток. Она применима, таким образом, к ферритам со структурой шпинели и граната, для которых она с самого начала и создавалась.

У шпинелей  $x_a = 1$ ,  $x_b = 2$ ,  $z_{ab} = 12$ ,  $z_{ba} = 6$  и поэтому  $E_a(k_b) = 12k_b^{11} - 11k_b^{12}$ ,  $E_b(k_a) = 6k_a^5 - 5k_a^6$ . В форме, приведенной выше, теория применима к шпинелям, в которых либо содержатся магнитные ионы только одного сорта, либо все замещающие немагнитные ионы принадлежат одной подрешетке. В первом случае безразлично, о нормальной или обращенной шпинели идет

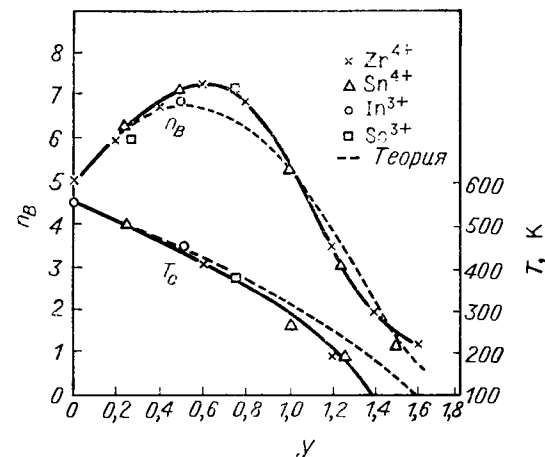
<sup>1)</sup> Поскольку ионы с единственным взаимодействием исключены из расчета, определенная таким образом намагниченность соответствует намагниченности при несколько более высокой температуре, так как истинная намагниченность при 0 К должна, по-видимому, содержать также некий вклад от этих «пассивных» ионов.

речь, во втором случае рассматриваемая шпинель должна иметь нормальную структуру. Этим условиям удовлетворяют, например, системы  $ZnFe_2O_4 - Li_{1/2}Fe_{5/2}O_4$ ,  $ZnFe_2O_4 - MgFe_2O_4$  или  $Mn - Sn$ -шпинели и, кроме того, система  $ZnFe_2O_4 - MnFe_2O_4$ . На основе приведенной теории могут быть рассмотрены также свойства феррита  $MgFe_2O_4$ , который содержит постоянное количество немагнитных ионов  $Mg$ , но обладает меняющимся распределением катионов по подрешеткам. В известном приближении теории можно применить также и к замещенным ферритам со структурой обращенной шпинели, например к  $Fe_3O_4$  или  $NiFe_2O_4$ , поскольку взаимодействия  $M^{2+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  и  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  не слишком сильно отличаются друг от друга по величине. У указанных ферритов это условие приблизительно выполняется, что подтверждается значениями  $T_c/m$  (см. табл. 3.14). Анализ теоретических зависимостей показывает, что для упомянутых выше твердых растворов простых феррошпинелей с  $ZnFe_2O_4$  теория достаточно точно предсказывает положение максимумов на кривых зависимости  $n_B$  от концентрации  $Zn$  (см. фиг. 3.16), хотя теоретические кривые и обнаруживают обычно некоторые отклонения от экспериментальных [226]. К хромитам, представляющим собой нормальные шпинели, теория обычно неприменима, так как взаимодействия  $B - B$  в них по меньшей мере сравнимы со взаимодействиями  $A - B$ , и ими поэтому пренебречь нельзя.

У гранатов  $x_a = 3$ ,  $x_b = 2$ ,  $z_{ab} = 4$ ,  $z_{ba} = 6$  [через  $A$  снова обозначена подрешетка тетраэдрических ионов ( $d$ ) а через  $B$  — октаэдрическая подрешетка ( $a$ )] и поэтому  $E_a(k_b) = 4k_b^2 - 3k_b^1$ , а  $E_b(k_a) = 6k_a^5 - 5k_a^2$ . Отсюда можно снова вычислить результирующую намагниченность как разность намагниченностей подрешеток, а также определить понижение  $T_c$  при магнитном разбавлении. Сравнительно большое число немагнитных ионов, которые могут быть введены в качестве замещающих в гранат  $Y_3Fe_5O_{12}$ , открывает возможность обстоятельного сравнения теории с экспериментом. Как видно из фиг. 3.60, согласие теории с опытом является хорошим при введении в гранаты ионов  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$  и  $In^{3+}$ , которые преимущественно замещают  $Fe^{3+}$  в октаэдрических позициях. Наоборот, замещение в тетраэдрических позициях приводит в некоторых случаях к противоречиям с теорией; причиной этого могут быть внутренние взаимодействия в подрешетках, которые не учитываются в теории Джиллео. При этом явно сказываются также специфические свойства диамагнитных ионов, входящих в решетку. Обстоятельный обзор известных в настоящее время результатов содержится в работах Геллера и др. [82, 223, 224].

В статистической модели, разработанной Новиком, устраняются два основных недостатка теории Джиллео, а именно пренебрежение внутренними взаимодействиями в подрешетках и априор-

ное предположение о «неактивности» ионов, имеющих менее двух магнитных соседей. Предполагается, что при ОК магнитные моменты ионов упорядочены коллинеарно и ориентированы либо в положительном, либо в отрицательном направлении в соответствии с ориентацией локальных молекулярных полей. Величина локального молекулярного поля и его ориентация определяются числом, величиной и характером обменных связей данного иона с соседними ионами. Снова рассмотрим простой ферримагнетик



Фиг. 3.60. Сравнение теории Джиллео с экспериментом для замещенных гранатов  $Y_{3-y}Ca_yM'_yFe_{2-y}(Fe_3)O_{12}$ ,  $M' = Sn, Zr$ ;  $Y_3M''_yFe_{2-y}(Fe_3)O_{12}$ ,  $M'' = Sc, In$ . (По Джиллео и др. [219—222].)

с двумя подрешетками и примем, что немагнитные ионы существуют лишь в одной подрешетке ( $A$ ). Тогда у магнитного иона в подрешетке  $B$  все соседи типа  $A$  немагнитны, а соседи типа  $B$  — магнитны. Если взаимодействие  $B - B$  является антиферромагнитным, ион  $B$  будет обладать магнитным моментом, ориентированным антипараллельно моментам соседей типа  $B$ . Такое локальное антиферромагнитное упорядочение исчезнет, если взаимодействие  $A - B$  станет сильнее взаимодействия  $B - B$ , что можно рассматривать как изменение ориентации локального молекулярного поля. Указанное изменение ориентации может произойти лишь при условии, что число принадлежащих подрешетке  $A$  немагнитных соседей иона  $B$  имеет определенное значение, зависящее от относительной величины обменных взаимодействий  $B - B$  и  $A - B$ , а следовательно, от относительной величины обменных интегралов  $J_{bb}$  и  $J_{ab}$ . Обозначим это минимальное число через  $n_{\min}$ . Забудем на миг о том, что Джиллео в своей модели полностью пренебрегает внутренними взаимодействиями в под-

решетках. Тогда его постулат относительно минимального числа магнитных соседей, которое должен иметь рассматриваемый ион, чтобы стать магнитоактивным, соответствует предположению, что независимо от сорта иона  $q_{\min} = 2$ . Если подрешетка В однородна, то указанное условие можно выразить неравенством

$$-2z_{bb}J_{bb} > -2J_{ab} > -z_{bb}J_{bb}.$$

Отсюда сразу видно, что такой выбор значения  $q_{\min}$  соответствует лишь частному случаю и что это соотношение нельзя рассматривать как общий постулат. Следует заметить, что если считать  $q_{\min}$  подгоночным параметром теории, то можно оценить его величину с помощью независимо выведенных соотношений между соответствующими обменными интегралами. Таким образом, вся теория Новика оперирует только с основными физическими величинами.

Продемонстрируем теперь справедливость модели Новика на простом примере феррита-граната иттрия. Предположим, что замещение магнитных ионов немагнитными возможно как в октаэдрической ( $a$ ), так и в тетраэдрической ( $d$ ) подрешетке. Так как обменные интегралы, характеризующие внутренние взаимодействия,  $J_{aa}$ ,  $J_{dd}$ , весьма малы по сравнению с  $J_{ad}$  (см. стр. 252 и далее), мы вправе положить  $q_{\min}(a) = q_{\min}(d) = 1$ , что в силу соотношений  $z_{aa} = 8$ ,  $z_{dd} = 4$ ,  $z_{ad} = 6$ ,  $z_{da} = 4$ ,  $J_{ij} < 0$  соответствует следующим неравенствам

$$\begin{aligned} -8J_{aa} &< -J_{ad} \text{ для иона «a»}, \\ -4J_{dd} &< -J_{ad} \text{ для иона «d»}. \end{aligned} \quad (3.92)$$

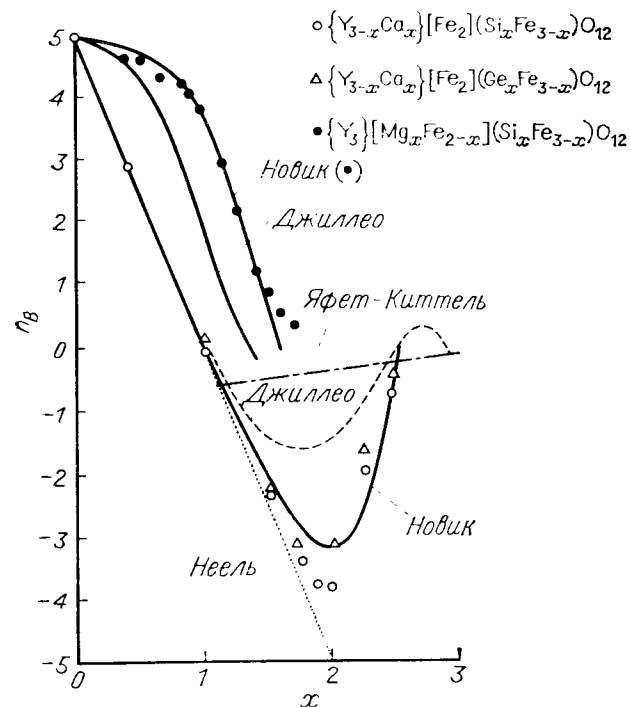
Это значит, что при 0 К все моменты магнитных ионов данной подрешетки параллельны друг другу, за исключением тех, у которых все соседние ионы из второй подрешетки немагнитны. Воспользовавшись введенными ранее соотношениями (3.85) и (3.86), получаем, что вероятность  $p_z(0)$  такого опрокидывания спина равна  $k_a^s$  для иона  $a$  и  $k_d^t$  для иона  $d$ . Эти ионы не участвуют во взаимодействии  $a-d$ , и их магнитные моменты под влиянием соответствующих внутренних антиферромагнитных взаимодействий ( $a-a$  или  $d-d$ ) ориентируются антипараллельно магнитным моментам соседних ионов тех же подрешеток, а следовательно, антипараллельно и их суммарной намагниченности<sup>1)</sup>. Суммарная намагниченность в магнетонах Бора и при 0 К в расчете на 1 молекулу  $\{R_3\} [M_y^s Fe_{2-y}] (M_x^a Fe_{3-x}) O_{12}$ , где  $M^a$  и  $M^d$  — немагнитные ионы в подрешетках  $[a]$  и  $[d]$  соответственно, выражается

<sup>1)</sup> Последнее утверждение не совсем справедливо, если концентрация немагнитных ионов слишком велика.

формулой

$$\begin{aligned} n_B &= 5 \left[ 3 \left( \frac{3-x}{3} - 2k_a^4 \right) - 2 \left( \frac{2-y}{2} - 2k_d^4 \right) \right] = \\ &= 5 \left[ 3-x - 2 \left( \frac{y}{2} \right)^4 - \left( 2-y - 2 \left( \frac{x}{3} \right)^6 \right) \right]. \end{aligned}$$

Как видно из фиг. 3.61, этот теоретический результат хорошо согласуется с экспериментом, причем именно тогда, когда замеще-



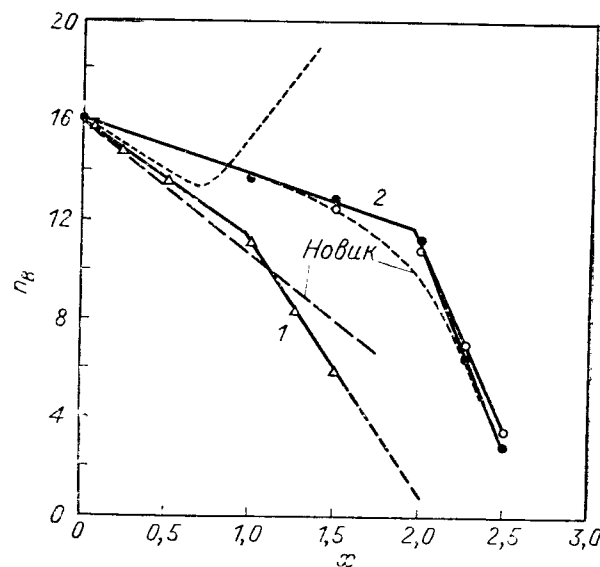
Фиг. 3.61. Магнитный момент  $n_B$  замещенных гранатов при 0 К (теоретические и экспериментальные значения). (По Новика [227].)

ние осуществляется в тетраэдрической подрешетке и теория Джиллео оказывается неприменимой.

Новик с успехом использовал свою модель также и в более сложном случае, например при исследовании редкоземельных гранатов (фиг. 3.62). Так как речь идет о статистической теории, исходящей из представления о локальном молекулярном поле, модель легко обобщить таким образом, чтобы она распространялась и на неоднородные подрешетки, которыми обладают, например, смешанные ферриты, содержащие цинк  $(Zn_xFe_{1-x}) \times [M_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ . Здесь также было достигнуто чрезвычайно хорошее

согласие с экспериментом [228]. Наконец, добавим, что теорию можно распространить на область температур  $T > 0$  К и учесть влияние внешнего магнитного поля. Соответствующие общие формулы и другие подробности можно найти в оригинальных работах Новика.

Известный недостаток модели Новика заключается в том, что она не учитывает возможности локальной спиновой неколлинеарности. Последняя появляется, вероятно, при  $T \rightarrow 0$  К в тех



Фиг. 3.62. Зависимость спонтанного магнитного момента  $n_B(0, 0)$  при 0 К от количества немагнитных ионов, введенных в гранат  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . (По Геллеру и др. [230] и Новику [227].)

1 — состав  $\{Gd_3\}[Sc_xFe_{2-x}](Fe_3)O_{12}$ ; пунктирная линия получена путем вычитания магнитного момента  $\frac{1}{3}Sc_xFe_{2-x}O_{12}$  из величины  $21 \mu_B$ , представляющей собой максимальный вклад в момент группы ионов  $3 Gd^{3+}$ ; 2 — состав  $\{Gd_{3-x}Ca_x\}[Fe_3](Fe_{3-x}M_x)O_{12}$ , где  $M = Si^{4+}$  (черные кружки) и  $M = Ge^{4+}$  (светлые кружки).

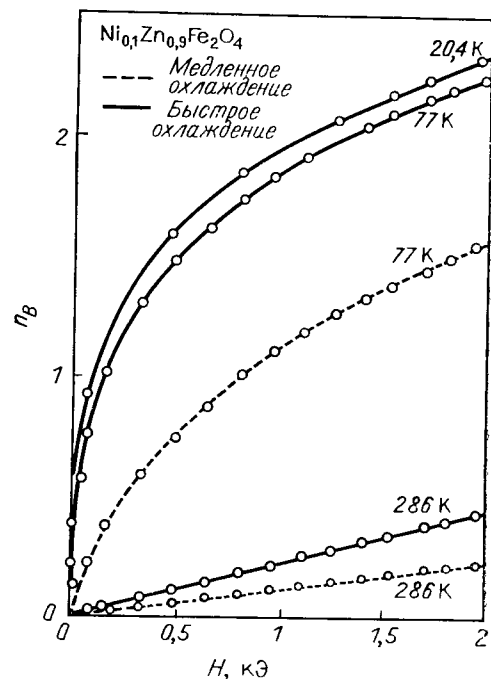
случаях, когда рассматриваемый ион подвергается влиянию взаимодействий противоположного знака и эти взаимодействия сравнимы по величине. Пусть, например, соседями магнитного иона в подрешетке В являются также магнитные ионы, с которыми он связан антиферромагнитными взаимодействиями В — В. Предположим также, что этот ион одновременно слабо связан с моментом в подрешетке А посредством, например, единственного взаимодействия А — В. В результате может возникнуть локальная неколлинеарность спинов А и В такого рода, которая наилучшим образом соответствует взаимно противоположным влияниям взаимодействий А — В и В — В.

На аналогичные представления опирались Геллер и др. [230], которые дали альтернативную качественную интерпретацию приведенных на фиг. 3.62 кривых (теоретический анализ см. в работе [231])<sup>1)</sup>. Если в  $\{Gd_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ , который при 0 К обладает строго антипараллельным неелевским упорядочением магнитных моментов, часть ионов железа в октаэдрических позициях [а] заменить немагнитными ионами, например,  $Sc^{3+}$ , то в тетраэдрической подрешетке возникнут локальные отклонения от антипараллельности спинов в узлах, в которых соседями тетраэдрических ионов (d) являются немагнитные ионы [а]. Так как ионы  $Gd^{3+}$  в подрешетке {с} существенно более сильно взаимодействуют с ионами (d), чем с ионами [а], одновременно возникают также значительные локальные отклонения от антипараллельной ориентации спинов подрешетки {с}, что приводит к снижению суммарной намагниченности. Если же замещение провести в подрешетке (d), то возникнут локальные отклонения лишь спинов ионов  $Fe^{3+}$  в позициях [а], тогда как спины  $Gd^{3+}$  не будут испытывать отклонений (по крайней мере при не слишком больших концентрациях замещающих ионов).

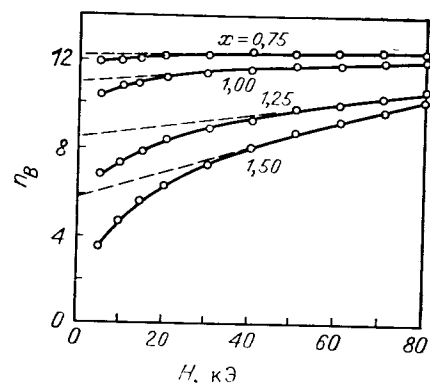
Во всех случаях ослабление кооперативных обменных взаимодействий в ферримагнетиках, обусловленное высокой концентрацией немагнитных ионов в одной или двух подрешетках, вызывает нарушение ферримагнитного упорядочения, которое проявляется скорее в изменении локальной ориентации спинов ионов, нежели в возникновении треугольного упорядочения либо какого-нибудь другого неколлинеарного спинового дальнего порядка (см., однако, [232]).

Существование «неактивных» магнитных ионов, т. е. ионов со слабо связанным или перевернутым спином, проявляется в увеличении восприимчивости парапроцесса, так как эти ионы вносят свой вклад в результирующую намагниченность по существу как свободные парамагнитные ионы. Такое представление лучше всего соответствует действительности при не слишком низких температурах, когда внутренние обменные взаимодействия между ионами одной и той же подрешетки, а также и другие слабые взаимодействия, которыми мы до сих пор просто пренебрегали, малы по сравнению с  $kT$ . Для иллюстрации сказанного на фиг. 3.63 изображена зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для двух образцов никель-цинкового феррита при разных температурах. Различие в поведении быстро и медленно охлажденных образцов обусловлено наличием некоторого количества ионов Zn в октаэдрических позициях быстро охлажденного образца и связано с увеличением числа активных взаимодействий А — В. При низких температурах ионы, обладаю-

<sup>1)</sup> См. также обстоятельную работу [252\*]. — Прим. ред.



Фиг. 3.63. Зависимость намагниченности никель-цинкового феррита от магнитного поля при 77 К. (По Потэне [24].)



Фиг. 3.64. Зависимость магнитного момента насыщения  $Gd_xSc_{5-x}Fe_{5-x}O_{12}$  от напряженности магнитного поля. (По Геллеру и др. [230].)

щие разным числом обменных связей типа А — В, ведут себя по-разному. Магнитные моменты ионов, принимающих участие в большом количестве таких взаимодействий, связаны сильнее и поэтому уже в слабых полях поворачиваются в направлении поля. Наоборот, моменты ионов, которые, например, совсем не имеют связей А — В или обладают одной связью этого типа, в отсутствие магнитного поля ориентированы противоположно моментам остальных ионов и только в сильных магнитных полях переворачиваются и ориентируются параллельно суммарной намагниченности <sup>1)</sup>. Усиление парапроцесса с увеличением содержания немагнитных ионов заметно на фиг. 3.64, на которой приведены кривые зависимости  $\chi_B(H)$  для феррита-граната гадолиния с примесями скандия. Резюмируя, можно сказать, что влияние внешнего поля является причиной:

- парамагнетизма «почти свободных», т. е. слабо связанных ионов;
- изменения угла между спинами соседних ионов;
- скачкообразного изменения ориентации слабо связанных спинов.

Явления «б» и «в» могут наблюдаться и при 0 К.

Следует заметить, что в этом параграфе мы молчаливо предполагали, что в подрешетках не существует ни ближнего, ни дальнего порядка в системе замещающих ионов. Если бы окружение произвольного иона зависело от того, о каком ионе идет речь, то необходимо было бы видоизменить применявшуюся нами статистику

## Литература

- Néel L., Ann. de Phys., 3, 137 (1948). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм». ИЛ, 1956, стр. 56.)
- Néel L., Ann. de Phys., 18, 5 (1932); 5, 232 (1936).
- Landau L., Sov. Phys., 4, 675 (1933).
- Bitter F., Phys. Rev., 54, 79 (1938).
- Bizette H., Squire C., Tsai B., Compt. Rend., 207, 449 (1939).
- Van Vleck J. H., Journ. Chem. Phys., 9, 85 (1941). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм». ИЛ, 1956, стр. 47.)
- Barth T. F. W., Posnjak E., Zs. Kristallogr., 82, 325 (1932).
- Verwey E. Y. W., Heilmann E. L., Journ. Chem. Phys., 15, 174 (1947).
- Serres A., Ann. de Phys., 17, 53 (1932).
- Guillaud C., Thèse. Univ. de Strasbourg, 1943; Journ. Phys. Rad., 12, 223 (1951).
- Gorter E. W., Philips Res. Rep., 9, 295, 321, 403 (1954). [Имеется перевод: УФН, 57, 279, 435 (1955).] Compt. Rend., 230, 192 (1950); Nature, 165, 798 (1950).

<sup>1)</sup> Легирование цинком может привести к «аномальному» изменению температурной зависимости намагниченности [253\*], обусловленной, по мнению авторов, изменением при некоторой температуре ориентации спинов «неактивных» ионов. — Прим. ред.

12. *Schlömann E.*, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, vol. 3, Acad. Press, London — New York, 1960, p. 322.
13. *Тябликов С. В.*, ФММ, 3, 3 (1956).
14. *Гусев А. А.*, Кристаллография, 4, 695 (1959).
15. *Perthel R.*, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., 6, 499 (1964).
16. *Роде В. Е., Ведяев А. В.*, ЖЭТФ, 45, 414 (1963).
17. *Белов К. П.*, Магнитные превращения, Физматгиз, М., 1959.
18. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, «Наука», М., 1964, гл. 14.
19. *Clark A. E., Callen E.*, Journ. Appl. Phys., 39, 5972 (1968).
20. *Белов К. П., Талалаева Е. В., Черникова Л. А., Ивановский В. И.*, Письма в ЖЭТФ, 7, 331, 423 (1968); 9, 671 (1969).
21. *Гусев А. А., Пахомов А. С.*, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 1327 (1961); Кристаллография, 8, 63 (1963).
22. *Пахомов А. С., Гусев А. А.*, ФММ, 18, 156 (1964).
23. *Becker H., Döring W.*, Ferromagnetismus, Springer, Berlin, 1939.
24. *Pauthenet R.*, Ann. de Phys., 3, 428 (1958); Compt. Rend., 243, 1737 (1956).
25. *Néel L.*, Ann. de l'Inst. Fourier, Grenoble, 4, 163 (1949).
26. *Clark C. A., Sucksmith W.*, Proc. Roy. Soc., A225, 147 (1954).
27. *Pauthenet R.*, Ann. de Phys., 7, 710 (1952). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», ИЛ, 1954, вып. 6, стр. 66), Compt. Rend., 230, 1842 (1950).
28. *Rado G. T., Folcn J. V.*, Journ. Appl. Phys., 31, 62 (1960).
29. *Aléonard R.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 15, 167 (1960).
30. *Smart J. S.*, Effective Field Theories of Magnetism, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1966. (Имеется перевод: Дж. Смарта, Эффективное поле в теории магнетизма, «Мир», 1968.)
31. *Paterson R. L.*, Phys. Rev., 171, 586 (1968).
32. *Боголюбов Н. П., Тябликов С. В.*, ДАН СССР, 126, 53 (1959).
33. *Тябликов С. В.*, Укр. мат. журн., 11, 287 (1959).
34. *Тябликов С. В.*, Методы квантовой теории магнетизма, «Наука», М., 1965.
35. Elements of the Theoretical Magnetism, Academia, Praha, 1968.
36. *Bloch F.*, Zs. Phys., 61, 206 (1930); 74, 295 (1932).
37. *Dyson F.*, Phys. Rev., 102, 1217, 1230 (1956). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», ИЛ, 1958, вып. 2, стр. 101, 129.)
38. *Туров Е. А.*, Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов, изд-во АН СССР, М., 1963.
39. *Kaplan H.*, Phys. Rev., 86, 121 (1952).
40. *Kowalewski L.*, Acta Phys. Pol., 21, 121 (1962).
41. *Douglas R. L.*, Phys. Rev., 120, 1612 (1960).
42. *Smart J. S.*, Phys. Rev., 101, 585 (1956).
43. *Власов К. Б., Пшмухаметов Б. Х.*, ЖЭТФ, 27, 71 (1954).
44. *Valenta L.*, Czech. Journ. Phys., 9, 29 (1959).
45. *Туров Е. А., Иргин Ю. П.*, ФММ, 3, 15 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1168 (1958).
46. *Fallot M., Maroni P.*, Journ. Phys. Rad., 12, 256 (1954).
47. *McGuire T. R., Howard L. N., Smart J. S.*, Ceramic Age, 60, 22 (1952).
48. *Anderson E. E.*, Phys. Rev., 134, A1581 (1964).
49. *Littler J. D., Benedek G. B.*, Journ. Appl. Phys., 37, 1320 (1966).
50. *Yasuoka H.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 19, 1182 (1963).
51. *Yasuoka H., Hirai A., Matsuura M., Hashi T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, 1071 (1962).
52. *Matsuura M., Yasuoka H., Hirai A., Hashi T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, 1147 (1962).
53. *Abe H., Matsuura M., Yasuoka H., Hirai A., Hashi T., Fukuyama T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 18, 1400 (1963).
54. *Wertheim G. K.*, Mössbauer Effect, Acad. Press, New York — London, 1964. (Имеется перевод: Г. Вертхейм, Эффект Мёссбауэра, «Мир», 1966.)
55. *Schnelle W. J.*, Journ. Appl. Phys., 36, 1010 (1965).
56. *Baumingen R., Cohen S. G., Marinos A., Ojer S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B1, 123 (1962).
57. *Nowik I., Ojer S.*, Phys. Rev., 153, 409 (1967).
58. *Shull C. G.*, Phys. Rev., 81, 626 (1951).
59. *Shull C. G., Wollan E. O., Koehler W. C.*, Phys. Rev., 94, 912 (1954).
60. *Guillaud C.*, Journ. Phys. Rad., 12, 239 (1951).
61. *Guillaud C., Roux M.*, Compt. Rend., 229, 1133 (1949).
62. *Guillaud C., Crevaux H.*, Compt. Rend., 230, 1256, 1458 (1950).
63. *Butler S. R., Buessem W. R.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 23, 1661 (1962); Journ. Appl. Phys., 34, 1754 (1963).
64. *Hastings J. M., Corliss L. M.*, Phys. Rev., 104, 328 (1956).
65. *Hastings J. M., Corliss L. M.*, Rev. Mod. Phys., 25, 114 (1953); Phys. Rev., 102, 1460 (1956).
66. *Dwight K., Menyuk N.*, Phys. Rev., 119, 1470 (1960).
67. *Moruzzi V.*, Journ. Appl. Phys., 32, 598 (1961).
68. *Pauthenet R., Bochtrol L.*, Journ. Phys. Rad., 12, 249 (1951).
69. *Blackman L. C. F.*, Journ. Electron. Contr., 5, 373 (1958).
70. *Eschenfelder H.*, Journ. Appl. Phys., 29, 378 (1958).
71. *Harrison F. W., Kriessman C. J., Pollack S. R.*, Phys. Rev., 110, 844 (1958).
72. *Brož J., Krupička S., Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., 9, 484 (1959).
73. *Baltzer P. K., Wojtowicz P. J.*, Journ. Appl. Phys., 30, 278 (1959).
74. *Pickart S. J., Nathans R.*, Bull. Am. Phys. Soc., II 3, 231 (1958).
75. *Geller S., Remeika J. P., Sherwood R. C., Williams H. J., Espinosa G. P.*, Phys. Rev., 137, A1034 (1965).
76. *Geller S., Williams H. J., Sherwood R. C.*, Phys. Rev., 123, 1692 (1961).
77. *Guillot M., Pauthenet R.*, Journ. Appl. Phys., 36, 4003 (1965).
78. *Geller S.*, Journ. Appl. Phys., 31, 308 (1960).
79. *Geller S., Bozorth R. M., Gilleo M. A., Miller C. E.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 12, 111 (1960).
80. *Geller S., Bozorth R. M., Miller C. E., Davis D. D.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 13, 28 (1960).
81. *Смоленский Г. А., Поляков В. П., Юдин В. М.*, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 1396 (1961).
82. *Geller S., Williams H. J., Espinosa G. P., Sherwood R. C.*, Bell Syst. Tech. Journ., 43, 565 (1964).
83. *Maxwell L. R., Pickart S. J.*, Phys. Rev., 92, 1120 (1953).
84. *Blasse G.*, Phillips Res. Rep., Suppl. 3 (1964).
85. *Smit J., Wijn H. P. J.*, Ferrites, Philips Tech. Library, Eindhoven, 1959. (Имеется перевод: Я. Смит, Х. Вейн, Ферриты, ИЛ, 1962.)
86. *McGuire T. R.*, Phys. Rev., 91, 206 (1954); 93, 682 (1954).
87. *Bertaut E. F., Pauthenet R.*, Proc. IEE, Suppl., B104, 261 (1957).
88. *Alben R.*, Phys. Rev., B2, 2767 (1970).
89. *Rushbrooke G. S., Wood P. J.*, Mol. Phys., 1, 257 (1958); 6, 409 (1963).
90. *Wojtowicz P. J.*, Journ. Appl. Phys., 31, 26S (1960); 33, 1257 (1962); 35, 991 (1964); Phys. Lett., 11, 48 (1964).
91. *Wojtowicz P. J., Joseph R. I.*, Phys. Rev., 135, A1314 (1964).
92. *Wojtowicz P. J.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 11.
93. *Roth W. L.*, Journ. Phys. Rad., 25, 507 (1964).
94. *Roth W. L.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 25, 1 (1964).
95. *Riste T., Tenzer L.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 19, 117 (1961).
96. *Prince E.*, Journ. Phys. Rad., 25, 503 (1964).
97. *Boyd E. L., Moruzzi V. L., Sonart J. S.*, Journ. Appl. Phys., 34, 3049 (1963).

98. Prince E., Journ. Appl. Phys., **36**, 161 (1965).
99. Rodbell D. S., Jacobs I. S., Owen J., Harris E. A., Phys. Rev. Lett., **11**, 10 (1963).
100. Wollan E. O., Koehler W. C., Phys. Rev., **100**, 545 (1955).
101. Koehler W. C., Wollan E. O., Cable J. W., Acta Cryst., **10**, 845 (1957).
102. Koehler W. C., Wollan E. O., Wilkinson M. K., Phys. Rev., **118**, 58 (1960).
103. Bertaut E. F., Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 516.
104. Bozorth R. M., Kramer V., Remeika J. P., Phys. Rev. Lett., **1**, 3 (1958).
105. Bozorth R. M., Phys. Rev. Lett., **1**, 362 (1958).
106. Typos E. A., Найи В. Е., ФММ, **9**, 10 (1960).
107. Gillo M. A., Journ. Chem. Phys., **24**, 1239 (1956).
108. Shtrikman S., Treves D., Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 485.
109. Белов К. П., Каюмцева А. М., Лебедева Т. М., Письма в ЖЭТФ, **2**, 253 (1965).
110. Jonker G. H., Van Santen J. H., Physica, **19**, 120 (1953).
111. Koehler W. C., Wollan E. O., Journ. Phys. Chem. Solids, **2**, 100 (1957).
112. Watanabe H., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 515 (1957).
113. Goodenough J. B., Journ. Phys. Chem. Solids, **6**, 287 (1958).
114. Goodenough J. B., Wold A., Arnott R. J., Menyuk N., Phys. Rev., **124**, 373 (1961). (Имеется перевод в сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов», ИЛ, 1963, стр. 161.)
115. Goodenough J. B., Wickham D. G., Groft W. J., Journ. Appl. Phys., **29**, 382 (1958); Journ. Phys. Chem. Solids, **5**, 107 (1958).
116. Shirane G., Pickart S. J., Nathans R., Ishikawa Y., Journ. Phys. Chem. Solids, **10**, 35 (1959).
117. Ishikawa Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 834, 1165 (1957).
118. Ishikawa Y., Akimoto S., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 1083 (1957); **13**, 1110, 1298 (1958).
119. Bozorth R. M., Kramer V., Journ. Phys. Rad., **20**, 393 (1959).
120. Swoboda T. J., Toole R. C., Vauzhan J. D., Journ. Phys. Chem. Solids, **5**, 293 (1958).
121. Bozorth R. M., Walsh D. E., Journ. Phys. Chem. Solids, **5**, 1046 (1958).
122. Cloud W. H., Phys. Rev., **111**, 1046 (1958).
123. Bertaut E. F., Forrat F., Journ. Appl. Phys., **29**, 247 (1958).
124. Weni J. J., Rathenau G. W., Gorter E. W., Van Oosterhout G. W., Philips Tech. Rundschau, **13**, 361 (1952).
125. Kaplan T. A., Phys. Rev., **116**, 888 (1960).
126. Enz U., Journ. Appl. Phys., **32**, 22S (1961).
127. Yafet Y., Kittel C., Phys. Rev., **87**, 290 (1952). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, стр. 171.)
128. Kaplan T. A., Phys. Rev., **119**, 1460 (1960).
129. Lyons D. H., Kaplan T. A., Phys. Rev., **120**, 1580 (1960).
130. Lyons D. H., Kaplan T. A., Dwight K., Menyuk N., Phys. Rev., **126**, 540 (1962).
131. Lotgering F. K., Philips Res. Rep., **11**, 190 (1956). [Имеется перевод: УФН, **66**, 247 (1958).]
132. Wickham D. G., Goodenough J. B., Phys. Rev., **115**, 1156 (1959).
133. Jacobs I. S., Journ. Phys. Chem. Solids, **11**, 1 (1959); **15**, 54 (1960).
134. Prince E., Acta Cryst., **10**, 554 (1957).
135. Nathans R., Pickart S. J., Miller A., Bull. Am. Phys. Soc., **II** 6, 54 (1961).
136. Kasper J. S., Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 888 (1959).
137. Olés A. et al., Tables of Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction, Pt. II, Inst. of Nuclear Techniques, Kraków, 1970.
138. Dwight K., Menyuk N., Rogers D. B., Wold A., Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 538.
139. Anderson P. W., Phys. Rev., **102**, 1008 (1956).
140. Grimes D. M., Westrum E. F., Pittsburgh Conf. Magnetism Magnetic Materials, 1955, p. 64.
141. Fayeck M. K., Leciejewicz J., Murasik A., Yamzin I. I., Phys. Stat. Sol., **34**, K29 (1969); **37**, 843 (1970).
142. König U., Bertaut E. F., Gros Y., Mitrikov M., Chol G., Solid State Comm., **8**, 759 (1970).
143. Boucher B., Buhl R., Perrin M., Phys. Stat. Sol., **40**, 171 (1970).
144. Kaplan T. A., Dwight K., Lyons D. H., Menyuk N., Journ. Appl. Phys., **32**, 13 (suppl.) (1961).
145. Yoshimori A., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 807 (1959).
146. Nagamiya T., Journ. Phys. Rad., **20**, 70 (1959).
147. Koehler W. C., Journ. Appl. Phys., **32**, 20S (1961).
148. Wilkinson M. K., Koehler W. C., Wollan E. O., Cable J. W., Journ. Appl. Phys., **32**, 48S (1961).
149. Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А., Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики, «Наука», М., 1965.
150. Bertaut E. F., Compt. Rend., **250**, 85 (1960).
151. Hastings J. M., Corliss L. M., Phys. Rev., **126**, 556 (1962).
152. Menyuk N., Wold A., Rogers D., Dwight K., Journ. Appl. Phys., **33**, 1144 (1962).
153. Nagasawa N., Tzushima T., Phys. Lett., **15**, 205 (1965).
154. McGuire T. R., Pickart S. J., Bull. Am. Phys. Soc., **II** 7, 279 (1962).
155. Nagamiya T., Nagata K., Kitano Y., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **27**, 1253 (1962).
156. Heisenberg W., Zs. Phys., **38**, 411 (1926); **49**, 619 (1928).
157. Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики, 3-е изд., «Высшая школа», М., 1961.
158. Nesbet R. K., Phys. Rev., **122**, 1497 (1961). (Имеется перевод в сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов», ИЛ, 1963, стр. 205.)
159. Stuart R., Marshall W., Phys. Rev., **120**, 353 (1960). (Имеется перевод в сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов», ИЛ, 1963, стр. 193.)
160. Carr W. J., Jr., Journ. Phys. Sec. Japan, **17**, Suppl. B1, 36 (1962).
161. Watson R. E., Freeman A. J., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B1, 40 (1962).
162. Levy P. M., Phys. Rev., **135**, A155 (1964); **147**, 311 (1966).
163. Levy P. M., Phys. Rev., **177**, 509 (1969); Sol. State Comm., **7**, 1813 (1969).
164. Elliott R. J., Thorpe M. F., Journ. Appl. Phys., **39**, 802 (1968).
165. Hartmann-Boutron F., Journ. Phys. (Paris), **29**, 212 (1968).
166. Kramers H. A., Physica, **1**, 182 (1934). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, стр. 185.)
167. Anderson P. W., Phys. Rev., **79**, 350 (1950). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, стр. 193.)
168. Prati G. W., Phys. Rev., **97**, 926 (1955). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, стр. 228.)
169. Ramsey N. F., Phys. Rev., **91**, 403 (1953).
170. Kondo J., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **18**, 541 (1957).
171. Nagamiya T., Yosida K., Adv. Phys., **4**, 1 (1955).
172. Slater J. C., Quart. Progr. Rep. MIT, July 15, 1; Oct. 15, 1 (1953).
173. Heffer F., Oguchi T., Phys. Rev., **115**, 1428 (1959).
174. Goodenough J. B., Loeb A. L., Phys. Rev., **98**, 391 (1955).
175. Goodenough J. B., Phys. Rev., **100**, 564 (1955).
176. Nesbet R. K., Ann. Phys., **4**, 87 (1958); Phys. Rev., **119**, 658 (1960).
177. Yamashita J., Kondo J., Phys. Rev., **109**, 730 (1958).
178. Anderson P. W., Phys. Rev., **115**, 2 (1959).
179. Ellis D. E., Freeman A. J., Journ. Appl. Phys., **39**, 424 (1968).
180. Anderson P. W., Solid State Physics, vol. 14, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 99.

181. *Anderson P. W.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 1, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 25.
182. *Shulman R. G., Sugano S.*, Phys. Rev., 130, 506 (1963).
183. *Knox K., Shulman R. G., Sugano S.*, Phys. Rev., 130, 512 (1963).
184. *Šimánek F., Sroubek Z.*, Phys. Stat. Sol., 4, 251 (1964).
185. *Freeman A. J., Watson R. E.*, Phys. Rev., 120, 1254 (1960); 134, A1526 (1964).
186. *Low W.*, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Suppl. 2, Acad. Press, New York — London, 1960. (Имеется перевод: В. Лой, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, 1962.)
187. *Nathans R., Well G., Cox D. E.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 327.
188. *Shulman R. G., Knox K.*, Phys. Rev. Lett., 4, 604 (1960); Phys. Rev., 119, 94 (1960).
189. *Zener C.*, Phys. Rev., 82, 403 (1951).
190. *Jonker G. H., Van Santen J. H.*, Physica, 16, 337, 599 (1950).
191. *Anderson P. W., Hasegawa H.*, Phys. Rev., 100, 675 (1955).
192. *de Gennes P. G.*, Phys. Rev., 118, 141 (1960).
193. *Goodenough J. B.*, Magnetism and Chemical Bond, Interscience Publ., John Wiley and Sons, New York — London, 1963. (Имеется перевод: Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, «Металлургия», М., 1968.)
194. *Heikes R. R., McGuire T. R., Happel R. J., Jr.*, Phys. Rev., 121, 703 (1961).
195. *Pickart S. J., Nathans R., Shirane G.*, Phys. Rev., 121, 707 (1961).
196. *Kanamori J.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 10, 87 (1959).
197. *Wollan E. O., Child H. R., Koehler W. C., Wilkinson M. K.*, Phys. Rev., 112, 1132 (1958).
198. *Goodenough J. B.*, Phys. Rev., 117, 1442 (1960).
199. *Kanamori J.*, Journ. Appl. Phys., 31, 148 (1960).
200. *Goodenough J. B., Raccach P. M.*, Journ. Appl. Phys., 36, 1031 (1965).
201. *Foa M.*, Compt. Rend., 227, 193 (1948).
202. *Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O.*, Phys. Rev., 83, 333 (1951). (Имеется перевод в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, стр. 403.)
203. *Singer J. R.*, Phys. Rev., 104, 929 (1956).
204. *Smart J. S.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963.
205. *Jonker G. H.*, Physica, 22, 707 (1956).
206. *Lotgering F. K.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 533.
207. *Baltzer P. K., Lehmann H. W., Robbins M.*, Phys. Rev. Lett., 15, 493 (1965).
208. *Blasse G.*, Solid State Comm., 3, 67 (1965).
209. *Lotgering F. K., Van Staplele R. P.*, Journ. Appl. Phys., 39, 417 (1968).
210. *Lotgering F. K., Van Staplele R. P., Van der Steen G. H. A. M., Van Wieringen J. S.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 30, 799 (1969).
211. *Goodenough J. B.*, Coll. Int. sur les Dérivées Semi-Métalliques, Paris, 1965.
212. *Haas C.*, Phys. Rev., 168, 531 (1968).
213. *Bongers P. F., Haas C., Van Run A. M. J. G., Zanmarchi G. G.*, Journ. Appl. Phys., 40, 958 (1969).
214. *Néel L.*, Ann. de Phys., 4, 249 (1949).
215. *Li Y. Y.*, Phys. Rev., 101, 1450 (1956).
216. *Дзялошинский И. Е.*, ЖЭТФ, 32, 1547 (1957); 33, 1454 (1957); Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 241 (1958).
217. *Moriya T.*, Phys. Rev., 117, 635 (1960); 120, 91 (1960); Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 1, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 85.
218. *Pauthenet R.*, Journ. Appl. Phys., 29, 253 (1958).
219. *Gilleo M. A., Geller S.*, Phys. Rev., 110, 73 (1958).
220. *Geller S.*, Journ. Appl. Phys., 31, 30 (1960).
221. *Geller S., Bozorth R. M., Gilleo M. A., Miller C. E.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 12, 111 (1960).
222. *Geller S., Bozorth R. M., Miller C. E., Davis D. D.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 13, 28 (1960).
223. *Geller S., Williams H. J., Espinosa G. P., Sherwood R. C.*, Journ. Appl. Phys., 35, 542 (1964).
224. *Geller S., Espinosa G. P., Williams H. J., Sherwood R. C., Nesbitt E. A.*, Journ. Appl. Phys., 35, 570 (1964).
225. *Gilleo M. A.*, Phys. Rev., 109, 777 (1958).
226. *Gilleo M. A.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 13, 33 (1960).
227. *Nowik I.*, Phys. Rev., 171, 550 (1968).
228. *Nowik I.*, Journ. Appl. Phys., 40, 872 (1969).
229. *Néel L.*, Compt. Rend., 230, 375 (1950).
230. *Geller S., Williams H. J., Sherwood R. C., Espinosa G. P.*, Journ. Appl. Phys., 36, 88 (1965).
231. *Rosencwaig A.*, Canad. Journ. Phys., 48, 2857 (1970).
232. *Satya Murthy N. S., Natera M. G., Youssef S. I., Begum R. J.*, Phys. Rev., 181, 969 (1969).
233. *Plumier R.*, Compt. Rend., 264, 672 (1967); 265, 726 (1967).
234. *Jiráček Z., Šimša Z., Šimšová J., Roskovec V., Vratislav S., Brabers V. A. M.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Moscow, 1973.
- 235\* *Белов К. П.*, Ферриты в сильных магнитных полях, «Наука», 1972.
- 236\* *Свездин А. К., Матвеев В. М.*, ЖЭТФ, 62, 260 (1972).
- 237\* *Пахомов А. С.*, в сб. «Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов», изд-во МГУ, М., 1971, стр. 7.
- 238\* *Левшин П. З., Попов Ю. Ф.*, в сб. «Ферризмагнетизм», изд-во МГУ, М., 1975, стр. 76.
- 239\* *Белов К. П., Талагаева Е. В., Черникова Л. А., Кудрявцева Т. В., Тихонов В. В., Ивановский В. И.*, ЖЭТФ, 61, 1101 (1971).
- 240\* *Талагаева Е. В., Черникова Л. А., Кудрявцева Т. В., Ивановский В. И.*, в сб. «Ферризмагнетизм», изд-во МГУ, М., 1975, стр. 60.
- 241\* *Пахомов А. С., Чербутов В. А.*, ФТТ, 13, 10 (1971).
- 242\* *Яблоцкий Д. А.*, ФТТ, 14, 2849 (1972).
- 243\* *Колддорский Е. П., Пахомов А. С., Шиклош Т.*, Радиотехника и электроника, 2, 334 (1957).
- 244\* *Яковлев Е. И.*, ФММ, 6, 976 (1958).
- 245\* *Белов К. П., Миль Б. В., Соколов В. И.*, в сб. «Физика и химия ферритов», изд-во МГУ, М., 1973, стр. 25.
- 246\* *Norriuchi S., Miyahara S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 28, 529 (1970).
- 247\* *Abe M., Nomura S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 38, 1779 (1975).
- 248\* *Белов К. П., Кадомцева А. М.*, в сб. «Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов», изд-во МГУ, М., 1971, стр. 82.
- 249\* *Поляков В. П.*, ФТТ, 9, 2830 (1967).
- 250\* *Дубинин С. Ф., Сидоров С. К.*, ФТТ, 15, 1798 (1973).
- 251\* *Пахомова Н. Л.*, Тезисы докл. III семинара по технол. получения, строению и физич. свойствам ферритов, Иваново-Франковск, 1975, стр. 77.
- 252\* *Grill A., Schieber M.*, Phys. Rev., B8, 365 (1973).
- 253\* *Пахомова Н. Л., Вишник М. А., Козлов В. А., Касименко Л. М.*, Тр. Междунар. конф. по магнетизму, МГМ-73, 3, 545 (1974).



## Оглавление

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора к немецкому изданию . . . . .	9
Предисловие автора к чешскому изданию . . . . .	10
<b>Глава I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ . . . . .</b>	<b>15</b>
§ 1.1. Кристаллы . . . . .	15
Классификация твердых тел . . . . .	15
Основные типы химической связи . . . . .	20
Энергия и устойчивость кристалла . . . . .	27
§ 1.2. Поведение электронов в кристалле . . . . .	34
Зонная модель и электрические свойства . . . . .	35
Локализованные электроны: обзор основных результатов теории атома . . . . .	42
§ 1.3. Магнитные свойства . . . . .	56
Элементарные магнитные моменты . . . . .	56
Переходные элементы и природа парамагнетизма . . . . .	62
Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм . . . . .	69
§ 1.4. Общая характеристика рассматриваемых магнитных окислов . . . . .	80
Литература . . . . .	88
<b>Глава II. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ . . . . .</b>	<b>90</b>
§ 2.1. Описание структуры . . . . .	90
Общие замечания. Ферримагнетики с собственным и наведенным ферримагнетизмом . . . . .	90
Основные типы структур магнитных окислов и их взаимосвязь . . . . .	96
§ 2.2. Кристаллическое поле . . . . .	121
Расщепление электронных уровней кристаллическим полем . . . . .	123
Промежуточное поле . . . . .	132
Энергия стабилизации; относительная устойчивость октаэдрической и тетраэдрической координаций . . . . .	132
Другие эффекты, обусловленные кристаллическим полем . . . . .	138
§ 2.3. Энергия кристалла и распределение катионов в шпинелях . . . . .	147
Энергия, характеризующая склонность ионов к определенной координации . . . . .	148
Равновесное распределение катионов. Смешанные шпинели . . . . .	157
§ 2.4. Изменение симметрии вследствие эффекта Яна — Теллера . . . . .	160
Общее рассмотрение эффекта Яна — Теллера . . . . .	160

Изменения макроскопической симметрии . . . . .	164
Локальные искажения. Динамический эффект ЯТ . . . . .	172
§ 2.5. Упорядочение катионов; ферримагнетика с наведенным ферримагнетизмом . . . . .	182
Литература . . . . .	192

## Глава III. ФЕРРИМАГНЕТИЗМ . . . . . 197

§ 3.1. Неелевская теория коллинеарного ферримагнетизма . . . . .	197
Постановка задачи . . . . .	197
Решение для двух подрешеток . . . . .	202
Большее число подрешеток . . . . .	222
Константы молекулярного поля . . . . .	228
Границы применимости теории Нееля . . . . .	230
§ 3.2. Экспериментальное подтверждение теории . . . . .	236
Шпинели и гранаты . . . . .	236
Другие структуры . . . . .	256
§ 3.3. Неколлинеарные спиновые конфигурации . . . . .	263
Необходимость обобщения модели Нееля . . . . .	263
Треугольное упорядочение Яфета — Киттеля . . . . .	266
Критерий локальной устойчивости Каплана; применение к шпинелям . . . . .	275
Спиральные структуры . . . . .	282
§ 3.4. Характеристика обменных взаимодействий . . . . .	288
Косвенное обменное взаимодействие . . . . .	292
Физическая интерпретация косвенного обменного взаимодействия . . . . .	298
Механизм «двойного обмена» Зенера . . . . .	306
Влияние электронной структуры катионов на обменные взаимодействия . . . . .	311
Сравнение с экспериментом . . . . .	318
Слабый ферромагнетизм . . . . .	329
§ 3.5. Влияние магнитного «разбавления» на обменные взаимодействия и ферримагнетизм . . . . .	333
Литература . . . . .	345

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим посылать по адресу: 129820, Москва, ИИ-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2. Изд-во «Мир».

С. Крутична  
ФИЗИКА ФЕРРИТОВ  
И РОДСТВЕННЫХ ИМ МАГНИТНЫХ  
ОКИСЛОВ

Том I

Редактор И. Г. Нахимсон  
Художник А. Д. Смеляков  
Художественный редактор В. П. Шаповалов  
Технический редактор А. Г. Резоухова  
Корректор С. А. Денисова

Сдано в набор 25/VI 1976 г.  
Подписано в печать 29/X 1976 г.  
Бумага тип. № 1 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>=11,25 бум. л. 22,5 печ. л.  
Уч.-изд. л. 23,11. Изд. № 2/8375  
Цена 2 р. 47 к. Зак. 01396

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Орлена Трудового Красного Знамени  
Московская типография № 7 «Искра революции»  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли,  
Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

Издательство «Мир»

КНИГИ ПО ФИЗИКЕ

*Готовятся к печати*

Вустер У. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕНЗОРОВ И ТЕОРИИ ГРУПП ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ. Перевод с английского.

Несбитт Е., Верник Дж. ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. Перевод с английского.

Хуберт А. ТЕОРИЯ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В УПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ. Перевод с немецкого.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ. Сборник статей 1973—1974 гг. Перевод с английского.

*Вниманию читателей!*

имеется в продаже книга

Тейлор К., Дарби М. ФИЗИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Перевод с английского, под редакцией акад. С. В. Вонсовского (М., «Мир», 1974, 374 стр., 2 р. 51 к.)

В книге подробно рассмотрены свойства свободных ионов редкоземельных элементов, а также кристаллическая и зонная структура, магнитные и электрические свойства редкоземельных металлов и сплавов — материалов, которые находят все более широкое применение в различных областях науки и техники.

Книгу можно приобрести лично или по почте (наложенным платежом) в фирменной секции издательства «Мир» в Московском Доме книги.

Адрес магазина: 121019, Москва, Г-19, проспект Калинина, 26.

## *Вниманию читателей!*

имеется в продаже книга

**Линч П., Николайдес А. ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ** (с решениями и комментариями). Перевод с английского, под редакцией проф. Г. В. Скродского (М., «Мир», 1975, 264 стр., 87 к.)

Книга содержит около 100 хорошо подобранных и органически связанных между собой задач по следующим разделам: движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях, термоэлектронная эмиссия, энергетические уровни и зонная теория. фотоэлектронная эмиссия, механизм проводимости в полупроводниках: диоды, транзисторы и другие твердотельные приборы.

Книгу можно приобрести лично или по почте (наложенным платежом) в фирменной секции издательства «Мир» в Московском Доме книги.

Адрес магазина: 121019, Москва, Г-19, проспект Калинина, 26.

Заблаговременно оформляйте предварительные заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно оформленный заказ гарантирует приобретение нужной Вам книги.

Книги издательства «Мир» высылают наложенным платежом магазины и отделы «Книга — почтой».

121019. Москва, просп. Калинина, 26, п/я № 42. Московский Дом книги, фирменная секция издательства «Мир».

103050. Москва, ул. Медведева, 1. Отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга».

191025. Ленинград, Пушкинская ул., 4. Магазин № 5 «Техническая книга».

191186. Ленинград, Невский просп., 28. Магазин № 1 Дом книги, отдел «Книга — почтой».

630091. Новосибирск, Красный просп., 60. Магазин № 7 «Техническая книга».