

С. В. ВОНСОВСКИЙ

# МАГНЕТИЗМ

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИА-, ПАРА-,  
ФЕРРО-, АНТИФЕРРО-,  
И ФЕРРИМАГНЕТИКОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1971

**Магнетизм.** С. В. В о н с о в с к и й, монография, Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1971.

Цель книги — изложить современное состояние физических представлений о магнитных свойствах различных твердых тел.

В первой части изложены основные сведения об электродинамике, термодинамике и статистической механике магнитных сред; дана также общая классификация магнитных веществ.

Вторая часть книги посвящена физике магнетизма слабомагнитных веществ, не обладающих атомным магнитным порядком, т. е. диа- и парамагнетиков. Здесь рассмотрен диамагнетизм неметаллических тел, магнитные свойства сверхпроводников, парамагнетизм атомов, молекул и кристаллов, магнитные свойства слабомагнитных металлов и полупроводников; рассмотрен электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), гальвано- и термомагнитные свойства, магнетооптические явления и методы магнитного охлаждения тел.

Третья часть посвящена описанию сильномагнитных веществ, обладающих атомным магнитным порядком, т. е. ферро-, ферри- и антиферромагнетиков. Здесь дано качественное описание ферро- и антиферромагнетиков, теория молекулярного поля, квантовая теория ферро- и антиферромагнетиков — *d*- и *f*-металлов и сплавов; приводятся основные положения современной теории технической кривой намагничивания, проблемы магнетодинамики ферромагнетиков, немагнитные свойства магнитно-упорядоченных веществ. В конце книги описаны ядерные эффекты в веществах с атомным магнитным порядком.

Табл. 57. Рис. 446. Библ. 7000 назв.

*Сергей Васильевич Вонсовский*  
Магнетизм

М., 1971 г., 1032 стр. с илл.

Редактор А. А. Гусев

Техн. редактор К. Ф. Брудно

Корректоры Т. С. Плетнева, Н. Д. Дорохова

---

Сдано в набор 16/III 1971 г.	Подписано к печати 1/IX 1971 г.	Бумага 70×108 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>
Физ. печ. л. 64,5.	Условн. печ. л. 90,30.	Уч.-изд. л. 103,5.
	Т-14341. Цена книги 6 р. 73 к.	Заказ 847.
		Тираж 12 000 экз.

---

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы  
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

---

Московская типография №16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.  
Москва, Трехпрудный пер., 9



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	9
ЧАСТЬ I	
<b>ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МАГНЕТИЗМА</b>	
<b>Глава 1. Введение . . . . .</b>	<b>15</b>
§ 1. Общие замечания (15). § 2. Краткие исторические сведения о развитии учения о магнетизме веществ (17). Литература к главе 1 (22).	
<b>Глава 2. Краткие сведения о магнитных свойствах электрона и электронной оболочки атома . . . . .</b>	<b>24</b>
§ 1. Спин и спиновый магнитный момент электрона (24). § 2. Орбитальный магнетизм одноэлектронного атома (25). § 3. Орбитальный магнитный момент оболочки многоэлектронного атома (25). § 4. Зеемановское расщепление атомных энергетических уровней (29). § 5. Аномальный магнитный момент электрона (32). § 6. Магнитный монополю Дирака (33). § 7. Атом во внешнем магнитном поле: парамагнитный и диамагнитный эффекты (33). Литература к главе 2 (35).	
<b>Глава 3. Краткие сведения о магнитных свойствах нуклонов и атомных ядер</b>	<b>36</b>
§ 1. Магнитные моменты протона и нейтрона (36). § 2. Магнитные моменты атомных ядер (36). § 3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и взаимодействие сверхтонкой структуры (СТС) (38). Литература к главе 3 (40).	
<b>Глава 4. Основы электродинамики магнетиков . . . . .</b>	<b>41</b>
§ 1. Магнитные действия постоянного электрического тока (41). § 2. Магнитные действия магнетиков, намагниченность (43). § 3. Основные типы магнетиков (45). § 4. Кривая намагничивания, петля гистерезиса и магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость (46). § 5. Теорема Ампера (48). § 6. Общее микроскопическое определение магнитного момента (48). Литература к главе 4 (49).	
<b>Глава 5. Основы термодинамики и статистической механики магнетиков</b>	<b>50</b>
§ 1. Уравнения 1-го и 2-го начала термодинамики (50). § 2. Термодинамические условия равновесия (52). § 3. Основные дифференциальные соотношения термодинамики (52). § 4. Статистическая механика (53). § 5. Общее квантовомеханическое определение энергии и среднего магнитного момента электрона в магнитном поле (56). Литература к главе 5 (58).	

§ 1. Феноменологическая классификация (59). § 2. Физическая классификация (59). § 3. Основные типы магнитных состояний вещества (62). § 4. Детальная физическая классификация магнитных состояний вещества (63). Литература к главе 6 (66).

ЧАСТЬ II

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, НЕ ОБЛАДАЮЩИХ АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ. СЛАБОМАГНИТНЫЕ ТЕЛА — ДИАМАГНЕТИКИ И ПАРАМАГНЕТИКИ**

§ 1. Теория диамагнитной восприимчивости атомов, ионов и молекул (69). § 2. Основные опытные данные (77). § 3. Метод молекулярных орбит (82). § 4. Магнитное экранирование ядер (83). § 5. Диамагнетизм неметаллических кристаллов (84). Литература к главе 7 (86)

§ 1. Критическая температура и критическое магнитное поле (89). § 2. Магнитные свойства сверхпроводников (91). § 3. Основы микроскопической теории сверхпроводимости. Куперовские пары (92). § 4. Объяснение магнитных свойств (94). § 5. Природа «промежуточного» состояния по Ландау (доменная структура) (96). § 6. Природа поверхностной энергии на границе сверхпроводящей фазы. Сверхпроводники I и II рода (97). § 7. Феноменологическая теория Гинзбурга — Ландау и ее обобщение по Абрикосову — Горькову (98). § 8. «Накачка» магнитного потока с помощью сверхпроводника (101). § 9. Разрушение сверхпроводимости током (101). § 10. Квантование магнитного потока (102). § 11. Гиромагнитный эффект (102). Литература к главе 8 (104).

§ 1. Теория парамагнетизма атомов и ионов (107). § 2. Основные опытные данные (120). § 3. Парамагнетизм молекул (126). Литература к главе 9 (129).

§ 1. Типы неметаллических парамагнитных кристаллов (130). § 2. Влияние на магнитные ионы внутрикристаллического окружения (поле лигандов) (130). § 3. Гамильтониан магнитного иона в кристалле (131). § 4. Частные случаи, различающиеся величиной лигандного поля (132). § 5. Теоретико-групповая трактовка внутрикристаллических расщеплений уровней магнитных ионов (133). § 6. Физическая интерпретация расщепления атомных уровней в кристаллах (143). § 7. Влияние спина и «замораживание» орбитальных моментов (147). § 8. Теоретико-групповая трактовка спин-орбитального расщепления (151). § 9. Теорема Крамерса (153). § 10. Эффект Яна — Теллера (154). § 11. Оценки величин расщеплений (155). § 12. Эффект «размораживания» орбитальных моментов (156). § 13. Метод спин-гамильтониана

(159). § 14. Учет магнитного взаимодействия ионов (161). § 15. Гиромагнитное отношение ионов в парамагнитных кристаллах (162). Литература к главе 10 (164).

<b>Глава 11. Магнитные свойства металлов, не обладающих атомной магнитной структурой</b> . . . . .	166
<b>А. Металлы нормальных групп</b> . . . . .	166
§ 1. Введение (166). § 2. Основные свойства идеального ферми-газа. Поверхность Ферми (168). § 3. Паулиевский парамагнетизм электронов проводимости (170). § 4. Диамагнетизм электронов проводимости (175). § 5. Основы электронной теории (слабого) магнетизма металлов с произвольным законом дисперсии (187). § 6. Эффект де Гааза — ван Альфена при произвольном законе дисперсии (207).	
<b>Б. Металлы переходных групп</b> . . . . .	216
§ 7. Магнитные свойства переходных металлов (216). Литература к главе 11 (224).	
<b>Глава 12. Магнитные свойства полупроводников</b> . . . . .	229
-§ 1. Электронная структура полупроводников (229). § 2. Условие нейтральности, химический потенциал (231). § 3. Различные составляющие магнитной восприимчивости (235). § 4. Сравнение с опытом (247). § 5. Связь магнитных свойств полупроводников с природой химических связей в них (251). § 6. Заключение (251). Литература к главе 12 (252).	
<b>Глава 13. Магнитный (электронный) резонанс в веществах, не обладающих атомным магнитным порядком</b> . . . . .	254
§ 1. Циклотронный резонанс (254). § 2. Электронный парамагнитный резонанс (278). § 3. Резонансное поглощение звука в парамагнетиках (магнетоакустический парамагнитный резонанс) (300). Литература к главе 13 (303).	
<b>Глава 14. Гальвано- и термомагнитные явления в металлах и полупроводниках, не обладающих магнитным порядком</b> . . . . .	313
§ 1. Феноменологическая теория гальвано- и термомагнитных эффектов (313). § 2. Магнетосопротивление и эффект Холла (318). § 3. Микроскопическая теория магнетосопротивления и эффекта Холла по модели свободных электронов (320). § 4. Трудности модели свободных электронов (323). § 5. Модель двух полос (двухзонная модель) и правило Колера (325). § 6. Теория гальваномагнитных явлений в металлах при произвольном законе дисперсии (327). § 7. Гальваномагнитные явления в квантующем магнитном поле (335). § 8. Термомагнитные явления в квантующем магнитном поле (339). Литература к главе 14 (342).	
<b>Глава 15. Магнетооптические явления</b> . . . . .	346
§ 1. Феноменологическая теория эффекта Фарадея и эффекта Коттона — Мутона (Фохта) (346). § 2. Микроскопическая теория (352). § 3. Магнетооптические свойства полупроводников (357). § 4. Магнетооптические свойства металлов (360). § 5. Геликоны (360). § 6. Фотомагнитный эффект (эффект Кикоина — Носкова) (362). § 7. Рассеяние света на магнитном поле (363). Литература к главе 15 (363).	

- § 1. Введение (368). § 2. Магнитный метод охлаждения (368).  
 § 3. Метод магнитного охлаждения для ядерных парамагнетиков (375).  
 § 4. Время релаксации при адиабатическом размагничивании (375).  
 § 5. Типичная схема магнитных установок для получения сверхнизких температур (377). § 6. Использование сверхпроводящего фазового перехода для получения низких температур (379). § 7. Использование адиабатического размагничивания металлов и некоторые другие вопросы (380). Литература к главе 16 (381).

ЧАСТЬ III

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ С АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ. СИЛЬНОМАГНИТНЫЕ ТЕЛА — ФЕРРОМАГНЕТИКИ, АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ, ФЕРРИМАГНЕТИКИ**

- § 1. Основные свойства ферромагнетиков (385). § 2. Основные свойства антиферромагнетиков и ферримагнетиков (389). § 3. Молекулярное поле Вейсса (391). § 4. Определение природы атомных носителей магнитного момента по парамагнитному эффекту (393). § 5. Обменное взаимодействие: метод магнитной нейтронографии (397). Литература к главе 17 (398).

- § 1. Феноменологическая теория молекулярного поля (400). § 2. Уточнение теории молекулярного поля в рамках квазиклассического метода (407). § 3. Термодинамическая теория ферромагнитного превращения (417). § 4. О критических явлениях вблизи точки Кюри (431). § 5. Попытки построения строгой теории фазовых переходов второго рода (438). § 6. Магнитные переходы первого рода (440). Литература к главе 18 (446).

- § 1. Обменная теория ферромагнетизма — метод энергетических центров тяжести (455). § 2. Классическая теория спиновых волн (462). § 3. Квантовая теория спиновых волн (472). § 4. Уточнение теории ферромагнетизма (484). § 5. Применение квантостатистического метода функций Грина (492). § 6. Оценка параметра обменного взаимодействия (503). Литература к главе 19 (505).

- § 1. Предварительные замечания (512). § 2. Распределение зарядовой и спиновой электронной плотности в  $d$ - и  $f$ -металлах (513). § 3. Обменное взаимодействие в  $f$ - и  $d$ -металлах (521). § 4. Ферромагнетизм в модели коллективизированных электронов (526). § 5. Основы  $s-f$ -обменной модели (553). § 6. Особенности магнитных и некоторых других физических свойств редкоземельных металлов (564). § 7. Микрокопическая  $s-f$ -обменная модель (574). § 8. Объяснение магнитных

свойств РЗМ на основе  $s - f$ -обменной модели (589). § 9. Заключительные замечания (603). Литература к главе 20 (605).

**Глава 21. Атомный магнитный порядок в металлических сплавах . . . . . 615**

§ 1. Классификация магнитных сплавов (615). § 2. Атомные магнитные моменты и точки Кюри ферромагнитных сплавов (616). § 3. Сильно разбавленные растворы парамагнитных атомов в кристаллах (625). § 4. Общая задача поведения атомов магнитной примеси в металлических кристаллах (630). § 5. Теория бинарных ферромагнитных сплавов по модели Гейзенберга (638). § 6. Спин-волновая теория магнитно-упорядоченных кристаллов с примесями (651). § 7. Эффекты, обусловленные взаимодействием примесей (659). § 8. Случай линейных и плоских дефектов (664). § 9. Зависимость среднего атомного магнитного момента сплава от состава и степени порядка по  $s - d$ -модели (666). § 10. Средний магнитный момент сплава с обменными взаимодействиями разных знаков (667). § 11. Заключительные замечания (671). Литература к главе 21 (672).

**Глава 22. Теория антиферромагнетизма и ферримагнетизма . . . . . 679**

§ 1. Вводные замечания (679). § 2. Проблема основного состояния (680). § 3. Нейтронографические исследования антиферромагнетиков (686). § 4. Косвенная обменная связь в неметаллических соединениях (687). § 5. Квазиклассическая теория антиферромагнетизма (приближение молекулярного поля) (702). § 6. Термодинамическая теория антиферромагнетизма (714). § 7. Теория спиновых волн в антиферромагнетиках (718). § 8. Квазиклассическая теория ферримагнетизма (724). § 9. Теория магнитных структур в антиферромагнетиках неметаллах по Дзялошинскому (741). § 10. Феноменологическая трактовка ферримагнетизма (742). § 11. Слабый ферромагнетизм (749). § 12. Антиферромагнетики со слоистой структурой и метамагнетизм (759). § 13. Антиферромагнитные металлы (761). § 14. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм соединений элементов группы урана (762). Литература к главе 22 (763).

**Глава 23. Теория кривых намагничивания ферромагнетиков . . . . . 774**

§ 1. Введение (774). § 2. Основные типы взаимодействий в ферромагнитном кристалле (774). § 3. Другие типы магнитной анизотропии (789). § 4. Распределение самопроизвольной намагниченности в кристалле (793). § 5. Малые (однодоменные) ферромагнитные частицы (800). § 6. Суперпарамагнетизм (805). § 7. Тонкие ферромагнитные пленки (808). § 8. Экспериментальные доказательства существования доменов (811). § 9. Процессы намагничивания (826). § 10. Обратимые процессы смещения (826). § 11. Обратимые процессы вращения (833). § 12. Приближение к насыщению (838). § 13. Магнитный гистерезис (839). § 14. Магнитные материалы (853). Литература к главе 23 (861).

**Глава 24. Магнитно-упорядоченные вещества в переменных магнитных полях и временные эффекты . . . . . 878**

§ 1. Дисперсия магнитной проницаемости (феноменологическая трактовка) (878). § 2. Влияние доменной структуры на дисперсию магнитной проницаемости (881). § 3. Ферромагнитный резонанс, однородные магнетостатические колебания (886). § 4. Неоднородные магнетостатические колебания (891). § 5. Спин-волновой резонанс (893).

§ 6. Связи ферромагнитного резонанса с магнетомеханическими эффектами (895). § 7. Ферромагнитные релаксационные процессы и проблема ширины резонансной линии (897). § 8. Нелинейные эффекты и некоторые другие эффекты (898). § 9. Ферромагнитный и антиферромагнитный резонанс (901). § 10. Магнитная вязкость (903). Литература к главе 24 (907).

<b>Глава 25. Влияние атомного магнитного порядка на немагнитные свойства вещества . . . . .</b>	<b>917</b>
§ 1. Тепловые свойства (917). § 2. Магнитострикция и магнитоупругие свойства ферромагнетиков (918). § 3. Электрические свойства ферромагнетиков (925). § 4. Теплопроводность (940). § 5. Гальваномагнитные и термомагнитные четные эффекты (941). § 6. Нечетные кинетические эффекты (948). § 7. Оптические, магнетооптические и некоторые другие свойства ферромагнетиков (958). § 8. Суперпроводимость в металлах с магнитными ионами и влияние на нее магнитного порядка (965). § 9. Эффект Кондо (969). Литература к главе 25 (974).	
<b>Глава 26. Ядерные методы исследований в магнетизме . . . . .</b>	<b>987</b>
§ 1. Введение (987). § 2. Магнитная нейтронография (987). § 3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в магнитно-упорядоченных веществах (993). § 4. Эффект Мессбауера и его применение в исследованиях магнетизма (1000). Литература к главе 26 (1011).	
<b>Литература . . . . .</b>	<b>1020</b>
I. Общая литература (1020). II. Сборники по различным вопросам магнетизма (1023). III. Всесоюзные и международные конференции по различным вопросам магнетизма (1026).	
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>1027</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В современной физике учение о магнетизме — обширный раздел, органически связанный с большинством ведущих областей физической науки. Это вытекает, прежде всего, из того факта, что у всех элементарных частиц одним из основных первичных свойств являются их магнитные характеристики. Все эти частицы, даже электрически нейтральные (например, нейтрон), суть носители элементарных магнитных моментов. Электромагнитное поле также «наполовину» относится к магнетизму. Все это делает магнетизм универсальным явлением природы. С магнитными свойствами и процессами мы встречаемся повсюду — от микромира до безграничных просторов космоса.

Автор еще в 1952 г. сделал попытку дать обзор состояния физики магнитных явлений частиц и веществ (см. книгу «Современное учение о магнетизме», Гостехиздат, М., 1952). Однако после выхода этой книги в этой области физики произошли весьма заметные изменения, вызванные все возрастающим потоком информации со стороны эксперимента и развитием теории. На наших глазах происходит процесс непрерывного обновления и омоложения этой весьма почтенной по возрасту (более 2000 лет!) физической дисциплины. Как и во всех областях естествознания, здесь блестяще оправдывается гениальное предвидение В. И. Ленина о вечном прогрессе науки: «Электрон так же неисчерпаем, как и атом, природа бесконечна...» \*). В данном случае можно сказать: магнетизм материи неисчерпаем в своих проявлениях!

Действительно, каждый новый шаг в физике, связанный с дальнейшими, более детальными сведениями о свойствах микрочастиц, одновременно раскрывает перед нами все новые и новые черты и их больших коллективов — макроскопических тел. «Передний край науки», там, где познают принципиально новые, ранее совершенно неизвестные нам свойства материи, тесно связан со всем, что было открыто ранее; в этой диалектической связи и заключена вечная молодость всех «старых» разделов науки.

Для иллюстрации достаточно напомнить о том перевороте, который произошел в физике конденсированных сред, в том числе и в физике их магнитных свойств, 35—40 лет назад после появления квантовой механики, являвшей собой новый этап в физике микромира. Тогда была создана зонная теория твердых тел (кристаллов), в которой были преодолены, казалось бы неразрешимые трудности («катастрофы») классической электронной теории Друде — Лорентца. Зонная теория в свою очередь привела к фундаментальным открытиям в физике металлов и полупроводников. В области магнетизма квантовая механика позволила впервые дать теоретическое объяснение равновесных магнитных свойств веществ, которые не могли быть поняты в рамках классической статистической

---

\*) В. И. Ленин, Полное собрание сочинений, 5-е издание, том 18, стр. 277, Госполитиздат, 1961.

механики. Квантовая теория магнетизма вещества шаг за шагом снимала трудности, имевшиеся в классической теории (парамагнетизм щелочных металлов, природа ферромагнетизма и т. п.), а также указала путь для новых открытий (диамагнетизм Ландау, осцилляционные эффекты в магнитном поле, антиферромагнетизм, ферримагнетизм и т. п.).

Успехи в физике микромира, связанные с изучением атомного ядра, также сказались и на дальнейшем развитии учения о магнетизме.

Здесь прежде всего следует упомянуть, во-первых, о широком применении ядерных методов к исследованию свойств и структуры магнетиков, а именно о магнитной нейтронографии, ядерном магнитном резонансе (ЯМР), магнитном аспекте резонансного поглощения гамма-лучей (эффект Мессбауэра) и т. п., и, во-вторых, об открытии специфических магнитных свойств нуклонов (магнитные форм-факторы), атомных ядер и их совокупностей.

Наконец, существенное значение приобрели эффекты, связанные с магнитным взаимодействием ядерной и электронной систем вещества (сверхтонкая структура спектров — оптических ЯМР, ЭПР и т. п.). В самое последнее время передний край фронта исследований в физике переместился в область изучения внутренней структуры элементарных частиц, установления связи между ними (систематика элементарных частиц по их основным характеристикам, в известной мере аналогичная тому, что было сделано в прошлом веке Д. И. Менделеевым для атомов химических элементов). Следует ожидать, что успехи в этой области физики приведут к новым открытиям и в области магнетизма. Первой ласточкой этого является использование гипотезы кварков для объяснения аномальных магнитных моментов нуклонов.

Главная цель автора при написании этой книги состояла в том, чтобы изложить, по возможности в доступной форме, ту ситуацию, которая сложилась в магнетизме вещества к настоящему времени. Естественно, что охватить одинаково подробно все многочисленные аспекты физики магнитных явлений в одной книге — практически невыполнимая задача. Поэтому в настоящей монографии затронут лишь круг вопросов, связанных с наиболее важными магнитными явлениями, протекающими в макроскопических веществах.

Книга состоит из трех частей: первая часть — основные понятия и представления магнетизма (гл. 1—6); вторая часть — магнитные свойства веществ, не обладающих атомным магнитным порядком (гл. 7—16); третья часть — магнитные свойства веществ с атомным магнитным порядком (гл. 17—26).

В начале первой части дается общее введение (гл. 1), затем приводятся краткие сведения об электронном и ядерном магнетизме в атомных масштабах (гл. 2 и 3). В следующих разделах дана краткая сводка по феноменологической электродинамике, термодинамике и статистической механике магнитных сред (гл. 4 и 5). Гл. 6 посвящена общей классификации магнитных веществ.

Последующие десять глав (7—16), составляющие вторую часть книги, посвящены отдельным проблемам магнетизма слабомагнитных веществ, не обладающих атомным магнитным порядком (диа- и парамагнетики). Последовательно рассмотрены диамагнетизм неметаллических тел (гл. 7), магнитные свойства сверхпроводников (гл. 8), парамагнетизм систем слабозаимодействующих атомов и молекул (гл. 9), парамагнетизм кристаллов — твердых солей и других неметаллических тел (гл. 10), магнитные свойства слабомагнитных металлов (гл. 11), полупроводников (гл. 12). В гл. 13 рассмотрены различные типы электронного резонанса (циклотронный резонанс, ЭПР и др.) в веществах, лишенных атомного магнитного порядка, а в гл. 14 и 15 — соответственно гальвано- и термомагнитные свойства и магнетооптические явления в этих телах. Наконец, в гл. 16 описаны методы магнитного глубокого охлаждения тел.



Третья наибольшая по объему часть монографии посвящена магнитным свойствам веществ, обладающих атомным магнитным порядком, — ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. Вводная гл. 17 содержит феноменологическое описание ферро- и антиферромагнетиков. Далее изложены: теория молекулярного поля (гл. 18), основы квантовой теории самопроизвольной намагниченности ферро- и антиферромагнетиков (гл. 19). Квантовой теории ферромагнитных металлов  $d$ - и  $f$ -типа посвящена гл. 20. Состояние теории ферромагнитных сплавов изложено в гл. 21. Общая теория антиферро- и ферримагнетизма дана в гл. 22. В гл. 23 приводятся основные положения современной теории кривых намагничивания и перемагничивания ферромагнитных веществ. Магнетодинамике ферромагнетиков, т. е. их поведению в переменных магнитных полях (и другим временным эффектам), отведена гл. 24. Специфическое поведение некоторых типичных немагнитных свойств в магнитно-упорядоченных веществах рассмотрено в гл. 25. Наконец, в последней гл. 26 описаны ядерные эффекты в веществах с атомным магнитным порядком.

В монографии автор ограничился в основном рассмотрением физической стороны магнитных свойств макроскопических веществ. Проблемы прикладного магнетизма — магнитные материалы, магнитные измерения, магнитные методы контроля, магнитная дефектоскопия и т. п. — почти не рассматриваются; о них лишь упоминается в связи с теми или иными физическими проблемами (см., например, гл. 23). Эти практические вопросы требуют специального подробного рассмотрения в отдельных книгах. По тем же причинам не рассмотрен земной и космический магнетизм, магнитная гидродинамика, магнитные свойства плазмы и т. д.

Книга не преследует энциклопедических целей. В ее задачу входит лишь ввести читателя в самую гущу современных идей и трактовок, а также новых результатов в различных разделах учения о магнетизме веществ — этой живой и быстро развивающейся отрасли физической науки.

Важную часть настоящей книги составляет библиография. Работы, цитируемые в каждой главе, даются в конце ее под номерами, ссылки на них в тексте главы даются в квадратные скобки (например: см. работу Турова [46]). Монографии, учебники и обзоры, часто упоминаемые в тексте (во всех главах), приведены в конце книги в разделе I «Общая литература» в алфавитном порядке по авторам. Ссылки на них в тексте даются по фамилии автора и году издания (в скобках), например: Белов (1957). В дополнение к общей литературе приведен также список (см. II «Сборники по различным вопросам магнетизма») сборников статей, коллективных монографий и некоторых томов продолжающихся изданий (типа «Solid State Physics»), целиком или частично посвященных вопросам магнетизма. Эти сборники, как таковые, не упоминаются в тексте, за исключением случаев, когда из них цитируются отдельные статьи (тогда ссылки даются обычным путем в конце глав). Наконец, дан список проходивших за последние 20 лет конференций по магнетизму (III. «Всесоюзные и международные конференции по различным вопросам магнетизма»); в этом списке указан город и год проведения конференции, а также приводятся данные о публикации трудов соответствующей конференции. Таким образом, эта литература, приведенная в конце книги, имеет самостоятельное значение и может быть использована для справок.

Списки статей, цитированных в каждой главе, составляют свыше 7000 названий и, как надеется автор, отражают основные работы на период написания книги, но при этом никак не претендуют на энциклопедическую полноту. Работы по различным аспектам магнетизма появляются непрерывно и в очень большом числе, и поэтому работы самого последнего времени, появившиеся в период подготовки книги к печати (со второй половины 1969 г.), упомянуты лишь в отдельных довольно редких случаях.

По своему содержанию, уровню и форме изложения книга рассчитана на широкий круг читателей. В первую очередь это физики-магнитологи

а также все физики и физико-химики, работающие в различных областях физики твердого тела. Книга может представлять интерес для металлургов и металлургов, занимающихся изготовлением и обработкой магнитных материалов и использующих магнетизм как метод исследования и контроля качества промышленной продукции. Книга принесет также известную пользу инженерам электрикам, радиотехникам и специалистам по радиоэлектронике, интересующимся применениями магнитных материалов. Кроме того, читателями книги могут быть аспиранты и студенты старших курсов физических и физико-технических факультетов университетов и вузов.

Автор посвятил эту книгу памяти С. П. Шубина. Это посвящение — дань глубочайшей признательности своему учителю. С самых первых шагов в науке автор из лекций С. П. Шубина на теоретическом семинаре впервые познакомился с основами квантовой теории магнетизма; особенно ценным был оригинальный подход С. П. Шубина к оценке различных физических концепций в этой области. В дальнейшей совместной научной работе с С. П. Шубиным определился интерес автора к магнетизму и был выработан метод анализа магнитных явлений и их теоретической интерпретации. Поэтому и в настоящей книге в трактовке многих проблем, естественно, получили отражение научные идеи большого ученого С. П. Шубина.

Хотя эта книга имеет одного автора, но в ходе работы над ней автор получал большую помощь от своих коллег по работе, своих друзей и учеников. Невозможно перечислить имена всех, кому автор в той или иной степени обязан за эту помощь. Однако некоторых из них автор считает себя обязанным упомянуть и поблагодарить. Это прежде всего мои ближайшие коллеги: К. Б. Власов, Н. В. Волкенштейн, А. Н. Волошинский, П. С. Зырянов, Ю. А. Изюмов, Б. В. Карпенко, Л. Я. Кобелев, А. Н. Мень, А. И. Мицек, С. А. Немнонов, М. С. Свирский, С. К. Сидоров, Е. А. Туров, В. И. Черепанов, В. П. Широковский, Я. С. Шур.

Особенно мне хочется поблагодарить А. А. Гусева, который уделил много времени и труда работе над рукописью всей книги. Его строгая и вместе с тем доброжелательная критика во многом способствовала улучшению изложения во всех главах книги.

Приношу также благодарность моим бывшим аспирантам В. В. Дякину и Р. Ф. Егорову за их работу по корректировке многих глав книги.

Выражаю свою благодарность также моим зарубежным коллегам: К. Херрину, Дж. Гудинафу, Р. В. де Блуа, В. Жаккарини, Х. П. Вейну, Г. Бушу за присланные ими препринты, обзоры, отдельные работы и фотографии.

Неоценимую помощь в многолетней работе над книгой мне оказывала моя жена и друг Л. А. Шубина. Эта помощь проявлялась не только в систематическом и большом труде по корректировке текста и по многократному перепечатыванию рукописи книги, но и в постоянном внимании и воодушевлении автора для его работы над книгой. За это творческое участие в работе над книгой я приношу ей свою глубочайшую благодарность.

Автор надеется, что, несмотря на неизбежные недостатки, эта книга будет благосклонно принята читателем, принесет ему пользу и послужит важному делу — прогрессу науки и техники нашей Родины.

*С. В. Вонсовский*

ЧАСТЬ I

---

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ  
И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МАГНЕТИЗМА

В первой части сначала дается общее введение, где приводятся краткие исторические сведения о развитии учения о магнетизме веществ, описаны современные представления и задачи физики магнетизма, а также программа книги и ее назначение (гл. 1).

Поскольку магнетизм веществ, изложению теории которого посвящена настоящая монография, определяется магнитными свойствами системы электронов и атомных ядер в телах, то после общего введения приводится краткая сводка необходимых для последующего изложения сведений о магнитных свойствах атомных носителей магнетизма — спиновом и орбитальном магнитных моментах электрона и электронной оболочки атома (гл. 2), а также нуклонов (протона и нейтрона) и образованных из них атомных ядер (гл. 3). Таким образом, в этих двух главах дается основа для микроскопической (квантовомеханической) трактовки физического механизма магнитных свойств веществ.

В то же время конечной целью теории магнетизма веществ является объяснение их макроскопических магнитных свойств. Поэтому здесь изложены также основы макроскопической (феноменологической) электродинамики магнетиков (гл. 4), термодинамика и статистическая механика магнитных веществ (гл. 5).

В заключение первой части приводится общая физическая классификация магнетиков по их магнитным макроскопическим свойствам (гл. 6). В основу этой классификации положен качественный анализ экспериментальных фактов, сравнение численных оценок некоторых энергетических характеристик, вытекающих из современных теоретических представлений о взаимодействии атомных носителей магнетизма между собой и с внешними магнитными полями.

В ходе изложения введены и основные понятия и определения физики магнетизма, сформулированы общие законы магнитных явлений. Все эти сведения и данные используются в последующих частях монографии и могут служить для справочных целей.

## ВВЕДЕНИЕ

## § 1. Общие замечания

Настоящая книга посвящена систематическому изложению современного учения о магнитных свойствах различных веществ окружающего нас мира. На первый взгляд можно, казалось бы, предположить, что в этой области физической науки все уже устоялось и имеется вполне законченная во всех деталях физическая картина явлений, в которой уже сделаны все завершающие мазки. Действительно, магнетизм — это далеко не новая отрасль человеческих знаний. Из глубины веков приходят к нам красивые легенды, случайно сохранившиеся летописи, отрывки поэтических сочинений древних натурфилософов о замечательных и загадочных магнитных свойствах некоторых веществ — минералов. Таинственность магнитного притяжения, этого *actio in distance* \*), непонимание древними его материальной природы невольно подсказывали людям, находившимся в плену религиозных верований, мысли о связи магнетизма с проявлением неких духовных сил. Не случайно термин «магнетизм» стал использоваться как синоним «окультурных явлений». И хотя в действительности магнетизм представляет собой вполне объективное материальное явление природы, интерес и внимание людей к нему из-за этого не только не уменьшились, но, напротив, непрерывно возрастают. Несмотря на то, что о существовании магнетизма мы знаем уже давно, что при изучении магнитных явлений накоплен огромный опытный материал и на основе квантовой механики электрона уже построен прочный теоретический фундамент магнетизма, тем не менее магнетизм до сих пор остается интенсивно развивающейся областью физики, в которой буквально каждодневно появляются новые интересные, ранее совсем неизвестные факты и возникают новые направления. Это вполне согласуется с общей диалектикой развития научных знаний, когда «старые» отрасли науки непрерывно «омолаживаются», впитывая результаты новых открытий, возникающих на «переднем крае науки». Так, например, успехи атомной, а затем ядерной физики, раскрывшие в деталях микроскопический физический механизм внутриатомных движений, позволили одновременно раскрыть и микромеханизм магнитных свойств веществ, а вместе с этим, как из рога изобилия, посыпались новые открытия в области магнетизма. Можно ожидать, что новый этап в развитии микрофизики, который назревает в настоящее время в связи с исследованиями элементарных частиц и процессов при высоких энергиях, создаст соответствующий резонанс и в физике магнитных явлений. Первой ласточкой является попытка использования магнитных свойств протона и нейтрона для проверки разумности гипотезы кварков.

Современная наука достаточно глубоко проникла в сущность магнитных явлений и вскрыла их основные квантовые закономерности. Это позволило с большим эффектом заставить служить эту замечательную силу природы человеческому обществу. Научные и технические

---

\*) Действие на расстоянии.

применения магнетизма в наши дни столь обширны и разнообразны, что делают физику магнитных явлений одним из важнейших разделов естествознания, имеющим большие практические применения в ведущих отраслях современной техники.

При попытке дать определение магнетизму мы сталкиваемся с фактом его необычайной универсальности. Магнитные свойства обнаруживаются во всем окружающем мире, от мельчайших материальных образований — элементарных частиц — до безграничных космических пространств, заполненных магнитными полями.

В наиболее общем виде магнетизм можно определить как особую форму материальных взаимодействий, возникающих между движущимися электрически заряженными частицами. Передача магнитного взаимодействия, реализующая связь между пространственно разделенными материальными объектами, осуществляется особым материальным носителем — магнитным полем. Оно является важнейшей характеристикой электромагнитной формы материи \*). Между магнитным и электрическим полями нет полной симметрии. Источниками электрического поля являются электрические заряды, которыми обладают элементарные частицы — электроны, протоны, мезоны и т. п. Аналогичных магнитных зарядов мы пока не наблюдали в природе, хотя гипотезы об их существовании высказывались (см. гл. 2). Источником магнитного поля, как уже сказано, является движущийся электрический заряд, т. е. электрический ток. В атомных масштабах для электронов и нуклонов имеются два типа микроскопических токов — орбитальные, связанные с переносным движением центров тяжести этих частиц, и спиновые, связанные с внутренними степенями свободы их движения. В атомных ядрах и электронных оболочках атомов мы имеем дело с некоторым результирующим орбитальным и спиновым магнитным эффектом. Количественной характеристикой магнетизма частицы является так называемый магнитный момент  $M$ . В случае элементарного замкнутого контура, в котором течет ток силой  $i$ , величина вектора магнитного момента  $|M|$  равна произведению силы тока на площадь  $S$  контура:  $|M| = iS$ . Направление вектора момента  $M$  определяется правилом буравчика (правого винта).

Поскольку все микроструктурные элементы веществ — электроны, протоны и нейтроны — суть элементарные носители магнитного момента, то и любые их комбинации — атомные ядра и электронные оболочки — и комбинации этих комбинаций, т. е. атомы, молекулы и макроскопические тела, в принципе могут быть источниками магнетизма. Отсюда и следует утверждение об универсальном характере магнетизма веществ: магнитные свойства присущи всем веществам, т. е. все они суть магнетики. Внешнее магнитное поле оказывает влияние на эти атомные орбитальные и спиновые токи (моменты). Известны два основных эффекта внешнего магнитного поля. Во-первых, диамагнитный эффект, являющийся следствием закона индукции Фарадея. По правилу Ленца магнитное поле всегда создает такой индукционный ток, магнитное поле которого направлено против начального поля. Поэтому создаваемый внешним полем диамагнитный момент всегда отрицателен по отношению к этому полю. Во-вторых, если в атоме существует результирующий отличный от нуля магнитный момент (спиновый, орбитальный или оба), то внешнее поле будет стремиться ориентировать этот собственный атомный магнитный момент вдоль своего направления. В результате возникает параллельный полю положительный момент, который называют парамагнитным.

Из-за универсальности диамагнитного эффекта все вещества обладают диамагнетизмом. Однако фактически диамагнетизм наблюдается далеко

\*) Строго говоря, магнитное и электрическое поля — это две неразрывные стороны единого электромагнитного поля. Только в частном случае статических полей можно говорить об их относительно самостоятельном существовании (подробнее см. гл. 4).

не у всех веществ. Это объясняется тем, что во многих случаях диамагнитный эффект перекрывается более сильным парамагнитным эффектом. Таким образом, в веществах, называемых парамагнетиками, мы фактически всегда наблюдаем разностный магнитный эффект между преобладающим парамагнетизмом и меньшим диамагнетизмом.

Хаотическое тепловое движение атомов всегда стремится разрушить упорядоченное расположение атомных магнитных моментов. Магнитное поле, например, в случае парамагнитного эффекта будет производить тем большее упорядочивающее действие, чем больше абсолютная величина энергии атомного момента в поле (равная  $M \cdot H$ , т. е. произведению атомного магнитного момента  $M$  на напряженность магнитного поля  $H$ ) по сравнению со средней тепловой энергией  $kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура).

Существенное влияние на магнитные свойства вещества может оказать также внутреннее взаимодействие между атомными магнитными моментами. В некоторых случаях реализуется такая ситуация, что с точки зрения этого взаимодействия оказывается энергетически выгоднее, чтобы в веществе существовал самопроизвольный (не зависящий от внешнего поля) атомный магнитный порядок. Этот случай осуществляется в веществах, которые называют ферромагнетиками (если атомные магнитные моменты расположены параллельно друг другу) или антиферромагнетиками (если атомные моменты расположены антипараллельно, например в шахматном порядке).

Сложность атомной структуры веществ, построенных из огромного числа атомов, приводит к практически неисчерпаемому разнообразию их магнитных свойств. Все более глубокое проникновение в мельчайшие детали атомного строения веществ позволяет нам непрерывно получать и новые сведения о деталях их магнитных свойств.

Вполне естественно, что магнитные свойства вещества связаны с его немагнитными свойствами — электрическими, механическими, оптическими и т. п. Эта взаимосвязь явлений позволяет очень часто использовать исследования магнитных свойств как тонкий источник информации о внутренней структуре как микрочастиц, так и тел макроскопических размеров. Эта возможность с успехом реализована в современной теории атома и атомного ядра, а в настоящее время начинается ее реализация и при построении теории элементарных частиц и при исследованиях космоса.

Универсальность магнетизма открыла широкие возможности для его применений в технике. Во-первых, на основе изучения магнитных свойств вещества можно создавать технические магнитные материалы, играющие важнейшую роль в современной энергетике, электротехнике, радиотехнике, радиоэлектронике и т. п. Во-вторых, используя «информационный» аспект магнетизма, можно, измеряя магнитные характеристики, получить детальные сведения о других физических свойствах тел, которые зачастую оказываются труднодоступными для непосредственного изучения. Это «информационное» использование магнитных измерений положено в основу широко применяемых в технике методов магнитно-структурного анализа и магнитной дефектоскопии, важнейших неповреждающих методов контроля качества промышленной продукции.

## § 2. Краткие исторические сведения о развитии учения о магнетизме веществ \*)

Открытие магнитных свойств вещества произошло, по-видимому, несколько тысяч лет тому назад. Наиболее древние письменные свидетельства о магнетизме идут из Китая. В частности, более двух тысяч лет тому

\*) Интересный исторический этюд о магнетизме дан в 1-й главе книги Маттиса (1967).

назад китайский историк Сума Тзян (см., например, [1]) собрал достаточно надежные отрывки древних летописей, в которых описывались применения естественных постоянных магнитов в виде компасов. Поэтому надо считать, что в Китае магнетизм впервые был использован в практических целях. Вполне понятно, конечно, что само явление магнетизма естественных постоянных магнитов было известно человеку задолго до изобретения компаса.

В античную эпоху свойства магнитов были также хорошо известны. Указанием на это может служить упоминание о «камне магнитном», вызывающем бушующее движение железных опилок и колец, которое мы находим в гениальной натурфилософской поэме знаменитого римского ученого-материалиста Лукреция Кара «О природе вещей» [2]. Само название «магнетизм», по-видимому, ведет свое начало от города Магнессы в Малой Азии, вблизи которого была гора с залежами магнетитовой руды. Греческие натурфилософы Фалес, Анаксагор, Диоген, Эмпедокл, Эпикур и Демокрит в своих трудах и поэтических сочинениях уделяли внимание чудесным свойствам магнитов и делали первые попытки их объяснения. В средние века магнетизм также привлекал внимание. Свидетельством этому может служить экспериментальная работа 1269 г. о магните Пьера Перегрин де Марикура (псевдоним — Петрус Перегринус). В эпоху Возрождения наиболее подробные исследования по магнетизму принадлежат известному английскому натурфилософу Уильяму Гильберту, закончившему в 1600 г. свой многолетний большой труд «De Magnete» [3], в котором был подведен итог всему, что в то время было известно о магнетизме. Почти одновременно с трудом Гильберта вышел из печати труд о магнетизме итальянского ученого Иона Баптиста Порты [4]. Оба эти ученые считали, что магнитные силы относятся к классу духовных сил. Материалистическую концепцию магнетизма мы находим в трудах великого французского философа Рене Декарта, который дал первую подробную теорию магнетизма [5]. Эпинус — немецкий физик, работавший в России, применил в теории магнетизма [6] франклиновскую однофлюидную гипотезу. Его ученик в Швеции Джоан С. Валлис и голландец Антон Бургманс в 1778 г. (последний впервые открыл экспериментально притяжение парамагнетиков и отталкивание диамагнетиков, но еще не ввел этих понятий), а также Шарль Кулон развили двухфлюидную теорию магнетизма.

Однако настоящее начало развитию учения о магнитных свойствах материи было положено лишь в первой половине XIX века \*), когда Эрстед [7] в 1820 г. открыл магнитные действия электрического тока, а затем Ампер (также в 1820 г. [8]) высказал свою знаменитую гипотезу молекулярных токов, в которой была предвосхищена в качественной форме современная электронная теория магнитных свойств атомов и веществ. Гипотеза Ампера основывается на его знаменитой теореме эквивалентности токов и магнитов, в которой последовательно проводится чисто токовая концепция происхождения магнетизма (см. гл. 4). Тем не менее долгое время с амперовской токовой концепцией конкурировала идея элементарных магнитиков (магнитных диполей). Первая детальная математическая разработка идеи атомных магнитиков принадлежит Веберу (1854 г.) [9] и в более позднее время Юингу [10].

Огромный вклад в учение об электромагнетизме сделал великий английский ученый М. Фарадей [11], который в 1831 г. открыл закон электромагнитной индукции и ввел впервые термин «магнитное поле». Вскоре после этого русский академик Ленц (1834 г.) [12] установил знаменитое правило о направлении магнитного поля индукционного тока. Стройная система законов электромагнитного поля в последовательной

\*) Несколько раньше Кулон (1788 г.) распространил открытый им закон взаимодействия точечных элементарных зарядов на взаимодействие точечных полюсов магнита.



математической форме была сформулирована в замечательных работах Максвелла [13]. Предсказанные Максвеллом электромагнитные волны открыл Герц [14]. Дальнейшее развитие максвелловской теории с учетом электронного строения вещества предпринял Лорентц [15] в его классической электронной теории, в рамках которой ему удалось объяснить большую совокупность магнитных свойств и, в частности, явление расщепления линий атомных спектров в магнитном поле, открытое в 1896 г. Зееманом [16]. Большое значение для атомного магнетизма имела установленная Ларморов теорема [17] о прецессии электронов во внешнем магнитном поле.

Параллельно с развитием общей классической теории магнетизма в XIX веке шло также развитие многих конкретных вопросов физики магнитных явлений. Так, например, Фарадей в 1845 г. развил опыты Бургманса и установил существование диа- и парамагнитного эффектов (он же ввел эти термины). Подробные экспериментальные исследования диа- и парамагнитных веществ в широком интервале температур проводил Пьер Кюри [18], который установил практическую температурную независимость диамагнитной восприимчивости и знаменитый закон Кюри для температурного хода парамагнитной восприимчивости. Ланжевен (1905 г.) [19], используя теорему Лармора и лорентцевскую электронную теорию, развил электронную (классическую) трактовку диамагнетизма и парамагнетизма.

Систематическое изучение магнитных свойств ферромагнетиков было начато в знаменитой работе А. Г. Столетова (1873 г.) «О функции намагничивания железа» [20], в которой впервые была снята кривая магнитной проницаемости ферромагнетика (кривая Столетова). Одновременно в этой работе были предложены два важнейших измерительных метода — метод тороида с замкнутой магнитной цепью и баллистическое измерение намагниченности, которые с тех пор стали основными методами магнитных измерений ферромагнитных веществ. Исследования Столетова имели важное значение не только для развития физики ферромагнетизма, но и дали рациональные основы для расчетов магнитных цепей электрических машин и трансформаторов.

Впервые идея о существовании внутри ферромагнитного тела особого «молекулярного поля» была высказана в 1892 г. русским физиком Б. Л. Розингом [21], который называл это поле «частичной магнитной силой», вызываемой «магнитным движением вещества». Количественно последовательную термодинамическую теорию «молекулярного поля» в ферромагнетиках разработал известный французский физик П. Вейсс [22]. В основу этой теории он положил две гипотезы. Первая гипотеза о существовании самопроизвольной намагниченности в области температур от  $0^\circ\text{K}$  до критической температуры ферромагнетизма — точки Кюри — независимо от присутствия внешнего магнитного поля. Однако из опыта было известно, что в отсутствие внешнего поля при охлаждении ферромагнитного образца ниже точки Кюри он всегда оказывается в целом размагниченым. Это привело Вейсса ко второй гипотезе, по которой ферромагнитный образец ниже точки Кюри в отсутствие внешнего поля разбивается на малые области — домены, каждая из которых намагничена спонтанно, но векторы намагниченности распределены по областям так, что результирующий магнитный момент образца равен нулю. И только в присутствии внешнего магнитного поля начинается ориентация векторов намагниченности доменов вдоль поля и возникает результирующий момент в образце.

Результаты экспериментального изучения анизотропии ферромагнитных свойств монокристаллов, полученные в работах П. Вейсса [23], Бека [24] и других, нашли свое теоретическое объяснение в известных исследованиях Н. С. Акулова [25], в которых были заложены основы современной теории кривых намагничивания ферромагнитных моно-

и поликристаллов, в первую очередь в области процесса вращения. Почти одновременно с работами Акулова появились работы Гейзенберга [26], Беккера [27], Блоха [28], Бозорта [29] и других, в которых развивались различные аспекты теории намагничивания ферромагнитных веществ. Опыты Сикстуса и Тонкса [30] наглядно подтвердили идею Лангмюра о существовании процессов смещения граничных слоев между ферромагнитными доменами. В работе Френкеля и Дорфмана [31] впервые были оценены равновесные размеры однодоменных частиц ферромагнетиков. Знаменитая работа Ландау и Лифшица (1935) [32] дала окончательное теоретическое обоснование гипотезе Вейсса о доменах, и в ней также была предложена конкретная модель доменной структуры, которая была потом обнаружена экспериментально с помощью визуального наблюдения выхода доменной структуры на поверхность ферромагнитного кристалла методом порошковых осадков, предложенным Биттером [33] и Акуловым и Дехтяром [34]. Этот метод затем усовершенствовали Эльмор [35], Вильямс, Бозорт и Шокли [36]. А позже к нему добавились также магнетооптические и электронооптические методы (см. гл. 23).

В работах Акулова [25], Блоха [37], Беккера и Керстена [38] и в особенности в работах Кондорского [39] были заложены основы современной теоретической трактовки процессов магнитного гистерезиса. В работах Януса и Шура [40] были выяснены закономерности анизотропии коэрцитивной силы в ферромагнитных монокристаллах, которые нашли свое объяснение в рамках предложенных теоретических трактовок процессов перемагничивания [41]. Важное значение имели работы Брауна [42] по микромагнетизму, работы Деринга [43], Киттеля [44], Нееля [45], Керстена [46] и других.

Физическая природа ферромагнитного состояния вещества была раскрыта лишь после появления квантовой механики. Существенное значение в истории этого открытия сыграли опыты по гиромангнитным эффектам, в которых была открыта спиновая природа ферромагнетизма в большинстве известных тогда ферромагнетиков. Поэтому стало ясным, что ферромагнетизм есть особая форма спинового парамагнетизма. Однако, как это вытекало из теоремы Бора — Ван-Леевен [47—48] (этот результат был развит позже Терлецким [49]), классическая физика не могла в принципе объяснить равновесные магнитные свойства веществ, так же как и динамическую модель электронной структуры атомов. Эта очередная катастрофа классической физики могла быть ликвидирована лишь после появления теории атома по Бору и затем последовательной квантовой механики. Последняя дала законченное объяснение механизма орбитального магнетизма — законы квантования механических и магнитных моментов (пространственное квантование), сложение орбитальных и спиновых моментов, аномалию спинового  $g$ -фактора и т. п. Была объяснена тонкая и сверхтонкая структура спектральных линий, открыт магнетизм атомных ядер. Опыты Штерна и Герлаха [50] дали первые экспериментальные методы измерения атомных и молекулярных магнитных моментов.

Работа Паули [51] ликвидировала другую катастрофу классической электронной теории — неспособность объяснить температурную независимость парамагнетизма щелочных металлов. Дорфман [52] первый ясно указал, что это свойство щелочных металлов является специфическим магнитным свойством электронов проводимости металлического кристалла. В работе Паули было количественно показано, что температурно-независимый парамагнетизм щелочных металлов действительно является прямым следствием фермиевского распределения электронов проводимости. Работы Паули [51], Зоммерфельда [53], Френкеля [54] по электронной теории металлов, Ландау [55], Пайерлса [56] по диамагнетизму электронов проводимости, работы Ван-Флека [57] по квантовой теории парамагнетизма положили начало современной квантовой теории магнитных свойств вещества.

В области слабомагнитных веществ значительный прогресс был достигнут после открытия ряда осцилляционных и резонансных магнитных эффектов (де Гааз и ван Альфен [58], Шубников и де Гааз [59], Дорфман [60], Дингл [61], Азбель и Канер [62]). В теории магнитных и гальваномагнитных свойств слабомагнитных веществ металлов и полупроводников значительные успехи были получены в особенности в результате развития зонной теории с произвольным законом дисперсии. Развитие этого направления связано главным образом с работами И. М. Лифшица с сотрудниками [63]. Непосредственными предшественниками основных работ по квантовой теории ферромагнетизма можно считать работу Изинга (1925) [64], работу Дорфмана [65] (доказавшую немагнитную природу молекулярного поля), а также работы Гейзенберга [66] (по атому гелия) и Гайтлера и Лондона [67] (по молекуле водорода). В этих работах был открыт и теоретически объяснен обменный эффект электростатического взаимодействия электронов в оболочке атомов и молекул и установлена его непосредственная связь с магнитными свойствами электронных систем, для которых надо учитывать принцип Паули.

Квантовомеханическая теория ферромагнетизма была создана в работах Френкеля [68] (коллективизированная модель) и Гейзенберга [69] (модель локализованных спинов). Затем коллективизированная модель ферромагнитных металлов и сплавов развивалась в работах Блоха [70], Стонера [71], Мотта [72], Слэтера [73], Вольфарта [74]. Гейзенберговская модель локализованных спинов развивалась в работах Блоха [75], Ван-Флека [77], Холстейна и Примакова [76]. Была также предложена промежуточная полярная модель кристаллов в работах Слэтера [78], Шубина и Вонсовского [79], Боголюбова и Тябликова [80]. Шубин [79] также предложил  $s-d$ -обменную модель ферромагнитных металлов, которая получила развитие в работах Вонсовского [81], Вонсовского и Турова [82], Зинера [83], Касуйи [84] и Иосиды [85].

Ландау [86] и Неель [87] предсказали существование антиферромагнетизма. В работе Нееля [88] была дана теория ферримагнетизма. Крамерс [89] и затем Андерсон [90] развили теорию косвенного обменного взаимодействия. Работа Ландау [91] по теории фазовых переходов второго рода дала толчок к систематическим исследованиям магнитных фазовых переходов. После открытия Неелем ферримагнетизма и введения представления о магнитных подрешетках были предсказаны, а затем обнаружены неколлинеарные магнитные структуры. Здесь в первую очередь следует упомянуть работы Дзялошинского по слабому ферромагнетизму [92] и по теории винтовых магнитных структур [93].

Огромное значение в развитии теории ферро- и антиферромагнетизма имело применение ядерных методов исследования — магнитной нейтронографии, ядерного магнитного резонанса, эффекта Мессбауэра, ядерного вклада в теплоемкость (см. гл. 26).

Работы Аркадьева [94] положили начало развитию магнетодинамики — изучению поведения магнитных сред в переменных магнитных полях. Дорфман [95] предсказал явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которое было затем открыто в работе Завойского [96]. Гортер [97] открыл явление парамагнитной релаксации.

При изучении магнитных свойств атомов и веществ приобретают огромное значение исследования с применением сильных и сверхсильных магнитных полей. Пионером в этой проблеме является П. Л. Капица [98], проведший классические работы в импульсных полях до 300 кэ. Биттер [99] впервые соорудил источник (соленоид) стационарных магнитных полей до 80 кэ.

Параллельно с развитием физики магнитных явлений шло развитие технических применений магнетизма: создавались и совершенствовались технические магнитные материалы, а также методы магнитного контроля, магнитных измерений и магнитной дефектоскопии.

1. Я. Г. Дорфман, Беседы о магнетизме, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950.
2. Lucrétius Carus, De Reum Natura, I век до н. э. (см. Лукреций, О природе вещей, редакция и перевод с латинского Ф. А. Петровского, Изд. АН СССР, М., 1946).
3. W. Gilbert, De Magnete, London, 1600 (см. В. Гильберт, О магните, магнитных телах и о большом магните — Земле, перев. с англ., Изд-во АН СССР, М., 1956).
4. John Baptistista Porta, Natural Magick, Naples, 1589.
5. Descartes, Oeuvres, publiées par Ch. Adam et P. Tannery, Paris, 1897.
6. E. V. T. Aepino, Tentamentheriae electricitatis et magnetismi, Petropoli, 1759 (см. Эпинус, Теория электричества и магнетизма, перев. с лат. под ред. Я. Г. Дорфмана, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1951).
7. H. Chr. Oersted, Experimenta circa efficaciam conflictus electrici in acum magneticam, Hafniae, 1820 (см. Г.-Хр. Эрстед, Опыты, относящиеся к действию электрического конфликта на магнитную стрелку, Копенгаген, 21 июля 1820 г. (в переводе Я. Г. Дорфмана опубликована в добавлениях к русскому изданию книги А. М. Ампера «Электродинамика», Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 433).
8. А.-М. Амперэ, J. de phys. 91, 166 (1820).
9. W. Weber Pogg. Ann. 87, 145 (1854).
10. J. A. Ewing, Magnetic induction in iron and other metals, The Electricien, London, 1900.
11. M. Faraday, Experimental researches in electricity, v. 1—3, London, 1839—1855 (см. М. Фарадей, Экспериментальные исследования по электричеству, перев. с англ., т. 1—2, Изд-во АН СССР, М., 1947—1951).
12. Э. Х. Ленц, Pogg. Ann. 31 (1834).
13. J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, London, 1873 (см. Дж. Масквелл, Избранные сочинения по теории электромагнитного поля, перев. с англ., Изд-во АН СССР, М., 1954).
14. H. R. Hertz Gesammelte Werke, Bd. 1—3, Leipzig, 1895—1914 [имеется перевод в сборнике «50 лет волн Герца» (избранные статьи), Изд-во АН СССР, М.—Л., 1938].
15. Г. А. Лорентц, Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового излучения, перев. с англ. Гостехиздат, М., 1953.
16. P. Zeeman, Zittingskersl. Amsterdam 5, 181, 242 (1896); Phil. Mag. (5), 43, 226 (1897).
17. L. Larmor, Phil. Mag. 47, 503 (1897).
18. P. Curie, Comp. rend. 118, 796, 859, 1134 (1894); J. de phys. 4, 197, 263 (1895); Ann. de chim. phys. 5, 289 (1895).
19. P. Langevin, Ann. de chim. phys. (8), 5, 70 (1905); J. de phys. 4, 678 (1905).
20. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. I, Гостехиздат, М., 1939, стр. 81.
21. Б. Л. Розинг, ЖРФХО (часть физ.) 24, 105 (1892); 28, 59 (1896); 42, 71 (1910).
22. P. Weiss, J. phys. et radium 6, 661 (1907).
23. P. Weiss, J. phys. et radium 3, 194 (1904).
24. К. Веck, Zürich, naturforsch. Ges. 63, 116 (1918).
25. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 52, 389 (1928); 54, 582 (1929); 59, 254 (1930).
26. W. Heisenberg, Zs. Phys. 69, 287 (1931).
27. R. Веcker, Zs. Phys. 62, 253 (1930).
28. F. Bloch, Zs. Phys. 74, 295 (1932).
29. R. M. Vozorth, Phys. Rev. 42, 882 (1932).
30. K. Sixtus, L. Tonks, Phys. Rev. 37, 930 (1931).
31. Я. И. Френкель, Я. Г. Дорфман, Nature 126, 274 (1930).
32. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. UdSSR 8, 153 (1935).
33. F. Bitter Phys. Rev. 38, 1903 (1931).
34. Н. С. Акулов, М. В. Дехтяр, Ann. Phys. 15, 750 (1932).
35. W. C. Elmore, Phys. Rev. 53, 757 (1938); 62, 986 (1942).
36. H. J. Williams, R. M. Vozorth, W. Shockley, Phys. Rev. 75, 155 (1949).
37. Ф. Блох, Молекулярная теория магнетизма, ОНТИ, М., 1934.
38. R. Веcker, M. Kersten, Zs. Phys. 64, 660 (1930).
39. Е. И. Кондорский, Phys. Zs. Ud. SSR 11, 597 (1937).
40. Р. И. Янус, Я. С. Шур, Phys. Zs. Ud. SSR 12, 383 (1937).
41. С. В. Вонсовский, J. Phys. USSR 2, 11 (1940).
42. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 52, 325 (1937); 53, 482 (1938).
43. W. Döring, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Berlin, 1938, S. 26—41.
44. Ch. Kittel, Phys. Rev. 69, 640 (1946); 73, 810 (1948).
45. L. Néel, Cahiers phys. 25, 1, 22, 241 (1944).
46. M. Kersten, Phys. Zs. 44, 63 (1943).
47. N. Bohr, Dissertation, Copenhagen, 1941.
48. J. A. van Leeuwen, Dissertation, Leiden, 1919; J. phys. et radium (6), 2, 361 (1924).

49. Я. П. Терлецкий, ЖЭТФ 9, 796 (1939).
50. W. Gerlach, O. Stern, Zs. Phys. 9, 349 (1922).
51. W. Pauli, Zs. Phys. 41, 81 (1927).
52. Я. Г. Дорфман, Новые идеи в физике, Сборник № 11, Л., 1928.
53. A. Sommerfeld, Zs. Phys. 47, 1 (1928).
54. Я. И. Френкель, Zs. Phys. 47, 819 (1928).
55. Л. Д. Ландау, Zs. Phys. 64, 629 (1930).
56. R. Peierls, Zs. Phys. 80, 763 (1933).
57. J. H. Van Vleck, Proc. Nat. Acad. Sci. 12, 662 (1926); Phys. Rev. 29, 729 (1926); 30, 31 (1927); 31, 587 (1928).
58. W. J. de Haas, P. M. van Alphen, Proc. Amsterdam Acad. Sci. 34, 1249 (1931).
59. Л. В. Шубников, W. de Haas, Leid. Comm. 207, 210 (1930); Proc. Amsterdam Acad. Sci. 33, 418 (1930).
60. Я. Г. Дорфман, ДАН СССР 81, 765 (1951).
61. R. B. Dingle, Proc. Intern. Conf. of Very Low Temp., Oxford, 1951, p. 165.
62. М. Я. Азбелъ, Э. А. Канер, ЖЭТФ 29, 876 (1955).
63. И. М. Лифшиц, Доклад на сессии физ.-матем. отделения АН УССР, декабрь 1951.
64. E. Ising, Zs. Phys. 31, 253 (1925).
65. Я. Г. Дорфман, Nature 119, 353 (1927).
66. W. Heisenberg, Zs. Phys. 38, 411; 39, 499 (1926); 41, 239 (1927).
67. W. Heitler, F. London, Zs. Phys. 44, 455 (1927).
68. Я. И. Френкель, Zs. Phys. 49, 31 (1928).
69. W. Heisenberg, Zs. Phys. 49, 619 (1928).
70. F. Bloch, Zs. Phys. 57, 545 (1929).
71. E. Stoner, Phil. Mag. (7), 15, 1018 (1933); Proc. Roy. Soc. A154, 656 (1936); A165, 372 (1938); A169, 339 (1939).
72. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).
73. J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537 (1936).
74. E. P. Wohlfarth, Proc. Leeds Phil. Soc. 5, 89 (1948).
75. F. Bloch, Zs. Phys. 61, 206 (1930).
76. T. Holstein, Н. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 (1940).
77. J. H. Van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932.
78. J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
79. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Proc. Roy. Soc. A145, 159 (1934).
80. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ 19, 251, 256 (1949).
81. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 16, 981 (1946).
82. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ 24, 419 (1953).
83. C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951).
84. Т. Касуца, Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956).
85. К. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
86. Л. Д. Ландау, Phys. Zs. UdSSR 4, 675 (1933).
87. L. Néel, Ann. de phys. 17, 64 (1932); J. phys. et radium 3, 160 (1932).
88. L. Néel, Ann. de phys. 3, 137 (1948).
89. Н. А. Крамерс, Physica 1, 182 (1934).
90. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).
91. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 19 (1937).
92. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 32, 1547; 33, 807, 1454 (1957).
93. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 46, 1420, 1722; 47, 336, 992 (1964).
94. В. К. Аркадьев, ЖРФХО (часть физ.) 44, 165 (1912).
95. Я. Г. Дорфман, Zs. Phys. 17, 98 (1923).
96. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR 8, 377 (1944).
97. К. Гортер, Парамагнитная релаксация, ИЛ, М., 1949.
98. П. Л. Капица, Proc. Roy. Soc. A123, 292 (1929).
99. F. Bitter, Rev. Sci. Instr. 10, 373 (1939).

## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОНА И ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА \*)

### § 1. Спин и спиновый магнитный момент электрона

Современная физика твердо установила, что элементарная частица материи — электрон, являющаяся основной составной частью атома (его оболочки), может быть двойным источником магнетизма — спинового и орбитального. Первый связан с собственным механическим моментом электрона, его спином, а второй — с переносным или орбитальным движением электрона в атоме, молекуле, кристалле и т. п. Как известно, спин электрона  $s$  по величине равен

$$\hbar |s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right)} \hbar = \sqrt{3} \frac{\hbar}{2}, \quad (2.1)$$

где  $2\pi\hbar = h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$  *эрг·сек* — постоянная Планка,  $s = 1/2$  — спиновое квантовое число. Направление вектора  $s$  определено лишь с точностью до одной слагающей (вдоль оси квантования  $z$ ). Имеются лишь две возможные проекции спина на ось  $z$ , равные по величине и обратные по знаку:

$$s_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad (2.2)$$

где  $m_s = \pm 1/2$  — магнитное спиновое квантовое число. Спин электрона обладает магнитным моментом, две, соответствующие (2.2), возможные проекции которого равны

$$\mu_z^{(s)} = \pm \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2} = \mp \frac{|e|}{mc} s_z, \quad (2.3)$$

где  $|e| = 4,80298 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ — электронный заряд,  $m = 9,1091 \cdot 10^{-28}$  г — масса покоя электрона,  $c = 2,997925 \cdot 10^{10}$  *см·сек<sup>-1</sup>* — скорость света в вакууме. Из (2.3) следует, что по направлению магнитный момент электрона антипараллелен спину (из-за отрицательного знака заряда электрона,  $e < 0$ ), а по абсолютной величине его проекции (2.3) равны «атому» электронного магнетизма — магнетону Бора:

$$|\mu_B| = \frac{|e| \hbar}{2mc} = 0,92732 \cdot 10^{-20} \text{ эрг·гс}^{-1}. \quad (2.4)$$

Абсолютная величина спинового магнитного момента, согласно (2.1) и (2.3), равна

$$|\mu_s| = \frac{|e|}{mc} \sqrt{3} \frac{\hbar}{2} = \sqrt{3} \mu_B. \quad (2.5)$$

Из сравнения формул (2.1) — (2.5) следует, что отношение спинового магнитного момента электрона к его спину (магнетомеханическое отношение \*\*) равно

$$g_s' = \left| \frac{\mu_s}{s} \right| = \frac{|e|}{mc}, \quad (2.6)$$

или в единицах  $|e|/2mc$  получаем

$$g_s = 2. \quad (2.7)$$

В то же время по классическим законам для электрона, вращающегося по орбите, это отношение (см. ниже) должно быть в два раза меньше. Эта так называемая гиромангнитная аномалия спина была объяснена в релятивистской квантовой механике Дирака [см., например, Шифф (1957)], а экспериментально наблюдалась при измерениях гиромангнитного отношения в ферромагнетиках (см. гл. 17) или аномального эффекта Зеемана [Шпольский (1950)]. Используя (2.7), формулу (2.3) можно записать в виде

$$\mu_z^{(s)} = g_s m_s \mu_B. \quad (2.8)$$

\*) См., например, Шпольский (1963), Блохинцев (1961), Ландау и Лифшиц (1963), Шифф (1957), Компанец (1957).

\*\*) Обратная величина  $|s/\mu_s| = mc/|e| = \gamma_s$  называется гиромангнитным отношением.

## § 2. Орбитальный магнетизм одноэлектронного атома

Согласно квантовой механике стационарные состояния одноэлектронного атома определяются четырьмя квантовыми числами:  $n$  — главным,  $l$  — орбитальным,  $m_l$  — магнитным орбитальным и  $m_s$  — магнитным спиновым. Главное квантовое число  $n$  в первом, нерелятивистском, приближении определяет энергии стационарных состояний атома  $\varepsilon_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Орбитальное квантовое число  $l$  определяет абсолютную величину возможных значений механического орбитального момента

$$|\mathfrak{M}_l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar. \quad (2.9)$$

Квантовые числа  $l$  — целые и (при данном  $n$ ) принимают  $n$  возможных значений:  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ . Электронные состояния, которым отвечают эти числа, именуются соответственно  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ),  $f$  ( $l = 3$ ),  $g$  ( $l = 4$ ) и т. д. по латинскому алфавиту. Проекция орбитального механического момента на ось квантования  $z$  (например, на направление внешнего однородного магнитного поля  $H$ ) определяются квантовыми числами  $m_l$

$$\mathfrak{M}_z^{(l)} = m_l \hbar. \quad (2.10)$$

Квантовые числа  $m_l$  также целые и при заданном  $l$  имеют  $2l + 1$  возможных значений:  $m_l = l, (l-1), \dots, 0, \dots, -(l-1), -l$ . На рис. 2.1 приведена графическая иллюстрация по векторной модели пространственного квантования орбитального момента для  $f$ -состояния с  $l = 3$ . Орбитальному механическому моменту  $\mathfrak{M}_l$  соответствует орбитальный магнитный момент с абсолютной величиной

$$|\mu_l| = \frac{|e|}{2mc} \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{l(l+1)} \mu_B. \quad (2.11)$$

Для возможных проекций орбитального магнитного момента по (2.10) получаем

$$\mu_z^{(l)} = \frac{|e|}{2mc} m_l \hbar = m_l \mu_B. \quad (2.12)$$

Для орбитального магнетомеханического отношения по аналогии с (2.6) находим

$$g_l' = \left| \frac{\mu_l}{\mathfrak{M}_l} \right| = \frac{|e|}{2mc}, \quad (2.13)$$

или, в единицах  $|e|/2mc$ ,

$$g_l = 1. \quad (2.14)$$

Используя (2.14), формулу (2.12) можно записать в виде

$$\mu_z^{(l)} = g_l m_l \mu_B. \quad (2.15)$$

Векторная модель атома вводит в рассмотрение еще одно дополнительное квантовое число  $j$ , которое определяет полный механический момент электрона в атоме, равный векторной сумме его орбитального и спинового моментов:

$$|\mathfrak{M}_j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar, \quad (2.16)$$

где

$$j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}. \quad (2.17)$$

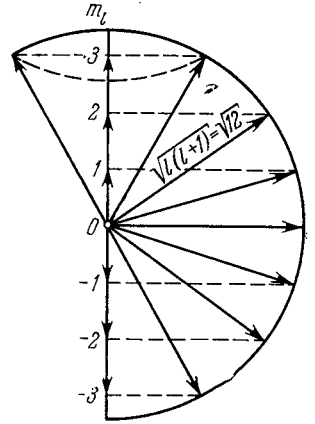


Рис. 2.1. Пространственное квантование (и прецессия) орбитального механического момента (для  $l = 3$ ).

## § 3. Орбитальный магнитный момент оболочки многоэлектронного атома

1. Векторная модель электронной оболочки. В приближении центрально-симметричного самосогласованного поля можно сохранить те же квантовые характеристики состояний отдельных электронов, что и в водородоподобном атоме, а именно  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . Квантовое состояние при этом определяется электронной конфигурацией, т. е. числом электронов с заданными  $n$  и  $l$ . В соответствии с принципом Паули в каждом эквивалентном состоянии (с данными  $n$  и  $l$ ) может находиться не более  $2l(2l+1)$

электронов; когда это число достигнуто, возникает замкнутый электронный слой:  $n\ell^{2(2\ell+1)}$ , например,  $1s^2$ ,  $2p^6$  и т. д. В табл. 2.1 приведена схема последовательного заполнения таких слоев.

Таблица 2.1

Последовательное заполнение электронных слоев в оболочках атомов

Конфигурация с данными $n$ и $\ell$								Полное число электронов в слое	Символ слоя
$n \backslash \ell$	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$	$k$		
1	$1s^2$							2	$K$
2	$2s^2$	$2p^2$						8	$L$
3	$3s^2$	$3p^2$	$3d^{10}$					18	$M$
4	$4s^2$	$4p^2$	$4d^{10}$	$4f^{14}$				32	$N$
5	$5s^2$	$5p^2$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$			50	$O$
6	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$		72	$P$
7	$7s^2$	$7p^6$	$7d^{10}$	$7f^{14}$	$7g^{18}$	$7h^{22}$	$7k^{26}$	98	$Q$

Для полного квантового описания многоэлектронных оболочек кроме конфигурации надо задать еще полные моменты — орбитальный  $L$  и спиновый  $S$ . Первый определяется орбитальным квантовым числом  $L$ , которое, например, в случае двух электронов с квантовыми числами  $l_1$  и  $l_2$  имеет следующие возможные значения:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (l_1 \geq l_2). \quad (2.18)$$

Аналогичные правила сложения имеют место и для суммарного спинового момента  $S$  со спиновым квантовым числом  $S$ . Полный момент количества движения  $J$  равен векторной сумме моментов  $L$  и  $S$ , т. е.

$$\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}. \quad (2.19)$$

Соответствующее квантовое число полного момента  $J$ , если  $L \geq S$ , принимает следующие значения:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S, \text{ всего } 2S + 1 \text{ значений}; \quad (2.20)$$

если же  $L < S$ , то

$$J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L, \text{ всего } 2L + 1 \text{ значений}. \quad (2.21)$$

Соответствующая группа уровней  $2S + 1$  при  $L \geq S$  обычно называется *мультиплетом* (при  $L < S$  полная мультиплетность не достигается, поскольку число уровней в мультиплете равно  $2L + 1$ ). Величина вектора  $J$  равна

$$|\underline{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar. \quad (2.22)$$

Проекция вектора  $J$  на ось квантования (как и проекции  $L$  и  $S$ ) имеют лишь целочисленные значения в единицах  $\hbar$ :

$$J_z = m_J \hbar, \quad (2.23)$$

где результирующие квантовые числа  $m_J$  имеют  $2J + 1$  возможных значений:

$$m_J = J, J - 1, \dots, 0, \dots, -J. \quad (2.24)$$

Следовательно,

$$\cos(\widehat{J, H}) = \frac{m_J}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (2.25)$$

2. *LS- и  $jj$ -связи* \*). Выше сложение моментов производилось так: орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов складывались в результирующие моменты  $L$  и  $S$ . Это соответствует *LS-связи*, или *рессел-саундерсовской связи*, когда электростатическое взаимодействие между электронами в оболочке значительно больше магнитного спин-орбитального взаимодействия. Поэтому разности энергий состояний электронной оболочки с различными моментами  $L$  и  $S$  заметно больше, чем разности ее энергий с теми же  $L$  и  $S$ , но различными  $J$ , т. е. различными взаимными ориента-

\*). См. Герцберг (1948), Кондон и Шортли (1949).



циями этих заданных  $L$  и  $S$ . Эти близко друг к другу лежащие уровни в мультиплете образуют тонкую структуру энергетического спектра оболочки атома. Разности электростатических энергий с различными  $L$  и  $S$  обычно лежат в интервале от 0,1 до 1,0 эв (это в несколько раз меньше разностей энергий между уровнями различных конфигураций, которые составляют обычно несколько электрон-вольт). Энергия спин-орбитального взаимодействия зависит от угла между векторами  $L$  и  $S$  и приближенно имеет вид

$$\lambda L \cdot S, \quad (2.26)$$

где  $\lambda$  — константа спин-орбитальной связи. Соответствующий энергетический уровень для какого-то из возможных значений  $J$  [см. (2.30) или (2.21)] будет определяться как

$$E_{co} = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (2.27)$$

Здесь использованы следующие формулы:

$$\begin{aligned} |\mathbf{J}|^2 &= J(J+1) = |\mathbf{L}|^2 + |\mathbf{S}|^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \\ |\mathbf{L}|^2 &= L(L+1), \quad |\mathbf{S}|^2 = S(S+1). \end{aligned}$$

В оболочках атомов тяжелых химических элементов магнитная спин-орбитальная связь может быть очень велика, и поэтому векторы  $l_i$  и  $s_i$  отдельных электронов сначала связываются между собой в вектор полного момента данного электрона  $j_i = l_i + s_i$ , и только затем происходит сложение отдельных  $j_i$  в суммарный момент атома  $J$ . Эта связь носит название  $jj$ -связи.

3. Результирующий магнитный момент и фактор Ланде многоэлектронного атома. Результирующий магнитный момент электронной оболочки  $\mu$  в силу гиромангнитной аномалии спина ( $g_s \neq g_l$ ) не будет совпадать по направлению с результирующим механическим моментом (2.20) [см. Герцберг (1948), Кондон и Шортли (1949)].

На рис. 2.2 это показано графически. В избранном условном масштабе длина вектора  $\mu_L$  равна длине вектора  $L$ , поэтому вектор  $\mu_S$  в два раза длиннее вектора  $S$ . Результирующий вектор магнитного момента  $\mu$  составляет с вектором  $J$  угол, отличный от  $180^\circ$ . Нас будет интересовать лишь слагающая полного магнитного момента вдоль направления результирующего момента  $J$ . Эта слагающая равна сумме проекций  $\mu_L$  и  $\mu_S$  на направление вектора  $J$ , т. е.

$$\mu_J = \mu_L \cos(\widehat{L, J}) + \mu_S \cos(\widehat{S, J}). \quad (2.28)$$

Применяя обычные тригонометрические формулы к треугольнику, образованному векторами  $L$ ,  $S$  и  $J$ , получим

$$\begin{aligned} \cos(\widehat{L, J}) &= \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)} \cdot J(J+1)}, \\ \cos(\widehat{S, J}) &= \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)} \cdot J(J+1)}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Подставляя (2.29) в (2.28), а также значения  $\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \mu_B$  и  $\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$ , находим

$$\begin{aligned} \mu_J &= \left[ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \sqrt{J(J+1)} \mu_B = \\ &= g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B = g_J \frac{|e| \hbar}{2mc} |J|, \end{aligned} \quad (2.30)$$

где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.31)$$

— так называемый фактор Ланде электронной оболочки. Если  $L = 0$ , то  $J = S$  и  $g_J = g_S = 2$ ; если же  $S = 0$ , то  $J = L$  и  $g_J = g_L = 1$ . Из (2.31) видно, что  $g_J$ -фактор для различных составляющих мультиплетта меняется по величине в определенных пределах, соответствующих при данных  $L$  и  $S$  экстремальным значениям квантового числа  $J$ , а именно при  $L > S$  — значениям  $J = L \pm S$ :

$$1 + \frac{S}{L+S} \geq g_J \geq 1 - \frac{S}{L-S+1}; \quad (2.32)$$

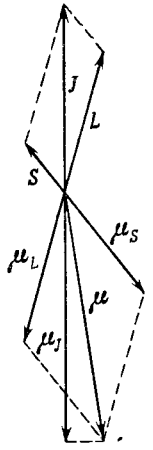


Рис. 2.2. Сложение механических и магнитных моментов электронной оболочки атома.

при  $L < S$  — значениям  $J = S \pm L$ :

$$1 + \frac{S}{L+S} \geq g_J \geq 1 + \frac{S+1}{S-L+1}. \quad (2.33)$$

Слагающие полного магнитного момента вдоль направления внешнего поля могут иметь  $2J+1$  возможных значений, определяемых магнитными квантовыми числами (2.24):

$$\mu_z^{(J)} = g_J m_J \mu_B, \quad (2.34)$$

т. е. получаем выражение, аналогичное (2.8) и (2.15) только при  $g_J = g_s$  и  $g_J = g_l$ . В качестве эффективного магнитного момента атома обычно приводят не его проекцию на вектор  $\mathbf{J}$ , а максимальное положительное значение проекции ( $|m_J|_{\text{макс}} = J$ ) на магнитное поле:

$$(\mu_J)_{\text{макс}} = g_J J \mu_B. \quad (2.35)$$

4. **Правило Хунда.** Последовательность уровней с одинаковой конфигурацией, но различными  $L$  и  $S$  по величине энергии определяется двумя известными эмпирическими правилами наивысшей мультиплетности, установленными Хундом (1927)\*).

*Первое правило:* наименьшей энергией обладает терм\*\*) с наибольшим (при заданной конфигурации) значением суммарного спина  $S$  и наибольшим (при этом значении  $S$ ) суммарным орбитальным моментом  $L$ .

*Второе правило:* если  $L$  и  $S$  не равны нулю, то, когда в слое оболочки  $nl$  находится меньше половины максимального возможного числа электронов [т. е. меньше  $(2l+1)$ ], наименьшую энергию имеет уровень мультиплета с  $J = |L-S|$ , а при числе электронов больше  $(2l+1)$  — уровень с  $J = L+S$ .

Правила Хунда можно записать еще так:

1а) Суммарное спиновое квантовое число  $S = \sum m_S$  в основном состоянии максимально в пределах, допускаемых принципом Паули.

1б) Суммарное орбитальное квантовое число  $L = \sum m_L$  в основном состоянии максимально в пределах, допускаемых правилом 1а).

2) Суммарное квантовое число полного момента  $J$  для не полностью застроенного слоя дается выражениями:

$J = L - S$ , если слой заполнен менее чем наполовину;

$J = L + S$ , если слой заполнен больше чем наполовину.

Рассмотрим, с какими значениями  $S$  и  $L$  мы имеем дело при застройке электронной оболочки для первых элементов таблицы Менделеева. В атоме He с двумя электронами в оболочке в основном состоянии суммарные спиновый и орбитальный моменты равны нулю:  $S_{\text{He}} = L_{\text{He}} = 0$ . Если добавить еще два электрона (т. е. перейти в таблице через элемент Li с  $Z = 3$  к элементу Be с  $Z = 4$ ), то основному состоянию опять соответствует магнитно нейтральная оболочка с  $S_{\text{Be}} = L_{\text{Be}} = 0$ . Однако если мы добавим еще два электрона, т. е. перейдем к атому углерода C ( $Z = 6$ ) с шестью электронами, то здесь характер заполнения нарушается. В основном состоянии атома C с тремя парами электронов имеем  $S_C = 1$  и  $L_C = 1$ . Таким образом, если проследить, например, первые 18 элементов в таблице с четным числом электронов (вплоть до элемента криптона с  $Z = 36$ ), то только 8 из них магнитно нейтральны (т. е. у них  $S = L = 0$ ) в основном состоянии; из них 4 — инертные газы: He, Ar, Ne, Kr и 4 других элемента — с замкнутыми валентными слоями Be ( $2s^2$ ), Mg ( $3s^2$ ), Ca ( $3p^2 4s^2$ ) и Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ). Все эти 8 атомов имеют основное состояние  $^1S_0$  (см. примечание о термах\*\*). В качестве примера рассмотрим еще, как из правил Хунда определить основные термы некоторых ионов. Ион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет незаполненный  $3d$ -слой с шестью электронами:

$$S_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 2,$$

$$L_{\text{Fe}^{2+}} = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 = 2,$$

$$J_{\text{Fe}^{2+}} = 2 + 2 = 4,$$

\* См. также Маттис (1967), Герцберг (1948), Компанец (1957) и работы [1—3].

\*\* Для спектральных термов приняты следующие обозначения. В основе символа стоит орбитальное квантовое число  $L$ . т. е. буквы  $S, P, D, F, G, H$  и т. д., соответствующие  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ . Слева сверху пишется индекс, равный  $2S+1$ , который указывает число состояний мультиплета с данным  $J$  (при  $S < L$ ), справа внизу — индекс, равный  $J$ , а индекс справа сверху указывает четность состояния ( $g$  — четное и  $u$  — нечетное). Например, для основного состояния атома железа имеем  $^5D_4^g$ , что соответствует  $L = 2, J = 4, S = 2$ .

и, следовательно, основной терм будет  ${}^5D_4$ . Для иона  $\text{Eu}^{2+}$  имеем 7 электронов в незаполненном  $4f$ -слое:

$$S_{\text{Eu}^{2+}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{7}{2},$$

$$L_{\text{Eu}^{2+}} = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 0, \quad J_{\text{Eu}^{2+}} = \frac{7}{2},$$

и основной терм будет  ${}^8S_{7/2}$ .

Качественно правила Хунда вытекают из требования минимума энергии электростатического взаимодействия электронов в атоме, а именно обменной части этого взаимодействия (здесь, конечно, необходимо учитывать принцип Паули). Правила Хунда имеют существенное значение для определения магнитных характеристик электронной оболочки атомов.

5. **Застройка электронных оболочек атомов — нормальные и переходные элементы.** Прежде чем привести данные для магнитных моментов атомов всех элементов, напомним, что приведенная в табл. 2.1 последовательность конфигураций при заполнении слоев электронной оболочки фактически нарушается, начиная с элемента калия ( $\text{K}$ ;  $Z = 19$ ). В атоме калия и следующего за ним элемента кальция ( $\text{Ca}$ ;  $Z = 20$ ) начинают заполняться не  $3d$ -состояния, которые следуют «по порядку» после заполнившихся у аргона ( $\text{Ar}$ ;  $Z = 18$ )  $3p$ -состояний, а следующие состояния  $4s$ . Только у скандия ( $\text{Sc}$ ;  $Z = 21$ ) начинается запоздалое заполнение десятиместного  $3d$ -слоя, завершающееся у атома меди ( $\text{Cu}$ ;  $Z = 29$ ). При заполнении  $3d$ -слоя (группа железа) наблюдаются и другие нарушения простой последовательности: например, в атоме хрома ( $\text{Cr}$ ;  $Z = 24$ ) вместо «правильной» конфигурации  $3d^4 4s^2$  реализуется конфигурация  $3d^5 4s$ , а конфигурация  $3d^8 4s^2$  атома никеля ( $\text{Ni}$ ;  $Z = 28$ ) сменяется в атоме меди не конфигурацией  $3d^9 4s^2$ , а конфигурацией  $3d^{10} 4s$ . Запаздывание с застройкой  $4d$ -слоя наблюдается в элементах от иттрия ( $\text{Y}$ ;  $Z = 39$ ) до палладия ( $\text{Pd}$ ;  $Z = 46$ ) (группа палладия); для  $4f$ -слоя — от элемента лантана ( $\text{La}$ ;  $Z = 57$ ) до иттербия ( $\text{Yb}$ ;  $Z = 70$ ) (группа редких земель); для  $5d$ -слоя — от лютеция ( $\text{Lu}$ ;  $Z = 71$ ) до платины ( $\text{Pt}$ ;  $Z = 78$ ) (группа платины) и, наконец, для  $6d$ - и  $5f$ -слоев — от актиния ( $\text{Ac}$ ;  $Z = 89$ ) до урана ( $\text{U}$ ;  $Z = 92$ ) и включая трансурановые элементы (группа актинидов) (см. табл. 2.2). Таким образом, именно при застройке  $d$ - и  $f$ -слоев электронной оболочки происходит нарушение нормальной последовательности ее заполнения. Элементы, в которых происходит «запаздывая» достройка этих слоев, носят название *переходных* \*).

Физическая причина существования внутренних незаполненных слоев в оболочке многоэлектронных атомов состоит в том, что энергия электрона в них существенно зависит не только от квантового числа  $n$ , но также и от  $l$ . При заданном  $n$  энергия растет с ростом  $l$ . Чем сильнее самосогласованное поле оболочки многоэлектронного атома отличается от кулоновского поля атома водорода, тем резче зависит энергия от  $l$ . Поэтому может оказаться энергетически выгоднее, чтобы при переходе от элемента  $Z$  к элементу  $Z + 1$  у добавляемого электрона увеличивалось не число  $l$  (возможное при данном  $n$ ), а число  $n$  с одновременным уменьшением  $l$ . Так, например, состояния  $(n + 1) s$  и  $(n + 1) p$  могут быть энергетически выгоднее состояний  $nd$  или  $nf$ . Используя приближенный статистический метод Томаса — Ферми \*\*, можно количественно предсказать минимальный атомный номер  $(Z_l)_{\text{мин}}$ , с которого только и может начаться застройка слоя с данным  $l$ . Элементарный расчет показывает, что  $(Z_p)_{\text{мин}} = 5$ ,  $(Z_d)_{\text{мин}} = 21$ ,  $(Z_f)_{\text{мин}} = 58$  и т. д., что находится в прекрасном согласии с опытом.

В табл. 2.2 приведены для атомов переходных элементов, наряду с электронными конфигурациями, также спектральные термы основного состояния, факторы Ланда  $g_J$  и величины  $g_J J$  — максимальной проекции полного магнитного момента (см. ниже).

## § 4. Зеемановское расщепление атомных энергетических уровней

Известно, что, например, два электрона в конфигурации  $1s^2$  с  $l = 0$  и  $s = \pm 1/2$  имеют одинаковую энергию, поэтому соответствующий уровень  ${}^1S_0$  двукратно вырожден. Приложение внешнего магнитного поля снимает это вырождение и расщепляет уровень на два зеемановских подуровня с  $s = +1/2$  и  $s = -1/2$  соответственно с проекциями спиновых магнитных моментов антипараллельной и параллельной полю. Поскольку магнитная энергия в поле равна  $-(\mu_s H)$ , то для абсолютного значения разности энергий между зеемановскими подуровнями находим

$$\Delta \mathcal{E}_H = 2\mu_z^{(s)} H = g_s \frac{|e| \hbar}{2mc} H = g_s \mu_B H. \quad (2.36)$$

\* ) Всего в таблице Менделеева (исключая трансурановые элементы) имеется 42 переходных элемента, из них  $d$ -металлов из группы железа, палладия и платины имеется 24, редкоземельных  $f$ -металлов — 14 и актинидов — 4.

\*\* ) См., например, Ландау и Лифшиц (1963), Компанец (1957), Гомбаш (1951).

Таблица 2.2

Электронные конфигурации и основные термы атомов элементов  
d- и f-переходных групп

## а) Группа железа (3d)

Внутренняя оболочка имеет электронную конфигурацию оболочки Ar  
(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>)

Атомный номер Z	Элемент	Электронная конфигурация внешней оболочки	Основной терм	Фактор Ланде g <sub>J</sub>	g <sub>J</sub> J, μ <sub>B</sub>
21	Sc	3d <sup>4</sup> s <sup>2</sup>	2D <sub>3/2</sub>	4/5	1,2
22	Ti	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3F <sub>2</sub>	2/3	4/3
23	V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	4F <sub>3/2</sub>	2/5	0,6
24	Cr	3d <sup>5</sup> 4s	7S <sub>3</sub>	2	6
25	Mn	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	6S <sub>5/2</sub>	2	5
26	Fe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	5D <sub>4</sub>	3/2	6
27	Co	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	4F <sub>9/2</sub>	4/3	6
28	Ni	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	3F <sub>4</sub>	5/4	5
29	Cu	3d <sup>10</sup> 4s	2S <sub>1/2</sub>	2	1

## б) Группа палладия (4d)

Внутренняя оболочка имеет электронную конфигурацию оболочки Kr  
(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>)

39	Y	4d <sup>5</sup> s <sup>2</sup>	2D <sub>3/2</sub>	4/5	1,2
40	Zr	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	2F <sub>2</sub>	2/3	1/3
41	Nb	4d <sup>4</sup> 5s	6D <sub>1/2</sub>	10/3	5/3
42	Mo	4d <sup>5</sup> 5s	7S <sub>3</sub>	2	6
43	Te	4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	6D <sub>9/2</sub>	14/9	7
44	Ru	4d <sup>7</sup> 5s	5F <sub>5</sub>	7/5	7
45	Rh	4d <sup>8</sup> 5s	4F <sub>9/2</sub>	4/3	6
46	Pd	4d <sup>10</sup>	1S <sub>0</sub>	0	0
47	Ag	4d <sup>10</sup> 5s	2S <sub>1/2</sub>	2	1

## в) Группа платины (5d)

Внутренняя оболочка имеет электронную конфигурацию оболочки иона Yb<sup>2+</sup>  
(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>4f<sup>14</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>)

71	Lu	5d <sup>6</sup> s <sup>2</sup>	2D <sub>3/2</sub>	4/5	1,2
72	Hf	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	3F <sub>2</sub>	2/3	1/3
73	Ta	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4F <sub>3/2</sub>	2/5	0,6
74	W	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	5D <sub>0</sub>	0	0
75	Re	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	6S <sub>5/2</sub>	2	5
76	Os	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	5D <sub>4</sub>	3/2	6
77	Ir	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4F <sub>9/2</sub>	4/3	6
78	Pt	5d <sup>9</sup> 6s	4D <sub>3</sub>	4/3	4
79	Au	5d <sup>10</sup> 6s	2S <sub>1/2</sub>	2	1

## г) Группа редких земель—лантаниды (4f)

Внутренняя оболочка имеет электронную конфигурацию оболочки Xe  
( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ )

Атомный номер Z	Элемент	Электронная конфигурация внешней оболочки	Основной терм	Фактор Ланде $g_J$	$g_J J$ , $\mu_B$
57	La	$5d6s^2$	$2D_{3/2}$	4/5	1,2
58	Ce	$4f5d6s^2$	$3H_4$	4/5	3,2
59	Pr	$4f^3 6s^2$	$4I_{9/2}$	8/11	3,29
60	Nd	$4f^4 6s^2$	$5I_4$	3/5	2,4
61	Pm	$4f^5 6s^2$	$6H_{5/2}$	24/35	1,72
62	Sm	$4f^6 6s^2$	$7F_9$	0	0
63	Eu	$4f^7 6s^2$	$8S_{7/2}$	2	7
64	Gd	$4f^7 5d6s^2$	$9D_2$	8/3	5,35
65	Tb	$4f^8 5d6s^2$	$8H_{17/2}$	24/17	12
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$5I_8$	10/8	10
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4I_{15/2}$	18/15	9
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	$3H_6$	7/6	7
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$2F_{7/2}$	8/7	4
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$1S_0$	0	0

## д) Группа актинидов (5f и 6d)

Внутренняя оболочка имеет электронную конфигурацию оболочки Rn  
( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$ )

89	Ac	$6d7s^2$	$2D_{3/2}$	4/5	1,2
90	Th	$6d^2 7s^2$	$3F_2$	2/5	4/3
91	Pa	$5f^2 6d7s^2$ (?)	$4K_{11/2}$	10/3	4,23
92	U	$5f^3 6d7s^2$	$2L_6$	5/7	4,28
93	Np	$5f^4 6d7s^2$ (?)	$2L_{11/2}$	8/13	3,24
94	Pu	$5f^6 7s^2$	$7F_0$	0	0
95	Am	$5f^7 7s^2$	$8S_{7/2}$	2	7
96	Cm	$5f^7 6d7s^2$ (?)	$9D_2$	8/3	5,33
97	Bk	$5f^8 6d7s^2$ (?)	$8H_{17/2}$	24/17	12
98	Cf	$5f^{10} 7s^2$ (?)	$5I_8$	10/8	10

Из (2.36) видно, что  $g_s$  определяет величину расщепления, поэтому  $g$ -фактор часто называют фактором спектроскопического расщепления. В случае многоэлектронного атома при слабых магнитных полях  $H$ , не нарушающих  $LS$ -связь, величина зеемановского расщепления определяется (вместо (2.36)) формулой

$$\Delta \mathcal{E}_H = m_J g_J \mu_B H. \quad (2.37)$$

Зеemanовскому расщеплению (2.36) можно (исходя из квантового соотношения  $\Delta E = \hbar\omega$ ) сопоставить некоторую эквивалентную частоту

$$\omega_L = \frac{\Delta \mathcal{E}_H}{\hbar g_s} = \frac{|e|H}{2mc}, \quad (2.38)$$

которая называется ларморовской частотой (см. гл. 7).

Если атом поместить во внешнее переменное магнитное поле частоты  $\omega = \omega_L$ , то будет иметь место резонансное поглощение энергии атомом; это явление носит название электронного парамагнитного резонанса (подробнее см. гл. 13).

## § 5. Аномальный магнитный момент электрона \*)

Численное значение спинового  $g_s$ -фактора, равное 2, даваемое формулой (2.7), оказывается неточным. Дело в том, что это значение вытекало из релятивистского уравнения квантовой механики Дирака. Однако при этом не были учтены некоторые тонкие эффекты взаимодействия между электрон-позитронным полем и полем электромагнитного излучения. Первым указанием на эту неточность было открытое на опыте явление смещения некоторых уровней водородоподобных атомов (лемб-ризерфордское смещение); по полученному ранее решению уравнения Дирака они должны были быть двукратно вырожденными. Например, уровни  $2^2p_{1/2}$  и  $2^2s_{1/2}$  должны иметь одну и ту же энергию, ибо энергия термина зависит только от квантовых чисел  $n$  и  $j$ , но не от  $l$ . Лемб и Ризерфорд [4] нашли, что расщепление для этих «вырожденных» уровней равно  $1002 \pm 5 \text{ Мгц}$  (напомним, что  $1 \text{ Мгц} = 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ эв}$ ). Вначале это казалось катастрофой для теории Дирака. Однако все скоро разрешилось благополучно — оказалось лишь необходимым учесть в уравнении Дирака взаимодействие электрона с полем нулевых колебаний электромагнитного вакуума, тогда теория с поразительной точностью предсказывает наблюдаемое смещение ( $1040 \text{ Мгц}$  для атома водорода). Такое же блестящее совпадение теории с опытом было получено в случае дейтерия и иона гелия [5]. Эффекту лемб-ризерфордского смещения можно дать очень наглядное толкование [6]. Электрон атома находится в поле ядра  $V(r)$ ; в силу нулевых колебаний электромагнитного поля электрон будет испытывать своего рода «броуновское» смещение  $\Delta r$ . Поэтому поле, действующее на электрон, следует брать в точке  $r + \Delta r$ . Разлагая потенциал  $V(r + \Delta r)$  в ряд по степеням малого смещения  $\Delta r$  и ограничиваясь членами не выше квадратичных, получаем добавочное изменение средней потенциальной энергии электрона в атоме, которое и следует отождествлять с наблюдаемым смещением уровней.

При разработке теории этого смещения было предсказано также добавочное изменение магнитного момента электрона [7]. При наличии внешних электрических и магнитных полей в выражении для добавочной энергии (обуславливающей смещение уровней) появляется дополнительный член, который указывает, что магнитный момент электрона  $\mu_{эл}$  отличен от магнетона Бора, а именно:

$$\mu_{эл} \cong \mu_B \left( 1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} \right), \quad (2.39)$$

где

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} = 7,29735 \cdot 10^{-3} \quad (2.40)$$

— малая безразмерная постоянная, называемая постоянной взаимодействия тонкой структуры. Параметр  $\alpha$ , определяющий относительную слабость связи электрон-позитронного и электромагнитного полей, можно использовать для вычисления различных эффектов (в том числе и лемб-ризерфордского смещения и аномалии  $\mu_{эл}$ ) этого взаимодействия методами теории возмущения. Подставляя в (2.39) численное значение параметра  $\alpha$ , находим

$$\mu_{эл} = \mu_B (1 + 0,0011596 389). \quad (2.41)$$

Таким образом, для спинового  $g$ -фактора, вместо (2.7), теория предсказывает величину

$$g_s^{(теор)} = 2 + 0,0023192. \quad (2.42)$$

Наиболее точные опыты [8, 9] дали соответственно следующие результаты:

$$g_s^{(опыт)} = 2 + 0,002320 \pm 0,00001 \quad \text{и} \quad 2 + 0,0023218 \pm 0,0000024.$$

Несмотря на расхождение между этими данными и теоретическим значением (2.42), совпадение очень хорошее, и поэтому открытие и объяснение аномалии в величине спинового магнитного момента электрона является блестящим подтверждением современной квантовой электродинамики.

\*) См., например, Ахиезер и Берестецкий (1999), а также [8].

## § 6. Магнитный монополю Дирака

Из уравнений Максвелла для электромагнитного поля (см., например, Тамм (1956))

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi\rho, & -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, & -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.43)$$

вытекает фундаментальная асимметрия между магнитным  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{B}$  и электрическим  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$  полями. Эта асимметрия проявляется в отсутствии магнитных зарядов и их токов. Поэтому магнитное поле в каком-то смысле является вторичным эффектом электричества, возникая лишь при движении электрических зарядов. Поэтому из простых соображений симметрии можно было бы предположить существование магнитных зарядов и соответствующих им токов, тогда в правых частях второй строчки уравнений Максвелла (2.43) стояли бы не нули. Такое предположение еще в 1931 г. и сделал Дирак [10], который высказал гипотезу о возможности существования магнитного монополя и позже развил эту идею [11].

После этого появился ряд работ по теории магнитного монополя (см., например, работы Швингера [12]), а также были сделаны попытки обнаружить его на опыте, которые пока не увенчались успехом (см., например, [13, 14]). Наиболее интересным выводом теории монополя по Дираку является предсказание квантования его магнитного заряда. При этом наименьший «квант» магнитного заряда должен быть в 68,5 раза больше элементарного электрического заряда  $e$ . Следовательно,  $m = 68,5e$ . Два монополя действуют друг на друга в  $(68,5)^2 = 4692$  раза сильнее, чем два элементарных электрических заряда, находящихся на том же расстоянии. По-видимому, и масса покоя монополя должна быть большой (превышая не меньше чем в три раза массу покоя протона). Существенно, что постоянная, аналогичная постоянной тонкой структуры (2.40) для электрического заряда, равная  $m^2/\hbar c \sim 34$ , уже не является малой величиной, и поэтому отделение поля монополя от электромагнитного поля является весьма грубым приближением. Монополю должен обладать благодаря своему большому заряду высокой ионизационной способностью (как ядра с атомным номером  $Z = 68$ ). «Ловушками» для монополей могут являться ферромагнитные тела. В магнитных полях космических пространств они могут ускоряться до очень больших энергий. Проблемы обнаружения магнитных монополей или получения доказательства невозможности их существования вообще остаются актуальными вопросами современной физики [15, 16].

## § 7. Атом во внешнем магнитном поле; парамагнитный и диамагнитный эффекты \*)

1. Гамильтониан задачи. В нерелятивистском приближении (с точностью до членов порядка  $v^2/c^2$ , но с учетом существования спина) гамильтониан электрона, находящегося во внешнем электромагнитном поле, описываемом вектор-потенциалом  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  и скалярным потенциалом  $\varphi(\mathbf{r})$ , имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\left[ \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2}{2m} + e\varphi(\mathbf{r}) - \frac{e\hbar}{mc} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{H}), \quad (2.44)$$

где  $\hbar\hat{\mathbf{s}}$  — оператор вектора спина электрона, а  $\mathbf{H}$  — вектор напряженности магнитного поля. Раскрывая квадрат числителя первого слагаемого правой части (2.44) и учитывая, что оператор импульса  $\hat{\mathbf{p}}$  и вектор-потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  в общем случае не коммутируют, будем иметь

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\varphi(\mathbf{r}) + \frac{e}{2mc} [\mathbf{A}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \mathbf{A}(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\mathbf{r}) - \frac{e\hbar}{mc} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{H}). \quad (2.45)$$

В случае однородного магнитного поля  $\mathbf{H}$  вектор-потенциал  $\mathbf{A}$  можно выбрать в форме

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \mathbf{r}]. \quad (2.46)$$

Направляя вектор  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $z$ , из (2.46) имеем

$$A_x = -\frac{1}{2} yH; \quad A_y = \frac{1}{2} zH; \quad A_z = 0. \quad (2.47)$$

\*) См. Шпольский (1951), Блохинцев (1961), Ландау и Лифшиц (1963), Шифф (1957).

Таким образом, в случае однородного поля операторы  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  и  $\hat{A}(r)$  коммутируют. В случае многоэлектронной оболочки гамильтониан будет равен сумме гамильтонианов отдельных электронов, т. е.

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{E}} &= \sum_k \left( \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + e\varphi_k \right) - \frac{e\mathbf{H}}{2mc} \sum_k [\mathbf{r}_k \hat{p}_k] + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k [Hr_k] - \frac{e\hbar}{mc} \sum_k (\hat{s}_k \mathbf{H}) = \\ &= \hat{\mathcal{E}}_0 - \frac{e\mathbf{H}}{2mc} \sum_k [\mathbf{r}_k \hat{p}_k] + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k [Hr_k] - \frac{e\hbar}{mc} \sum_k (\hat{s}_k \mathbf{H}).\end{aligned}\quad (2.48)$$

Здесь сумма по  $k$  распространяется на все электроны оболочки, вектор  $\mathbf{A}$  взят в виде (2.46) и использовано тождество  $([\mathbf{H}\mathbf{r}_k] \cdot \hat{p}_k) = (\mathbf{H} [\mathbf{r}_k \hat{p}_k])$ . Первые две суммы в (2.48), обозначенные через  $\hat{\mathcal{E}}_0$ , образуют «нулевой» гамильтониан свободного атома при  $\mathbf{H} = 0$ . Оператор  $[\mathbf{r}_k \hat{p}_k]$  по определению является оператором орбитального момента  $k$ -го электрона, т. е.  $\hbar l_k$ , а их сумма дает оператор орбитального момента атома, т. е.  $\hbar L$ . Сумма  $\sum_k \hat{s}_k$  дает оператор полного спина оболочки  $\hat{S}$ . Используя это, получаем вместо (2.48) (учитывая, что заряд электрона отрицателен):

$$\hat{\mathcal{E}} = \hat{\mathcal{E}}_0 = \frac{|e|\hbar}{2mc} ((\hat{L} + 2\hat{S}) \mathbf{H}) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k [Hr_k]^2.\quad (2.49)$$

Второй член в правой части (2.49) описывает парамагнитный, а третий — диамагнитный эффект внешнего поля.

2. Случай слабых магнитных полей; парамагнитный и диамагнитный эффекты. В случае слабых внешних магнитных полей (слабых по сравнению с внутриатомными полями) оба магнитных члена в (2.49) можно считать малым возмущением. При этом главную роль будет играть линейный по полю парамагнитный член, диамагнитный эффект (квадратичный по полю) будет более слабым. Оператор парамагнитного взаимодействия, выделяя в пространстве ось квантования (вдоль вектора  $\mathbf{H}$ ), снимает вырождение уровней свободного атома по магнитному квантовому числу  $m_J$ , приводя к уже упоминавшемуся зеемановскому расщеплению уровней. В случае  $LS$ -связи энергия расщепления в однородном поле определяется в первом приближении теории возмущения средним значением оператора «собственного» магнитного момента атома, присущего ему при  $\mathbf{H} = 0$ :

$$\frac{e\hbar}{2mc} \langle (\hat{L} + 2\hat{S}) \rangle = \mu_B \langle (\hat{J} + \hat{S}) \rangle.\quad (2.50)$$

Если поле направлено вдоль оси  $z$ , то для расщепления в первом приближении имеем

$$(\Delta\mathcal{E})_{\text{ПМ}}^{(1)} = \mu_B (\langle \hat{J}_z \rangle + \langle \hat{S}_z \rangle) H.\quad (2.51)$$

Поскольку  $J_z$  — в данном случае интеграл движения, то  $\langle \hat{J}_z \rangle = m_J$ . Проекция спинового момента  $\hat{S}_z$  не является интегралом движения, поэтому требуется найти ее среднее значение  $\langle \hat{S}_z \rangle$ . В случае  $LS$ -связи вектор  $\mathbf{S}$  с большой «скоростью» прецессирует вокруг вектора  $\hat{J}$ , поэтому проекция  $\mathbf{S}$  на плоскость, нормальную к  $\hat{J}$ , дает при усреднении нуль. Отлична от нуля лишь проекция  $\mathbf{S}$  на направление вектора  $\hat{J}$ . Ее проекция на направление магнитного поля, т. е. на ось  $z$ , равна

$$(\mathbf{S}_J)_z = \frac{(\mathbf{S} \cdot \hat{J}) J_z}{J^2}.\quad (2.52)$$

Следовательно, формула (2.51) имеет вид

$$(\Delta\mathcal{E})_{\text{ПМ}}^{(1)} = \mu_B H J_z \left( 1 + \frac{\langle (\mathbf{S} \cdot \hat{J}) \rangle}{J^2} \right).\quad (2.53)$$

Заменяя среднее значение скалярного произведения  $\langle (\mathbf{S} \cdot \hat{J}) \rangle$  по (2.27) и вспоминая определение  $g_J$ -фактора по (2.34), вместо (2.53) имеем

$$(\Delta\mathcal{E})_{\text{ПМ}}^{(1)} = \mu_B m_J g_J H.\quad (2.54)$$

Используя [общее определение магнитного момента (см. гл. 5)  $M = -\partial\mathcal{E}/\partial H$ , находим из (2.54)

$$M_{\text{ПМ}} = -m_J g_J \mu_B.\quad (2.55)$$

Знак минус в (2.55) означает, что парамагнитный момент направлен антипараллельно механическому моменту  $m_J \hbar$ . Из (2.55) видно, что условием существования парамагнетизма в первом приближении является одновременное отличие от нуля  $g_J$ -фактора и полного момента  $J$ .



Если атом в свободном состоянии с  $J = 0$  полностью магнитно нейтрален, т. е. у него одновременно  $S = 0$  и  $L = 0$ , то ориентационный парамагнетизм отсутствует и второй член в правой части оператора (2.49) не приводит к расщеплению нулевого уровня атома даже в высших приближениях теории возмущения [см. Блохинцев (1961), Кондон и Шортли (1949), Собельман (1963)]. В этом случае сохраняется лишь эффект от диамагнитного члена в (2.49). Смещение уровня будет определяться средним значением этого члена:

$$(\Delta \mathcal{E})_{\text{DM}}^{(1)} = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k \langle [Hr_k] \rangle. \quad (2.56)$$

Заметим, что  $[Hr_k]^2 = H^2 r_k^2 \sin^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между векторами  $r_k$  и  $H$ . Поскольку в  $s$ -состоянии ( $L = S = 0$ ) распределение заряда в оболочке атома сферически-симметрично, то получаем  $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$ ; в итоге вместо (2.56) получим

$$(\Delta \mathcal{E})_{\text{DM}}^{(1)} = \frac{e^2}{12mc^2} \sum_k \langle r_k^2 \rangle H^2. \quad (2.57)$$

Отсюда для диамагнитной восприимчивости по формуле

$$\chi_{\text{DM}} = - \frac{\partial^2 \Delta \mathcal{E}_{\text{DM}}}{\partial H^2}$$

находим \*)

$$\chi_{\text{DM}} = - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_k \langle r_k^2 \rangle. \quad (2.58)$$

Более сложный случай, когда равен нулю полный момент атома ( $J = 0$ ), однако спиновый и орбитальный моменты по отдельности отличны от нуля ( $L = S \neq 0$ ). В этом случае магнитный момент атома равен нулю лишь в первом приближении теории возмущений. Уже во втором приближении поправка от парамагнитного члена в (2.49) может по абсолютной величине превышать диамагнитный эффект первого приближения. Интересно отметить, что парамагнитная поправка второго приближения к основному уровню всегда отрицательна [см., например, Блохинцев (1961)]. Поэтому парамагнитный момент, связанный с этой поправкой, будет всегда положителен, ибо

$$M_{\text{DM}}^{(2)} = - \frac{\partial \Delta \mathcal{E}_{\text{DM}}^{(2)}}{\partial H}.$$

Этот парамагнетизм, появляющийся во втором приближении, носит название поляризационного или ванфлековского парамагнетизма (подробнее см. гл. 7).

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

1. J. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
2. G. F. Koster, Phys. Rev. 98, 514 (1955).
3. N. Karavianis, C. A. Morrison, Am. J. Phys. 32, 216 (1964).
4. W. E. Lamb, Jr., W. E. Retherford, Phys. Rev. 72, 241 (1947).
5. H. Bethe, Phys. Rev. 72, 339 (1947).
6. T. Welton, Phys. Rev. 74, 1157 (1948).
7. J. Schwinger, Phys. Rev. 73, 416 (1948).
8. B. N. Taylor, W. H. Parker, D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. 41, 357 (1969).
9. A. A. Schupp, R. W. Pidd, H. R. Crane, Phys. Rev. 121, 1 (1961).
10. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A133, 60 (1931).
11. P. A. M. Dirac, Phys. Rev. 71, 817 (1948).
12. J. Schwinger, Phys. Rev. 144, 1087 (1966), Phys. Rev. Lett. 16, Abstr. A2 (1966).
13. E. M. Purcell, G. B. Collins, T. Fujü, J. Hornbostel, F. Turkot, Phys. Rev. 129, 2326 (1963).
14. R. L. Fleischer, H. R. Hart Jr. et al., J. Appl. Phys. 41, 958 (1970).
15. K. W. Ford, Sci. Amer. 209, 122 (1963).
16. «Монополь Дирака», сб. статей, перевод с англ. под ред. Б. М. Болотовского и Ю. Д. Усачева, Изд-во «Мир», М., 1970.
17. P. Langevin, J. de phys. 4, 678 (1905).
18. P. Langevin, Ann. chim. et phys. 5, 70 (1905).
19. W. Pauli, Zs. Phys. 2, 201 (1920).

\*) Эту формулу получил впервые Ланжевэн [17, 18] и затем Паули [19].

## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МАГНИТНЫХ СВОЙСТВАХ НУКЛОНОВ И АТОМНЫХ ЯДЕР \*)

### § 1. Магнитные моменты протона и нейтрона

Тяжелые элементарные частицы — протоны и нейтроны (нуклоны), а также построенные из них атомные ядра обладают собственными магнитными моментами, которые служат источниками ядерного магнетизма. По аналогии с электроном можно было бы ожидать, что протон, как заряженная (положительно) элементарная частица, спин которой согласно (2.1) равен  $\sqrt{3}/2\hbar$ , должен обладать спиновым магнитным моментом по величине, согласно (2.5), равным  $\sqrt{3} \frac{|e|\hbar}{2Mc}$ , где  $M$  — масса покоя протона, в 1836 раз большая массы электрона. Таким образом, в ядерном магнетизме, значительно более слабом, чем электронный, роль элементарного магнитного момента должен играть ядерный магнетон Бора

$$\mu_{\text{яд}} = \frac{|e|\hbar}{2Mc} = \frac{1}{1836} \mu_{\text{Б}} = 5,0509 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/э.} \quad (3.1)$$

Для нейтрона — частицы, лишенной электрического заряда, казалось естественным принять, что он не обладает магнитным моментом. Однако в действительности опыт дал совершенно иную картину. Магнитный момент протона  $\mu_p$  оказался почти в три раза больше, чем  $\mu_{\text{яд}}$ , а именно:

$$\mu_p = (2,792782 \pm 0,000017) \mu_{\text{яд}} = (1 + 1,792782) \mu_{\text{яд}}. \quad (3.2)$$

Магнитный момент нейтрона оказался отличным от нуля и равным

$$\mu_n = -(1,913139 \pm 0,00009) \mu_{\text{яд}} = (0 - 1,913139) \mu_{\text{яд}}. \quad (3.3)$$

В последних выражениях в правой части (3.2) и (3.3) первые слагаемые в скобках (соответственно 1 и 0) дают величину магнитного момента по теории Дирака в единицах  $\mu_{\text{яд}}$ , а вторые слагаемые (соответственно +1,792782 и -1,913139) — «аномальную» часть. В отличие от электрона, где тоже есть аномальная добавка, вызванная флуктуацией электромагнитного вакуума [см. формулу (2.39)], эта добавка для нуклонов не малая, а того же порядка и даже больше, чем величина  $\mu_{\text{яд}}$ . Современная квантовая теория нуклонов не дает сколько-нибудь детального объяснения этой аномалии. Можно лишь качественно предполагать, что эта аномалия связана с магнитными свойствами электрически заряженных  $\pi$ -мезонных облаков, окружающих «голые ядра» нуклонов. Следует также указать, что появившаяся недавно гипотеза кварков в теории сильных взаимодействий дает возможность довольно точно предсказать отношение магнитных моментов протона и нейтрона:

$$(\mu_n/\mu_p)_{\text{теор}} = -\frac{2}{3} \approx -0,667;$$

укажем, что опыт дает величину — 0,685.

### § 2. Магнитные моменты атомных ядер \*\*)

В табл. 3.1 в качестве примера приведены величины спиновых и магнитных моментов атомных ядер некоторых изотопов.

Из таблицы видно, что для спинов ядер имеет место правило аддитивности, а ядерные магнитные моменты явно неаддитивны (в единицах  $\mu_{\text{яд}}$ ). Даже в простейшем мгнонуклонном ядре — дейтероне, состоящем из протона и нейтрона со спином, равным единице, т. е. с параллельными спинами обоих нуклонов, результирующий

\*) Более подробные сведения можно найти в книгах Дорффмана (1948), Копфермана (1960), Блин-Стойла (1957), Рамзея (1953), Смита (1957).

\*\*) См., например, Копферман (1960), Блин-Стойл (1957), Давыдов (1958), Бете и Моррисон (1958).

Спины ( $I$ ) и дипольные магнитные моменты ( $\mu$ ) атомных ядер некоторых изотопов в основном состоянии

Z	Ядро	A	I	$\mu$ , $\mu_{\text{яд}}$	Z	Ядро	A	I	$\mu$ , $\mu_{\text{яд}}$
0	n	1*	1/2	-1,913139 (45)	22	Ti	47	5/2	-0,788130 (84)
1	H	1	1/2	+2,79277 (5)			49	7/2	-1,10377 (12)
		2	1	+0,8574073 (2)	23	V	50	6	+3,34702 (94)
		3*	1/2	+2,97884 (1)			51	7/2	+5,1470 (57)
2	He	3	1/2	-2,127544 (7)	24	Cr	53	3/2	-0,74391 (42)
		4	0	—	25	Mn	55	5/2	+3,46766 (14)
3	Li	6	1	+0,822008 (22)	26	Fe	57	3/2	+0,05
		7	3/2	+3,256310 (85)	27	Co	56*	4	3,855 (7)
5	B	10	3	+1,80081 (49)			59	7/2	+4,6488 (5)
		11	3/2	+2,68852 (4)			60*	5	+3,80 (2)
6	C	12	0	—	28	Ni	61	3/2	+0,10 (10)
		13	1/2	+0,702381 (2)	29	Cu	63	3/2	+2,22664 (17)
7	N	14	1	+0,40371 (6)	31	Ga	69	3/2	+2,01605 (51)
		15	1/2	-0,28313 (12)			71	3/2	+2,56158 (26)
8	O	16	0	—	34	Se	80	0	—
		17	5/2	-1,89370 (9)	37	Rb	85	5/2	+1,35268 (11)
9	F	19	5/2	+3,50 (24)			87	3/2	+2,750529 (38)
10	Ne	20	0	0	49	In	113	9/2	+5,52317 (54)
11	Na	23	3/2	+2,21753 (10)			115	9/2	+5,53441 (66)
13	Al	27	5/2	+3,641421 (30)	55	Cs	133	7/2	+2,57887 (30)
16	S	32	0	—	56	Ba	135	3/2	+0,832293 (24)
17	Cl	35	3/2	+0,821808 (71)			137	3/2	+0,9324 (27)
		37	3/2	+0,68409 (6)	83	Bi	209	9/2	+4,07970 (84)
19	K	39	3/2	+0,39146 (7)	92	U	235*	5/2	1,8 (1)
		40*	4	-1,2981 (4)	94	Pu	241*	5/2	1,4 (6)
21	Sc	45	7/2	+4,75631 (12)	95	Am	241*	5/2	1,4

Таблица составлена в основном по данным обзора Смита (1957). Звездочкой в столбце массовых чисел ( $A$ ) отмечены радиоактивные изотопы.  $Z$  — атомный номер элемента,  $I$  — величина спина (в единицах  $\hbar$ ). В столбце дипольных магнитных моментов  $\mu$  (в единицах  $\mu_{\text{яд}}$ ) последние знаки, взятые в скобки, характеризуют экспериментальную точность их определения.

магнитный момент не равен алгебраической сумме моментов составляющих. Сравнение численных значений дает (точность эксперимента гарантирует правильность значений выше 0,0001)

$$\mu_{H_1^2} - (\mu_p + \mu_n) = -0,022228 \mu_{\text{яд}}$$

Если считать, что между протоном и нейтроном действуют центральные силы, то основное состояние должно быть  $S$ -состоянием, т. е.  $L = 0$ . Поскольку результирующий спин равен единице, то это состояние является триплетом  ${}^3S_1$ . Вместе с тем явное нарушение аддитивности магнитного момента, а также обнаруженный на опыте квадрупольный момент ясно указывают, что состояние  ${}^3S_1$  не может быть основным. Поэтому приходится предполагать, что основное состояние дейтерона является не «чистому»  $S$ -состоянием, а «смесью» двух состояний, например  ${}^3S_1$  и  ${}^3D_1$  ( $s L = 2$ ), причем примесь последнего составляет примерно 4%. Отсюда следует, что  $L$  не является «хорошим» квантовым числом, а ядерные силы не центральные. Однако не следует думать, что «примесь» орбитального магнетизма полностью объясняет неаддитивность магнитных моментов ядра. Возможны еще специфические ядерные причины этой неаддитивности, обусловленные «обменным» взаимодействием между нуклонами в ядре через  $\pi$ -мезонное поле. Однако пока теория не в состоянии дать сколько-нибудь уверенного количественного объяснения этого вклада в неаддитивность.

Из анализа опытных данных по спинам и магнитным моментам атомных ядер можно сделать следующие общие выводы:

1) Все ядра с четным числом протонов (четный  $Z$ ) и нейтронов (четные  $A - Z$ ) обладают нулевым спином.

2) Ядра с нечетным  $A$  (любым  $Z$ ) имеют спин  $(n + 1/2)\hbar$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$

3) Ядра с нечетными  $Z$  и нечетным  $A - Z$  (т. е. с четным  $A$ ) имеют спин  $n\hbar$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$

Под спином ядра  $I$  понимается полный момент количества движения ядра, равный векторной сумме орбитальных моментов составляющих его нуклонов и их спинов. Орбитальные моменты нуклонов в единицах  $\hbar$  выражаются целыми числами, а спиновые моменты — полуцелыми (т. е. целыми числами в единицах  $\hbar/2$ ). Отсюда и вытекает, что в ядрах с нечетным  $A$  результирующий спин, как говорят, полуцелый, а с четным  $A$  — целый. То обстоятельство, что у ядер с четными  $Z$  и  $A - Z$  всегда спин  $I = 0$  в основном состоянии, обусловлено спецификой ядерных сил. Из опыта, далее, следует, что все ядра с  $I \neq 0$  имеют и ненулевой магнитный момент, равный  $\mu = g_{\text{яд}} I \mu_{\text{яд}}$ , где  $g_{\text{яд}}$  — магнетомеханическое отношение, или  $g$ -фактор ядра.

Тот факт, что для большинства атомных ядер спины не превышают  $7/2$ , позволяет предположить, что нуклон, подобно электронам атомной оболочки, образует замкнутые «слои», для которых значения спина и магнитного момента равны нулю. Следовательно, спин ядра является результатом сложения спинов лишь небольшого числа нуклонов, не вошедших в замкнутые слои. Например, в ядрах  $\text{He}_2^4$ ,  $\text{C}_6^{12}$ ,  $\text{O}_8^{16}$  и т. п. с  $I = 0$  все нуклоны входят в замкнутые слои, а в ядре  $\text{N}_7^{14}$  шесть нейтронов и шесть протонов образуют замкнутые слои, а седьмые нейтрон и протон дают результирующий спин ядра, равный их сумме:  $I = 1$ . Однако соответствующий магнитный момент этого ядра не равен, например, магнитному моменту дейтерона, у которого спин такой же (т. е.  $I = 1$ ), магнитный момент  $\mu$  составляет всего лишь  $0,40371 \mu_{\text{яд}}$ .

В случае более тяжелых ядер энергии спиновых квантовых чисел могут достигать больших величин. Например, у изотопов индия  $\text{In}_{113}^{49}$  и  $\text{In}_{115}^{49}$  спин  $I = 9/2$  и соответственно велики магнитные моменты:  $5,486 \mu_{\text{яд}}$  и  $5,500 \mu_{\text{яд}}$ . За последнее время большой успех приобрела *оболочечная* модель атомного ядра \*). На основе этой модели были сделаны попытки объяснений и магнитных свойств атомных ядер. Упомянем здесь только о так называемых диаграммах Шмидта [1]. В случае средних и тяжелых ядер наряду с ядерным взаимодействием между нуклонами, учитывается также и кулоновское отталкивание между протонами и связанная с этим взаимодействием несферичность ядер. Последнее приводит к тому, что магнитные моменты тяжелых ядер складываются не только из магнитных моментов «внешних» нуклонов, но также магнитного момента, связанного с вращением аксиально-симметричного ядра.

Естественно, что одночастичная оболочечная модель ядра не может учесть в приближении самосогласованного поля все влияние взаимодействия нуклонов на их магнитные моменты. Это видно из заметных отклонений величин наблюдаемых моментов от линий шмидтовских диаграмм. Значительный прогресс в теоретическом объяснении магнетизма атомных ядер достигнут в работах Мигдала (1965), использовавшего в качестве исходного пункта своей трактовки методы теории ферми-жидкости по Ландау [4].

Численные расчеты Троицкого и Ходеля [5] дали очень хорошее согласие теории и опыта для случая симметричных ядер.

Итак, ядро, обладающее спином, имеет момент количества движения, по модулю равный

$$G = \sqrt{I(I+1)} \hbar, \quad (3.4)$$

где  $I$  принимает полуцелые и целые значения:  $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ . Магнитное квантовое число  $m_I$  при заданном  $I$  принимает  $2I + 1$  значений:

$$m_I = I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I.$$

Механическому моменту  $G$  соответствует магнитный момент

$$\mu_I = g_{\text{яд}} \sqrt{I(I+1)} \mu_{\text{яд}}, \quad (3.5)$$

где  $g_{\text{яд}}$  — ядерное магнетомеханическое отношение.

### § 3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и взаимодействие сфертонкой структуры (СТС)

1. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Атомное ядро с отличным от нуля моментом, помещенное во внешнее постоянное магнитное поле  $H$ , испытывает пространственное квантование, и его  $2I + 1$ -кратно вырожденный уровень расщепляется в зеемановский мультиплет, уровни которого обладают энергиями  $m_I g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} H$ . Если после этого ядро поместить в переменное поле с частотой, совпадающей с ядерной парамагнитной частотой

$$\omega_{\text{Ляд}} = g_{\text{яд}} \frac{|e| \hbar}{2Mc}, \quad (3.6)$$

то возникает резонансное поглощение энергии поля атомными ядрами, которое носит название ядерного парамагнитного резонанса или просто ядерного магнитного резо-

\*) Подробные сведения об этой модели можно найти, например, у Давыдова (1958), Ландау и Смородинского (1955), Блатта и Вайскопфа (1954), Эллиота и Лейна (1959), а также в работах Бете [2] и Брендоу [3].

нанса (ЯМР). Эта формула аналогична выражению (2.38) для электронной ларморовской частоты с заменой  $g_J$  на  $g_{Яд}$  и  $m$  на  $M$ . В силу того, что  $M \approx 1836 m$ , резонансная частота ЯМР заметно меньше частоты ЭПР. Подставляя численное значение универсальных постоянных в (3.6), находим для линейной резонансной частоты ( $2\pi\nu = \omega$ )

$$\nu_{Яд} = 2,13 g_{Яд} H, \quad (3.7)$$

где  $\nu$  измеряется в килогерцах, а  $H$  — в эрстедах. Таким образом, ЯМР в полях порядка  $10^3$  э наблюдается в области радиочастот. (Подробнее см. гл. 13 и 26). Впервые ЯМР наблюдали в 1946 г. Блох и др. [6] и Парселл и др. [7].

2. Взаимодействие сверхтонкой структуры (СТС). Добрецов и Теренин [8], а затем Шюлер [9] показали на опыте, что отдельные линии тонкой структуры линейчатых оптических спектров представляют собой совокупность нескольких различных линий с весьма большими значениями частот. Так была открыта сверхтонкая структура (СТС) спектральных линий. Причина СТС та же, что и тонкой структуры, — магнитное взаимодействие магнитных моментов электронной оболочки и ядра атома. Энергия этого взаимодействия, как и энергия спин-орбитальной связи (2.26), может быть представлена в виде

$$AI \cdot J, \quad (3.8)$$

где  $A$  — параметр взаимодействия СТС — зависит от ядерного и электронного  $g$ -факторов, от величин магнитных моментов электрона и ядра и от волновой функции основного состояния (подробнее об этом взаимодействии см. в гл. 13 и 26).

При расчете СТС формула сложения моментов (2.19) должна быть уточнена. Полный момент количества движения атома  $F$  равен сумме полного момента электронной оболочки  $J$  и момента ядра  $I$ :

$$F = J + I. \quad (3.9)$$

Для возможных значений квантового числа  $F$  по аналогии с (2.20) и (2.21) имеем

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|. \quad (3.10)$$

Из (3.10) следует, что при  $I > J$  число возможных подуровней мультиплета равно  $2J + 1$ , а при  $J > I$  их существует  $2I + 1$ . На рис. 3.1 приведена векторная схема сложения механических и магнитных моментов электронной оболочки и ядра атома. Из рис. 3.1 видно, что из-за гиромангнитной аномалии спина результирующий магнитный момент атома  $\mu_F$  не параллелен результирующему механическому моменту  $F$ , вокруг которого он совершает прецессию. Электронная оболочка в силу взаимодействия СТС (3.8) создает в центре ядра эффективное магнитное поле  $H_{эл}$  (см. гл. 26), параллельное вектору  $J$ . Энергия взаимодействия (3.8) записывается тогда в виде

$$\Delta \mathcal{E}_{СТС} = \mu_I H_{эл} \cos(\hat{I}, \hat{J}), \quad (3.11)$$

где  $\mu_I$  дается формулой (3.5) и

$$\cos(\hat{I}, \hat{J}) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}.$$

Таким образом,

$$\Delta \mathcal{E}_{СТС} = \frac{g_I \mu_{Яд} H_{эл}}{2\sqrt{J(J+1)}} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)]. \quad (3.12)$$

Взаимодействие СТС в твердом теле осуществляет главную магнитную связь между ядерной и электронной подсистемами (подробнее см. гл. 26). Здесь мы лишь приведем общее выражение для гамильтониана взаимодействия между отдельным ядром и электронной оболочкой:

$$\mathcal{H}_{СТС} = -g_J g_{Яд} \mu_B \mu_{Яд} \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(r) IS + r^{-3} I \cdot (L - S) + 3r^{-5} (I r) (S r) \right\}. \quad (3.13)$$

Первое слагаемое в (3.13), содержащее дельта-функцию, называется контактным фермиевским взаимодействием [10]. Оно отлично от нуля только для  $s$ -электронов, волновая функция которых не имеет узлов на ядре. Два же последних дипольных члена в правой части (3.13) для  $s$ -электронов равны нулю (при  $L = 0$ ). Фермиевскому контактному взаимодействию можно сопоставить эффективное магнитное поле, равное

$$H_{\text{стс}} = \frac{8\pi}{3} g\mu_B S |\psi(0)|^2, \quad (3.14)$$

где  $|\psi(0)|^2 = \rho(0)$  — плотность  $s$ -электронов на ядре. Это поле в некоторых случаях достигает больших величин, порядка  $10^6$  э (подробнее см. гл. 26).

### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3

1. T. Schmidt, Zs. Phys. **106**, 358 (1937).
2. H. A. Bethe, Phys. Rev. **103**, 353 (1956).
3. B. H. Brandow, Phys. Lett. **4**, 8 (1963).
4. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **35**, 97 (1958).
5. М. А. Троицкий, В. А. Ходелль, Ядерн. физ. **1**, 205 (1965).
6. F. Bloch, W. W. Hansen, M. E. Paskard, Phys. Rev. **69**, 127 (1946).
7. E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
8. Л. Н. Добрецов, А. Н. Теренин, Naturwiss. **16**, 656 (1928).
9. H. Schüller, Zs. Phys. **59**, 150 (1930).
10. E. Fermi, **60**, 320 (1930).

## ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ МАГНЕТИКОВ \*)

### § 1. Магнитные действия постоянного электрического тока \*)

Для того чтобы получить представления о магнитных свойствах тела с макроскопической точки зрения, необходимо изучить его поведение под действием магнитных сил со стороны другого магнетика или электрического тока, протекающего по проводнику. Следует поэтому начать с выяснения характера магнитных взаимодействий токов и магнетиков.

Стационарный электрический ток, протекающий по проводнику, создает в окружающем пространстве магнитное поле. Величина этого поля в какой-либо точке пространства зависит от силы тока в проводнике и от расстояния между источником поля и точкой наблюдения. Если рассмотреть малый элемент длины  $dl$  тонкого проводника, несущего ток силой  $i$ , то абсолютной величиной интенсивности, или напряженности, вектора магнитного поля в точке на расстоянии  $r$  от этого элемента по направлению, составляющему угол  $\theta$  с ориентацией элементарного вектора  $d\mathbf{l}$ , называют величину (в ед. СГСМ)

$$|d\mathbf{H}| = \frac{i dl \sin \theta}{cr^2} \quad (\text{закон Био и Савара}). \quad (4.1)$$

Направление вектора поля перпендикулярно к плоскости, образованной векторами  $d\mathbf{l}$  и  $r$ . В силу принципа суперпозиции магнитное поле проводника конечной длины и толщины равно сумме векторов  $d\mathbf{H}$ . Если вместо силы тока  $i$  ввести вектор плотности тока  $\mathbf{j}$ :

$$i = \int_{(S)} j_n dS,$$

где  $j_n$  — нормальная слагающая вектора  $\mathbf{j}$  в направлении, перпендикулярном к плоскости поперечного сечения проводника  $S$ , то суммарное поле тока конечного провода в силу (4.1) равно

$$\mathbf{H} = \int d\mathbf{H} = \int \frac{[\mathbf{j} \cdot \mathbf{r}]}{cr^3} d\tau, \quad (4.2)$$

где  $d\tau$  — элемент объема проводника, а интегрирование распространяется по всему его объему. Наряду с интегральным выражением (4.2) часто пользуются дифференциальными уравнениями (Максвелла), которые могут быть получены из (4.2). В случае постоянного магнитного поля они имеют вид

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}. \quad (4.3)$$

Физический смысл первого из уравнений (4.3) заключается в утверждении отсутствия истинных магнитных зарядов \*\*), а второе уравнение гласит, что вокруг каждой линии тока создаются «вихри» (замкнутые силовые линии) магнитного поля.

Из первого уравнения (4.3), а также теоремы Гаусса сразу же находим первое интегральное уравнение магнитного поля стационарных токов:

$$\oint H_n dS = 0. \quad (4.4)$$

Далее, из второго уравнения (4.3) и теоремы Стокса находим второе интегральное уравнение этого поля:

$$\oint H_l dl = \frac{4\pi}{c} i, \quad (4.5)$$

\*) С основами электродинамики можно познакомиться в ряде курсов: Тамм (1956), Френкель (1935), Ландау и Лифшиц (1957, 1960).

\*\*\*) См. по этому вопросу гл. 2, § 6 о монополе Дирака [1].

где  $i$  — суммарная сила тока во всех проводниках, охватываемых контуром  $l$ .

Теорема Гаусса гласит, что объемный интеграл от дивергенции любого вектора, например  $\int \operatorname{div} \mathbf{H} d\tau$ , равен поверхностному интегралу от потока этого вектора через замкнутую поверхность, окружающую объем:  $\oint H_n dS$ , где  $dS$  — элемент поверхности, а  $H_n$  — нормальная составляющая вектора  $\mathbf{H}$  к поверхности.

Теорема Стокса гласит, что поток ротора (вихря) любого вектора, например  $\int (\operatorname{rot} \mathbf{H})_n dS$ , через поверхность  $S$  равен циркуляции этого вектора по контуру  $l$ , (S)

ограничивающему эту поверхность, т. е.  $\oint H_t dl$ .

Из (4.5) ярко виден соленоидальный, а не потенциальный характер магнитного поля электрического тока. Поэтому это поле невозможно описывать однозначным скалярным потенциалом, подобно электростатическому полю, а приходится пользоваться вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ . Последний связан с вектором  $\mathbf{H}$  известной формулой

$$\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (4.6)$$

По (4.6) вектор  $\mathbf{A}$  определяется неоднозначно с точностью до произвольного вектора, имеющего вид градиента произвольной скалярной функции  $f(\mathbf{r})$ , т. е.  $\nabla f(\mathbf{r})$  (ибо  $\operatorname{rot} \nabla f(\mathbf{r}) \equiv 0$ ). Эта неоднозначность обычно снимается добавочным условием

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0. \quad (4.7)$$

Для полного определения магнитного поля стационарных токов к уравнениям поля (4.3) необходимо добавить условия, которым должен удовлетворять вектор  $\mathbf{H}$  на поверхностях разрыва, т. е. на поверхностях, по которым текут поверхностные токи.

Предположим, что ток течет по проводнику с весьма малым прямоугольным сечением (рис. 4.1), где  $a$  — «ширина» проводника, а  $dl$  — малая его толщина, причем плотность тока  $\mathbf{j}$  настолько велика, что произведение  $\mathbf{j} dl = \mathbf{g}$  остается конечным. Такой ток  $\mathbf{g}$  (в пределе  $dl \rightarrow 0$ ) называется *поверхностным*. Ток, протекающий через единичный отрезок  $AB$  на поверхности проводника, перпендикулярный к его оси

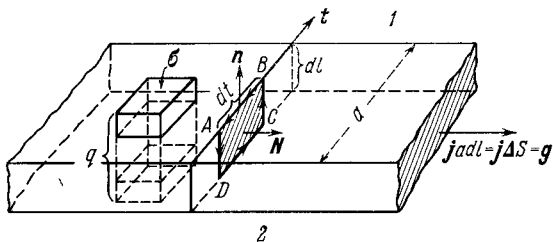


Рис. 4.1. Определение граничных условий для магнитного поля токов.

(рис. 4.1), называется плотностью поверхностного тока  $\mathbf{k}$ . В присутствии поверхностных токов вектор-потенциал  $\mathbf{A}$  остается непрерывным во всем пространстве, а поле  $\mathbf{H}$  может испытывать разрывы только на поверхностях с  $\mathbf{k} \neq 0$ , отделяющих область 2 от области 1 (рис. 4.1). При этом, если применить уравнение поля (4.4) к бесконечно малому параллелепипеду с площадью основания  $\sigma$  и средним сечением, совпадающим с поверхностью с током, то при стремлении к нулю ребра  $q$  параллелепипеда, нормального к поверхности с током, получим при  $dl \rightarrow 0$

$$\oint H_n dS = (H_{2n} - H_{1n}) \sigma = 0.$$

Следовательно, *граничные условия* для нормальной составляющей поля токов можно записать в виде

$$H_{2n} - H_{1n} = 0 \quad \text{или} \quad \operatorname{Div} \mathbf{H} = 0, \quad (4.8)$$

где  $\operatorname{Div}$  — символ поверхностной дивергенции.

Применяя уравнение поля (4.5) к бесконечно малому контуру  $ABCD$  (рис. 4.1) при  $AD = BC = dl \rightarrow 0$ , получаем

$$(H_{2t} - H_{1t}) dt = \frac{4\pi}{c} \lim_{dS \rightarrow 0} \int_n dS = \frac{4\pi}{c} k_N dt,$$

где  $H_t$  — составляющая поля по касательной  $\mathbf{t}$  к поверхности тока, а  $k_N$  — составляющая вектора  $\mathbf{k}$  по другой касательной  $\mathbf{N}$  к этой же поверхности, и перпендикулярной к  $\mathbf{t}$ . Таким образом,

$$H_{2t} - H_{1t} = \frac{4\pi}{c} k_N, \quad \text{или} \quad \operatorname{Rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{k}, \quad (4.9)$$

где  $\operatorname{Rot}$  — символ поверхностного ротора.



Система уравнений (4.3) и граничных условий (4.8), (4.9) вместе с требованием исчезновения поля на бесконечности ( $\sim r^{-2}$ ) вполне однозначно определяют магнитное поле заданного распределения стационарных токов  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  при условии, что мы пренебрегаем влиянием магнитного поля на электропроводность материала проводника, т. е. не учитываем эффект изменения электросопротивления в магнитном поле (магнетосопротивление) [см., например, Френкель (1935) или Ландау и Лифшиц (1957)].

## § 2. Магнитные действия магнетиков, намагниченность

Исторически магнетизм был открыт еще в древности (около 2000 лет до н. э.), но не в виде магнитного поля электрического тока, а в виде магнитного поля естественных постоянных магнитов. Долгое время считалось, что источниками магнитного поля магнетиков являются особые магнитные заряды двух знаков. Однако опыт показал, что изолировать эти магнитные заряды различных знаков невозможно. Поэтому элементарной частицей начали считать магнитный диполь — систему двух равных по величине и обратных по знаку и неразрывно связанных магнитных зарядов (полюсов). Основной качественной характеристикой магнитного диполя является вектор его магнитного момента, который условно можно представить как произведение «магнитного заряда»  $m_{\text{маг}}$  \*) на вектор «длины» диполя  $\mathbf{l}$ , т. е.

$$\boldsymbol{\mu} = m_{\text{маг}} \mathbf{l}. \quad (4.10)$$

Магнитные свойства тела определяются коллективным поведением таких элементарных магнитных диполей. После открытия Эрстедом магнитного поля электрического тока была высказана гипотеза (Ампер) о том, что элементарные магнитные диполи являются молекулярными круговыми токами. Можно показать, что элементарный круговой ток ведет себя и во внешнем магнитном поле точно так же, как и элементарный магнитный диполь (теорема эквивалентности магнитов и токов). При этом для полного количественного совпадения их активных и пассивных магнитных свойств необходимо выполнение следующего равенства:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{i}{c} S \mathbf{n}_0, \quad (4.11)$$

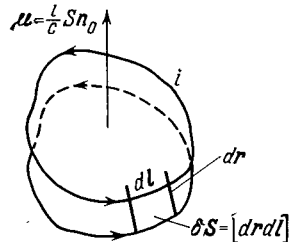


Рис. 4.2. Определение магнитного момента замкнутого тока.

где  $i$  — сила кругового тока,  $S$  — площадь, охватываемая током и  $\mathbf{n}_0$  — единичный вектор нормали к этой площади. Таким образом, произведение силы элементарного кругового тока на охватываемую им площадь равно абсолютной величине магнитного момента этого тока.

Остановимся кратко на выводе формулы (4.11). Для этой цели рассмотрим работу  $\delta W$ , совершаемую в однородном магнитном поле  $\mathbf{H}$  замкнутым плоским контуром с током  $i$  при его элементарном смещении на бесконечно малый вектор  $d\mathbf{r}$ . Из электродинамики стационарных токов известно, что сила  $d\mathbf{f}$ , действующая на элемент тока  $i d\mathbf{l}$  в проводнике со стороны внешнего поля других токов  $\mathbf{H}$ , равна (закон Ампера)

$$d\mathbf{f} = \frac{i}{c} [d\mathbf{l} \cdot \mathbf{H}], \quad (4.12)$$

Поэтому при  $i = \text{const}$  интересующая нас работа равна

$$\delta W = \oint (d\mathbf{f} \cdot d\mathbf{r}) = \frac{i}{c} \oint ([d\mathbf{l} \cdot \mathbf{H}] d\mathbf{r}) = \frac{i}{c} \oint (\mathbf{H} [d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{l}]).$$

Учитывая, что  $[d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{l}] = \delta S$ , где  $\delta S$  — вектор элемента площади поверхности  $\Delta S$ , описываемой элементом контура  $d\mathbf{l}$  при его смещении на  $d\mathbf{r}$  (рис. 4.2), будем иметь

$$\delta W = \frac{i}{c} \int_{(\Delta S)} (\mathbf{H} \delta S) = \frac{i}{c} \int_{(\Delta S)} H_n dS = \frac{i}{c} \delta \Phi;$$

здесь  $\delta \Phi$  — изменение магнитного потока при смещении контура, когда он описывает поверхность  $\Delta S$  (рис. 4.2). Вводя вспомогательную потенциальную функцию \*\*)

\*) Такое определение формально, поскольку в нем используется понятие магнитного заряда. В магнетостатике, в противоположность электростатике, первичную роль играет не «заряд», а магнитный момент, который определяется распределением электрических токов (а не зарядов, как это имеет место для электрических дипольных моментов).

\*\*) Потенциальную функцию не следует путать с потенциальной энергией, поскольку в соленоидальном магнитном поле возникают не только пондеромоторные эффекты, но и явление магнитной индукции.

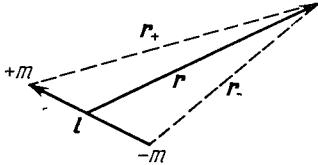
$$\varphi_m = -\frac{i}{c} \Phi, \text{ имеем}$$

$$\delta W = -\delta \varphi_m \quad (\text{при } i = \text{const}).$$

Механический момент  $\mathfrak{M}$ , действующий на смещающийся контур с током в поле  $\mathbf{H}$ , определяем как обобщенную силу, сопряженную обобщенной координате (углу  $\vartheta$  между вектором  $\mathbf{H}$  и нормалью к плоскости контура  $\mathbf{n}_0$ ):

$$\mathfrak{M} = -\nabla_{\vartheta} \varphi_m.$$

В случае однородного поля и контура достаточно малых размеров поле на его поверхности можно считать постоянным и поток через контур будет равен  $\Phi = HS \cos \vartheta$ , где  $S$  — площадь контура. Тогда



$$\mathfrak{M} = \frac{i}{c} SH \sin \vartheta, \text{ или } \mathfrak{M} = \frac{i}{c} [\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}] = [\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\mu}]. \quad (4.13)$$

Из (4.13) видно, что вектор  $\mathfrak{M}$  зависит от силы тока  $i$  и площади его контура  $S$  не по отдельности, а от их произведения, которое и следует определить как *магнитный момент* (4.11).

Для характеристики магнитного состояния макроскопического образца удобно выбрать величину результирующего магнитного момента, отнесенного или к единице объема, или к единице массы, или к грамм-атому. Результирующий магнитный момент единицы объема принято называть намагниченностью  $\mathbf{I}$ :

$$\mathbf{I} = \sum_{\text{ед. об}} \boldsymbol{\mu}. \quad (4.14)$$

Для того чтобы установить связь намагниченности  $\mathbf{I}$  с магнестатическим полем, рассмотрим сначала «потенциал»  $\varphi^{(i)}$  отдельного  $i$ -го элементарного диполя \*) (рис. 4.3) для расстояний, больших по сравнению с размерами диполей:

$$\varphi_m^{(i)} = \frac{m_{\text{маг}}}{r_+} - \frac{m_{\text{маг}}}{r_-} \sim \mu_i \frac{\cos(\mathbf{l}, \mathbf{r})}{r^2} = \frac{(\mu_i \mathbf{r})}{r^3}, \quad (4.15)$$

где  $\mathbf{l} = \mathbf{r}_- - \mathbf{r}_+$ ,  $r$  — расстояние от точки наблюдения  $(x_n, y_n, z_n)$  до центра диполя  $(x_q, y_q, z_q)$ :

$$r = [(x_n - x_q)^2 + (y_n - y_q)^2 + (z_n - z_q)^2]^{1/2}.$$

Используя выражение для градиента скалярной функции  $r^{-1}$  относительно точки «источка»  $(x_q, y_q, z_q)$ , т. е. учитывая, что  $\nabla_q r^{-1} = \mathbf{r} \cdot r^{-3} = -\nabla_n r^{-1}$ , находим

$$\varphi_m^{(i)} = (\mu_i \nabla_q r^{-1}) = \mu_i r^{-3} \mathbf{r} = |\mu_i| r^{-2} \cos \vartheta, \quad (4.15a)$$

$$\mathbf{H}_i = -\nabla (\mu_i \nabla_q r^{-1}) = \frac{\mu_i}{r^3} + \frac{3(\mu_i \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5}. \quad (4.15b)$$

Таким образом, магнитный «потенциал», создаваемый в точке  $(x_n, y_n, z_n)$  всем магнетиком, равен интегралу по всему объему тела от (4.15a) с заменой  $\mu_i$  на магнитный момент элемента объема  $\mathbf{I} d\tau$ :

$$\varphi_m = \int (\mathbf{I} \nabla_q r^{-1}) d\tau. \quad (4.16)$$

Если еще учесть, что

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

а также воспользоваться теоремой Гаусса

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

где  $I_{2n} - I_{1n}$  — разность нормальных составляющих вектора  $\mathbf{I}$  по обе стороны граничной поверхности  $S$  магнетика, то (4.16) примет вид

$$\varphi_m = \int \frac{(-\text{div} \mathbf{I})}{r} d\tau + \oint \frac{(-\text{Div} \mathbf{I})}{r} dS. \quad (4.17)$$

\*) «Потенциал»  $\varphi_m$ , как уже упоминалось, не однозначен, если контур  $l$  в поле охватывает линию тока, как это следует из уравнения (4.5).

Следовательно, по аналогии с электростатикой, можно сказать, что влияние магнетиков эквивалентно действию объемных и поверхностных магнитных зарядов соответственно с плотностями

$$\rho_m = -\operatorname{div} \mathbf{I} \quad \text{и} \quad \sigma_m = -\operatorname{Div} \mathbf{I}, \quad (4.18)$$

а вклад в магнитное поле от магнетиков равен

$$\mathbf{H}_{\text{магн}} = -\nabla \varphi_m = -\nabla \left[ \int \frac{\rho_m}{r} d\tau + \int \frac{\sigma_m}{r} dS \right]. \quad (4.19)$$

Это поле должно удовлетворять системе дифференциальных уравнений и краевых условий, аналогичных используемым в электростатике:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{H}_{\text{магн}} &= 4\pi \rho_m = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{I}, & \operatorname{rot} \mathbf{H}_{\text{магн}} &= 0, \\ (H_{\text{магн}})_{2n} - (H_{\text{магн}})_{1n} &= 4\pi \sigma_m = -4\pi \operatorname{Div} \mathbf{I}, & (H_{\text{магн}})_{2t} - (H_{\text{магн}})_{1t} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.20)$$

Если наряду с магнетиками существуют и макроток, создающие поле, удовлетворяющие уравнениям (4.3) и краевым условиям (4.8) и (4.9), то по принципу суперпозиции полей суммарное поле  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ток}} + \mathbf{H}_{\text{магн}}$  будет подчиняться следующей системе уравнений и краевых условий:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, & \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \\ B_{2n} - B_{1n} &= 0, & H_{2t} - H_{1t} &= \frac{4\pi}{c} k_n, \end{aligned} \right\} \quad (4.21)$$

где введен вектор магнитной индукции  $\mathbf{B}$ :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{I}. \quad (4.22)$$

Таким образом, можно сказать, что в статическом случае уравнения Максвелла разделяются на две независимые системы: одна для определения электростатического поля ( $\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi \rho$ ,  $\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$ ) и другая — магнестатического поля ( $\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$ ,  $\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$ ). Однако из электродинамики известно, что магнитное и электрическое поля не независимы, а представляют собой лишь две стороны единого электромагнитного поля. Наиболее ярко это внутреннее единство полей видно из специального принципа относительности, который и был открыт Эйнштейном, в частности, из анализа этой связи. Например, если мы хотим определить силу, с которой ток в проволоке действует на заряженную частицу, движущуюся около нее со скоростью  $v$  параллельно оси проволоки, то мы получим разную форму ответа в зависимости от выбора инерциальной системы отсчета. Если в этой системе покоится проволока, то на частицу действует чисто «магнитная» сила. Если же в качестве системы отсчета выбрать систему, в которой покоится частица, то сила имеет вид чисто «электрический» \*). Следовательно, характер разделения на магнитную и электрическую части взаимодействия токов и зарядов зависит от выбора системы отсчета для их описания. Разумеется, полное электромагнитное описание делается при этом инвариантным по отношению ко всем инерциальным системам отсчета, что согласуется с принципом относительности Эйнштейна.

### § 3. Основные типы магнетиков

Опыт показывает, что намагниченность является функцией внешнего магнитного поля. Для некоторых веществ в определенном интервале полей и температур и при квазистатическом характере всего процесса намагничивания \*\*) эта зависимость носит простой линейный характер, т. е.

$$\mathbf{I} = \chi \mathbf{H}. \quad (4.23)$$

Коэффициент пропорциональности  $\chi$  носит название магнитной восприимчивости. Восприимчивость единицы массы  $\chi_{\rho}$  определяется как  $\chi/\rho'$ , где  $\rho'$  — плотность вещества. Атомная или молекулярная восприимчивости  $\chi_A$  или  $\chi_M$  равны соответственно произведению  $\chi_{\rho}$  на атомный или молекулярный вес. Если восприимчивость отрицательна ( $\chi < 0$ ), то вещества называются *диамагнетиками*. Абсолютная величина восприимчивости диамагнетиков, как правило, очень мала (порядка  $10^{-6}$ ). Типичными представителями этих веществ являются инертные газы, многие органические соединения и ряд металлов. Вещества с положительной восприимчивостью ( $\chi > 0$ ) называются *парамагнетиками*. Величина восприимчивости их также мала (порядка  $10^{-3}$ — $10^{-6}$ ). Типичными парамагнетиками являются газы — молекулярный кислород  $O_2$ ,

\*) Этот случай весьма детально рассмотрен, например, в учебнике [2].

\*\*) Вопрос о связи  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{H}$  в быстропеременных полях требует особого рассмотрения (см. гл. 24).

окиси азота NO, многочисленные соли редких земель и элементов группы железа, щелочные металлы.

Наряду с этими так называемыми слабомагнитными телами существует ряд веществ, которые можно назвать сильномагнитными (например, железо, никель, кобальт, редкоземельные металлы от гадолиния до тулия, их соединения и сплавы, а также сплавы хрома и марганца). В этих веществах намагниченность, как правило, не является линейной функцией поля, между намагниченностью и полем существует более сложная функциональная связь — нелинейная и неоднозначная. К числу таких веществ относятся ферромагнетики и ферримагнетики (примером могут служить природные постоянные магниты, например куски магнетитовой руды, открытые еще в древности)\*).

### § 4. Кривая намагничивания, петля гистерезиса, магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость

Связь намагниченности с полем графически изображается так называемой кривой намагничивания. В случае диа- и парамагнетиков эти кривые имеют вид прямых (рис. 4.4), а для ферромагнетиков, впервые наиболее подробно изученных А. Г. Столетовым (1873) [3], кривая имеет гораздо более сложный вид (рис. 4.5). Из рис. 4.5

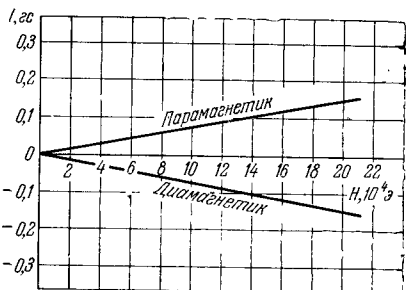


Рис. 4.4. Кривые намагничивания слабомагнитных веществ.

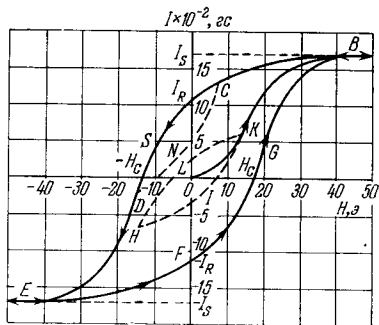


Рис. 4.5. Кривая намагничивания (OKB) и петля гистерезиса (EFGCSDE) ферромагнитного вещества.

видно, что намагниченность ферромагнетика сначала растет, а затем достигает насыщения. Величина этого насыщения  $I_s$  уменьшается с повышением температуры, и выше некоторой определенной для данного вещества температуры  $\Theta_f$  (точка Кюри)

ферромагнитные свойства вообще исчезают и ферромагнетик превращается в парамагнетик с линейной кривой намагничивания. В случае ферромагнетиков можно сохранить понятие магнитной восприимчивости как отношения  $I/H$  (полная восприимчивость) или как производной  $dI/dH$  (дифференциальная восприимчивость). Однако у ферромагнетиков эти величины не являются уже постоянными, а сложным образом зависят от величины магнитного поля. Из рис. 4.6 видно, что кривая  $\chi_{диф}(H)$  (так называемая кривая Столетова) начинается при  $H = 0$  с некоторого конечного значения  $\chi_a$  (начальная восприимчивость) и достигает наибольшего значения  $\chi_{макс}$  (максимальная восприимчивость), соответствующего наиболее крутому подъему кривой  $I(H)$ , и затем стремится к нулю, когда намагниченность приближается к насыщению  $I_s$ . Неодно-

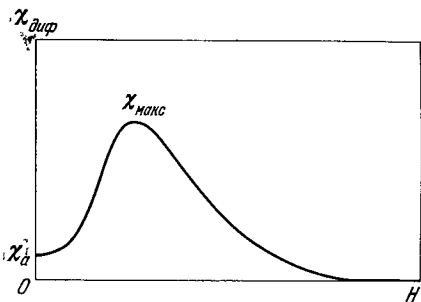


Рис. 4.6. Кривая Столетова для магнитной восприимчивости  $\chi_{диф}$  ферромагнитного вещества.

значность связи между  $I$  и  $H$  в ферромагнетике проявляется при попытке намагнитить намагниченный до насыщения (или меньше) образец. Если начать уменьшать поле, которое довело образец до насыщения  $+I_s$ , то намагниченность, начиная с некоторого значения поля, будет «отставать» в своем уменьшении от уменьшения поля и при  $H = 0$  окажется отличной от нуля. В образце появляется остаточная намагниченность  $I_R$ , не равная нулю, но несколько меньшая значения, соответствующего насыщению ( $I_R \leq I_s$ ). Для того чтобы сделать намагниченность ферромагнетика равной нулю,

\*) Вопросы классификации магнетиков подробно обсуждаются ниже, в гл. 6.

надо приложить обратное магнитное поле величины  $-H_c$  (так называемая *коэрцитивная сила* \*). Дальнейшее увеличение отрицательного поля доведет в конце концов образец до насыщения в обратном направлении ( $-I_s$ ). Возвращаясь назад (уменьшая отрицательное поле), мы при  $H = 0$  получим  $I = -I_R$ , при  $H = +H_c$  вновь  $I = 0$  и затем снова получим насыщение  $+I_s$ . Таким образом, при полном цикле мы опишем замкнутую кривую, которую называют максимальной петлей магнитного гистерезиса (см. рис. 4.5). Если максимальные значения намагниченности меньше  $I_s$ , но одинаковы, то мы имеем симметричный частный цикл (кривая  $KLHI$  на рис. 4.5). Если максимальные значения намагниченности не равны между собой по величине, то соответствующая петля будет иметь вид так называемого несимметричного частного цикла (см. рис. 4.5, кривая CSDN).

Наряду с зависимостью вектора  $I$  от  $H$  можно определить также зависимость магнитной индукции  $B$  от  $H$ , используя (4.22). Заменяя там  $I$  по (4.23), получим

$$B = (1 + 4\pi\chi) H = \mu H. \quad (4.24)$$

Величина  $\mu = 1 + 4\pi\chi$  носит название магнитной проницаемости \*\*). Формула (4.24) справедлива и для ферромагнетиков, если  $\mu$  считать функцией поля. В диамагнетиках  $\mu < 1$ , а в парамагнетиках  $\mu > 1$ .

В ферромагнетиках, где величина намагниченности (точнее,  $4\pi I$ ) сравнима, а часто и значительно больше, чем само поле (см. рис. 4.5), следует учитывать еще влияние поверхности образцов. Рассмотрим, например, ферромагнитное тело в виде простого бруска. Поместим его во внешнее магнитное поле  $H_e$ , направленное вдоль ребер бруска. Тогда брусок намагнитится в этом направлении до величины  $I$  (ради простоты будем считать, что намагниченность однородна по всему объему бруска). При этом на торцовых поверхностях возникнут так называемые «магнитные полюсы». Плотность магнитного заряда  $\sigma_m$  на этих полюсах будет равна  $I_n = \pm I$ . Эти «заряды», наряду с внешним полем  $H_e$ , будут создавать свое магнитное поле  $H_o$ , которое внутри бруска будет направлено против внешнего поля  $H_e$  и против намагниченности  $I$ , т. е. оно будет играть роль *размагничивающего* поля (рис. 4.7). Суммарное истинное поле внутри бруска будет равно

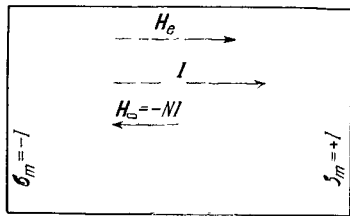


Рис. 4.7. Определение размагничивающего поля  $H_o$ .

$$H = H_e + H_o. \quad (4.25)$$

Во многих случаях приближенно можно принять, что величина размагничивающего поля  $H_o$  пропорциональна величине намагниченности и обратна ей по знаку, т. е.

$$H_o = -NI, \quad (4.26)$$

где  $N$  — размагничивающий фактор (коэффициент размагничивания), который определяется приближенно лишь геометрической формой образца. В общем случае анизотропной ферромагнитной среды  $N$  является тензором  $N_{ik}$  ( $i, k = x, y, z$ ). Из (4.26) и (4.25) находим

$$H = H_e - NI. \quad (4.27)$$

Но в силу (4.23) имеем

$$H = (1 + \chi N)^{-1} H_e \quad \text{и} \quad I = \chi H = \chi (1 + \chi N)^{-1} H_e = \chi_o H_e, \quad (4.28)$$

где  $\chi$  называется магнитной восприимчивостью *вещества*, так как она определяется лишь физической природой данного материала, а  $\chi_o$  называется магнитной восприимчивостью *тела*, так как она зависит не только от природы материала (через  $\chi$ ), но и от формы тела (через  $N$ ). Аналогичные определения можно сделать и для проницаемости ( $\mu$  — проницаемость] вещества и  $\mu_o$  — проницаемость тела). Наиболее полный

\* ) Более точно это поле следует назвать коэрцитивной силой относительно намагниченности и обозначить  $I H_c$ , в отличие от коэрцитивной силы  $B H_c$  относительно индукции  $B$ , при которой достигается нулевая индукция  $B = H + 4\pi I$ . В случаях «жестких» ферромагнетиков с большими коэрцитивными силами  $I H_c$  и  $B H_c$  могут заметно различаться.

\*\* ) Обозначение проницаемости  $\mu$  не следует путать с обозначением вектора момента магнитного диполя  $\mu$ .

разбор вопроса о различных способах определения магнитных проницаемостей дал В. К. Аркадьев (1934, 1936) (см. также работу [8]) \*).

Аркадьев [8] разработал также общую макроскопическую теорию электромагнитного поля в ферромагнитных металлах (подробнее см. гл. 24).

## § 5. Теорема Ампера

Уравнения магнитостатики (4.21) и (4.22) были получены с помощью представления «дипольной» картины магнетиков. Можно, однако, легко показать, что эти уравнения вытекают и из менее абстрактной квазимикроскопической картины магнетиков, основанной на представлении о молекулярных токах.

Сравнение уравнений (4.20) и (4.3), (4.8) и (4.9) показывает, что величину и распределение токов  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  невозможно подобрать так, чтобы их поле  $\mathbf{H}_{\text{ток}}$  было равно полю магнетиков  $\mathbf{H}_{\text{магн}}$  с данным распределением магнитных зарядов (4.18). Таким образом, теорема Ампера об эквивалентности магнитного листка и кругового тока, упомянутая выше, в этом общем случае неверна. Однако если воспользоваться вектором магнитной индукции  $\mathbf{B}$ , то при некоторых специально подобранных  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  можно добиться равенства  $\mathbf{H}_{\text{ток}}$  и  $\mathbf{B}_{\text{магн}} = \mathbf{H}_{\text{магн}} + 4\pi\mathbf{I}$ , т. е. поля, создаваемого токами, и индукции, создаваемой магнетиками. Действительно, в силу (4.22) и (4.20)  $\mathbf{B}_{\text{магн}}$  удовлетворяет следующей системе уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B}_{\text{магн}} &= 0, & \operatorname{rot} \mathbf{B}_{\text{магн}} &= 4\pi \operatorname{rot} \mathbf{I}, \\ (B_{\text{магн}})_{2n} - (B_{\text{магн}})_{1n} &= 0, & (B_{\text{магн}})_{1t} - (B_{\text{магн}})_{2t} &= 4\pi I_{1n} \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

( $I_{2n} = 0$ , так как вторая среда — вакуум и  $\mathbf{I}_2 \equiv 0$ ). Но если положить

$$\operatorname{rot} \mathbf{I} = \frac{1}{c} \mathbf{j}_{\text{молек}}, \quad I_{1n} = \frac{1}{c} (k_N)_{\text{молек}}, \quad (4.30)$$

то поле токов  $\mathbf{H}_{\text{ток}}$ , определенное по (4.3), (4.8) и (4.9), будет полностью совпадать с индукцией  $\mathbf{B}_{\text{магн}}$ , определенной по (4.29). На основании этого можно дать обобщенную формулировку теоремы Ампера: *любое распределение магнетиков можно заменить эквивалентным распределением токов, так что поле этих токов будет равно индукции, создаваемой магнетиками, если выполнены условия (4.30).*

Из обобщенной теоремы Ампера вытекает, что поле  $\mathbf{B}_{\text{магн}}$ , которое на языке дипольных представлений принято называть магнитной индукцией, совпадает с напряженностью магнитного поля токов как макроскопических, так и молекулярных, т. е.  $\mathbf{B}_{\text{дипольн}} = \mathbf{H}_{\text{молек}}$ , где  $\mathbf{H}_{\text{молек}}$  — среднее значение микроскопического поля токов и магнетиков. Поэтому более последовательно называть магнитным полем величину  $\mathbf{B}$ , а  $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{I}$  рассматривать как вспомогательный вектор и назвать его индукцией [такую терминологию принял в своей монографии Я. И. Френкель (1935)]. Однако в физике и особенно в технике старая «дипольная» терминология ( $\mathbf{B}$  — индукция,  $\mathbf{H}$  — поле) настолько укоренилась, что вряд ли имеет смысл менять ее, ибо это может привести к ненужной терминологической путанице.

## § 6. Общее микроскопическое определение магнитного момента

Остановимся еще на общем микроскопическом определении магнитного момента и покажем, что ему не противоречит определение Ампера (4.11). В общем случае магнитный момент определяется выражением

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c} \sum_k e_k [\mathbf{r}_k \mathbf{v}_k], \quad (4.31)$$

$e_k$  — электрический заряд  $k$ -й частицы,  $\mathbf{v}_k$  — ее скорость,  $\mathbf{r}_k$  — радиус-вектор; сумма в (4.31) берется по всем частицам магнетика. Вводя непрерывную среднюю плотность заряда магнетика  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ , формулу (4.31) можно представить в виде

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \cdot \bar{\rho} \mathbf{v}] d\tau. \quad (4.32)$$

\* ) Здесь необходимо упомянуть работы Р. И. Януса [4], в которых дается дальнейшая разработка теории размагничивающего фактора с учетом его зависимости от магнитных свойств вещества. Численные данные для  $N$  в эллипсоидальном однородно намагниченном образце приведены в работах Стонера [5], Осборна [6], а для стержней прямоугольного и круглого сечения — у Бозорта и Чапина [7] (см. также гл. 23, табл. 23.2).

В системе микротоков и магнетиков суммарная плотность тока  $\bar{\rho}\mathbf{v}$  равна сумме плотности макротoka  $\mathbf{j}$  и молекулярного тока  $\mathbf{j}_{\text{молек}} = c \text{rot } \mathbf{I}$ :

$$\bar{\rho}\mathbf{v} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_{\text{молек}} = \mathbf{j} + c \text{rot } \mathbf{I}, \quad (4.33)$$

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \cdot \mathbf{j}] d\tau + \frac{1}{2} \int [\mathbf{r} \cdot \text{rot } \mathbf{I}] d\tau. \quad (4.34)$$

В случае отсутствия магнетиков ( $\mathbf{I} \equiv 0$ ) и для линейных токов первый интеграл в правой части (4.34) примет вид

$$\mathbf{M}_{\text{ток}} = \frac{i}{2c} \oint [\mathbf{r} \cdot d\mathbf{L}] = \frac{i}{c} S n_0, \quad (4.35)$$

где  $S$  — площадь контура. Легко видеть, что (4.35) полностью совпадает с (4.11).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4

1. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A133, 60 (1931).
2. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, вып. 5, Электричество и магнетизм, изд-во «Мир», М., 1966.
3. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. I, ГТТИ, 1939, см. также Pogg. Ann, 144, 439 (1873); Phil Mag. (4), 45, 40 (1873).
4. Р. И. Янус, статья в сб., посвященном 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, М., 1950, стр. 402, 411.
5. E. S. Stoner, Phil. Mag. 36, 816 (1946).
6. J. A. Osborn, Phys. Rev. 67, 51 (1945).
7. R. M. Vozorth, D. M. ChаЭрин, J. Appl. Phys. 13, 320(1942).
8. В. К. Аркадьев, ЖРФХО 45, 103 (1913).

## ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ МАГНЕТИКОВ

### § 1. Уравнения 1-го и 2-го начала термодинамики

Основное уравнение термодинамики для бесконечно малых обратимых процессов в применении к магнетикам с учетом изменения их магнитного состояния имеет вид (для единицы объема)

$$dU = T dS + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{B}, \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\rho, \mathbf{B}} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_{S, \mathbf{B}} = \zeta, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{B}}\right)_{S, \rho} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H},$$

где  $dU$  — изменение плотности полной энергии,  $dS$  — изменение плотности энтропии,  $d\rho$  — изменение плотности магнетика,  $\zeta$  — химический потенциал и  $T$  — абсолютная температура \*). Последнее слагаемое в правой части (5.1) равно работе магнитных сил. При адиабатически-изохорном процессе ( $dS = dV = 0$ ) и при  $d\rho = 0$  эта величина равна изменению полной энергии магнетика. Плотность энергии при данных условиях является термодинамическим потенциалом — функцией параметров  $S$ ,  $\rho$  и  $\mathbf{B}$ . При другом выборе независимых переменных, например  $T$ ,  $\mathbf{B}$  и  $\rho$ , в качестве основного термодинамического потенциала вместо полной энергии  $U$  удобнее рассматривать «свободную энергию»  $F$  (изотермически-изохорный потенциал)

$$F = U - TS, \quad (5.2)$$

для которой вместо (5.1) имеем

$$dF = -S dT + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{B}, \quad (5.3)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\rho, \mathbf{B}} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{T, \mathbf{B}} = \zeta, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}}\right)_{T, \rho} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H}.$$

Из (5.3) следует, что в случае изотермически-изохорных процессов без изменения плотности (т. е. при  $dT = dV = d\rho = 0$ ) выражение  $\frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{B}$  равно изменению свободной энергии системы.

Можно также выбрать в качестве термодинамических переменных  $T$ ,  $\rho$ ,  $\mathbf{H}$ . Такому выбору переменных будет соответствовать потенциал

$$F^I = F - \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \mathbf{B}, \quad (5.4)$$

и уравнение первого и второго начала термодинамики примет вид

$$dF^I = -S dT + \zeta d\rho - \frac{1}{4\pi} \mathbf{B} d\mathbf{H}, \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{\partial F^I}{\partial T}\right)_{\rho, \mathbf{H}} = -S, \quad \left(\frac{\partial F^I}{\partial \rho}\right)_{T, \mathbf{H}} = \zeta, \quad \left(\frac{\partial F^I}{\partial \mathbf{H}}\right)_{T, \rho} = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{B}.$$

---

\*) Это относится к системам с жесткой конфигурацией, когда объем магнетика сохраняется, т. е. изменение  $dV = 0$ . Магнетик может быть неоднородным, поэтому объем в общем случае нельзя выбрать в качестве термодинамической характеристики его состояния. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться в гл. 25.



Иногда наряду с потенциалами  $F$  и  $F^I$  рассматривают потенциалы  $f = F - H^2/8\pi$  и  $f^I = F^I + H^2/8\pi$ , для которых

$$df = -S dT + \zeta dp + \mathbf{H} d\mathbf{I} \quad \text{и} \quad df^I = -S dT + \zeta dp - \mathbf{I} d\mathbf{H}.$$

Однако хотя их формально и можно рассматривать, но они не очень интересны, поскольку  $\mathbf{H}$  уже не «внешнее» поле для магнетика, поскольку  $\mathbf{H}$  изменено присутствием самого магнетика. Поэтому более целесообразно ввести другой термодинамический потенциал:

$$\mathcal{F}^{\text{II}} = \int \left( F^I + \frac{H_e^2}{8\pi} \right) d\tau, \quad (5.6)$$

где интеграл берется по объему всей системы, а  $\mathbf{H}_e$  — поле, создаваемое токами в отсутствие магнетиков. Из (5.6) видно, что разность  $\mathcal{F}^{\text{II}} - \mathcal{F}^I$  ( $\mathcal{F}^I = \int F^I d\tau$ ) не зависит от свойств и термодинамического состояния магнетика. Вычислим изменение  $\delta\mathcal{F}^{\text{II}}$  при заданной температуре и при малом изменении магнитного поля [см. Ландау и Лифшиц (1957)]. Тогда по (5.6) и (5.5) и используя простые преобразования, имеем

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F}^{\text{II}} &= -\frac{1}{4\pi} \int (\mathbf{B} \delta\mathbf{H} - \mathbf{H}_e \delta\mathbf{H}_e) d\tau = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \int (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) \delta\mathbf{H}_e d\tau - \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{B} \delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) d\tau - \frac{1}{4\pi} \int (\mathbf{B} - \mathbf{H}) \delta\mathbf{H}_e d\tau. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Вводя в первом и втором интегралах правой части (5.7) вместо  $\mathbf{H}_e$  и  $\mathbf{B}$  соответственно вектор-потенциалы  $\mathbf{A}_e$  и  $\mathbf{A}$ , будем иметь

$$\begin{aligned} (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) \delta\mathbf{H}_e &= (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) \text{rot } \delta\mathbf{A}_e = \text{div} [\delta\mathbf{A}_e (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e)] + \delta\mathbf{A}_e \text{rot} (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e), \\ \mathbf{B} \delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) &= \delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) \text{rot } \mathbf{A} = -\text{div} [\delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) \mathbf{A}] + \mathbf{A} \delta \text{rot} (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e). \end{aligned}$$

Легко видеть, что по теореме Гаусса интегралы от  $\text{div}$  по всему объему равны нулю, а  $\text{rot} (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) = \text{rot } \mathbf{H}_{\text{магн}} = 0$  в силу (4.20). Поэтому (5.7) с учетом (4.22) принимает вид

$$\delta\mathcal{F}^{\text{II}} = - \int \mathbf{I} \delta\mathbf{H}_e d\tau, \quad \text{или} \quad d\mathcal{F}^{\text{II}} = - \mathbf{I} d\mathbf{H}_e. \quad (5.8)$$

Заметим только, что выражение (5.8)  $-\mathbf{I} d\mathbf{H}_e$  нельзя рассматривать как изменение плотности свободной энергии магнетика, поскольку  $\mathcal{F}^{\text{II}}$  отлична от нуля и вне магнетика и, кроме того, поле  $\mathbf{H}_e$  не является истинным полем  $\mathbf{H}$ .

Если поле  $\mathbf{H}_e$  однородно, то (5.8) дает

$$\begin{aligned} d\mathcal{F}^{\text{II}} &= -S dT - \mathbf{M} d\mathbf{H}_e, \\ \mathbf{M} &= - \left( \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{II}}}{\partial \mathbf{H}_e} \right)_T, \end{aligned} \quad (5.9)$$

где  $\mathbf{M} = \int \mathbf{I} d\tau$  — полный магнитный момент магнетика. При линейной кривой намагничивания ( $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ ) можно вычислить не только  $\delta\mathcal{F}^{\text{II}}$ , но и зависимость  $\mathcal{F}^{\text{II}}$  от  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{H}_e$ . Действительно, из (5.7) находим

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{II}} &= \mathcal{F}_0(V, T) - \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{H}\mathbf{B} - \mathbf{H}_e^2) d\tau = \\ &= \mathcal{F}_0(V, T) - \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{H} - \mathbf{H}_e) (\mathbf{B} + \mathbf{H}_e) d\tau - \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{H}_e (\mathbf{B} - \mathbf{H}) d\tau. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Как было показано выше при выводе (5.8), первый интеграл в правой части (5.10) равен нулю, и поэтому, используя (4.22), находим

$$\mathcal{F}^{\text{II}} = \mathcal{F}_0(V, T) - \frac{1}{2} \int \mathbf{H}_e \mathbf{I} d\tau. \quad (5.11)$$

В случае однородного поля (5.11) принимает вид

$$\mathcal{F}^{\text{II}} = \mathcal{F}_0(V, T) - \frac{1}{2} \mathbf{M} \mathbf{H}_e. \quad (5.12)$$

В случае слабомангнитных тел, когда  $\chi \ll 1$  ( $\mu \sim 1$ ) и  $\mathbf{I} \sim \chi\mathbf{H}_e$ , (5.11) дает

$$\mathcal{F}^{\text{II}} = \mathcal{F}_0(V, T) - \frac{\chi}{2} \int H_e^2 d\tau. \quad (5.13)$$

## § 2. Термодинамические условия равновесия

Термодинамические условия равновесия находятся из требования минимума полных свободных энергий:  $\mathcal{F} = \int F(T, \rho, \mathbf{B}) d\tau$  или  $\mathcal{F}^I = \int F^I(T, \rho, \mathbf{H}) d\tau$ . Равенство нулю первой вариации  $\mathcal{F}^I$  или  $\mathcal{F}$  дает *необходимые* условия минимума при заданной температуре. При этом варьирование по  $\rho$  при условии постоянства полной массы тела  $\left(\int \rho d\tau = \text{const}\right)$  дает условие равновесия в виде постоянства химического потенциала. Задавая для  $\mathbf{B}$  (или  $\mathbf{H}$ ) одно из уравнений Максвелла, например  $\text{div } \mathbf{B} = 0$  или  $\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$ , из условия минимума написанных выше интегралов находим второе уравнение и соответствующие граничные условия для  $\mathbf{B}$  или  $\mathbf{H}$ . Если внешние источники магнитного поля отсутствуют (магнетик в вакууме без токов), то из равенства нулю первой вариации [см. формулу (5.3)] сразу следует:

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} = 0$$

и

$$\text{div } \mathbf{B} = 0.$$

Если это не ферромагнетик, то находим тривиальное решение:  $\mathbf{H} = \mathbf{B} = 0$ . В ферромагнетике при  $\mathbf{H} = 0$  возможно  $\mathbf{B} = 4\pi \mathbf{I} \neq 0$ , но при условии, что внутри магнетика  $\text{div } \mathbf{B} = 4\pi \text{div } \mathbf{I} = 0$ , т. е. нет «магнитных зарядов».

Выяснение *достаточных* условий минимальности термодинамического потенциала требует исследования второй вариации. Эти условия имеют вид так называемых термодинамических неравенств, представляющих условия, гарантирующие устойчивость состояния магнетика. Например, для функции  $F^I$  эти условия [подробнее см. Ландау и Лифшиц (1957)] гласят:

$$\frac{\partial^2 F^I}{\partial \rho^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 F^I}{\partial \rho^2} \frac{\partial^2 F^I}{\partial H^2} - \left( \frac{\partial^2 F^I}{\partial \rho \partial H} \right)^2 > 0.$$

В силу (5.5) первое из этих условий примет вид

$$\left( \frac{\partial \zeta}{\partial \rho} \right)_{\mathbf{H}, T} > 0, \quad (5.14)$$

т. е. имеем обычное требование положительности изотермической сжимаемости, ибо

$$\left( \frac{\partial \zeta}{\partial \rho} \right)_{\mathbf{H}, T} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial F^I}{\partial \rho} \right)_T > 0.$$

Второе условие имеет вид якобиана  $(1/4\pi) (\partial(\mathbf{B}, \zeta)/\partial(\mathbf{H}, \rho)) > 0$ . Переходя в нем от  $\mathbf{H}$ ,  $\rho$  к новым переменным  $\mathbf{H}$ ,  $\zeta$ , получим

$$\frac{\partial(\mathbf{B}, \zeta)}{\partial(\mathbf{H}, \zeta)} \frac{\partial(\mathbf{H}, \zeta)}{\partial(\mathbf{H}, \rho)} = \left( \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathbf{H}} \right)_{\zeta, T} \left( \frac{\partial \zeta}{\partial \rho} \right)_{\mathbf{H}, T} > 0 \quad (5.15)$$

и в силу только что полученного условия находим из (5.15) специфическое для магнетиков требование положительности магнитной проницаемости:

$$\left( \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathbf{H}} \right)_{\zeta, T} = \mu > 0, \quad (5.16)$$

которое является единственным ограничением, накладываемым термодинамикой на эту величину.

## § 3. Основные дифференциальные соотношения термодинамики

Основные дифференциальные соотношения термодинамики для магнетиков могут быть получены из уравнения любого потенциала. Например, из (5.3) имеем

$$-\left( \frac{\partial S}{\partial \mathbf{B}} \right)_{T, \rho} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial T} \right)_{\rho, \mathbf{B}} \quad \text{и т. д.} \quad (5.17)$$

Ниже эти соотношения будут использоваться по мере надобности.

Пользуясь такими соотношениями, можно в общей форме определять связи между различными величинами, характеризующими макроскопические свойства магнетика. Зная какой-нибудь из термодинамических потенциалов как функцию соответствующих ему переменных, например  $F^{II}(T, \rho, \mathbf{H})$ , можно определить связь между

намагниченностью и полем, т. е. магнитное уравнение состояния. В частности, из (5.5) получаем

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{4\pi} B_x &= -\frac{\partial F^I}{\partial H_x}, \\ \frac{1}{4\pi} B_y &= -\frac{\partial F^I}{\partial H_y}, \\ \frac{1}{4\pi} B_z &= -\frac{\partial F^I}{\partial H_z}, \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

т. е. находим  $B$ , а следовательно, и  $I = \frac{1}{4\pi} (B - H)$ .

Если магнетик изотропен, то направления векторов  $I$  и  $H$  совпадают и (5.18) можно записать в более простой форме:

$$B = -\frac{\partial F^I}{\partial H}. \quad (5.19)$$

## § 4. Статистическая механика

**1. Общие формулы.** Связь между изложенными выше термодинамическими равенствами и атомной теорией магнетизма осуществляется с помощью формул статистической механики, устанавливающих соотношения между термодинамическим потенциалом и величиной фазовой суммы  $Z$ , которая вычисляется через известные микросостояния системы. Основное такое соотношение \*) Гиббса — Богуславского имеет вид

$$F^{\text{II}} = -kT \ln Z, \quad (5.20)$$

где

$$Z = \sum_n g_n \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n}{kT} \right]. \quad (5.21)$$

В (5.21) суммирование идет по всем микросостояниям системы с энергиями  $\varepsilon_n$  и статистическими весами  $g_n$  ( $k$  — постоянная Больцмана). Вычисление  $\varepsilon_n$  и  $g_n$  — задача механики. В частности, если ее решать последовательно квантовомеханически, то необходимо определить возможные значения энергий микросистемы  $\varepsilon_n$  (ее энергетический спектр), а из найденной степени вырождения волновых функций микросистемы — статистические веса  $g_n$  состояний системы. Из (5.19)–(5.21) следует, что

$$I = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = -\frac{\sum_n \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial H} g_n \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n}{kT} \right]}{\sum_n \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n}{kT} \right] g_n}, \quad (5.22)$$

ибо магнитное поле  $H$  входит в отдельные значения энергии микросистемы  $\varepsilon_n$  как параметр \*\*). Формулу (5.22) можно представить в несколько другом виде, если вспомнить, что выражение

$$w_n = \frac{g_n \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n}{kT} \right]}{\sum_n g_n \exp \left[ -\frac{\varepsilon_n}{kT} \right]} \quad (5.23)$$

дает нормированную статистическую вероятность осуществления  $n$ -го состояния рассматриваемой макросистемы. Поэтому (5.22) примет вид

$$I = \sum_n \left( -\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial H} \right) w_n. \quad (5.24)$$

Величина производной  $(-\partial \varepsilon_n / \partial H)$  равна, как известно, магнитному моменту системы в состоянии  $n$ , т. е.

$$M_n = -\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial H}. \quad (5.25)$$

\*) См., например, книгу Ландау и Лифшица (1964).

\*\*) Здесь предполагается, что весь расчет проводится для единицы объема тела, поэтому его магнитный момент отождествляется с намагниченностью  $I$ .

Следовательно, (5.24) есть определение среднего статистического значения (математического ожидания) магнитного момента системы, обладающей энергетическим спектром  $\varepsilon_n$ , т. е.

$$I = \bar{M} = \sum_n M_n w_n. \quad (5.26)$$

В качестве иллюстрации напомним вывод формулы (5.25) для случая классической механики. Прежде всего найдем энергию системы  $N$  заряженных частиц с зарядами  $e_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, N$ ) при движении в постоянном и однородном внешнем магнитном поле  $H$ , направленном вдоль произвольной оси  $z$ . Энергия будет функцией обобщенных координат  $q_k$  и импульсов  $p_k$  отдельных частиц системы. В присутствии поля импульс каждой частицы будет состоять из механической и электромагнитной частей, т. е.

$$p_k + \frac{e_k}{c} A,$$

где  $A$  — вектор-потенциал поля, который в рассматриваемом случае в силу (4.6) имеет составляющие

$$A_x = \frac{1}{2} q_y H, \\ A_y = -\frac{1}{2} q_x H, \quad A_z = 0.$$

Поэтому энергия системы  $\mathcal{E}$  как функция обобщенных координат и импульсов будет иметь вид

$$\mathcal{E} = \mathcal{E} \left\{ q_1, q_2, \dots, q_N; (p_1)_x + \frac{e_1}{2c} (q_1)_y H; (p_1)_y - \frac{e_1}{2c} (q_1)_x H; (p_1)_z, \dots \right. \\ \left. \dots, (p_k)_x + \frac{e_k}{2c} (q_k)_y H; (p_k)_y - \frac{e_k}{2c} (q_k)_x H; (p_k)_z; \dots \right\}, \quad (5.27)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H} = \sum_{k=1}^N \left[ \frac{e_k (q_k)_y}{2c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial (p_k)_x} - \frac{e_k (q_k)_x}{2c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial (p_k)_y} \right],$$

частные производные  $\partial \mathcal{E} / \partial (p_k)_x$  и  $\partial \mathcal{E} / \partial (p_k)_y$  дают в силу уравнений Гамильтона соответственно составляющие скоростей отдельных частиц  $(v_k)_x$  и  $(v_k)_y$ , и поэтому

$$-\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial H} = \sum_k \frac{e_k}{2c} [(q_k)_x (v_k)_y - (q_k)_y (v_k)_x]. \quad (5.28)$$

Выражение в правой части (5.28) по общему определению является  $z$ -составляющей магнитного момента, созданного движущимися заряженными частицами системы. Таким образом, формула (5.25) в действительности имеет место.

В случае квантовой механики справедливы аналогичные соотношения, только там непрерывные классические динамические переменные заменяются их средними значениями (матричными элементами операторов) в соответствующих стационарных состояниях. Этим обстоятельством мы будем широко пользоваться ниже.

Укажем также статистическое определение магнитной восприимчивости. Ограничимся случаем постоянной восприимчивости  $\chi$  из (4.23). Если внешнее магнитное поле изменяется на величину  $\delta H_e$ , то изменение термодинамического потенциала  $F^{\text{II}}$  будет равно в силу (5.8)

$$dF^{\text{II}} = -I dH_e = -\chi H_e dH_e,$$

таким образом,

$$\chi = -\frac{1}{H_e} \frac{\partial F^{\text{II}}}{\partial H_e}, \quad (5.29)$$

или по (5.20)

$$\chi = \frac{kT}{H_e} \frac{\partial \ln Z}{\partial H_e}. \quad (5.30)$$

**2. Теорема Ван-Леевен — Терлецкого.** Укажем, что выполнение изложенной программы статистических вычислений оказалось принципиально невозможным в рамках классической статистики. Как было показано для частных случаев Бором [1] и Лорентцем [2], а в общем виде Ван-Леевен [3, 4] и Терлецким [5], магнитный момент любого магнетика, рассматриваемого как классический коллектив движущихся элементарных зарядов, помещенных во внешнее постоянное магнитное поле, в стационарном состоянии точно равен нулю\*). Приведем здесь одно из возможных доказа-

\*) Подробный анализ этого вопроса см. в монографии Ван-Флека (1932).

тельств теоремы Ван-Леевен — Терлецкого [см., например, Вонсовский и Шур (1948)]. Допустим, что гамильтониан классической системы из  $N$  заряженных частиц с зарядами  $e_k$  и массами  $m_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, N$ ) состоит из потенциальной энергии  $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$  — произвольной функции координат  $r_k(x_k, y_k, z_k)$  всех частиц системы и кинетической энергии этих же частиц. Необходимо также учитывать как действие внешнего магнитного поля  $H_e$ , которое будем считать постоянным и однородным [мы будем описывать его вектор-потенциалом  $A$  согласно (4.6)], так и эффект магнитного взаимодействия между всеми движущимися зарядами системы. Это внутреннее магнитное взаимодействие описывается вектор-потенциалом  $A^{вз}$ , значение которого в точке, занятой  $k$ -м зарядом, равно

$$A_k^{вз} = \sum_{j \neq k} \frac{e_j v_j}{cr_{kj}}, \quad (5.31)$$

где  $v_j$  — скорость  $j$ -й частицы,  $r_{kj}$  — расстояние между  $k$ -й и  $j$ -й частицами. При этом не учитываются эффект запаздывания электромагнитного взаимодействия и существование спинового магнитного момента. В рамках классической теории этого и не имеет смысла делать, поскольку при учете запаздывания нужно принимать во внимание и электромагнитное поле излучения, которое, как и спин, можно последовательно учесть лишь в квантовой теории. Таким образом, в принятых предположениях фазовый интеграл (5.21) с учетом вектор-потенциала (5.31) будет иметь вид

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[ U + \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} \left( p_k - \frac{e_k}{c} \left( \sum_{j(\neq k)} \frac{e_j v_j}{cr_{kj}} + A_k \right) \right) \right] \right\} dr_1 \dots \dots dr_N dp_1 \dots dp_N, \quad (5.32)$$

где  $p_k$  — импульс  $k$ -й частицы,  $A_k$  — значение вектор-потенциала внешнего поля в точке, занятой  $k$ -й частицей. Скорости  $v_j$  суть функции импульсов  $p_k$ , что следует из общего выражения

$$p_k = m_k v_k + \frac{e_k}{c} \sum_{j(\neq k)} \frac{e_j v_j}{cr_{kj}} + \frac{e_k}{c} A_k.$$

Согласно определению магнитного момента (5.22) для доказательства того, что в равновесном состоянии всегда  $I = 0$ , нужно лишь показать, что фазовый интеграл  $Z$ , определяемый по (5.32), не зависит от магнитного поля  $H_e$ . Для этого рассмотрим в (5.32) интегралы по импульсам  $dp_1 \dots dp_N$  и введем в них новые переменные  $P_k = m v_k$  по формулам

$$p_k = P_k + \frac{e_k}{c} \sum_{j(\neq k)} \frac{e_j P_j}{m_j cr_{kj}} + \frac{e_k}{c} A_k. \quad (5.33)$$

В результате интегралы по  $dp_k$  примут вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[ U(r_1 \dots r_N) + \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} P_k^2 \right] \right\} \Delta dP_1 \dots dP_N,$$

где  $\Delta$  — якобиан преобразования  $\frac{\partial(p_1 \dots p_N)}{\partial(P_1 \dots P_N)}$  от импульсов  $p_k$  к импульсам  $P_k$ . Из (5.33) очевидно, что  $\Delta$  не зависит от  $H_e$ , ибо он состоит из производных типа  $\partial p_k / \partial P_k$ , которые не зависят от  $H_e$  [как это видно из (5.33)]. Таким образом,  $Z$  из (5.32) не зависит от  $H_e$ , и, следовательно, теорема доказана, т. е.

$$I = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial H_e} \equiv 0.$$

В заключение необходимо указать, что изложенное доказательство имеет силу лишь для состояний статистического равновесия. В моменты же непосредственно после включения или выключения внешнего магнитного поля классическая теория может привести к  $I \neq 0$ . Однако, как только система придет в состояние равновесия, намагниченность должна исчезать. Положительный результат, который получался для ряда случаев в классической статистической теории магнетизма, например в теории диа- или парамагнетизма (см. ниже в гл. 7 и 9), является всегда следствием неучета квантовой природы атома (устойчивость стационарных состояний и т. п.), чуждой законам классической физики.

В связи с этим Ван-Флек (1932) отмечает: в теории Ланжевена получена отличная от нуля магнитная восприимчивость потому, что он не применил классическую статистику к «внутренним», или электронным, степеням свободы молекул, как это сделано в (5.32), а только к «внешним» их координатам, определяющим их ориентацию как целого. Допустим, следуя Ван-Флеку, что многоатомная молекула имеет  $f$  степеней свободы и из ее  $f$  обобщенных координат  $q_1, \dots, q_f$  (и импульсов  $p_1, \dots, p_f$ ) только три  $q_1, q_2$  и  $q_3$  ( $p_1, p_2$  и  $p_3$ ) описывают ориентацию молекулы в пространстве (трансляционное движение молекул в данном случае нас не интересует, поэтому можно принять, что их центры тяжести покоятся). Таким образом, при обычном классическом выводе формулы Ланжевена (см. ниже) больцмановское распределение применяется только к обобщенным координатам и импульсам  $q_1, q_2, q_3, p_1, p_2$  и  $p_3$ , но не к  $q_4, \dots, q_N, p_4, \dots, p_N$ . Поэтому, строго говоря, обычные классические результаты необходимо [см. ниже, например выражения для диамагнитной (7.7) и соответственно парамагнитной (9.3) восприимчивости] «проинтегрировать» по оставшимся «внутренним» переменным:

$$\chi = \frac{N \int \left( \frac{\mu_{ат}^2}{3kT} - \sum_j \frac{e_j^2}{6m_j c^2} r_j^2 \right) \exp \left( -\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) dq_4 \dots dq_f dp_4 \dots dp_f}{\int \exp \left( -\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) dq_4 \dots dq_f dp_4 \dots dp_f}, \quad (5.34)$$

где  $\mathcal{H}$  — гамильтониан молекулы. Здесь  $\mu_{ат}$  и  $r_j$  следует считать не молекулярными постоянными, как это делается в обычной классической теории Ланжевена, а функциями внутренних переменных  $q_4, \dots, q_f, p_4, \dots, p_f$ . Теорема Ван-Леевен [3] утверждает, что после интегрирования в (5.34) пара- и диамагнитные части точно компенсируют друг друга. Конечно, для строгого доказательства теоремы Ван-Леевен выражение (5.34) для  $\chi$  не является достаточно корректным, поскольку согласно этой теореме мы должны получить точную компенсацию пара- и диамагнитных эффектов, в то время как в (5.34) мы имеем дело лишь с первыми членами разложения по степеням  $H_e$ . Однако и в этом случае доказательство теоремы Ван-Леевен можно, не претендуя на общность, провести для одной весьма простой динамической системы. Предположим, что мы имеем частицу с зарядом  $e$  и массой  $m$ , движущуюся по некоторой жесткой орбите постоянного радиуса  $r_0$  с постоянной угловой скоростью  $\omega$ . Тогда такая частица будет иметь магнитный момент  $e r_0^2 \omega / 2c$  (если вспомнить формулу для  $\mu_{орб} = e r_{\varphi} / 2mc$ , где  $r_{\varphi} = m r_0 \omega r_0$ ). По теореме классической статистики о равномерном распределении энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия частицы (обладающей при такой орбите двумя степенями свободы) равна  $m r_0^2 \omega^2 / 2 = kT$ . Очевидно, что квадрат магнитного момента частицы отличается от ее кинетической энергии на постоянный множитель  $e^2 r_0^2 / 2mc^2$ . Поэтому среднее статистическое значение квадрата магнитного момента будет равно в данном случае  $\langle \mu_{ат}^2 \rangle = kT e^2 r_0^2 / 2mc^2$ . Отсюда видно, что после усреднения (интегрирования) по формуле (5.34) в первом слагаемом температура в числителе и знаменателе сокращается, и мы получаем

$$\frac{\langle \mu_{ат}^2 \rangle}{3kT} - \frac{e^2 r_0^2}{6mc^2} = 0.$$

Точно так же, исходя из простых наглядных соображений, можно показать, что в случае классической системы «свободных» электронов (электроны проводимости в металле) отсутствует диамагнетизм [см. ниже гл. 11 или книгу Ван-Флека (1932)]. Только учет квантовой природы атомных законов позволил устранить эту основную трудность классических попыток построения атомной теории магнетизма и создать последовательную квантовую теорию магнетизма на основе общих законов микроявлений, представляющих собой следующее, более точное приближение к реальной действительности, чем законы классической физики.

## § 5. Общее квантовомеханическое определение энергии и среднего магнитного момента электрона в магнитном поле

Получим с помощью квантовомеханического рассмотрения выражения для энергии и среднего магнитного момента системы электронов в магнитном поле. Эти результаты будут нужны при квантовой трактовке диа- и парамагнетизма. Оператор энергии любой системы электронов во внешнем постоянном магнитном поле имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \frac{1}{2m} \left( \hat{p}_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 + \hat{U} + \sum_k \frac{e}{mc} (\hat{s}_k \text{ rot } A_k), \quad (5.35)$$

где  $\hat{p}_k$  — оператор вектора импульса,  $\hat{s}_k$  — оператор вектора спина  $k$ -го электрона,  $A$  — вектор-потенциал внешнего магнитного поля,  $\hat{U}$  — потенциальная энергия электростатического взаимодействия электронов между собой и с внешним электрическим полем \*); суммирование по  $k$  ведется по всем электронам системы. Если магнитное

\*) Поскольку эта часть взаимодействия нам в дальнейшем не понадобится, мы не раскрываем явный вид оператора энергии  $\hat{U}$ .

поле  $\mathbf{H}$  однородно, то можно воспользоваться формулой  $A = \frac{1}{2} [\mathbf{H}r]$ . Выбирая ось  $z$  вдоль поля  $\mathbf{H}$  и заменяя операторы импульса через  $-i\hbar \nabla_k$ , вместо (5.35) будем иметь

$$\hat{\mathcal{E}} = \sum_k \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + H_z \frac{e\hbar}{2imc} \left( x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) + H_z^2 \frac{e^2}{8mc^2} (x_k^2 + y_k^2) \right] + \hat{U} + \sum_k \frac{e}{mc} H_z \hat{s}_{zk}. \quad (5.36)$$

Множитель  $\frac{e}{2mc} H_z$  во втором слагаемом в квадратных скобках является оператором  $z$ -й слагающей механического момента трансляционного (орбитального) движения электрона:

$$\hat{l}_{zk} = \frac{\hbar}{i} \left( x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right). \quad (5.37)$$

Таким образом, члены в операторе энергии (5.36), линейно зависящие от магнитного поля, имеют вид

$$-H_z \frac{|e|}{2mc} \sum_k (\hat{l}_{zk} + 2\hat{s}_{zk}) = -H_z \hat{M}_z, \quad (5.38)$$

где  $M_z$  — оператор суммарного орбитального и спинового момента всех электронов системы. Этот член учитывается, например, при расчете явления Зеемана в свободных атомах. Квадратичным по  $H$  членом (5.36) при этом можно пренебречь, ибо его отношение к (5.38) для средних значений этих операторов имеет порядок  $10^{-10}$  СГСМ. При всех практически достижимых магнитных полях ( $\leq 10^6$  э) этой величиной можно полностью пренебречь (т. е. пренебречь диамагнитной поправкой к эффекту Зеемана).

Согласно общей формуле (5.25) среднее значение  $z$ -компоненты магнитного момента электронов (диагональный матричный элемент в состоянии, характеризуемом квантовым числом  $n$  \*) выражается формулой

$$\overline{M}_z = (n | \hat{M}_z | n) = -\frac{\partial (n | \hat{\mathcal{E}} | n)}{\partial H_z}, \quad (5.39)$$

где  $(n | \hat{\mathcal{E}} | n)$  — диагональный матричный элемент оператора энергии (5.36). Для вычисления (5.39) обычно пользуются теорией возмущения, считая, что в (5.36) роль малого «параметра» играет величина магнитного поля \*\*)

$$\hat{\mathcal{E}} = \hat{\mathcal{E}}_0 + H_z \hat{W}^{(1)} + H_z^2 \hat{W}^{(2)} + \dots = \hat{\mathcal{E}}_0 + \hat{\mathcal{E}}'; \quad (5.40)$$

здесь  $\hat{\mathcal{E}}_0$  — оператор энергии нулевого приближения (при  $H=0$ ), а  $\hat{\mathcal{E}}'$  — оператор энергии возмущения:

$$\hat{\mathcal{E}}' = -H_z \hat{M}_z + H_z^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k (x_k^2 + y_k^2). \quad (5.41)$$

Таким образом,

$$(n | \hat{M}_z | n) = -(n | \hat{W}^{(1)} | n) - 2H_z (n | \hat{W}^{(2)} | n) + \dots \quad (5.42)$$

Проводя обычные вычисления по методу возмущений \*\*\*) , находим

$$(n | \hat{W}^{(1)} | n) = -(n | \hat{M}_z^{(0)} | n), \quad (5.43)$$

$$(n | \hat{W}^{(2)} | n) = -\sum_{n'}' \frac{|(n | \hat{M}_z^{(0)} | n')|^2}{\mathcal{E}_{n'}^{(0)} - \mathcal{E}_n^{(0)}} + \sum_k \frac{e^2}{8mc^2} (n | x_k^2 + y_k^2 | n), \quad (5.44)$$

где штрих у суммы означает, что член с  $n = n'$  исключен,  $(n | \hat{M}_z^{(0)} | n')$  — матричный элемент оператора магнитного момента из (5.38), взятый для невозмущенных состояний (при  $H_z = 0$ ), а  $\mathcal{E}_n^{(0)}$  и  $\mathcal{E}_{n'}^{(0)}$  — энергии невозмущенных состояний. В силу (5.43) и (5.44) выражение (5.42) для среднего магнитного момента примет вид

$$(n | \hat{M}_z | n) = (n | \hat{M}_z^{(0)} | n) + 2H_z \sum_{n'}' \frac{|(n | \hat{M}_z^{(0)} | n')|^2}{\mathcal{E}_{n'}^{(0)} - \mathcal{E}_n^{(0)}} + H_z \sum_k \frac{e^2}{4mc^2} (n | x_k^2 + y_k^2 | n). \quad (5.45)$$

\*) Вообще говоря, под  $n$  следует понимать полный набор квантовых чисел, определяющих состояние атомной системы. В случае одноэлектронного атома  $n$  соответствует набору  $n l m s$  или  $n j m s$  (см. выше гл. 2).

\*\*) Малыми полями следует считать такие, которые приводят к изменениям энергии системы, малым по сравнению с разностью энергий основного уровня системы и первого из возбужденных уровней.

\*\*\*) См., например, курсы квантовой механики Блохинцева (1961) или Ландау и Лифшица (1963).

Поскольку энергия  $n$ -го невырожденного стационарного состояния в отсутствие внешнего магнитного поля равна  $\mathcal{E}_n^{(0)}$ , то согласно теории возмущений с точностью до членов второго порядка малости относительно поля  $H$  [см. (5.40)] в силу (5.41) для возмущенного значения энергии получим

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n^{(0)} - H_z (n | \hat{M}_z^{(0)} | n) + H_z^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k (n | x_k^2 + y_k^2 | n) - H_z^2 \sum_{n'}' \frac{|(n | \hat{M}_z^{(0)} | n')|^2}{\mathcal{E}_{n'}^{(0)} - \mathcal{E}_n^{(0)}}. \quad (5.46)$$

Формулы (5.44) и (5.46) будут использованы в гл. 7 и далее для расчета диа- и парамагнитной восприимчивостей.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

1. N. B o h r, Dissertation, Copenhagen, 1911.
2. H. A. L o r e n t z, Über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, Leipzig, 1914.
3. J. A. v a n L e e u w e n, Dissertation, Leiden, 1919.
4. J. A. v a n L e e u w e n, J. phys. et radium (6), 2, 361 (1921).
5. Я. П. Т е р л е ц к и й, ЖЭТФ 9, 796 (1939).



## КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНЕТИКОВ ПО ОСНОВНЫМ ОПЫТНЫМ ДАННЫМ

Выше уже отмечалось, что все вещества являются магнетиками. В природе наблюдается очень большое их разнообразие, поэтому возникает необходимость их детальной классификации.

Классификацию магнетиков, или, точнее, различных магнитных состояний веществ, можно произвести двумя способами. Во-первых, чисто феноменологически, используя какую-нибудь макроскопическую характеристику магнетика (например, восприимчивость). По ее величине или по наблюдаемым зависимостям ее от различных физических факторов и проводится классификация, независимо от выяснения физической природы атомных носителей магнетизма и тех взаимодействий между ними, которые определяют тип магнитного состояния. Второй способ — физической классификации основан на возможно более полном учете физических факторов и в первую очередь природы атомных носителей магнетизма и характера взаимодействия между ними.

### § 1. Феноменологическая классификация

Простейший способ феноменологической классификации магнетиков исходя из знака и величины магнитной восприимчивости  $\chi$  был уже использован в гл. 4. Упомянулись три основных типа магнетиков: 1) диамагнетики ( $\chi < 0$ ), 2) парамагнетики ( $\chi > 0$ ) и 3) ферромагнетики ( $\chi > 0$  и очень большая по величине). Эта формальная классификация магнетиков стала традиционной. Однако благодаря накоплению большого опытного материала, а также развитию атомной теории магнетизма стали очевидными недостатки подобной классификации, поскольку при таком подходе игнорируется природа микроносителей магнетизма и не учитывается характер взаимодействия между ними. Так, например, из этой классификации выпадают такие важные типы магнитных состояний, как антиферромагнитное, ферримагнитное, сверхпроводящее и т. д.

### § 2. Физическая классификация

При попытке более глубокой физической классификации магнитных состояний вещества необходимо прежде всего выяснить два основных вопроса: 1) какова природа атомных носителей магнитного момента? 2) каков характер влияния внешних воздействий на эти носители, а также внутренних взаимодействий между ними?

1. Природа атомных носителей магнетизма. Выше уже отмечалось, что атомными носителями магнетизма в веществах являются элементарные частицы — электроны и нуклоны (протоны и нейтроны), из которых построены атомы этих веществ. При этом магнитные свойства нуклонов определяют магнетизм атомных ядер (см. гл. 3) и ядерный магнетизм в веществах. Магнитные свойства электрона определяют магнетизм электронной оболочки атома (см. гл. 2) и тем самым электронный магнетизм веществ. Магнетизм ядра значительно слабее магнетизма электронной оболочки. Это наглядно видно из сравнения элементарных моментов этих двух типов магнетизма — магнетона Бора  $\mu_B$  и ядерного магнетона  $\mu_{яд} = \mu_B / 1836,5$ . Как мы уже видели (гл. 2 и 3), в обоих случаях — электронного и ядерного магнетизма — следует различать орбитальный и спиновый магнетизм.

2. Основные эффекты внешнего поля — диа- и парамагнетизм. Перейдем теперь к рассмотрению второго из поставленных выше вопросов — о влиянии внешнего магнитного поля и внутренних взаимодействий между отдельными атомными носителями магнетизма в веществе на его магнитные свойства. Прежде всего выясним основные эффекты, связанные с действием внешнего магнитного поля на магнитные моменты атомных носителей. Здесь можно указать два таких эффекта (см. гл. 2) — диамагнитный и парамагнитный. Диамагнитный эффект является результатом индукционного воздействия внешнего магнитного поля на молекулярные токи. Благодаря ларморовской прецессии электронных орбит в поле, в каждом атоме возникает добавочный магнитный момент, направленный против создающего его внешнего поля, что и определяет отри-

цательный знак диамагнитной восприимчивости. Диамагнетизм присущ всем атомам, ионам и молекулам (как электронным оболочкам, так и их ядрам), а также и их коллективам — конденсированным телам — жидкостям и кристаллам. Поэтому все тела — диамагнетики, хотя их диамагнетизм очень часто маскируется, перекрываясь более сильным положительным парамагнитным эффектом со стороны внешнего магнитного поля и за счет внутренних взаимодействий. Как будет подробно показано ниже с помощью физического анализа атомной структуры веществ, в которых наблюдается диамагнетизм, атомные носители магнетизма (атомы, ионы, молекулы, молекулярные комплексы и т. п.) оказываются магнитно нейтральными, т. е. в них наблюдается полная компенсация спиновых и орбитальных магнитных моментов электронов в атомной оболочке и нуклонов в атомных ядрах.

В тех случаях, когда атомные образования, из которых построено данное вещество, обладают собственными результирующими магнитными моментами — спиновыми, орбитальными или теми и другими, эти моменты испытывают ориентирующее действие внешнего магнитного поля, благодаря которому в теле создается параллельная полю намагниченность, что и является причиной появления положительной парамагнитной восприимчивости (разумеется, в тех случаях, когда этот эффект превышает отрицательный диамагнитный эффект).

В простейшем случае диа- и парамагнетизм можно наблюдать в разреженных газах. Там практически можно пренебречь взаимодействием между атомными носителями магнетизма. Поскольку диамагнитный эффект связан с внутренними движениями электронов в оболочке или нуклонов в ядрах атомов (прецессия электронных и нуклонных орбит), влияние теплового движения (столкновения между атомами), пока оно не очень сильно деформирует орбиты (не происходит возбуждения электронной оболочки), будет весьма незначительным, и диамагнитная восприимчивость, как правило, практически не будет зависеть от температуры. Наоборот, ориентация атомных магнитных моментов в парамагнетике (установление атомного магнитного порядка вдоль внешнего намагничивающего поля) будет разрушаться хаотическим тепловым движением, что и будет проявляться, как правило, в резкой зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры \*).

Таким образом, во всех указанных типах магнетизма (ядерном, электронном, спиновом и орбитальном) мы должны считаться как с возможностью сосуществования двух основных магнитных явлений, возникающих под действием внешнего магнитного поля, — диамагнетизма и парамагнетизма, так и с дезориентирующим действием теплового движения. В случае систем, где можно пренебречь взаимодействием между атомными носителями магнетизма, задача сводится к расчету двух указанных конкурирующих эффектов при различных значениях внешнего магнитного поля и температуры. При расчете различных термодинамических величин, связанных с магнитными свойствами веществ, необходимо принимать во внимание как квантовую природу самих носителей магнетизма, так и квантовую статистику.

**3. Влияние внутренних взаимодействий на магнитные свойства.** Займемся теперь выяснением влияния взаимодействия между элементарными носителями магнетизма на магнитные свойства вещества. Возможность существенного влияния этих взаимодействий на магнитные свойства можно усмотреть уже из сравнения магнитных свойств изолированных атомов различных элементов таблицы Менделеева. Как уже отмечалось (гл. 2 и 3), переходя от элемента к элементу в периодической таблице, можно наблюдать самые разнообразные магнитные свойства как в электронных оболочках, так и в ядрах атомов. Существенная зависимость магнитных свойств вещества от характера взаимодействия между атомными носителями магнетизма может приводить к тому, что в одном и том же химическом веществе при неизменности его состава, но при различных внешних условиях (температура, давление, внешнее магнитное поле и т. п.), а также при различной кристаллической и фазовой структуре (степень упорядочения атомов в сплавах, фазовые превращения и т. п.) могут наблюдаться различные магнитные свойства. Именно поэтому, пожалуй, более правильно говорить не о магнетиках как о каких-то определенных веществах данного химического состава, в которых этот тип магнетизма существует при любых условиях, а о тех или иных магнитных состояниях вещества, которые реализуются в нем лишь при строго определенных внешних и внутренних условиях.

Внутреннее взаимодействие между атомными носителями магнетизма, которое существенно сказывается на магнитных свойствах вещества, построенного из этих частиц, количественно лучше всего охарактеризовать величиной энергии этого взаимодействия, рассчитанной на отдельную пару носителей магнетизма:  $\epsilon_{вз}$ . Однако сама по себе величина  $\epsilon_{вз}$  еще ничего не говорит. Эта величина  $\epsilon_{вз}$  приобретает смысл при сравнении ее с величинами энергий других атомных взаимодействий, которые, с одной стороны, могут влиять на магнитные свойства и, с другой стороны, могут зависеть не только от свойств данного вещества (т. е. от образующих его частиц), но и от внешних факторов, в первую очередь от величины внешнего магнитного поля  $H$  и от температуры  $T$ . Как известно, энергия атомного магнитного момента  $\mu_B$  в поле  $H$  равна (по

\*) Могут быть, однако, и такие случаи, когда парамагнитная восприимчивость очень слабо зависит от температуры (см. гл. 11), например, в щелочных металлах, а также в случае так называемого поляризационного парамагнетизма (см. гл. 7).

модулю)  $\epsilon_H \approx \mu_B H$ , средняя тепловая энергия, приходящаяся на атом, равна  $\epsilon_T \approx kT$ . Сопоставление энергий  $\epsilon_{вз}$  с  $\epsilon_H$  и  $\epsilon_T$  делается особенно наглядным, если, пользуясь приведенными выражениями для  $\epsilon_H$  и  $\epsilon_T$ , ввести эффективное магнитное поле  $H_{эфф}$  и эффективную критическую температуру  $T_{кр}$ , представив энергию взаимодействия в следующих двух формах:

$$\epsilon_{вз} = \mu_B H_{эфф}, \quad \epsilon_{вз} = kT_{кр}. \quad (6.1)$$

Пользуясь (6.1), можно разделить шкалу температур и полей соответственно на два интервала:  $0^\circ \text{K} \leq T \leq T_{кр}$  и  $T \geq T_{кр}$ ;  $0 \leq H \leq H_{эфф}$  и  $H > H_{эфф}$ . Очевидно, что в областях  $H < H_{эфф}$  или  $T < T_{кр}$  будут сильно проявляться магнитные свойства вещества, обусловленные внутренними взаимодействиями атомных носителей магнетизма, характеризующимися энергией  $\epsilon_{вз}$ . Наоборот, в областях  $T > T_{кр}$  или  $H > H_{эфф}$  будут доминировать внешние условия — температура или поле, подавляющие эффекты внутреннего взаимодействия. В известном смысле вещества, для которых выполнены условия «низких» температур или «слабых» полей (по сравнению с  $T_{кр}$  и  $H_{эфф}$ ), можно назвать «слабомагнитными», а для которых выполнены противоположные условия «высоких» температур или «сильных» полей (по сравнению с  $T_{кр}$  и  $H_{эфф}$ ), «слабомагнитными». Иногда такая классификация может быть удобной, и ее следует иметь в виду. Однако для полного выяснения физической природы магнитных свойств вещества необходимо знать не только величину энергии  $\epsilon_{вз}$  по сравнению с  $\epsilon_T$  и  $\epsilon_H$ , но также и ее физическое происхождение, а также учитывать характер магнитного момента носителей (орбитальный или спиновый). Если исключить из рассмотрения ядерный магнетизм, то в электронных оболочках атомов и молекул, а также в электронной системе конденсированных тел действуют два типа сил — электрические и магнитные. В качестве атомной меры сил первого типа можно взять энергию электростатического взаимодействия двух электронов, находящихся на расстояниях порядка атомных размеров  $a \sim 10^{-8}$  см. По закону Кулона эта энергия равна

$$\epsilon_{эл} \approx \frac{e^2}{a} \approx \frac{10^{-20}}{10^{-8}} \approx 10^{-11} \div 10^{-13} \text{ эрг}. \quad (6.2)$$

Мерой магнитного взаимодействия (см. гл. 4) служит энергия связи двух магнитных диполей с моментом  $\mu_B$  на расстоянии  $a$ :

$$\epsilon_{магн} \approx \frac{\mu_B^2}{a^3} \approx \frac{10^{-40}}{10^{-24}} \approx 10^{-15} \div 10^{-17} \text{ эрг}. \quad (6.3)$$

Из сравнения (6.2) и (6.3) видно, что электростатическая энергия на три или даже четыре порядка превосходит величину магнитной энергии \*). Согласно (6.1) соответствующие критические температуры и эффективные поля равны

$$\left. \begin{aligned} T_{кр. \text{ эл}} &\approx 10^5 \div 10^{30} \text{ К}, & H_{эфф. \text{ эл}} &\approx 10^9 \div 10^7 \text{ э}, \\ T_{кр. \text{ маг}} &\approx 1 \div 0,1^\circ \text{ К}, & H_{эфф. \text{ маг}} &\approx 10^5 \div 10^3 \text{ э}. \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

На первый взгляд может показаться, что внутренние магнитные свойства должны определяться исключительно магнитным взаимодействием между атомными носителями магнетизма, которое по (6.3) характеризуется энергиями  $10^{-15} \div 10^{-17}$  эрг или соответственно по (6.4) критическими температурами  $0,1 \div 1^\circ \text{K}$  и эффективными полями  $10^3 \div 10^5$  э. Однако такое поспешное заключение оказывается неправильным. Можно сразу же привести конкретные примеры магнитных состояний, критические температуры и эффективные поля для которых значительно превышают указанные выше значения (6.4). Для типичных ферромагнитных металлов — железа, кобальта и никеля из опыта известно, что их магнитные критические температуры (точки Кюри, см. гл. 18) равны соответственно  $1043^\circ \text{K}$ ,  $1404^\circ \text{K}$  и  $636^\circ \text{K}$ , т. е. величинам на три, четыре и более порядка выше, чем это может обеспечить магнитное взаимодействие. Единственным объяснением этого расхождения остается предположение о том, что в этом случае магнитные свойства вещества определяются электростатическим взаимодействием между атомными носителями магнетизма. В рамках классической физики этот парадокс оставался неразрешимым. Только после возникновения современной квантовой теории оказалось возможным раскрыть эту загадку, поскольку квантовая механика объяснила зависимость электростатической энергии взаимодействия электронов от взаимной ориентации их спиновых моментов (см. ниже гл. 19). Оказалось, что, помимо квазиклассической (кулоновской) электростатической энергии (6.2), существует по своему происхождению также электростатическая энергия, величина которой того же порядка, что и кулоновская энергия ( $\sim 10^{-13}$  эрг), но которая существенно зависит от взаимной ориентации спинов электронов. Эта часть электростатической энергии носит название *обменной* энергии  $\epsilon_{вз. об}$  (подробнее см. гл. 18—22).

\*) В некоторых случаях, например у атомов тяжелых элементов, магнитная (релятивистская) энергия может достигать и больших величин, приближающихся к  $\epsilon_{эл}$ .

В гл. 2 мы уже упоминали об этой энергии. В частности, первое правило Хунда является прямым следствием обменной связи между электронами в атомной оболочке\*).

4. **Различные типы атомного магнитного порядка.** Как будет показано ниже (гл. 18), существенной чертой обменного электростатического взаимодействия является то, что под его влиянием в веществе может возникнуть упорядоченное распределение **направленных атомных магнитных моментов** (*атомный магнитный порядок*). В некоторых случаях обменное взаимодействие может благоприятствовать параллельной ориентации атомных моментов (*ферромагнитный порядок*, см. рис. 6.1, а), в других — тоже упорядоченному распределению, но с антипараллельной ориентацией магнитных

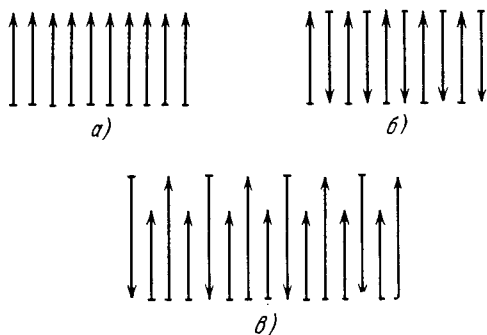


Рис. 6.1. Типы упорядоченного расположения магнитных моментов. а) Ферромагнетик; б) антиферромагнетик; в) ферримагнетик.

моментов соседних атомных частиц в теле. В этом случае хотя и появляется упорядоченное распределение моментов, но результирующий момент в каждой элементарной ячейке кристалла (подробнее см. гл. 18) равен нулю (*скомпенсированный антиферромагнитный порядок*, см. рис. 6.1, б). Возможны также и такие случаи, когда при антиферромагнитном порядке атомных моментов по тем или иным причинам полная компенсация магнитного момента в каждой элементарной ячейке нарушается и в теле возникает результирующий разностный самопроизвольный магнитный момент (*нескомпенсированный антиферромагнитный порядок*, или *ферримагнетизм*, см. рис. 6.1, в). Реализация того или иного типа обменного взаимодействия существенно зависит

от конкретной электронной структуры данного вещества. Как будет выяснено ниже (гл. 18—22), ферромагнитному порядку способствует положительное обменное взаимодействие ( $\epsilon_{\text{вз. об}} > 0$ ), а антиферромагнитному (и ферримагнитному) — отрицательное ( $\epsilon_{\text{вз. об}} < 0$ ).

5. **Роль электронов наружных и внутренних слоев атомной оболочки.** В конденсированных средах с более близким расположением атомов их электронные оболочки деформируются по сравнению с оболочками изолированных атомов или атомов в газах. Подробно об этом будет идти речь ниже (см. гл. 10, 11, 20), здесь только отметим, что при конденсации сильнее всего изменяют свое движение наружные, валентные электроны. В металлах бывшие валентные электроны образуют систему коллективизированных электронов проводимости, в полупроводниках и диэлектриках эти электроны участвуют в образовании коллективных валентных и других локализованных связей. Электроны же внутренних слоев атомной оболочки и в конденсированных фазах практически находятся в таких же состояниях, как и в изолированных атомах. Поэтому, когда мы говорим об электронных магнитных свойствах конденсированных веществ, следует различать магнитные свойства системы коллективизированных электронов в телах различных классов (металлы, полупроводники, диэлектрики и т. п.) и магнетизм ионных остовов (т. е. атомных ядер и внутренних практически неискаженных областей электронной оболочки отдельных атомов в конденсированной фазе).

### § 3. Основные типы магнитных состояний вещества

Учет природы атомных носителей магнетизма и характера их взаимодействия дает возможность сразу же уточнить классификацию магнитных состояний вещества, выделив прежде всего следующие три главные группы магнитных состояний:

1. Спинный и орбитальный магнетизм систем слабозадействующих атомов, ионов и молекул (магнетизм слабозадействующих частиц).

2. Спинный и орбитальный магнетизм коллективизированных электронов в металлах, полупроводниках и диэлектриках, а также неколлективизированных частей электронной оболочки (ионных остовов) в этих веществах с учетом их внутрикристаллических взаимодействий (магнетизм электронно-ионной системы в конденсированных средах без атомной магнитной структуры, т. е. без атомного магнитного порядка).

\* На магнитные свойства вещества, конечно, оказывает влияние и магнитное взаимодействие между атомными носителями магнетизма. Его также можно разделить на квазиклассическое (кулоновское) спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействие, порядок величины которого определяется по (6.3), и магнитное обменное взаимодействие, не превышающее первое по величине (Вонсовский, Власов, Туров [1]). Однако все эффекты, обусловленные этими магнитными взаимодействиями, будут, как правило, более слабыми (релятивистскими) по сравнению с сильными электростатическими взаимодействиями.

3. Магнитные свойства веществ с атомным магнитным порядком, обусловленным обменным взаимодействием.

Кроме того, к этим трем типам электронного магнетизма вещества необходимо добавить четвертый тип, связанный с магнетизмом коллектива атомных ядер в конденсированной фазе:

4. Ядерный магнетизм в веществах. Хотя этот магнетизм и слабый по сравнению с электронным, но в ряде случаев он имеет существенное значение и может быть с большим эффектом использован как средство изучения электронной структуры твердых тел.

## § 4. Детальная физическая классификация магнитных состояний вещества

Естественно, что приведенная физическая классификация магнитных состояний не может отразить всего их многообразия. Возможны самые причудливые комбинации сосуществования различных магнитных состояний, вклад которых в суммарные наблюдаемые свойства сложно зависит от различных внешних и внутренних условий. Тем не менее, если к приведенной классификации еще добавить наличие двух основных эффектов во внешних магнитных полях — диа- и парамагнитного, то такая классификация в целом будет отражать общий характер магнитных свойств всей совокупности известных веществ. Возможный вариант такой классификации может быть, например, следующим.

### I. МАГНЕТИЗМ СЛАБОВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

#### А. Преобладание диамагнетизма

а) «Классические» диамагнитные газы: все инертные газы, а также газы, атомы или молекулы которых не имеют собственного результирующего магнитного момента. Восприимчивость их отрицательна ( $\chi_{\text{ДМ}} < 0$ ), очень мала по абсолютной величине ( $\sim 10^{-7} - 10^{-6}$ ) и практически не зависит от температуры.

б) Диамагнетизм ионных остовов в конденсированной фазе: некоторые чистые элементы в жидком и кристаллическом состоянии, растворы и соединения (особенно в случае ионной связи), в которых этот диамагнетизм преобладает над парамагнетизмом коллективизированных электронов проводимости в металлах и когда внутрикристаллические связи не очень существенно влияют на характер магнитного состояния электронной системы. К этой группе веществ относятся, например, инертные газы в жидком и кристаллическом состоянии, соединения с ионными остовами, подобными атомам инертных газов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и т. д.), галоиды в жидком и твердом состоянии, некоторые металлы (цинк, золото, ртуть и др.).

#### Б. Преобладание парамагнетизма

а) «Классические» парамагнитные газы: все газы, атомы, ионы или молекулы которых обладают результирующим магнитным моментом, отличным от нуля (например, щелочные и переходные металлы в газообразном состоянии), газы  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ . Восприимчивость их положительна ( $\chi_{\text{ДМ}} > 0$ ), мала по величине ( $\sim 10^{-6}$ ), при не очень низких температурах и не очень сильных магнитных полях ( $\mu_{\text{Б}}H/kT \ll 1$ ) не зависит от поля, но существенно зависит от температуры; для  $\chi_{\text{ДМ}}$  имеет место закон Кюри

$$\chi_{\text{ДМ}} = \frac{C}{T}, \quad (6.5)$$

где  $C$  — постоянная Кюри (см. гл. 9).

б) Ионный парамагнетизм в конденсированной фазе наблюдается в жидких растворах ионов переходных элементов, а также в кристаллах соединений этих элементов с ионной и неполярной связью при условии, что магнитно активные ионы слабо взаимодействуют друг с другом и их ближайшее окружение в конденсированной фазе также слабо влияет на их парамагнетизм. Типичными представителями этого класса магнетиков являются растворы редкоземельных элементов. При не очень низких температурах и не очень сильных магнитных полях ( $\mu_{\text{Б}}H/kT \ll 1$ ) их парамагнитная восприимчивость опять-таки не зависит от поля, но зависит от температуры; для  $\chi_{\text{ДМ}}$  имеет место закон Кюри—Вейсса

$$\chi_{\text{ДМ}} = \frac{C}{T - \Theta_p}, \quad (6.6)$$

где  $\Theta_p$  — парамагнитная точка Кюри. В случае сильных магнитных полей и низких температур ( $\mu_{\text{Б}}H/kT \gg 1$ ) магнитные свойства этих парамагнетиков начинают сильно отличаться от свойств «классических» парамагнитных газов, поскольку наблюдаются эффекты магнитного насыщения, а также начинают более резко сказываться и эффекты внутрикристаллических взаимодействий (при  $\epsilon_{\text{ВЗ}} \gg kT$ ).

## II. МАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ СИСТЕМ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

### А. Преобладание диамагнетизма

а) Диамагнетизм жидкостей и кристаллов, в которых внутрикристаллические взаимодействия оказывают существенное влияние на магнитные свойства. К этой группе тел следует отнести диамагнитные органические соединения (молекулярные кристаллы) с неполярной связью (исключая случаи, когда молекулы или радикалы имеют отличный от нуля магнитный момент и когда парамагнитный эффект подавляет диамагнетизм). Эти тела, так же как и классические диамагнетики, обладают небольшой восприимчивостью ( $|\chi_{\text{дм}}| \sim 10^{-6}$ ), практически не зависящей от температуры, но с заметной анизотропией (в монокристаллах), обусловленной внутрикристаллическими взаимодействиями.

б) Диамагнетизм электронов проводимости металлов и полупроводников. Этот вид магнетизма присущ всем металлам и полупроводникам. Однако в обычных условиях он маскируется более сильным и всегда сопутствующим ему электронным парамагнетизмом (см. ниже группу Б, а также гл. 11 и 12), а также и более сильным магнетизмом ионных остовов. Только в области более низких температур и при наличии достаточно сильных внешних магнитных полей ( $\mu_B H/kT \gg 1$ ) можно обнаружить проявление характерных особенностей диамагнетизма электронов проводимости, например периодическую зависимость магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля (эффект де Гааза — ван Альфена и т. п.). Эти проявления электронного диамагнетизма уже обнаружены в монокристаллах большого числа металлов (подробнее см. гл. 11).

в) Сверхпроводники. Ряд металлов при очень низких температурах (в интервале от  $0^\circ \text{K}$  до  $15^\circ \text{K}$ ) обладает аномальными электрическими и магнитными свойствами. В частности, при пропускании через них электрического тока от постоянной э. д. с. они ведут себя подобно идеальным проводникам с нулевым электросопротивлением (отсюда термин — сверхпроводники). Однако не менее важной характеристикой сверхпроводника являются их магнитные свойства. Внутри массивного сверхпроводника магнитная индукция всегда равна нулю:  $\mathbf{B} = 0$  (эффект Мейсснера). Отсюда на первый взгляд можно на основании формулы (4.22) получить  $\mathbf{I} = - (1/4\pi) \mathbf{H}$ . Таким образом, как будто бы можно сказать, что сверхпроводники являются одновременно и сверхдиамагнетиками с колоссальной (по сравнению с обычными диамагнетиками) восприимчивостью:  $\chi_{\text{сп}} = - (1/4\pi) \sim 0,1$ . Надо заметить, однако, что такое отождествление сверхпроводника со сверхдиамагнетиком носит лишь формальный характер. Дело в том, что всякий массивный сверхпроводник, находящийся ниже своей критической температуры  $\Theta_{\text{СП}}^{(0)}$  (выше которой при внешнем поле  $\mathbf{H} = 0$  металл переходит в нормальное состояние) и во внешнем поле также ниже некоторого критического значения  $H_{\text{кр}}(T)$  (выше которого сверхпроводимость снимается даже при  $T < \Theta_{\text{СП}}^{(0)}$ ), представляет собой тело, на поверхности которого циркулирует макроскопический ток. Этот ток экранирует толщу сверхпроводника от внешних полей, и поэтому в нем всегда  $\mathbf{B} = \mathbf{H} = 0$  (кроме тонкого поверхностного слоя, толщиной  $\sim 10^{-5}$  см), а проницаемость  $\mu \neq 0$  и имеет обычное значение, близкое к единице. Поэтому никакой сверхдиамагнитной намагниченности внутри массивного сверхпроводника нет. Его условно можно уподобить лишь одному диамагнитному атому, в котором роль прецессионных электронных оболочек играет поверхностный макроскопический ток [см. книгу Гинзбурга (1946) и его обзоры [2—3], а также книгу Бардина и Шриффера (1962)]. К сожалению, до сих пор в рамках микроскопической теории сверхпроводимости не удалось объяснить все магнитные свойства сверхпроводников [Бардин и др. [4], Боголюбов, Толмачев и Ширков (1958)] (подробнее см. гл. 8 и 25).

### Б. Преобладание парамагнетизма

а) Парамагнетизм электронов проводимости в металлах и полупроводниках. Типичными представителями веществ, у которых преобладает спиновый парамагнетизм электронов проводимости, являются щелочные и щелочноземельные металлы, а также большая часть металлов переходных групп (палладий, платина, скандий, титан и ванадий из группы железа). Восприимчивость их мала ( $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$ ), практически не зависит от внешнего магнитного поля и, в отличие от «классических» парамагнетиков, очень слабо зависит от температуры (особенно в случае щелочных металлов; у переходных металлов эта зависимость более заметная).

б) Парамагнетизм ионных остовов в кристаллах, когда на магнитные свойства этих ионов заметно влияет внутрикристаллическое взаимодействие. К этой группе относятся парамагнетики группы I, Б, б (см. выше), когда в них велико внутрикристаллическое взаимодействие, а также все кристаллы, обладающие атомным магнитным порядком при температурах выше их критической температуры (точки Кюри или Нееля) или при полях выше эквивалентных (см. ниже).

### III. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА С АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ

К этой группе магнетиков относятся чистые переходные металлы группы железа: железо, кобальт, никель, хром, марганец, практически все редкоземельные металлы, а также многочисленные металлические сплавы и соединения, в которых хотя бы одна из компонент является переходным или редкоземельным элементом. Как уже отмечалось выше, здесь следует различать два основных типа атомного магнитного порядка — ферромагнитный и антиферромагнитный. В последнем случае может наблюдаться либо скомпенсированный, либо нескомпенсированный антиферромагнетизм (ферри-магнетизм). С этой точки зрения возможна такая классификация магнетиков с атомным магнитным порядком:

а) Ферромагнетики (вещества с положительной обменной связью,  $\epsilon_{\text{вз. об}} > 0$ ). К ним относятся кристаллы железа, кобальта, никеля, часть редкоземельных металлов (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий и иттербий), многочисленные сплавы и соединения этих элементов между собой и с другими неферромагнитными элементами; сплавы и соединения хрома и марганца с неферромагнитными элементами, а также некоторые соединения металлов группы актиноидов (например,  $\text{U}_2\text{N}_3$ ). Ферромагнетизм в этих веществах наблюдается в интервале температур от  $0^\circ \text{K}$  до критической температуры — точки Кюри  $\Theta_{\text{ф}}$ , выше которой ферромагнетика ведут себя как парамагнетики группы II, Б, б или в более редких случаях как II, Б, а (иногда имеет место наложение обоих этих типов парамагнетизма). Ниже точки Кюри  $\Theta_{\text{ф}}$  в ферромагнетиках наблюдаются не только специфические магнитные свойства, но также и особенности (аномалии) в поведении других, немагнитных физических свойств. Эти аномалии достигают максимума вблизи точки Кюри.

б) Антиферромагнетики (вещества с отрицательной обменной связью,  $\epsilon_{\text{вз. об}} < 0$ , а также с полной компенсацией результирующего магнитного момента в каждой элементарной магнитной ячейке кристалла). К этому типу магнетиков относятся кристаллы хрома,  $\alpha$ -марганца, часть редкоземельных металлов (церий, празеодим, неодим, самарий, европий), многочисленные соединения переходных элементов (например,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  и т. д.). Все они, так же как и ферромагнетики, обладают некоторой критической температурой (антиферромагнитная точка Кюри  $\Theta_{\text{аф}}$  или точка Нееля  $\Theta_{\text{Н}}$ ), выше которой они ведут себя почти как нормальные парамагнетики, подчиняющиеся закону Кюри — Вейсса (6.6). Ниже температуры Нееля их восприимчивость снова уменьшается и стремится к наименьшему значению при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ , т. е. при  $T = \Theta_{\text{Н}}$  восприимчивость антиферромагнетиков имеет максимум. При этой же температуре наблюдаются максимумы и всех антиферромагнитных аномалий и других немагнитных их свойств.

в) Ферримагнетики (вещества с отрицательной обменной связью,  $\epsilon_{\text{вз. об}} < 0$ , но не с полной компенсацией результирующего магнитного момента в каждой элементарной магнитной ячейке кристалла — нескомпенсированный антиферромагнетизм). К этому типу магнетиков относятся кристаллы из группы окислов металлов со структурой кристаллической решетки типа шпинели\*), с общей химической формулой  $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $\text{M}$  — двухвалентный катион металла переходных или нормальных групп ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т. п.). Эти магнетики обладают свойствами, весьма похожими на свойства обычных ферромагнитных металлов и сплавов, лишь с той разницей, что практически все эти вещества являются немагнитными (полупроводники). Особые магнитные и другие физические свойства ферритов наблюдаются в области температур ниже точки Нееля.

г) Вещества, в которых сосуществуют положительное и отрицательное обменное взаимодействие. Здесь можно выделить два подслучая:

*Слабые ферромагнетики* (вещества с отрицательной электростатической обменной связью,  $\epsilon_{\text{вз. об}} < 0$ , у которых полная компенсация магнитных моментов в элементарной магнитной ячейке кристалла слегка нарушается под действием более слабого магнитного взаимодействия  $\epsilon_{\text{вз. маг}} \ll \epsilon_{\text{вз. эл}}$ ). Типичными представителями этих магнетиков являются кристаллы гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), карбонатов переходных элементов и др.

*Вещества с «обменной» анизотропией* (магнетики, в которых сосуществуют как положительная, так и отрицательная электростатическая обменная связь,  $\epsilon_{\text{вз. об}} > 0$  и  $\epsilon_{\text{вз. об}} < 0$ ). Это могут быть гетерогенные системы с пространственно разделенными ферро- и антиферромагнитными фазами, но с тесным их контактом (например, система  $\text{Co} - \text{CoO}$ ) или вещества без такого четкого пространственного разделения ферро- и антиферромагнитной фазы (например, сплав никель — марганец вблизи состава  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ , когда имеется состояние с флуктуациями степени дальнего или ближнего порядка по объему образца, и т. п.).

\*) Шпинелью называют соединения  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . К этой же группе магнетиков относятся химические соединения со структурой граната  $\text{M}_2^3\text{M}_3^2[\text{SiO}_4]_3$ , где  $\text{M}^{2+}$  может быть  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{2+}$ , а  $\text{M}^{3+} - \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и др. (подробнее см. гл. 22).

Как будет подробно обсуждено ниже (гл. 18—22), для веществ с атомным магнитным порядком возможна и другая классификация, в которой за основу берется не тип магнитного порядка (ферро- или антиферромагнитный), а тип электростатического обменного взаимодействия (прямое или косвенное и т. п.). Однако для понимания такой классификации нужно хорошо представить себе физическую природу обменной связи в реальных кристаллах, а также иметь более детальные представления об их электронной структуре. Поэтому такую классификацию целесообразно привести несколько позже (см. гл. 18—22).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 6

1. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, Е. А. Туров, ЖЭТФ 29, 37, (1955).
2. В. Л. Гинзбург, УФН 42, 169, 333 (1950).
3. В. Л. Гинзбург, УФН 48, 25 (1952).
4. J. Van der Meer, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 106, 162 (1957); Phys. Rev. 108, 1175 (1957).



## ЧАСТЬ II

---

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ,  
НЕ ОБЛАДАЮЩИХ АТОМНЫМ  
МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ.  
СЛАБОМАГНИТНЫЕ ТЕЛА —  
ДИАМАГНЕТИКИ И ПАРАМАГНЕТИКИ

Во второй части излагаются основные физические представления о веществах, не обладающих самопроизвольным магнитным порядком атомных носителей магнитного момента, т. е. о так называемых слабомагнитных телах — диа- и парамагнетиках.

Изложение начинается с описания простейшего случая — диамагнитных свойств систем слабо взаимодействующих атомов, ионов и молекул (газы, разбавленные растворы) и неметаллических кристаллов (гл. 7). После этого рассматриваются магнитные свойства сверхпроводников (гл. 8). Такая последовательность в изложении обусловлена тем, что сверхпроводники по их магнитным свойствам в некотором условном смысле можно считать «сверхдиамагнетиками».

Затем дается описание другого простейшего случая — парамагнетизма систем слабо взаимодействующих атомов, ионов и молекул (газы, разбавленные растворы) (гл. 9) с последующим переходом к описанию более сложного случая — парамагнетизма кристаллов, в которых атомные магнитные моменты подвержены сильному воздействию внутрикристаллических электрических полей (лигандные поля) (гл. 10).

Далее дано детальное описание специфических магнитных свойств слабомагнитных металлов и полупроводников (гл. 11 и 12), в которых эти свойства в основном определяются системой коллективизированных электронов проводимости.

На этом заканчивается описание магнетизма различных типов слабомагнитных веществ, и начинается изложение важнейших равновесных и кинетических явлений в слабомагнитных телах, тесно связанных с их магнитными свойствами, а также с наличием внешних статических магнитных полей и переменных электромагнитных полей различных частот. В первую очередь здесь рассматриваются основные проблемы магнитного резонанса в слабомагнитных телах — циклотронный резонанс (ЦР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и парамагнитная релаксация, а также резонансное поглощение ультразвука в парамагнетиках (гл. 13).

Затем описываются типичные кинетические явления, а именно важнейшие гальваномагнитные и отчасти термомагнитные эффекты в слабомагнитных веществах (гл. 14). Гл. 15 целиком посвящена описанию магнетооптических свойств слабомагнитных веществ (полупроводников и металлов), в ней также рассмотрены некоторые вопросы распространения электромагнитных волн в веществе при наличии в нем магнитного поля (геликоны), фотомагнитный эффект и явление рассеяния света на магнитном поле. В заключительной гл. 16 этой части кратко рассмотрен вопрос о физическом механизме адиабатического магнитного охлаждения.

Естественно, что ограниченные размеры монографии не позволили в сколь-нибудь полной мере изложить содержание этого огромного и быстро развивающегося раздела современного учения о магнетизме. Ее можно лишь рассматривать как введение с очень кратким физическим анализом существующей ситуации, а также как сводку самых необходимых сведений по основным направлениям развития эксперимента и теории в этой области магнетизма.

**ДИАМАГНЕТИЗМ СИСТЕМ  
СЛАБОВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ  
И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ**

**§ 1. Теория диамагнитной восприимчивости атомов, ионов и молекул**

Как отмечалось выше, причиной диамагнетизма веществ является электромагнитная индукция молекулярных токов, вызываемая в электронных оболочках атомов внешним магнитным полем \*). Поэтому явление диамагнетизма универсально и присуще всем телам без исключения. Однако во многих случаях мы не наблюдаем этого явления, ибо слабый, как правило, диамагнитный эффект маскируется более сильным парамагнитным эффектом (см. гл. 9).

**1. Классическая теория.** Диамагнетизм наблюдается непосредственно во всех случаях, когда атомы, ионы или молекулы не имеют результирующего магнитного момента, т. е. находятся в  $S_0$ - или  $\Sigma_0$ -состояниях. Вещества, построенные из таких частиц \*\*), будучи помещены во внешнее магнитное поле, теряют свою магнитную нейтральность. Магнитное поле вызывает индукционное действие, и электронная оболочка приобретает добавочную угловую скорость ларморовской прецессии (2.38). Возникновение этой прецессии легко понять, если вспомнить, что потенциальная энергия  $V(x_k, y_k, z_k)$ , зависящая от координат электронов атомной оболочки ( $k = 1, 2, \dots, Z$ ), не меняется, когда все электроны одновременно начнут вращаться вокруг направления внешнего магнитного поля, и, кроме того, что в этом поле на каждый электрон, движущийся со скоростью  $v_k$ , действует дополнительная лорентцева сила  $e/c[\mathbf{H}\mathbf{v}]$ . Классические уравнения движения электрона при одновременном наложении потенциального поля  $V$  и однородного магнитного поля  $\mathbf{H}$ , направленного по оси  $z$ , имеют вид

$$\left. \begin{aligned} m\dot{v}_{xk} &= -\frac{\partial V}{\partial x_k} - \frac{eH}{c}v_{yk}, \\ m\dot{v}_{yk} &= -\frac{\partial V}{\partial y_k} + \frac{eH}{c}v_{xk}, \quad m\dot{v}_{zk} = -\frac{\partial V}{\partial z_k}. \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

Решения (7.1) ищем в виде

$$\left. \begin{aligned} x_k &= x_{0k} \cos \omega t + y_{0k} \sin \omega t, \\ y_k &= -x_{0k} \sin \omega t + y_{0k} \cos \omega t, \quad z_k = z_{0k}. \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

Здесь  $x_{0k}, y_{0k}, z_{0k}$  (функции времени) — решения системы (7.1) при  $H = 0$ . Физический смысл формул (7.2) заключается в том, что в присутствии внешнего однородного поля  $H$  система дополнительно к своему «нулевому» движению вращается с постоянной угловой скоростью  $\omega$  вокруг

\*) Диамагнетизм присущ также и нуклонам атомных ядер. Однако большая масса нуклонов (по сравнению с массой электрона) делает ядерный диамагнитный эффект исчезающе малым ( $\chi_{яд}^{DM} \ll 10^{-19}$ ), и поэтому его практически можно не учитывать.

\*\*) При этом предполагается, что связь между атомами (ионами) в веществе или молекуле не нарушает их магнитной нейтральности (см. § 5 настоящей главы).

направления поля (оси  $z$ ). Подстановка (7.2) в (7.1) показывает, что решение, с точностью до членов порядка  $H^2$  и  $\omega H$  (слабые поля), удовлетворяет уравнениям задачи, если положить

$$\omega = \frac{eH}{2mc}. \quad (7.3)$$

Это совпадает с выражением круговой частоты ларморовской прецессии (2.38). В *сильных полях*, когда энергия электрона в поле  $H$  сравнима или больше его энергии в поле ядра, пренебрегать членами порядка  $H^2$  или  $\omega H$  уже нельзя, и движение в магнитном поле приобретает более сложный характер. Однако во всех практически достижимых магнитных полях этими «квадратичными» эффектами можно пренебречь.

Магнитный момент, соответствующий ларморовской прецессии, направлен против поля и равен согласно (2.49)

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 S}{8\pi mc^2} H. \quad (7.4)$$

Заменяя в (7.4)  $S$  — площадь проекции орбиты на плоскость, перпендикулярную к магнитному полю  $H$ , — через  $\pi \langle r_1^2 \rangle$ , где  $\langle r_1^2 \rangle$  — среднее по времени от квадрата проекции радиуса электронной орбиты, и замечая, что для сферически-симметричной электронной оболочки атома  $\langle r_1^2 \rangle = 2/3 \langle r^2 \rangle$ , находим

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 H}{6mc^2} \sum_{k=1}^Z \langle r_k^2 \rangle, \quad (7.5)$$

где суммирование по  $k$  идет по всем  $Z$  электронам атома.

В результате для атомной диамагнитной восприимчивости вещества получаем знакомую формулу (2.58):

$$\chi_A^{\text{дм}} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{k=1}^Z \langle r_k^2 \rangle = -2,832 \cdot 10^{10} \sum_{k=1}^Z \langle r_k^2 \rangle. \quad (7.6)$$

Здесь  $N = 6,022169 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро. Из (7.6) видно, что диамагнетизм зависит от радиусов электронных орбит и поэтому не зависит от температуры. Полагая  $\langle r_k^2 \rangle \approx 10^{-16} \text{ см}^2$ , находим, что  $\chi_A^{\text{дм}} \approx 10^{-6} Z$  в качественном согласии с опытом. Этот классический вывод применим не только к инертным газам, но также и к ионам разведенных растворов в тех случаях, когда электронная оболочка ионов подобна оболочке инертных газов.

Изложенная классическая теория диамагнетизма будет справедливой, если можно доказать, что сумма  $\sum_k \langle r_k^2 \rangle$  имеет стационарное устойчивое значение. Однако по теореме Ван-Леевен — Терлецкого в классической теории этого доказать нельзя. Таким образом, формула (7.6) имеет физический смысл, лишь если сделать допущение о стабильности атомных орбит, т. е. если отказаться от классической теории и с самого начала явно учитывать квантовую природу атомов.

**2. Квантовомеханическая теория, прецессионный диамагнетизм и поляризационный парамагнетизм.** Квантовомеханическая теория диамагнетизма была разработана Ван-Флеком [1], а затем Полингом [2]. В случае атомов и молекул со сферически-симметричной электронной оболочкой получается та же формула (7.6), только вычисление  $\langle r_k^2 \rangle$  производится по законам квантовой механики. Обратимся теперь к выводам квантовой теории магнетизма, изложенным в § 5 гл. 5. В случае диамагнитных газов или растворов атомы и ионы в нормальном состоянии (при  $H = 0$ ) не имеют собственного магнитного момента, т. е.  $\langle n | \hat{M}^z | n \rangle = 0$ , и это состояние невырожденное. Если при этом электрическое поле атома или иона

обладает шаровой симметрией, то и все недиагональные матричные элементы оператора магнитного момента  $(n | \hat{M}_z^{(0)} | n')$  при  $n' \neq n$  равны нулю, поэтому и второе слагаемое в (5.45) также исчезает. В этом случае диамагнетизм целиком определяется последним членом правой части (5.45), и, следовательно, восприимчивость таких диамагнетиков будет иметь чисто классическую форму (7.6) *прецессионного диамагнетизма* \*):

$$(\chi_A^{\text{DM}})_{\text{прец}} = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{k=1}^Z (n | r_k^2 | n). \quad (7.7)$$

Если условие сферической симметрии нарушается, то к правой части (7.7) в силу (5.45) добавляется положительный (парамагнитный) член, несколько снижающий абсолютную величину  $(\chi_A^{\text{DM}})_{\text{прец}}$ ; в этом случае для  $\chi_A$  получаем выражение

$$\chi_A = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{k=1}^Z (n | r_k^2 | n) + 2N \sum_{n'} \frac{|(n | \hat{M}_z^{(0)} | n')|^2}{\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_{n'}^{(0)}}. \quad (7.8)$$

Из квантовой формулы (7.8) видно, что магнитная восприимчивость системы слабовзаимодействующих частиц в том случае, когда электронные оболочки у них не обладают шаровой симметрией  $[(n | \hat{M}_z^{(0)} | n') \neq 0 \text{ при } n \neq n']$ , состоит из двух частей: (1) «классической» чисто диамагнитной части  $(\chi_A^{\text{DM}})_{\text{прец}}$ , связанной с прецессией электронных орбит в магнитном поле («прецессионный диамагнетизм»), и (2) специфически «квантовой» *поляризационной* \*\*\*) положительной части  $\chi_A^{\text{DM}}_{\text{поляр}}$ , связанной с виртуальными квантовыми переходами между «нулевыми» (при  $H = 0$ ) стационарными состояниями атома \*\*\*). Естественно, что это второе слагаемое в (7.8) будет существенно положительным, если во всех членах суммы по  $n'$  знаменатели будут положительными:  $\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_{n'}^{(0)} > 0$ . Это будет лишь при условии, что исходное состояние системы  $(n)$  является ее основным энергетически наименьшим, т. е. если  $\mathcal{E}_n^{(0)} < \mathcal{E}_{n'}^{(0)}$  для всех  $n'$ . В противном случае эта часть восприимчивости в (7.8) может быть отрицательной (т. е. мы имели бы «поляризационный диамагнетизм»). Отсюда видна вся относительность и условность терминов диа- и парамагнетик!

Парамагнитная добавка к диамагнитной восприимчивости несимметричных атомов и молекул впервые была получена Ван-Флеком [3, 4, 5; Ван-Флек (1932)], и ее поэтому называют *ванфлековским парамагнетизмом*. О возможности его опытного определения см. ниже. Необходимо подчеркнуть, что ванфлековский поляризационный парамагнетизм совершенно непохож на обычный *ориентационный* парамагнетизм. Существенным различием между ними является то, что  $\chi_{\text{поляр}}^{\text{DM}}$  практически не зависит от температуры, а  $\chi_{\text{ориен}}^{\text{DM}}$  обычно сильно зависит от нее. Действительно, до тех пор, пока можно не учитывать термического возбуждения более высоких энергетических уровней, прецессионная диамагнитная и поляризационная парамагнитная восприимчивости в (7.8) не зависят от температуры. Ясно поэтому, что, например, в парамагнетиках с повышением

\*) Здесь сумма по  $k$  в (5.45) разбилась на  $N$  равных сумм по  $k$  от 1 до  $Z$ , где  $N$  — число одинаковых атомов системы, каждый из которых имеет  $Z$  электронов. Кроме того, в случае сферически-симметричного атома  $(n | x_k^2 + y_k^2 | n) = \frac{2}{3} (n | r_k^2 | n)$ .

\*\*) Термин «поляризационный» вводится потому, что электронная поляризуемость атомной оболочки определяется формулой, похожей по своей конструкции на второе слагаемое правой части (7.8) [см. Блохинцев (1961)].

\*\*\*) Квадрат модуля недиагональных матричных элементов оператора  $\hat{M}_z^{(0)} | (n | \hat{M}_z^{(0)} | n')|^2$  определяет величину вероятности квантовых переходов в системе, обусловленных возмущением, описываемым оператором  $(H \cdot \hat{M}_z)$  [см., например, Блохинцев (1961)].

температуры роль поляризационного парамагнетизма будет возрастать, поскольку ориентационный парамагнетизм с температурой уменьшается (см. гл. 10). Из вида второго члена (7.8) также следует, что поляризационный парамагнетизм тем больше, чем меньше разность энергий  $\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_n^{(1)}$  между нормальным  $n$  и соседними возбужденными состояниями  $n'$  атома, иона или молекулы. Отсюда также видно, что для атомных ядер, где разность энергий нормального и первого возбужденного состояний очень велика (порядка  $10^5 - 10^6$  эв), вклад от ванфлековского парамагнетизма весьма мал.

Для атомов и ионов, оболочки которых сами по себе обладают сферической симметрией и осевой симметрией относительно внешнего магнитного поля, поляризационный парамагнетизм во втором приближении теории возмущений исчезает [Ван-Флек (1932)].

**3. Теория диамагнетизма молекул.** Особое значение поляризационный парамагнетизм имеет для молекул. Он тем сильнее, чем асимметричнее молекула. Как показывает опыт, большинство молекул диамагнитно, ибо они обычно содержат четное число электронов, образующих замкнутые магнитно нейтральные слои. Исключением из этого правила является парамагнетизм кислорода. Хотя молекула  $O_2$  имеет четное число электронов, тем не менее ее нормальное состояние магнитно нейтрально. Молекулы с нечетным числом электронов, которых гораздо меньше, чем «четных» молекул, всегда парамагнитны. Типичным представителем этого класса парамагнитных молекулярных газов является окись азота  $NO$ .

В простейшем случае двухатомных молекул векторная схема электронной оболочки изменяется по сравнению со случаем атомной оболочки [см. Ландау и Лифшиц (1963)]. В данном случае результирующий орбитальный момент уже не является интегралом движения; сохраняется лишь проекция этого момента на ось молекулы \*), т. е. на линию, соединяющую центры ядер атомов. Однако в двухатомных молекулах поле ядер обладает аксиальной симметрией относительно оси, проходящей через центры обоих ядер атомов молекулы. Поэтому и сохраняется проекция орбитального момента на эту ось. Для нее вводится новое квантовое число  $\Lambda$ , по значению которого и классифицируют электронные термы молекул. Термы, соответствующие значениям  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ , обозначаются через  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$  (вместо  $S, P, D, F$ ). Полный момент молекулы с квантовым числом  $J$  равен сумме «параллельной» проекции орбитального момента ( $\Lambda$ ), спинового момента электронов с квантовым числом  $S$  \*\*) и момента вращения атомов молекулы вокруг оси, перпендикулярной к линии, соединяющей центры ядер атомов (с квантовым числом  $N$ ). Следует различать два случая сложения: а) связь между орбитальным моментом и спиновым моментом больше, чем связь между  $S$  и  $N$ ; поэтому суммарный момент  $\sqrt{J(J+1)} \hbar$  равен векторной сумме момента  $N$  и результирующей проекции орбитального и спинового моментов  $|\Omega| = |\Lambda + S_\Sigma|$  на ось молекулы (рис. 7.1, а); б) связь  $S$  с  $\Lambda$  меньше, чем с  $N$ , и поэтому проекция  $S_\Sigma$  спинового момента на ось молекулы исчезает (рис. 7.1, б). Векторы  $\Lambda$  и  $N$  дают результирующий вектор  $K$ , который, складываясь с вектором спина  $S$ , дает суммарный момент  $\sqrt{K(K+1)} \hbar$ . В случае диамагнитных молекул результирующий спин электронов равен нулю, а также отсутствует параллельная слагающая момента (в случае двухатомных молекул это состояние  $^1\Sigma$ ) или (в многоатомных молекулах

\*) Это справедливо, если считать ядра неподвижными, а связь между спиновым и орбитальным моментами слабой. Несохранение полного орбитального момента электронов в молекуле связано с тем, что электрическое поле двух или более ядер не обладает сферической симметрией.

\*\*) Число  $2S + 1$  определяет, как и в атоме, мультиплетность терма (кратность вырождения по направлению спина) и обозначается индексом слева вверху у орбитального символа терма; например,  $^5\Delta$  означает терм с  $\Lambda = 2$  и  $S = 2$ .

с числом атомов, большим трех) отсутствует орбитальный момент. Восприимчивость для таких молекул дается тогда формулой (7.8).

Для того чтобы ванфлековский вклад в восприимчивость исчезал, необходимо, чтобы все недиагональные матричные элементы были равны нулю, т. е.  $\langle n | \hat{M}^{(0)} | n' \rangle = 0$  для всех  $n'$ .

Вещество будет диа- или парамагнитно в зависимости от того, какие из слагаемых правой части (7.8) наибольшие. Здесь следует еще раз подчеркнуть необходимость и в случае молекул учета ванфлековского парамагнетизма [см. Дорфман (1964)].

При расчете диамагнитной восприимчивости мы полностью пренебрегли парамагнитным эффектом, связанным с вращением молекул. Из-за большой массы ядер этот вклад сам по себе очень мал по сравнению с (7.8),

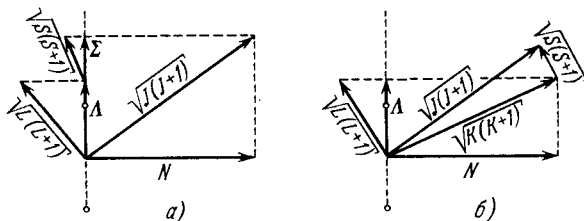


Рис. 7.1. Векторная модель моментов количества движения молекулы.

ибо соответствующий момент пропорционален ядерному магнетону  $\mu_{\text{яд}}$ . Более того, он в значительной степени компенсируется диамагнитным вкладом ядер, как это следует из классической теоремы Ван-Леевена, которая здесь хорошо оправдывается по причине больших масс ядер. Однако развитие резонансных методов позволило очень точно измерять вращательные магнитные моменты молекул \*). Теорию этих моментов для молекулы  $\text{H}_2$  дал Вик [6] и далее развили Рамзей [7] [Рамзей (1960)] и Эшбах и Стрендберг [8]. Ребане [9] на примере двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами показал, что электронный вклад в ее вращательный магнитный момент существенно обусловлен неадиабатичностью связи электронного и ядерного движений.

В таких молекулах, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , и многих других прецессионный диамагнетизм оказывается больше поляризационного парамагнетизма, но, как отметил еще Ван-Флек (1932), существуют и обратные случаи, т. е. когда  $|\chi_A^{\text{DM}}|_{\text{прец}} < |\chi_A^{\text{DM}}|_{\text{поляри}}$ . Последнее наблюдается в веществах, содержащих атомы переходных элементов.

Из свойств двухатомных молекул следует, что недиагональные матричные элементы в числителях членов суммы, определяющей в (7.8) ванфлековскую парамагнитную восприимчивость, отличны от нуля только для слагающей орбитального момента, перпендикулярной к оси молекулы. Поэтому в двухатомных молекулах поляризационный магнитный момент всегда направлен под углом  $90^\circ$  к оси молекулы. В многоатомных молекулах эти матричные элементы отличны от нуля для всех трех главных осей молекулы.

**4. Анизотропия диамагнитной восприимчивости.** Диамагнитная восприимчивость большинства многоатомных молекул существенно анизотропна. В общем случае восприимчивость дается симметричным тензором второго ранга; здесь мы ограничиваемся случаем постоянных полей с шестью независимыми составляющими  $\chi_{ik}$  ( $i, k = x, y, z$ ):

$$M = \|\chi\| H, \quad (7.9)$$

\*) Детальные опытные исследования по определению вращательных магнитных моментов резонансным методом в молекулярных пучках провели для щелочно-галогидных молекул Меран и др. [10], для молекул щелочных элементов Брукс и др. [11], для молекул азота Чен и др. [12], см. также [13].

где

$$\|\chi\| = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (7.10)$$

причем  $\chi_{xy} = \chi_{yx}$ ,  $\chi_{xz} = \chi_{zx}$ ,  $\chi_{yz} = \chi_{zy}$ . Инвариантами этого тензора являются, во-первых, его шпур (сумма диагональных элементов) или средняя восприимчивость

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) = \frac{1}{3} (\bar{\chi}_{xx} + \bar{\chi}_{yy} + \bar{\chi}_{zz}), \quad (7.11)$$

где  $\bar{\chi}_{xx}$ ,  $\bar{\chi}_{yy}$ ,  $\bar{\chi}_{zz}$  — главные восприимчивости, и, во-вторых, параметр диамагнитной анизотропии  $\Delta_{\text{дм}}$ , определяемый формулой

$$2\Delta_{\text{дм}}^2 = 3 \sum_{i,k} \chi_{ik}^2 - \left( \sum_i \chi_{ii} \right)^2 = (\bar{\chi}_{xx} - \bar{\chi}_{yy})^2 + (\bar{\chi}_{xx} - \bar{\chi}_{zz})^2 + (\bar{\chi}_{yy} - \bar{\chi}_{zz})^2. \quad (7.12)$$

Обе эти величины можно непосредственно найти из опыта.

Обобщение формулы (7.8) на случай анизотропных молекул [14, 15] имеет вид

$$\langle \chi_{uv} \rangle = \sum_j \left[ \frac{e^2}{4mc^2} \langle n | r_j^2 \delta_{uv} - u_j v_j | n \rangle + 2 \sum_{n' (\neq n)} \frac{\langle n | \hat{M}_{ju}^{(0)} | n' \rangle \langle n' | \hat{M}_{jv}^{(0)} | n \rangle}{\mathcal{E}_{n'}^{(0)} - \mathcal{E}_n^{(0)}} \right], \quad (7.13)$$

где  $j$  — номера электронов,  $\delta_{uv}$  — дельта-символ, равный 0 при  $v \neq u$  и 1 при  $v = u$ . С помощью (7.11) из (7.13) легко получить формулу (7.8) для средней восприимчивости.

Из (7.13), а также (7.8) видно, что метод теории возмущений, использованный при выводе этих формул, при их конкретных применениях предполагает знание собственных функций и энергетического спектра (как его дискретной, так и непрерывной ветвей) невозмущенной задачи. К сожалению, это известно только для случая атома водорода и водородоподобных ионов  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  и т. д. Все это затрудняет использование формул (7.13) или (7.8).

5. Численные оценки. *а. Атомы.* Легко видеть, что порядок величины диамагнитной восприимчивости атомов и ионов, определяемый формулами квантовой теории, такой же, как и по классической формуле (7.6). Формулы (7.8) и (7.13) в принципе применимы к любому атому или иону. Однако лишь в случае атома водорода можно количественно точно вычислить магнитную восприимчивость. Используя известные волновые функции невозмущенного водородоподобного атома для состояния с главным  $n$  и азимутальным  $l$  квантовыми числами, Ван-Флек [1] и Полинг [2] нашли

$$\chi_{\text{А}}^{\text{дм}} = -2,832 \cdot 10^{10} \left( \frac{\hbar}{Ze^2 m} \right)^2 \left[ \frac{5}{2} n^4 - \frac{3}{2} n^2 l (l+1) + \frac{1}{2} n^2 \right] = \\ = 0,39663 \cdot 10^{-6} \frac{n^2}{Z^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1]. \quad (7.14)$$

В частности, в случае атома водорода (при  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $Z = 1$ ) величина  $\chi_{\text{А}}^{\text{дм}} = -2,4027 \cdot 10^{-6}$  см [16]. К сожалению, этот результат не поддается непосредственной опытной проверке, ибо, во-первых, при обычных температурах водород находится в молекулярном состоянии ( $\text{H}_2$ ), а во-вторых, даже в диссоциированном состоянии нормальным состоянием атома является  $^2S$ , а это приводит к сильному спиновому парамагнетизму, целиком заглушающему диамагнитный эффект. Косвенный способ проверки (7.14) с помощью оценки вклада водорода в восприимчивость молекулярных соединений, используя правило Паскаля (см. ниже § 2, п. 4), не имеет особого смысла вследствие существенного изменения электронной оболочки атома водорода в соединениях.

Вычисления для атомов гелия (см., например, работу Фридберга и Шугурова [17]) и других более сложных атомов могут быть проведены лишь приближенно. Обычно дело сводится к определению эффективного атомного номера путем введения так называемой постоянной экранирования заряда ядра электронами атома \*). Однако следует указать, что при этом делают грубые приближения, снижающие точность численного результата. Тем не менее квантовая механика дает ясную физическую картину явления, указывает на количественную связь между диа- и парамагнетизмом и дает вполне удовлетворительное согласие с опытом в смысле порядков величин.

В качестве оценочных расчетов для диамагнитной восприимчивости многоэлектронных атомов можно упомянуть результат, полученный Слэтером [18] с помощью

\*) В этом случае в (7.14) вместо  $Z^2$  будет входить  $(Z - \sigma)^2$ , где  $\sigma$  — постоянная экранирования. Эти константы были впервые рассчитаны в работах Слэтера [18] и Зинера [19]. Подробный обзор расчетов диамагнитной восприимчивости изолированных атомов можно найти в работе Курти [16], см. также Ван-Флек (1932).



приближенных функций, предложенных Зинером [19]. Радиальная часть этих так называемых слэтеровских функций имеет вид

$$\psi(r) = r^{n'-1} \exp \left[ -\frac{Z-\sigma}{n'r} \right],$$

где  $n'$  — эффективное квантовое число (его отношения к истинному главному квантовому числу равны  $1/1$ ;  $2/2$ ;  $3/3$ ;  $3,7/4$ ;  $4/5$ ;  $4,2/6$ ; ...),  $\sigma$  — постоянная экранирования (подбирается в каждом конкретном случае). Используя эти функции, Слэтер показал, что диамагнитная восприимчивость может быть записана в виде

$$\chi_A^{\text{DM}} = -0,79326 \cdot 10^{-6} \sum \frac{n'^2 \left( n' + \frac{1}{2} \right) (n' + 1)}{(Z - \sigma)^2}, \quad (7.15)$$

где суммирование ведется по всем электронам атома. При помощи формулы (7.15) были рассчитаны, в частности, диамагнитные восприимчивости инертных газов.

*б. Ионы.* Ещё большие трудности возникают при попытках определения диамагнитной восприимчивости *изолированных ионов*. Это связано с тем, что ионы обычно входят в соединения (молекулы, кристаллы, жидкие растворы), поэтому здесь может оказаться существенным влияние химических связей. Подробнее этот вопрос описан в книге Селвуда (1958), в обзорах Пако [20] и Майера [21] и работах Курти [16, 22, 23].

*в. Вариационные методы расчета.* В связи с трудностями расчета диамагнитной восприимчивости по обычной теории возмущений делались попытки использовать вариационные методы расчета. Впервые этот подход был применен Слэтером и Кирквудом [24]. Дальнейшее развитие он получил в работах Ганса и Мровки [14] и Тийё [15]. Основная идея метода сводится к тому, что возмущенная волновая функция пишется в виде

$$\psi = \psi_0 [1 + g_x H_x + g_y H_y + g_z H_z], \quad (7.16)$$

где  $\psi_0$  — волновая функция невозмущенного (при  $H = 0$ ) основного состояния атомной системы. Неизвестные функции  $g_i(r)$  ( $i = x, y, z$ ) определяются обычным для вариационных методов способом из требования, чтобы средняя энергия системы в состоянии, описываемом функцией (7.16), была минимальной. При этом для тензора (7.10) вместо (7.13) получаем

$$\begin{aligned} \chi_{uv} = & -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_j (\psi_0 | r_j^2 \delta_{uv} - u_j v_j | \psi_0) - \\ & - \frac{e}{mc} \sum_j (\psi_0 | g_u \hat{M}_{jv}^{(0)} + g_v \hat{M}_{ju}^{(0)} | \psi_0) + \frac{\hbar^2}{2m} (\psi_0 | \nabla g_u \cdot \nabla g_v | \psi_0). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Первый член в (7.17) дает обычный вклад прецессионного диамагнетизма, а второй и третий — ванфлюковского парамагнетизма. «Нулевая» функция  $\psi_0$  выбирается по рецептам, заимствованным из квантовой химии (метод молекулярных орбит и т. п.), когда оболочка диамагнитной молекулы разбивается на парные электронные связи и замкнуты внутренние оболочки атомов, образующих молекулу.

*г. Сравнение с оптической поляризуемостью.* Имеется еще один, указанный Кирквудом [25], независимый способ определения диамагнитной восприимчивости атомов и ионов — путем ее сравнения с оптической электрической поляризуемостью  $\alpha$ . Дело в том, что последняя, как и восприимчивость, определяется в случае симметричных электронных систем той же суммой средних квадратов радиусов орбит. Кирквуд [25] получил для  $\alpha$  выражение

$$\alpha = \frac{4}{9Za_B} \left( \sum_{n=1}^Z \langle r_n^2 \rangle \right)^2, \quad (7.18)$$

где  $a_B = \hbar/mc^2$  — радиус первой борвской орбиты в атоме водорода, равный  $0,529167 \cdot 10^{-8}$  см, а  $Z$  — полное число электронов молекулы. Из сравнения с формулой (7.6) находим

$$\chi_A^{\text{DM}} = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sqrt{Za_B \alpha} \approx -3,11 \cdot 10^{-6} \sqrt{Z\alpha}. \quad (7.19)$$

Подробный критический анализ и дальнейшее развитие этого метода дано в книге Дорфмана (1961).

*д. Молекулы.* Классическая теория не давала возможности вычислить диамагнитную восприимчивость молекулярных газов. Квантовая механика, по крайней мере в принципе, дает возможность получить полное решение задачи, а в случае простейших молекул (например,  $H_2$ ) — даже количественно правильный результат.

По Ван-Флеку (1932), молярная диамагнитная восприимчивость  $\chi_M^{DM}$  многоатомных молекул, не имеющих в отсутствие поля собственных моментов, выражается формулами типа (7.8) или (7.13), где все величины следует относить теперь к молекуле. Оба слагаемых в этих формулах и в данном случае имеют порядок  $10^{-6}$ . Следовательно, величина  $\chi_M^{DM}$  мала. Она также практически не зависит от температуры, как и атомная восприимчивость  $\chi_A^{DM}$  (по этому вопросу см. также работу [26]). Молекулы будут диа- или парамагнитны в зависимости от того, какой из членов в (7.8) больше. Количественный расчет молярной восприимчивости труднее расчета атомной, поскольку в случае молекул мы еще хуже знаем вид волновых функций.

Для простейшей молекулы водорода расчет с приближенными волновыми функциями дает величину, лежащую в интервале от  $-3,93 \cdot 10^{-6}$  до  $-4,21 \cdot 10^{-6}$  [27], а наилучшее опытное значение равно  $-4,0051 \cdot 10^{-6}$  [см. работы [28, 29, 15], Селвуд (1958), а также замечание о гирромагнитном эффекте в диамагнетиках в гл. 8].

Можно указать для примера результаты расчетов молярной диамагнитной восприимчивости двухатомных молекул: азота:  $-13,539 \times 10^{-6}$  [30], фтора:  $-15,14 \cdot 10^{-6}$ , хлора:  $-40,67 \cdot 10^{-6}$ , брома:  $-58,84 \cdot 10^{-6}$  и молекулы воды:  $-12,82 \cdot 10^{-6}$  [31].

Дальнейшая разработка теории диамагнетизма молекул велась в работах [14, 15, 27, 32—39]. В работах Хамеки [27, 32] дается обзор вариационных методов \*) а также анализируется связь диамагнетизма молекул с их микроволновыми спектрами. Эта связь очень важ-

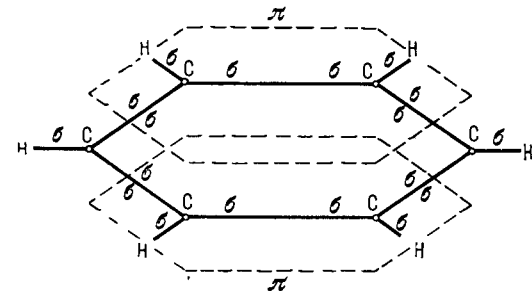


Рис. 7.2. Структурная формула молекулы бензола  $C_6H_6$ . Показаны  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Расстояние между соседними атомами углерода  $C-C$  порядка  $1,40 \text{ \AA}$ .

на, поскольку она открывает возможность для независимого определения ванфлековского вклада в диамагнитную восприимчивость молекулы. На это обратил внимание Вельтнер [42]. Вик [43, 6] указал, что возникающий (см. выше) во вращающейся молекуле магнитный момент, обусловленный круговыми токами электронов и ядер, вращающихся вокруг центра тяжести молекулы, связан с рассчитанным Ван-Флекум и Франком [44] поляризационным парамагнетизмом молекулы \*\*).

**6. Диамагнетизм молекул ароматических соединений.** Остановимся еще на вопросе об упоминавшейся выше анизотропии диамагнитной восприимчивости молекулы. Наиболее ярко эта анизотропия наблюдается в молекулах ароматических соединений. Она и была впервые обнаружена в бензоле, типичном соединении такого класса, Раманом и Кришнаном [47]. Характерная особенность этих молекул заключается в наличии особой циклической группировки (кольца) из шести атомов углерода, лежащих в вершинах правильного плоского шестиугольника. На рис. 7.2 приведена структурная формула молекулы бензола  $C_6H_6$ . Каждый из атомов углерода образует в плоскости кольца по три  $\sigma$ -связи под углами  $120^\circ$  друг к другу (две  $C-C$  и одну  $C-H$ ). У шести атомов углерода в молекуле имеется  $24 2s$ - и  $2p$ -электронов. В  $\sigma$ -связях участвуют  $3 \times 6 = 18$  гибрированных  $p$ - и  $s$ -электронов. Оставшиеся шесть  $p$  электронов делокализуются в поле шести центров и образуют коллективную электронную оболочку молекулы ( $\pi$ -связь). Расчет такой оболочки может быть выполнен двумя способами: 1) методом молекулярных орбит, как это было предложено Полингом [48], а в квантовом варианте разработано Лондоном [49, 50] и другими [35, 51, 52]; 2) методом квантовой теории металлов. Второй метод впервые предложили Волькенштейн и Боровинский [53] и далее развили Ребане [54, 55, 40, 38, 36] и Адамов и др. [56]. В обоих методах предполагается в первом приближении, что  $\pi$ -электроны полностью коллективизированы и их движение происходит в ограниченном объеме в виде тонкой трубки вдоль периметра кольца молекулы. На боковой поверхности этой трубки существует достаточно высокий потенциальный барьер, создаваемый силами притяжения со стороны ионного остова молекулы.

Резкая анизотропия и большие абсолютные значения  $\chi_M^{DM}$  ароматических соединений определяется в первую очередь заметно большей площадью орбит коллективизированных  $\pi$ -электронов по сравнению с площадью орбит электронов отдельных атомов или обычных молекул. Действительно, например, площадь бензольного кольца

\*) Ребане [38, 40] отмечает, что вариационные методы Тийё [15] и Ги [41] можно применять лишь для систем с безузловыми одноэлектронными состояниями и при условии, что форма электронного облака молекулы мало отличается от сферической.

\*\*) См. по этому вопросу Рамзей (1960), Мухтаров [45], Ребане [9] и Дорфман (1961). Обращаем также внимание на работу Уайта [46], в которой указан еще один источник информации о ванфлековском вкладе в восприимчивость молекул путем изучения СТС в микроволновых спектрах молекул.

равна по порядку величины  $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , а площадь первой боровской орбиты в водороде равна  $0,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Восприимчивость, определяемая  $\pi$ -электронами, оказывается большой по абсолютной величине, когда намагничивающее поле направлено под углом в  $90^\circ$  к плоскости кольца (в этом случае восприимчивость обозначим через  $\chi_{\perp}^{(\pi)}$ ). При этом в выражение для магнитного момента (7.4), соответствующего ларморовской прецессии, будет входить площадь  $S$  не атомной орбиты электронов, а всего ароматического кольца. Поскольку орбиты  $\pi$ -электронов плоские \*) и «жестко» связаны с ионным кольцом молекулы, то при внешнем поле, лежащем в плоскости кольца, поле практически не вызывает ларморовской прецессии ( $S \approx 0$ ) и, следовательно, соответствующий вклад в восприимчивость, обозначаемый через  $\chi_{\parallel}^{(\pi)}$ , будет практически отсутствовать. Суммарная восприимчивость молекулы при поле, лежащем в плоскости кольца, конечно, отлична от нуля за счет вклада электронов, локализованных в  $\sigma$ -связях и внутренних частях атомной оболочки. Так, например, в нафталине средняя молекулярная восприимчивость в плоскости кольца  $\chi_{\parallel} \approx -4,1 \cdot 10^{-6}$ , а в перпендикулярном направлении  $\chi_{\perp} \approx 187 \cdot 10^{-6}$ ; для антрацена соответственно  $\chi_{\parallel} \approx -50 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_{\perp} \approx -273 \cdot 10^{-6}$ .

Более подробные сведения, помимо упомянутых работ и обзоров, можно найти также в обзорах Кришнана [57], Лонсдейл [58] и книге Дорфмана (1961), см. также работы [59—61].

## § 2. Основные опытные данные

Благодаря малости диамагнитного эффекта его измерение представляет известные экспериментальные трудности. Наиболее совершенная методика измерения диамагнитной восприимчивости газов и паров была разработана Янусом и Шуром [62] [см. также Шур [63] и Дорфман (1955)]\*\*).

1. **Диамагнетизм атомов.** На рис. 7.3 приведен график атомных восприимчивостей  $\chi_A^{\text{DM}}$  диамагнитных элементов. Следует отметить, что в природе существует сравнительно очень мало устойчивых одноатомных

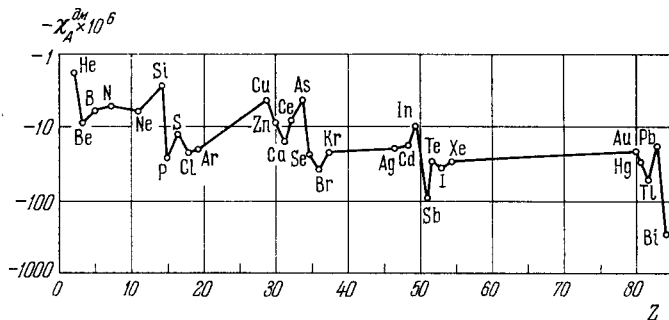


Рис. 7.3. Атомная диамагнитная восприимчивость элементов при комнатной температуре [данные взяты из книги Селвуда (1958)].

газов. Поэтому непосредственное опытное определение  $\chi_A^{\text{DM}}$  изолированных атомов возможно лишь в ограниченном числе случаев. Типичными представителями одноатомных диамагнитных газов являются инертные газы. В табл. 7.1 приведены опытные и теоретически вычисленные значения этих веществ по различным источникам. Из этих данных видно, что  $\chi_A^{\text{DM}}$  закономерно растет с атомным номером элемента и что расчетные значения достаточно близки к наблюдаемым. Теоретические значения получены с помощью слэтеровской формулы (7.15) или ее дальнейших модификаций (см., например, [22]).

\*) Это означает, что рассчитанная по законам квантовой механики электронная плотность, определяемая квадратом модуля волновой функции  $\pi$ -электрона, имеет максимум по периметру кольца молекулы.

\*\*) Экспериментально диамагнетизм был открыт Фарадеем в 1845 г. Впервые наиболее детальные исследования диамагнитных свойств многих веществ в широком интервале температур провел П. Кюри [64].

Таблица 7.1

Диамагнитная восприимчивость инертных газов  
(в единицах  $10^6$  СГСМ/моль)

Элемент	Опыт	Теория
He	-2,02 [65]	-1,86 [Бете и Солпитер (1960), [68, 16]]
Ne	-6,96 [65]	-5,8 [69] -7,417 [70] -7,46 [71] -7,48 [72] -11,4 [73]
Ar	-19,23 [28]	-18,8 [73]
Kr	-28,02 [66] -29,2 [67]	-31,7 [18] -33,38 [71] -42,0 [2]
Xe	-42,02 [63] -44,1 [64]	-42,90 [74] -48,0 [18] -66,0 [2]

Кроме инертных газов, Шур [63] измерил величину  $\chi_A^{DM}$  для одноатомных паров ртути. Она оказалась равной  $-78,2 \cdot 10^{-6}$ . Теоретический расчет дает величину  $-84,6 \cdot 10^{-6}$ .

**2. Диамагнетизм ионов.** Для расчета диамагнитной восприимчивости ионов теория дает такие же формулы, как и для атомов. Однако из экспериментальных результатов в данном случае всегда получают или молекулярную восприимчивость (если исследуется молекулярный газ), или восприимчивость раствора, или, наконец, восприимчивость твердого кристалла. Поэтому в определениях ионной восприимчивости всегда имеется некоторая неточность, связанная с влиянием на диамагнитную восприимчивость сил связей между ионом и окружающими его атомами. С другой стороны, сравнивая между собой ионные магнитные восприимчивости различных соединений, а также сравнивая их с атомной восприимчивостью, можно получить сведения о силах связи между ионами и о роли валентных электронов в диамагнетизме. Так, например, Шур [63] получил для атомной восприимчивости паров ртути величину  $-78,2 \cdot 10^{-6}$ , которая почти вдвое больше, чем опытное значение  $\chi_{\text{ион}}^{DM}$  для иона  $Hg^{2+}$ , которое равно  $-40,4 \cdot 10^{-6}$ . Это указывает на существенный вклад, вносимый валентными электронами в диамагнетизм ртути.

Диамагнетизм многих солей, например NaCl и т. п., объясняется тем, что образующие их ионы (в данном случае ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ ) имеют замкнутую электронную оболочку, близкую к оболочке атомов инертных газов (для  $Na^+$  и  $Cl^-$  это будет соответственно Ne и Ar). Измерения производятся обычно или твердых солей, или, чаще, растворов (водных). Несмотря на указанную выше неточность, связанную с косвенностью определения ионной восприимчивости, последняя, определенная разными способами, оказывается достаточно постоянной.

На рис. 7.4 показана зависимость атомной диамагнитной восприимчивости инертных газов и одно- и двухвалентных ионов соседних с ними элементов, имеющих структуру электронной оболочки, подобную оболочке атомов инертных газов, от числа  $n$  электронов в оболочке атома или иона. Более резкий рост кривых в интервале от  $n = 10$  до  $n = 18$  связан, по-видимому, с ростом ионного радиуса [см. (7.7)]. Ионы с одинаковым значением  $n$ , но принадлежащие разным кривым рис. 7.4, например  $S^{2-}$ ,

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , отличаются друг от друга зарядом ядра  $+Ze$ . При этом, чем больше  $Z$ , тем сильнее «притяжение» электронного облака к ядру [меньше сумма средних квадратов радиусов электронов оболочки в (7.7)] и, следовательно, тем меньше абсолютная величина восприимчивости. Значения атомных восприимчивостей инертных газов, как видно из рис. 7.4, лежат между восприимчивостями соответствующих анионов, галоидов и катионов щелочных металлов, как и должно быть, согласно теории.

Диамagnetизм ионных растворов, в общем, следует правилу аддитивности:

$$\chi_{\text{раств}} = c\chi_s + (1 - c)\chi_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7.20)$$

где  $\chi_s$  и  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  — соответственно восприимчивости соли и воды, а  $c$  — концентрация соли.

Из этого правила могут быть исключения, как показано, например, на рис. 7.5 для раствора  $\text{LiCl}$ , восприимчивость которого дает заметные отклонения от правила аддитивности [75], Селвуд (1958)]. Эти отклонения могут быть обусловлены сильным взаимодействием ионов со своим окружением в растворе. Аналогичные отклонения от аддитивности наблюдаются и в твердых ионных соединениях [например,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ; см. Дорфман (1961)].

В кристаллах, в силу взаимодействий между электронами, друг с другом и с полем решетки, формулы (7.7) и (7.8) уже, строго говоря, неприменимы. На это указывает хотя бы явление анизотропии диамagnetизма ионных кристаллов. Например, в цирконии главные значения атомной восприимчивости соответственно равны:  $-0,170 \cdot 10^{-6}$  и  $-0,732 \cdot 10^{-6}$  [76], Селвуд (1958)]. На это же указывает некоторая зависимость восприимчивости и ее анизотропии от температуры.

Детальный анализ результатов и методов измерений ионной диамagnetитной восприимчивости можно найти в обзоре Майера [21], где подвергнуто серьезной критике

применение правила аддитивности, а также указано на не очень большую точность существующих экспериментальных методов измерений. Следует также отметить наглядный метод проверки применимости правила аддитивности для  $\chi_{\text{ион}}^{\text{DM}}$ , предложенный Вейлем [77]. На рис. 7.6 приведен простейший пример использования этого метода для галогенидов щелочных металлов. В этом примере исходят

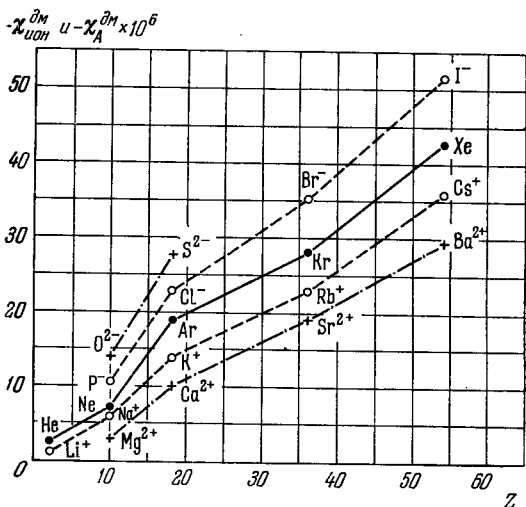


Рис. 7.4. Диамagnetитная восприимчивость атомов инертных газов и катионов и анионов соседних с ними элементов (имеющих структуру электронной оболочки, аналогичную структуре оболочки атомов инертных газов) в зависимости от числа  $Z$  электронов в оболочке [по данным работ [25, 63—67, 78—80]; см. также Дорфман (1961)].

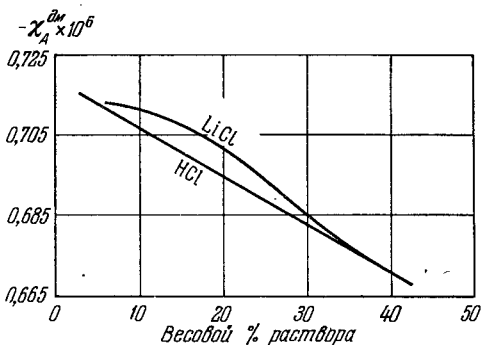


Рис. 7.5. Зависимость диамagnetитной восприимчивости от концентрации водного раствора.

Аддитивность ионных восприимчивостей для щелочно-галогидных соединений (значения —  $\chi_{\text{ион}}^{\text{DM}}$  приведены в единицах  $10^6$  ГСГМ/моль; таблица составлена на основе работ [78—80])

Анионы галогидов (A <sup>-</sup> )	Катионы щелочных металлов (B <sup>+</sup> )								
	Li <sup>+</sup>	$\delta_{\chi}$	Na <sup>+</sup>	$\delta_{\chi}$	K <sup>+</sup>	$\delta_{\chi}$	Rb <sup>+</sup>	$\delta_{\chi}$	Cs <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	10,1	55	15,6	8,0	23,6	8,3	31,9	12,6	44,5
$\delta_{\chi}$	13,0		14,6		15,2		14,5		12,2
Cl <sup>-</sup>	23,1	7,1	30,2	8,6	38,8	7,6	46,4	10,3	56,7
$\delta_{\chi}$	10,9		10,9		10,4		10,0		10,5
Br <sup>-</sup>	34,0	7,1	41,1	8,1	49,2	7,2	56,4	10,8	67,2
$\delta_{\chi}$	16,0		15,9		16,5		15,8		15,4
I <sup>-</sup>	50,0	7	57,0	8,7	65,7	6,5	72,2	10,4	82,6

На пересечении строчки для галоида (A<sup>-</sup>) и столбца для щелочного металла (B<sup>+</sup>) стоит значение —  $\chi_{\text{ион}}^{\text{DM}} \cdot 10^6$  ед. ГСГМ/моль для соответствующего ионного соединения A<sup>-</sup>B<sup>+</sup>; в столбцах и строчках для  $\delta_{\chi}$  стоят разности восприимчивостей соседних с данной клеткой соединений A<sup>-</sup>B<sup>+</sup>.

из соединения KBr и наносят по данным [78—80] восприимчивости бромидов других щелочных металлов по горизонтали, а восприимчивости галогенидов калия по вертикали и т. д. Первые две линии при этом образуют крест из двух прямых. Отклонения же от строгой аддитивности выражаются отклонениями от прямоугольности всей сетки на графике. Из правила аддитивности (если оно выполняется) вытекает, что разности восприимчивостей LiCl и NaCl, LiBr и NaBr должны быть одинаковыми. Насколько это выполняется, например, для галогенидов щелочных металлов, видно из табл. 7.2.

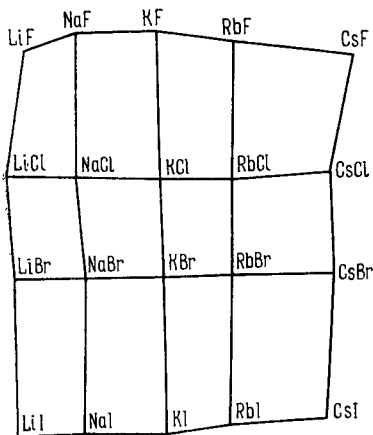


Рис. 7.6. Проверка правила аддитивности ионной диамагнитной восприимчивости по методу Вейля [77] (по данным измерений Бриндли и Гоара [78]).

Дальнейшие подробности о восприимчивости ионов можно найти в [21] и в книгах Селвуда (1958) и Дорфмана (1961). В последней (см. гл. III) убедительно показано, что нарушение правила аддитивности для ионных восприимчивостей связано с тем, что восприимчивость ионного соединения A<sup>+</sup>B<sup>-</sup> равна

$$\chi_{A^+B^-}^{\text{DM}} = \chi_{A^+}^{\text{DM}} + \chi_{B^-}^{\text{DM}} + \chi_{\text{поляр}}^{\text{DM}},$$

где  $\chi_{A^+}^{\text{DM}}$  и  $\chi_{B^-}^{\text{DM}}$  — восприимчивости прецессионного диамагнетизма, а  $\chi_{\text{поляр}}^{\text{DM}}$  — восприимчивость ванфлековского поляризованного парамагнетизма, обусловленного деформацией электронных оболочек ионов A<sup>+</sup> и B<sup>-</sup> в соединении.

**3. Диамагнетизм молекул.** Как уже указывалось, расчет молекулярной восприимчивости двухатомных молекул (кроме H<sub>2</sub>), а также более сложных молекул представляет большие трудности. Шур [63] измерил восприимчивость паров молекулярного брома Br<sub>2</sub>, которая оказалась равной  $-74 \cdot 10^{-6}$ . Теория для ионов брома Br<sup>-</sup> и Br<sup>+</sup> в сумме дает значения в пределах от  $-62,24 \cdot 10^{-6}$  до  $-89,81 \cdot 10^{-6}$ , что довольно хорошо совпадает с найденной величиной молекулярной восприимчивости брома.

Особый интерес вызывают измерения восприимчивости воды (Селвуд (1958)), так как она очень часто используется для целей градуировки аппаратуры и в качестве растворителя. Величина ее восприимчивости при 20° С равна  $\chi_M^{DM} = -0,7218 \cdot 10^{-6}$  с точностью до  $\pm 0,0007$ . Температурная зависимость восприимчивости воды исследована очень тщательно. Температурный коэффициент равен  $(\chi_{H_2O}^{DM})^{-1} \frac{d\chi_{H_2O}^{DM}}{dT}$ , он монотонно падает от  $2,9 \cdot 10^{-4}$  при 5° С до  $0,62 \cdot 10^{-4}$  при 70° С. Полагают, что причиной слабой температурной зависимости восприимчивости воды является деполимеризация молекул воды с температурой, которая вызывает небольшие изменения в структуре электронной оболочки молекулы. Эти измерения

должны происходить наиболее резко при плавлении и испарении, что в некоторых случаях фактически приводит к сильному изменению диамагнитной восприимчивости, например при плавлении сурьмы (см. рис. 7.7).

В химии молекул различают два основных типа связей—ионную и ковалентную. В случае двухатомных молекул с ионной связью, состоящих из ионов двух химических элементов А и В, процесс образования молекулы описывается как переход  $n$  электронов от атома А к атому В, превращающий эти атомы соответственно в  $n$ -кратно ионизованный катион  $A^{n+}$  и анион  $B^{n-}$ . Между ионами возникает обычное кулоновское притяжение, которое и определяет в основном ионную связь молекулы. Попадая в раствор (с достаточно большой диэлектрической постоянной) эти молекулы обнаруживают сильную тенденцию к диссоциации на ионы. То же происходит при нагревании газа из таких молекул. Поэтому ионная молекула малоудобна как независимый объект наблюдения. В частности, это относится и к измерениям диамагнитной восприимчивости. В твердом состоянии такие молекулы образуют ионные кристаллы, типичным примером которых является каменная соль NaCl. В этих кристаллах ионные молекулы перестают существовать как особые образования, поскольку в решетке такого кристалла каждый катион окружен  $z$  (координационное число) одинаково расположенными анионами и, наоборот, каждый анион— $z'$  катионами. Поэтому вся совокупность физических свойств ионного кристалла и соответствующего молекулярного газа может быть существенно различной. Иначе обстоит дело в случае молекул с ковалентной связью. Здесь соединяющиеся в молекулу атомы не превращаются в разноименно заряженные ионы, а отдают свои наружные (валентные) электроны в общую систему. Эти электроны образуют так называемые валентные пары, как правило, с нулевым спиновым и орбитальным моментом. Эти связи носят квантовый (обменный) характер (подробнее см. ниже гл. 19—22). Попадая в раствор или кристалл, эти молекулы не диссоциируют и сохраняют там свою молекулярную индивидуальность. Между ними в конденсированном состоянии возникают более слабые поляризационные ван-дер-ваальсовские силы связи, вызванные взаимной электрической поляризацией их электронных оболочек. Следует иметь в виду, что разделение молекулярных связей на чисто ионные и чисто ковалентные

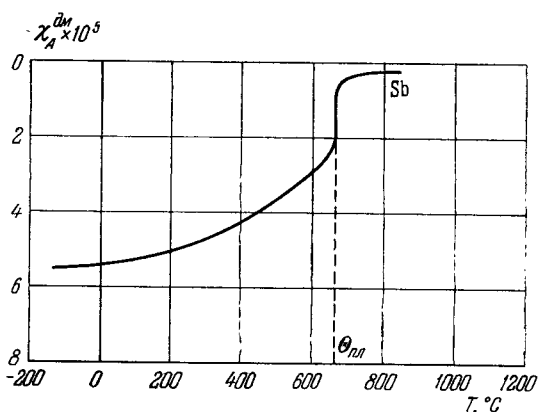


Рис. 7.7. Скачок диамагнитной восприимчивости сурьмы в точке плавления  $\theta_{пл}$  [Селвуд (1958)].

является приближенным. Фактически в реальных молекулах имеют дело лишь с преобладанием или ионной, или ковалентной связи.

Как указал Дорфман (1955), при преимущественно неполярной ковалентной связи предметом исследования служат молекулы; при преимущественно ионной связи предметом изучения являются ионы.

К молекулам с ковалентной связью относятся, например, такие двухатомные диамагнитные молекулы с основным состоянием  $^1\Sigma_0$ , как  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ , галоиды ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , . . .), галоидоводороды ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ , . . .), трех-, четырех- и пятиатомные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , . . .), а также огромное разнообразие органических молекул с насыщенной валентностью (см. также более поздние работы [101—105, 107, 109—112]).

4. **Правило Паскаля.** На основе анализа многочисленных опытных данных по измерениям диамагнитной восприимчивости молекулярных соединений, особенно органических, Паскаль [81, 82] предложил эмпирическую формулу

$$\chi_M^{\text{DM}} = \sum_A n_A \chi_A^{\text{DM}} + \lambda,$$

где  $n_A$  — число атомов сорта  $A$  в молекуле,  $\chi_A^{\text{DM}}$  — их атомная восприимчивость, а  $\lambda$  — поправка, которая может быть положительной или отрицательной и зависит от природы химических связей в молекуле. Так, например, в случае молекулы  $\text{CO}$  атом углерода входит в состав молекулы с восприимчивостью  $\chi_{\text{CO}}^{\text{DM}} = -6,0 \cdot 10^{-6}$ , атом кислорода —  $\chi_{\text{CO}}^{\text{DM}} = -4,6 \cdot 10^{-6}$ ; двойная связь  $\text{C} = \text{O}$  понижает, по Паскалю, диамагнетизм на величину  $\lambda = 6,35 \cdot 10^{-6}$ , а тройная связь должна дать гораздо меньшее значение. С другой стороны, опыты Шура [63] дали  $\chi_M^{\text{DM}} = -11,8 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом,  $\lambda_{\text{CO}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ , что говорит в пользу наличия тройной связи в молекуле  $\text{CO}$ .

По мере накопления опытного материала выяснилась ограниченность схемы Паскаля, которая в основном проявлялась в том, что приходилось пользоваться очень большим числом поправок  $\lambda$ , а это, конечно, обесценивало практическую применимость всей схемы. Поэтому эта схема подвергалась, с одной стороны, некоторым усовершенствованиям [83—86], а с другой стороны, многочисленным критическим нападкам, в которых часто делались далеко идущие выводы о принципиальной непригодности такого рода схемы для магнетохимии. Однако Дорфман (1961) справедливо указал, что непригодной является не сама схема, а устарел лишь метод обработки и интерпретации опытных данных.

В связи с этим Дорфман предложил новый метод магнетохимического исследования вещества, в котором, в отличие от схемы Паскаля, за основу был взят ванфлековский парамагнетизм [Дорфман (1961)].

### § 3. Метод молекулярных орбит

Попль [33] развил общую квантовомеханическую теорию диамагнетизма на основе метода молекулярных орбит (в приближении линейной комбинации атомных орбит, ЛКАО \*). Этот расчет, по мнению Попля, может служить обоснованием схемы Паскаля с учетом ванфлековского парамагнетизма. Расчет поправок  $\lambda$  для простых молекул, содержащих атомы элементов  $\text{H}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{F}$ , дает удовлетворительный качественный результат, однако результаты количественного сравнения с опытом оказываются не очень хорошими. Несмотря на это, можно надеяться, что схема Дорфмана — Попля будет полезной для современной магнетохимии.

В своей работе Попль [33] одновременно рассмотрел очень интересный физический эффект связи диамагнетизма с химическим смещением линий ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Тесная связь этих явлений обусловлена тем, что диамагнитная восприимчивость молекулы определяется магнитным моментом токов в ее электронной оболочке, индуцируемых внешним (однородным) магнитным полем. Эти токи создают вторичное магнитное поле, которое, складываясь с внешним полем, образует результирующее поле, действующее на каждое атомное ядро молекулы. Поэтому химическое смещение резонансной частоты (при заданном значении внешнего магнитного поля) при ЯМР определяется точно теми же токами, которые создают диамагнитную восприимчивость. Таким образом, строго говоря, общая теория молекулярного диамагнетизма должна давать одновременно объяснение восприимчивости и химического смещения в ЯМР как различных сторон одного и того же явления.

Математическая схема теории Попля [33] весьма аналогична той, которая была предложена Лондоном [49] для объяснения диамагнитной анизотропии ароматических

\*) С основами этой модели можно познакомиться, например, в монографиях Козмана (1960) и Коулсона (1964).



молекул. А именно гамильтониан для каждого электрона выбирается в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} + \frac{e}{c} A \right)^2 + V, \quad (7.21)$$

где  $V$  — сумма электростатического потенциала ядер и среднего экранирующего потенциала остальных электронов. В случае однородного внешнего магнитного поля  $H$  и поля расположенных в точках  $R_1, R_2, \dots$  ядерных дипольных моментов  $\mu_1, \mu_2, \dots$  потенциал  $A$  в точке  $r$  равен

$$A(r) = \frac{1}{2} [Hr] + \sum_i \frac{[\mu_i(r - R_i)]}{|r - R_i|^3}. \quad (7.22)$$

В рамках модели ЛКАО ищем решение уравнения Шредингера  $\hat{\mathcal{H}} \psi_i = \mathcal{E}_i \psi_i$  с гамильтонианом (7.21) и волновыми функциями  $\psi_i$  в виде линейной комбинации атомных функций  $\varphi_m$ . С учетом градиентной инвариантности по Лондону [49] это разложение ведется по несколько измененным функциям

$$u_m = \varphi_m \exp \left[ -\frac{ie}{\hbar c} A_m r \right], \quad (7.23)$$

где  $A_m$  — значение  $A$  в точке, занятой ядром  $R_m$  атомной функции  $\varphi_m$ . Итак, решение  $\psi_i$  ищем в виде линейной комбинации функций (7.23):

$$\psi_i = \sum_m C_{im} u_m. \quad (7.24)$$

Подставляя (7.24) в уравнение Шредингера и используя вариационный принцип, получаем хорошо известную систему линейных уравнений [Ландау, Лифшиц (1963)]

$$\sum_n \mathcal{H}_{mn} C_{in} = \mathcal{E}_i \sum_n S_{mn} C_{in}, \quad (7.25)$$

где  $\mathcal{E}_i$  — корни секулярного уравнения

$$\| \mathcal{H}_{mn} - \mathcal{E}_i^S S_{mn} \| = 0,$$

а

$$\mathcal{H}_{mn} = \int u_m^* \hat{\mathcal{H}} u_n d\tau \quad \text{и} \quad S_{mn} = \int u_m^* u_n d\tau. \quad (7.26)$$

Дальше развивается приближенный метод решения по схеме теории возмущения, где роль параметра малости играет внешнее магнитное поле. В известном смысле этот метод по своим результатам аналогичен тому, который был использован в работе Тийё [15] [см. формулу (7.16)].

Исследования молекулярного диамагнетизма имеют важное значение для проблем магнетохимии, так как дают возможность пролить свет на природу химической связи, механизм полимеризации и ряд других вопросов структуры молекулярных систем [Дорфман (1955, 1961), Селвуд (1958)].

#### § 4. Магнитное экранирование ядер

Диамагнетизм электронной оболочки атомов и молекул необходимо учитывать при измерениях магнитных моментов их ядер в атомных и молекулярных пучках [Рамзей (1960)]. При наложении внешнего поля  $H$  благодаря диамагнитному эффекту в электронной оболочке атомов (или молекул) в месте расположения ядер возникает их внутреннее магнитное поле —  $\sigma_{\text{яд}} H$ , ослабляющее внешнее магнитное поле  $H$ . Это явление называется *магнитным экранированием ядер*. Величина  $\sigma_{\text{яд}}$  (в общем случае являющаяся тензором) называется постоянной магнитного экранирования. Первые расчеты постоянной  $\sigma_{\text{яд}}$  для атомов провел Лемб [87]; Рамзей [88] обобщил их на случай молекул. Согласно Рамзею, в случае двухатомной молекулы с  $2n$  электронами (без учета эффектов ее вращения и колебания) постоянную магнитного экранирования можно представить в виде суммы двух частей:

$$\sigma_{\text{яд}} = \sigma_{\text{яд}}^{\text{DM}} + \sigma_{\text{яд}}^{\text{PM}},$$

где  $\sigma_{\text{яд}}^{\text{DM}}$  — чисто диамагнитная (ларморовская) часть, а  $\sigma_{\text{яд}}^{\text{PM}}$  соответствует ванфлековскому поляризационному парамагнетизму. Для  $2n$ -электронной системы в основном состоянии, описываемом волновой функцией  $\Psi_0$ , компоненты этих двух частей тензора

экранирования имеют, по Рамзею [88], следующий вид:

$$(\sigma_{\text{яд}}^{\text{ПМ}})_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{j=1}^{2n} [r_{ij}^2 \delta_{\alpha\beta} - (r_{ij})_{\alpha} (r_{ij})_{\beta}] r_{ij}^{-3} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (7.27)$$

$$(\sigma_{\text{яд}}^{\text{ПМ}})_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_k (\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_0)^{-1} \left\{ \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \hat{m}_{j\alpha} \right| \Psi_k \right\rangle \left\langle \Psi_k \left| \sum_{j=1}^{2n} \hat{m}_{j\beta} r_{ij}^{-3} \right| \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{j=1}^{2n} \hat{m}_{j\alpha} r_{ij}^{-3} \right| \Psi_k \right\rangle \left\langle \Psi_k \left| \sum_{j=1}^{2n} \hat{m}_{j\beta} \right| \Psi_0 \right\rangle \right\}. \quad (7.28)$$

Здесь  $r_{ij}$  — радиус-вектор между  $i$ -м ядром и  $j$ -м электроном,  $\hat{m}_{j\alpha}$  — оператор  $\alpha$ -компоненты углового момента  $j$ -го электрона вокруг  $i$ -го ядра ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ),  $\Psi_k$  и  $\mathcal{E}_k$  соответственно волновая функция и энергия  $k$ -го возбужденного состояния свободной молекулы. Дальнейшие подробности об этом эффекте можно найти в монографии Рамзея (1960) (см. также более поздние работы [89, 90, 106, 108]).

## § 5. Диамагнетизм неметаллических кристаллов

Для выяснения изменения магнитных свойств совокупности слабозадействующих атомов, ионов или молекул при их конденсации в жидкость или кристалл необходимо прежде всего вспомнить, что в общем случае происходит с электронными оболочками атомов, ионов и молекул, когда средние расстояния между ними становятся порядка их собственных линейных размеров. С точки зрения современной квантовой механики систему взаимодействующих атомных ядер и электронов, образующих жидкость или кристалл, можно с большой степенью приближения представить как совокупность двух автономных систем\*). Во-первых, системы *ионных остовов*, которые, например, в твердых телах образуют ионную кристаллическую решетку, и, во-вторых, системы *коллективизированных электронов*, образующих, например, в металлах так называемую ферми-жидкость (см. ниже гл. 11), а в неметаллических веществах — «мостики» более или менее локализованных в пространстве химических связей. В систему ионных остовов, наряду с атомными ядрами, входят внутренние замкнутые слои электронной оболочки бывших свободных атомов. Критерием для включения электронов в ионный остов может служить абсолютная величина так называемых интегралов перекрытия между индивидуальными волновыми функциями  $\varphi_j^l(r)$  и  $\varphi_{j'}^{l'}(r)$  электрона слоя  $l$  атома  $j$  и электрона слоя  $l'$  атома  $j'$ , а именно\*\*):

$$S_{jj'}^{ll'} = \int \varphi_j^l(r) \varphi_{j'}^{l'}(r) dr. \quad (7.29)$$

Волновые функции могут быть, например, определены в рамках приближенной теории самосогласованного поля. Если интеграл перекрытия  $S_{jj'}^{ll'}$  для электронов данного слоя  $l$  соседних атомов  $j' = j + 1$  близок к нулю, то можно считать, что общий характер движения электронов этого слоя мало изменяется при переходе атома из изолированного состояния в связанное в кристалле или жидкости. Однако при этом не следует забывать, что электронные оболочки ионных остовов в кристалле или жидкости находятся в существенно иных условиях окружения, нежели в случае разреженного газа, когда каждый нейтральный атом, за исключением редких моментов столкновений, находится в практически изолированном состоянии (в вакууме). Кристаллическое или жидкостное «окружение» электронной оболочки ионных остовов создает внутренние электрическое и магнитное поля определенной симметрии, могущие оказать существенное влияние на состояние электронов ионного остова. Например, эти поля могут привести к полному или частичному снятию вырождения индивидуальных орбитальных состояний (благодаря эффектам Зеемана и Штарка в этих полях), и к явлению так называемого «замораживания» орбитальных моментов и т. п. Кроме того, на электроны ионных остовов могут оказывать заметное влияние коллективизированные электроны (бывшие валентные). При строгой количественной трактовке задачи по установлению

\*) Квантовая механика дает возможность записать строгие многочастичные уравнения для любой атомной задачи в любом квантовомеханическом представлении. Однако точное решение этих уравнений в силу их сложности невозможно, поэтому в квантовой теории конденсированных сред всегда используют те или иные приближенные методы [Гомбаш (1952), Хартри (1960), Таулес (1963), Гугенгольц (1967)].

\*\*) Этот критерий неприменим для ортогональных функций, когда  $S_{jj'}^{ll'} = 0$ . Тогда критерием может служить малость абсолютного значения произведения  $|\varphi_j^l(r) \varphi_{j'}^{l'}(r)|$ , т. е. самого перекрытия функций.

критерия участия электронов в той или иной подсистеме конденсата необходимо учитывать самые тонкие нюансы изменений структуры электронных оболочек ионных остовов в кристалле или жидкости (более подробно этот вопрос рассмотрен в гл. 10).

Иная ситуация имеет место для системы коллективизированных электронов. Поскольку для них интеграл перекрытия (7.29) достаточно велик, то характер их движения в конденсированной среде существенно иной по сравнению с их движением в свободных атомах. Здесь следует различать два основных случая. Во-первых, когда система этих электронов по своим свойствам подобна замкнутому (спин-насыщенному) слою электронной оболочки изолированного атома или молекулы с существованием неоднородным (в соответствии с симметрией кристалла) локализованным распределением электронной плотности по объему конденсата («мостики» ковалентных или ионных связей). В таких системах, в частности в кристаллах, энергия основного состояния (при 0° К) отделена щелью конечной ширины от энергии первого возбужденного состояния, и поэтому такие вещества относятся к неметаллическим телам, т. е. полупроводникам или диэлектрикам. Во втором случае бывшие валентные электроны образуют в объеме всего тела подвижную ферми-жидкость электронов проводимости, омывающую относительно малоподвижную «тяжелую» ионную систему (решетку). В таких веществах (металлах) энергетический спектр электронов непрерывен — нет щели, отделяющей энергетический уровень основного состояния от энергии возбужденных состояний.

Таким образом, все физические свойства любой конденсированной фазы, в том числе и магнитные, будут определяться в первом приближении как сумма свойств двух подсистем — ионных остовов и коллективизированных электронов. Здесь мы рассмотрим только случай неметаллических тел (металлы будут рассмотрены в гл. 11), в которых наряду с ионными остовами, находящимися во внутреннем поле определенной симметрии, имеются еще коллективизированные электроны, осуществляющие в основном ионную или ковалентную химическую связь в конденсате. Здесь мы также ограничимся случаем *диамагнитных* тел, т. е. исключим из рассмотрения вещества, содержащие в своем составе атомы или ионы переходных элементов с недостроенными внутренними оболочками.

Если обратиться к основной формуле (7.8) квантовой теории диамагнетизма атомов и молекул, то мы видим, что в ней никак не учитывается связь между отдельными атомами или ионами в кристалле. Однако первый член этой формулы по своей структуре аддитивен. Каждая отдельная «орбита» со своим электроном в ионной оболочке независимо прецессирует во внешнем магнитном поле и вносит свой вклад в ланжевендовскую часть восприимчивости. Все изменения, которые могут произойти с этой частью восприимчивости в конденсате, связаны с деформацией «орбит» электронов в оболочке ионных остовов. Чем глубже, т. е. ближе к атомному ядру и ионному остову, расположена орбита, тем меньше она деформируется из-за взаимодействия с окружающими атомами в кристалле или жидкости. Поэтому вклад ионных остовов в магнитную восприимчивость, если и меняется по сравнению с газообразным состоянием, то не столь уж существенно. Что же касается ванфлековского парамагнетизма, описываемого вторым слагаемым правой части формулы (7.8), то он для ионных остовов, как правило, очень мал, поскольку энергии основных состояний электронов ионного остова сильно удалены (в энергетической шкале) от энергии даже первого возбужденного состояния (велики знаменатели во всех членах двойной суммы в правой части (7.8)). Поэтому можно ожидать, что вклад в диамагнетизм ионных остовов конденсированной фазы остается почти таким же, каким он был и в случае изолированных атомов и молекул.

Более существенные изменения должен претерпеть вклад от бывших валентных электронов. Они в конденсированной фазе могут изменить существенно состояние своего движения, ибо орбиты валентных электронов изолированных атомов и молекул, например, в кристалле испытывают весьма значительную деформацию.

Как уже отмечалось выше, химическая связь в диамагнитных молекулах может быть *ионной* или *ковалентной*. Очевидно, что и в диэлектрических кристаллах неметаллического класса следует ожидать существования этих двух типов связей. Однако обычно мы имеем дело не с чисто ионной или чисто ковалентной связями, а с некоторой их смесью (гибридизацией), в которой имеется лишь более или менее заметное преобладание одной из компонент.

Остановимся кратко на двух основных случаях — кристаллах с преобладанием ионной и ковалентной связи. Если считать, что электронные оболочки ионов обладают центральной симметрией и в кристалле они не испытывают деформации, то весь их магнетизм и в кристалле сводится только к ланжевендовскому прецессионному диамагнетизму. Поэтому магнитная восприимчивость диамагнитного ионного кристалла подчинялась бы правилу простой аддитивности восприимчивостей всех анионов и катионов, образующих кристалл. Однако в действительности электронные оболочки ионов в кристалле благодаря электростатическому взаимодействию испытывают взаимную деформацию. Эта деформация носит анизотропный характер; центральная симметрия нарушается (если она была у изолированных ионов). Последнее приводит к тому, что в магнитной восприимчивости появляется неаддитивный вклад от ванфлековских парамагнитных слагаемых. Этот случай поляризационного парамагнетизма Дорфман (1961) предлагает называть *индуцированным ванфлековским*

парамагнетизмом, в отличие от собственного ванфлековского парамагнетизма, существующего и у изолированных молекулярных ионов. В силу деформации электронных оболочек ионов в кристалле собственный ванфлековский парамагнетизм также будет испытывать некоторое изменение (по сравнению с изолированными ионами). Оба вклада в парамагнетизм ионных кристаллов должны быть связаны с поляризуемостью кристалла (по мнению Дорфмана, эта связь должна иметь нелинейный характер). Сопоставляя результаты измерений поляризуемости и диамагнитной (суммарной) восприимчивости для гомологических рядов соединений (например, кристаллов щелочногалогенидных солей), а также используя соотношение (7.19) Кирквуда [25] между  $\chi_{\text{пр}}^{\text{DM}}$  и поляризуемостью  $\alpha$ , можно выделить ванфлековский парамагнитный вклад и установить его связь с поляризуемостью. В работе Кристофеля [91] была сделана первая попытка произвести теоретический расчет ланжевенковского вклада в магнитную восприимчивость ионных диамагнитных соединений с учетом деформации волновых функций свободных ионов ( $K^+$  и  $Cl^-$ ) в кристалле по методу, предложенному Петрашви и др. [92]. Хотя расчет Кристофеля, несомненно, более точен, чем прежние расчеты Полинга [2], Слэтера [18] и Энгюса [93], тем не менее его еще нельзя считать достаточно точным [подробнее см. книгу Дорфмана (1961), стр. 71].

Еще более сложной является проблема диамагнетизма ионных соединений (кристаллов), содержащих молекулярные ионы, которые и в изолированном состоянии обладают собственным ванфлековским парамагнетизмом. К этим кристаллам относятся, например, галогениды аммония  $NH_4^+$  ( $NH_4F$ ,  $NH_4Cl$  и др.), нитраты ( $NaNO_3$ ,  $KNO_3$  и др.), карбонаты ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  и др.), сульфаты ( $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$  и др.) и т. д.

В неметаллических кристаллах с ковалентной химической связью мы также встречаемся с большими трудностями при попытке разобраться в сложных закономерностях их диамагнитных свойств. Здесь также нарушается правило аддитивности, и в первую очередь за счет активной роли ванфлековского парамагнетизма, который оказывается особенно сильным при слабой ковалентной связи, когда перекрытие орбит соседних атомов, участвующих в ковалентной связи, далеко от сферической симметрии.

В заключение краткого обзора диамагнетизма ионных и ковалентных кристаллов можно сказать, что, несмотря на еще слабо разработанную теорию этого явления, оно представляет большой интерес не только само по себе, но и как тонкий источник информации об электронной структуре таких кристаллов, а также как один из актуальных разделов современной магнетохимии.

К вопросу о диамагнетизме кристаллов с ковалентной связью мы еще вернемся ниже, когда речь будет идти о магнитных свойствах полупроводников. Отметим здесь интересные работы Анищенко и др. [94, 95] по расчету диамагнитной восприимчивости в статистической модели Томаса — Ферми — Дирака; Дорфмана [96] о диамагнетизме и химических связях; Жуссо-Дюбьен [97] о диамагнетизме в сверхвысокочастотных полях; о диамагнетизме квантовой плазмы [98]; о магнитной анизотропии органических молекул [99] и о вращательном диамагнетизме молекул [10, 100].

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 7

1. J. H. Van Vleck, Proc. Nat. Acad. Am. 12, 662 (1926).
2. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. A114, 181 (1927).
3. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 29, 727 (1927).
4. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 30, 31 (1927).
5. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 31, 587, 600 (1928).
6. G. C. Wick, Nuovo Cim. 10, 118 (1933); Phys. Rev. 79, 51 (1948).
7. N. F. Ramsey, Phys. Rev. 58, 226 (1940); 87, 1075 (1952).
8. J. R. Eshbach, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. 85, 24 (1952).
9. Т. К. Ребане, ЖЭТФ 47, 1342 (1964); Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим. 20 № 1, 30 (1965).
10. F. Mehran, R. A. Brooks, N. F. Ramsey, Phys. Rev. 141, 93 (1966).
11. R. A. Brooks, C. H. Anderson, N. F. Ramsey, Phys. Rev. 136, A62 (1964).
12. S. I. Chan, M. R. Baker, N. F. Ramsey, Phys. Rev. 136, A1224 (1964).
13. D. C. Jain, R. C. Sahni, Proc. Phys. Soc. 89, 409 (1966).
14. R. Gans, B. Mrowka, Schriften d. Koeningberger Gelehrt. Ges., N.-W., Kl. 12, 1 (1935).
15. J. Tillien, Ann. de phys. 2, 631, 771 (1957).
16. C. Courtu, J. phys. et radium 21, 233 (1960).
17. П. Ш. Фридрих, В. К. Шугуров, ЖЭТФ 43, 2308 (1962).
18. J. C. Slater, Phys. Rev. 32, 349 (1928); 36, 57 (1930).
19. C. Zener, Phys. Rev. 36, 32 (1930).
20. A. Pascual, Rev. Sci. 84, 169 (1946).
21. W. R. Meyer, Rev. Mod. Phys. 24, 15 (1952).
22. C. Courtu, Compt. rend. 250, 54, 3293 (1960).
23. C. Courtu, J. phys. et radium 22, 67S (1961).
24. J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682 (1931).
25. J. G. Kirkwood, Phys. Zs. 33, 57 (1931).

26. B. Mrygon, L. Wajtczak, *Acta phys. polon.* **32**, 887 (1967).
27. H. F. Hamека, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 87 (1962).
28. G. G. Havens, *Phys. Rev.* **43**, 992 (1933).
29. J. P. Auffray, *Phys. Rev.* **126**, 146 (1962).
30. H. F. Hamека, *J. Chem. Phys.* **34**, 366 (1961).
31. C. Courtу, *Compt. rend.* **249**, 2740 (1959).
32. H. F. Hamека, *Physica* **28**, 908 (1962).
33. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **37**, 53, 60 (1962).
34. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **38**, 1276 (1964); **41**, 2559 (1964).
35. A. F. Ferguson, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **42**, 1560 (1965).
36. Т. К. Ребане, *ЖЭТФ* **38**, 963 (1960).
37. Т. К. Ребане, *Строение вещества*, Сб. статей, Изд-во АН СССР, стр. 46, 1960.
38. Т. К. Ребане, *Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим.*, № 22, 30 (1963).
39. M. Karplus, H. J. Kolker, *J. Chem. Phys.* **38**, 1263 (1963).
40. Т. К. Ребане, *Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим.* № 16, 7 (1963).
41. J. Guу, *Cahier phys.* **14**, № 122, 418 (1960).
42. W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **28**, 477 (1958).
43. G. C. Wick, *Zs. Phys.* **85**, 25, (1933).
44. J. H. Van Vleck, A. Frank, *Proc. Nat. Acad. Am.* **15**, 539 (1929).
45. Ч. Р. Мухтаров, *ЖЭТФ* **45**, 185 (1963).
46. R. L. White, *Rev. Mod. Phys.* **27**, 276 (1955).
47. C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc. A113*, 511<sub>7</sub> (1927).
48. L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).
49. F. London, *J. phys. et radium* **8**, 397 (1937).
50. F. London, *J. Chem. Phys.* **5**, 839 (1937).
51. A. Pullman, B. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Paris, 1952.
52. H. J. Vrooks, *J. Chem. Phys.* **8**, 939 (1940); **9**, 463 (1941).
53. М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский, *ДАН СССР* **85**, 977 (1952).
54. Т. К. Ребане, *Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим.*, № 10, 3, 11; № 16, 19; № 22, 70 (1957); *ДАН СССР* **114**, 70 (1957).
55. Т. К. Ребане, *Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим.*, № 10, 24; № 22, 35 (1963).
56. М. Н. Адамов, М. Г. Веселов, Т. К. Ребане, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1015 (1958).
57. K. S. Krishnan, *Le magnetism*, vol. 3, 247, 1939.
58. K. Lonsdale, *Rep. Prog. Phys.* **4**, 368 (1937).
59. A. Galewiewski, J. Nowakowski, U. Kowalski, *Acta phys. polon* **29**, 195 (1966).
60. J. M. Gaidis, R. West, *J. Chem. Phys.* **46**, 1218 (1967).
61. J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* **46**, 1219 (1967).
62. Р. И. Янус, Я. С. Шур, *ДАН СССР* **2**, 465 (1934).
63. Я. С. Шур, *УФН* **20**, 410 (1938).
64. P. Curie, *Ann. chim. phys.* (7) **5**, 289 (1895).
65. C. Barter, R. G. Meisenheimer, D. P. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **64**, 1312 (1960).
66. K. E. Mann, *Zs. Phys.* **98**, 548 (1936).
67. L. Abonnenс, *Compt. rend.* **208**, 986 (1939).
68. Р. Я. Дашбурт, Е. М. Иолин, *ЖЭТФ* **42**, 820 (1962).
69. K. E. Vanуard, *J. Chem. Phys.* **34**, 338 (1961).
70. M. Sacks, *Phys. Rev.* **124**, 1283 (1961).
71. B. H. Worsley, *Can J. Phys.* **36**, 289 (1958).
72. R. P. Hurst, M. Karplus, T. P. Das, *J. Chem. Phys.* **36**, 2786 (1962).
73. T. Tietz, *Ann. d. Phys.* **6**, 202 (1960).
74. K. Umеda, *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. 11*, **3**, 246 (1949).
75. A. F. Scott, C. M. Blair, *J. Phys. Chem.* **37**, 475 (1933).
76. W. Voigt, S. Kineshita, *Ann. d. Phys.* **24**, 492 (1907).
77. U. Veil, *Ann. de phys.* **24**, 697 (1935).
78. G. W. Brindley, F. E. Hoare, *Proc. Roy. Soc. A152*, 342 (1935).
79. G. W. Brindley, F. E. Hoare, *Proc. Roy. Soc. A159*, 395 (1938).
80. F. E. Hoare, *Proc. Roy. Soc. A147*, 88 (1934).
81. P. Pascal, *Ann. chim. phys.* **19**, 5 (1910); **25**, 289 (1912); **29**, 218 (1913).
82. P. Pascal, *Traité de chimie organique (Grignard) vol. III* (1936).
83. P. Pascal, A. Pascault, J. Hoaran, *Compt. rend.* **233**, 1078 (1951).
84. P. Pascal, F. Gallais, J. F. Labane, *Compt. rend.* **252**, 2644 (1961).
85. A. Pascault, N. Lumbroso, J. Hoaran, *Cahiers phys.* **43**, 54 (1953).
86. A. Pascault, *Experientia*, **10**, 41 (1954).
87. W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **60**, 817 (1941).
88. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950); **86**, 243 (1952).
89. H. J. Kolker, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **41**, 1259 (1964).
90. R. Hegstrom, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **46**, 4538 (1967).
91. Н. Н. Кристофель, *Труды Ин-та физ. астрон. АН Эст. ССР* (1958).

92. М. И. Петрашень, А. И. Иванова, Г. Вольф, Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим., № 10, 29 (1956).
93. W. R. Angus, Proc. Roy. Soc. A136, 569 (1932).
94. Р. И. Анищенко, ДАН СССР 145, 483 (1962); ФММ 18, 941 (1964).
95. Р. И. Анищенко, А. П. Николаев, А. Н. Мень, ФТТ 8, 251 (1966).
96. Я. Г. Дорфман, ЖЭТФ 35, 533 (1958).
97. M. J. Jousset-Dubien, Ann. de phys. 6, 375 (1961).
98. J. J. Quinn, J. Phys. Chem. Solids, 24, 933 (1963).
99. M. A. Lashcen, Phil. Trans. Roy. Soc. A256, 357 (1964).
100. R. A. Brooks, M. Kaufman, J. Chem. Phys. 43, 3406 (1965).
101. J. R. de la Vega, H. F. Hamerka, J. Chem. Phys. 47, 1834 (1967), Physica 35, 313 (1967).
102. J. R. de la Vega, Y. Fang, H. F. Hamerka, Physica 36, 577 (1967).
103. J. R. de la Vega, D. Ziobro, H. F. Hamerka, Physica 37, 265 (1967).
104. D. C. Mattis, Phys. Rev. Lett. 20, 7, 92 (1968).
105. J. T. Dehn, L. N. Mulay, J. Chem. Phys. 48, 4910 (1968).
106. J. K. Becconsall, Molec. Phys. 15, 129 (1968).
107. G. P. Arrighini, M. Maestro, R. Moccia, J. Chem. Phys. 49, 882 (1968).
108. F. D. Fliock, W. R. Johnson, Phys. Rev. 187, 39 (1969).
109. H. Taft, B. R. Dailey, J. Chem. Phys. 51, 1002 (1969).
110. B. M. Ludwig, J. Voliländer, Molec. Phys. 16, 405 (1969).
111. D. N. Tripathi, P. Tinari, D. K. Rai, Ind. J. Pure Appl. Phys. 7, 707 (1969).
112. L. B. Mendelsohn, F. Biggs, Phys. Rev. A2, 1130 (1970).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ \*)

§ 1. Критическая температура и критическое магнитное поле

Выше уже отмечалось, что одним из интереснейших типов магнетиков являются металлы и сплавы в сверхпроводящем состоянии при очень низких температурах.

Своеобразие и существенное значение магнитных свойств сверхпроводников ясно видны уже из факта влияния магнитного поля  $H$  на их фазовый переход из нормального в сверхпроводящее состояние. Это влияние заключается прежде всего в понижении температуры  $\Theta_{сп}$  фазового перехода с ростом внешнего магнитного поля, т. е. иными словами, эта температура является функцией поля  $\Theta_{сп}(H)$ , причем

$$\frac{d\Theta_{сп}(H)}{dH} < 0. \quad (8.1)$$

На рис. 8.1 схематически изображена фазовая диаграмма сверхпроводника на плоскости  $H - T$ . Ее можно трактовать как кривую  $\Theta_{сп}(H)$  или как кривую  $H_{км}(T)$ , где  $H_{км}$  — критическое магнитное поле, снимающее сверхпроводимость при данной температуре  $T$ . При  $H = 0$  температура фазового перехода максимальна:  $\Theta_{сп}(0) = \Theta_{сп}^0$ . Начиная с максимального значения критического магнитного поля  $H_{км}^0$  и выше его сверхпроводящей фазы, вообще, ни при каких температурах не существует. Значения  $\Theta_{сп}^0$  и  $H_{км}^0$  являются характерными константами сверхпроводящего состояния данного вещества. Температуры  $\Theta_{сп}^0$  в разных сверхпроводниках колеблются в пределах от долей градуса до  $18^\circ \text{K}$  (в сплаве  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  \*\*), а  $H_{км}^0$  — от сотни до нескольких сот тысяч эрстед (в сплаве  $\text{V}_3\text{Ga}$ ).

При  $H = 0$  фазовый переход из нормального в сверхпроводящее состояние является фазовым переходом второго рода, при котором нет ни скачка удельного объема, ни скрытой теплоты превращения. При  $H \neq 0$  это превращение становится фазовым переходом первого рода и появляется скрытая теплота \*\*\*). Если через  $F_{н}^0$  обозначить свободную энергию нормального, а через  $F_{сп}^0$  — сверхпроводящего состояния при  $H = 0$ , то в точке  $\Theta_{сп}^0$  имеем по условию термодинамического равновесия фаз

$$F_{сп}^0(\Theta_{сп}^0) = F_{н}^0(\Theta_{сп}^0); \quad (8.2)$$

\*) Подробное изложение теории сверхпроводимости, сводку основных опытных фактов и подробную библиографию см. в монографиях и обзорах; Гинзбург (1946) [1—4]; Шенберг (1955); Серин [5]; Бардин [6], Боголюбов, Толмачев, Ширков (1958), Абрикосов и Халатников [7, 8]; Бурз [9]; Купер [10], Бардин и Шриффер (1962), Абрикосов [11]; Келдыш [12], Гейликман [13], Блатт (1964), Алексеевский [14].

\*\*) Исследования четырехкомпонентной системы  $\text{Nb} - \text{Sn} - \text{Al} - \text{Ge}$  показали, что  $\Theta_{сп}^0$  может быть при определенном составе и термообработке повышена до  $19-20^\circ \text{K}$  [15, 16].

\*\*\*) Пока речь идет лишь о сверхпроводниках первого рода (см. ниже).

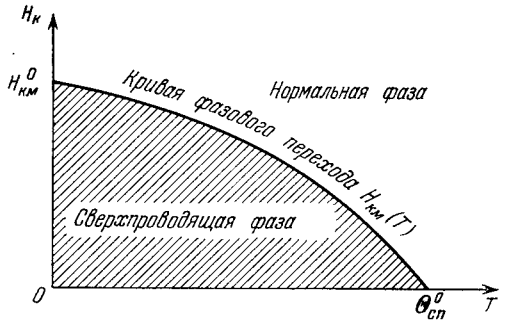


Рис. 8.1. Фазовая диаграмма сверхпроводника на плоскости  $H - T$ .

кроме того, при  $\Theta_{\text{СП}}^0$  равны и энтропии обеих фаз:

$$S_{\text{СП}}^0(\Theta_{\text{СП}}^0) = S_{\text{Н}}^0(\Theta_{\text{СП}}^0); \quad (8.3)$$

это и означает отсутствие скрытой теплоты превращения.

При наличии магнитного поля  $H \neq 0$  в случае массивных образцов, все три линейных размера которых больше  $10^{-5}$  см, равенство (8.2) замещается другим \*):

$$F_{\text{Н}}^0(\Theta_{\text{СП}}) = F_{\text{СП}}^0(\Theta_{\text{СП}}) + \frac{H_{\text{КМ}}^2(\Theta_{\text{СП}})}{8\pi}. \quad (8.4)$$

Ввиду важности соотношения (8.4) остановимся на его выводе [подробнее см. Гинзбург (1946)]. Если при  $T = \text{const}$  переход из нормального (1) в сверхпроводящее (2) состояние происходит столь медленно, что его можно считать обратимым, то изменение свободной энергии тела равно работе  $A_{12}$ , производимой над телом электромагнитным полем, т. е.

$$F_2 - F_1 = A_{12}. \quad (8.5)$$

До перехода свободная энергия единицы объема тела  $F_1$  равна сумме  $[F_{\text{Н}}^0$  и энергии магнитного поля  $(H_{\text{КМ}}^0)^2/8\pi$ :

$$F_1 = F_{\text{Н}}^0 + \frac{(H_{\text{КМ}}^0)^2}{8\pi}. \quad (8.6)$$

В массивном образце (в пренебрежении эффектом проникновения поля и энергией экранирующего тока) после перехода будем иметь

$$F_2 = F_{\text{СП}}^0. \quad (8.7)$$

При этом считается, что  $F_{\text{Н}}^0$  и  $F_{\text{СП}}^0$  не изменяются и при наличии поля, ибо магнитная проницаемость сверхпроводника равна единице. Работа  $A_{12}$  внешнего магнитного поля равна произведению  $M(H_{\text{КМ}}) \cdot H_{\text{КМ}}$ , где  $M(H_{\text{КМ}})$  — магнитный момент массивного образца в поле  $H_{\text{КМ}}$ . Например, для цилиндра в поле, параллельном его оси,  $M(H_{\text{КМ}}) = -H_{\text{КМ}}/4\pi$  и, следовательно,

$$A_{12} = -\frac{H_{\text{КМ}}^2}{4\pi}. \quad (8.8)$$

Подставляя (8.6)—(8.8) в (8.5), получаем (8.4).

Из (8.4) видно, что при  $H \neq 0$  свободная энергия нормальной фазы практически не меняется (слабмагнитные тела), а свободная энергия сверхпроводящего состояния существенно зависит от магнитного поля. В этом случае скрытая теплота отлична от нуля и вместо (8.3) в силу (8.4) имеем

$$Q = T(S_{\text{Н}}^0 - S_{\text{СП}}^0) = -T \left( \frac{\partial F_{\text{Н}}^0}{\partial T} - \frac{\partial F_{\text{СП}}^0}{\partial T} \right) = \frac{TH_{\text{КМ}}}{4\pi} \frac{dH_{\text{КМ}}}{dT}. \quad (8.9)$$

Согласно рис. 8.1 производная  $dH_{\text{КМ}}/dT < 0$ , и, следовательно,  $Q > 0$ , т. е. при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее тепло поглощается, а при обратном — выделяется. Для теплоемкости  $C = T \partial S / \partial T$  получим

$$\Delta C = C_{\text{СП}} - C_{\text{Н}} = \frac{T}{4\pi} H_{\text{КМ}} \frac{d^2 H_{\text{КМ}}}{dT^2} + \frac{T}{4\pi} \left( \frac{dH_{\text{КМ}}}{dT} \right)^2. \quad (8.10)$$

При  $T = \Theta_{\text{СП}}^0$ ,  $H_{\text{КМ}} = 0$ ,  $Q = 0$  и

$$\Delta C_0 = \frac{\Theta_{\text{СП}}^2}{4\pi} \left( \frac{dH_{\text{КМ}}}{dT} \right)^2_{\Theta_{\text{СП}}^0}. \quad (8.11)$$

Этот скачок теплоемкости впервые был измерен Кеезомом с сотрудниками [17].

Из термодинамических соображений (Гортер [18]) можно найти температурную зависимость критического поля:

$$H_{\text{КМ}} = H_{\text{КМ}}^0 \left[ 1 - \frac{T^2}{(\Theta_{\text{СП}}^0)^2} \right]. \quad (8.12)$$

\*) Подчеркнем различие в свойствах «массивных» и «тонких» сверхпроводящих образцов; тонкими будем называть образцы, один из линейных размеров которых сравним с глубиной проникновения магнитного поля в сверхпроводящую фазу (подробнее см. ниже). Через  $H_{\text{КМ}}$  обозначаем величину критического поля для массивного образца, которая отлична от величины критического поля тонких образцов.



## § 2. Магнитные свойства сверхпроводников

Существенное влияние магнитного поля на процесс возникновения сверхпроводящего состояния тесно связано с магнитными свойствами этой фазы. Многочисленные опыты, начиная с работ Мейсснера — Оксенфельда [19], Рябинина и Шубникова [20, 21], показали, что внутри массивных сверхпроводников

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} = 0. \quad (8.13)$$

С другой стороны, еще со времени открытия явления сверхпроводимости (Камерлинг-Оннес [22]) его первичным свойством считали отсутствие электрического сопротивления. Если справедлив закон Ома, то тогда сразу следует, что и электрическое поле внутри сверхпроводника равно нулю:

$$\mathbf{E} = 0. \quad (8.14)$$

Но тогда из уравнения Максвелла (закона индукции Фарадея)

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (8.15)$$

следует, что  $\mathbf{B} = \text{const}$ . Из этого вывода, казалось бы, можно ожидать, что в сверхпроводниках должен быть так называемый эффект «замораживания» магнитного поля, которое существовало в металле при  $T > \Theta_{\text{СП}}$ . Опыт, однако, показал, что имеет место

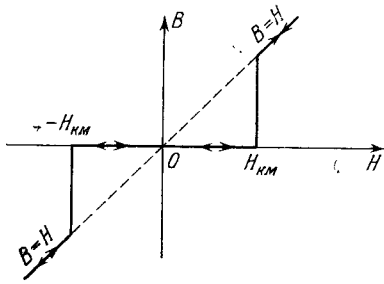


Рис. 8.2а. Кривая индукции бесконечно длинного сверхпроводящего цилиндра при поле, параллельном его оси.

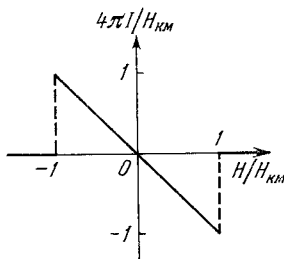


Рис. 8.2б. Кривая намагничивания бесконечно длинного сверхпроводящего цилиндра при поле, параллельном его оси.

(8.13), т. е. магнитное поле не «замораживается», а «выталкивается» из сверхпроводника при его охлаждении ниже  $\Theta_{\text{СП}}$  (эффект Мейсснера). Поскольку формула (8.13) не является следствием (8.14), то она может с равным правом считаться первичным свойством сверхпроводника.

Если рассматривать сверхпроводник в форме цилиндра при  $T < \Theta_{\text{СП}}^0$  считая, что нормальная фаза слабомагнитна ( $\mu \approx 1$  и  $H \approx B$ ), то его кривые индукции и намагничивания при поле, параллельном оси цилиндра, имеют вид, изображенный на рис. 8.2а, б. При  $H \ll H_{\text{KM}}$  индукция  $B = 0$ , а при  $H \gg H_{\text{KM}}$  индукция совпадает с полем, т. е.  $B = H$ . В реальных сверхпроводниках цилиндрической формы в силу неизбежных примесей и искажений кристаллической решетки вид кривой  $B(H)$  усложняется — имеет место явление магнитного гистерезиса. Однако чем чище материал, тем гистерезис менее ярко выражен.

Более детальное рассмотрение эффекта Мейсснера показывает, что при  $H < H_{\text{KM}}$  в поверхностном слое массивного сверхпроводника появляется незатухающий электрический ток как раз такой силы, чтобы своим полем полностью компенсировать индукцию внутри тела\*). Глубина слоя  $\delta_{\text{СП}}$ , по которому течет этот ток, и есть та глубина, на которую магнитное поле проникает внутрь сверхпроводника. Величина  $\delta_{\text{СП}}$  оказывается порядка  $10^{-5} - 10^{-6}$  см, т. е. составляет тысячи межатомных расстояний; поэтому в тонких сверхпроводящих пленках, с толщиной, не превышающей  $10^{-4} - 10^{-5}$  см, строго говоря, уже нельзя считать, что имеет место условие (8.13). Параметр  $\delta_{\text{СП}}$  растет с температурой, и при  $T \rightarrow \Theta_{\text{СП}}$  глубина проникновения  $\delta_{\text{СП}} \rightarrow \infty$ , т. е. сверхпроводник переходит в нормальное состояние.

Сверхпроводники, у которых наблюдается резкое затухание поля у поверхности ( $\delta_{\text{СП}}$  мало), называются мягкими или сверхпроводниками первого рода. Кроме того, имеются еще сверхпроводники жесткие, или второго рода (см. ниже).

В гл. 6 уже указывалось, что нет оснований отождествлять сверхпроводник со «сверхдиамагнетиком». Действительно, как только что было указано, равенство нулю магнитного поля внутри массивного сверхпроводника обусловлено тем, что при

\*) Теоретически этот эффект впервые рассмотрели де Гааз и Лорентц [23], а экспериментально установил Шенберг [24].

включении внешнего поля или при охлаждении тела в присутствии магнитного поля до  $T < \Theta_{\text{сп}}(H)$  в поверхностном слое сверхпроводника возникает макроскопический электрический ток. Магнитное поле этого тока внутри тела обратно по направлению внешнему полю, и в толще сверхпроводника эти поля компенсируются, а их сумма равна нулю. Таким образом, можно сказать, что в сверхпроводниках внешнее магнитное поле экранируется поверхностным макроток. В «идеальном» же диамагнетике  $\mathbf{B} = 0$  потому, что во всем его объеме существует «обратная» внешнему полю диамагнитная намагниченность, равная  $-H/4\pi$ , а само внешнее поле  $\mathbf{H}$  при этом не равно нулю.

### § 3. Основы микроскопической теории сверхпроводимости. Куперовские пары

С микроскопической точки зрения сверхпроводимость является специфическим свойством заряженной квантовой жидкости — системы электронов проводимости. В настоящее время известны две квантовые жидкости: 1) заряженная ферми-жидкость, образованная электронами проводимости в металлах, и 2) незаряженная бозе-жидкость — жидкий гелий II при  $T < 2,17^\circ \text{K}$ .

Сверхпроводимость является сверхтекучестью заряженной ферми-жидкости. Явление сверхтекучести (отсутствие вязкого течения) в незаряженной бозе-жидкости открыл Капица [25]. Сначала остановимся на изложении основных представлений теории сверхтекучести гелия II, что облегчит понимание основных положений микро-теории сверхпроводимости. Ландау [26] впервые на основе феноменологических представлений о том, что слабозбужденные состояния квантовой жидкости имеют вид элементарных возбудений (квазичастиц, см. гл. 11) с энергией  $\varepsilon(\mathbf{p})$  и импульсом  $\mathbf{p}$ , дал первое качественное объяснение явлению сверхтекучести. Представим себе капилляр, по которому течет жидкость со скоростью  $v$ . При возникновении в этой жидкости элементарного возбудения ее энергия в системе координат, покоящейся относительно стенок капилляра, изменится на величину

$$\varepsilon(\mathbf{p}) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}. \quad (8.16)$$

Член  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$  учитывает, что энергия возбуждения вычисляется в системе координат, связанной со стенками капилляра. Это изменение должно быть отрицательным, поскольку энергия возбуждения создается за счет кинетической энергии жидкости, которая поэтому будет уменьшаться, если движение жидкости действительно может возбуждаться, т. е.

$$\varepsilon(\mathbf{p}) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} < 0. \quad (8.17)$$

Наименьшее значение левой части неравенства (8.17) при заданной величине импульса  $|\mathbf{p}|$  достигается при антипараллельности векторов  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{v}$ . Тогда из (8.17) находим, что возбуждения возможны лишь при скоростях, больших некоторой критической скорости  $v_{\text{кр}}$  (критерий Ландау):

$$v > v_{\text{кр}} = \min \frac{|\varepsilon(\mathbf{p})|}{p}. \quad (8.18)$$

При меньших скоростях ( $v < v_{\text{кр}}$ ) нарушается условие (8.17), и поэтому в жидкости не могут возникать элементарные возбудения и она будет сверхтекучей. Таким образом, сверхтекучесть возможна лишь в том случае, если энергетический спектр квантовой жидкости  $\varepsilon(\mathbf{p})$  таков, что минимум величины  $\varepsilon(\mathbf{p})/p$  не равен нулю. Ландау [26] предположил поэтому, что на кривой  $\varepsilon(\mathbf{p})$  имеется минимум при  $p > 0$ , и тогда очевидно, что мин  $\varepsilon(\mathbf{p})/p \neq 0$  и сверхтекучесть возможна. К сожалению, до сих пор не удалось создать последовательную квантовомеханическую теорию He II. Боголюбов [27] впервые рассмотрел случай слабозадействующего бозе-газа, напел для него энергетический спектр  $\varepsilon(\mathbf{p})$  и показал, что для него выполняется критерий Ландау (8.18). В рассмотрении Боголюбова важную роль играет явление бозе-эйнштейновской конденсации [см., например, Ландау и Лифшиц (1964)]. Можно думать, что и явление сверхтекучести в He II есть следствие этой конденсации, т. е. бозевской природы самой жидкости. Кроме того, естественно, что в идеальном газе сверхтекучесть также отсутствует, и поэтому для объяснения этого явления необходим учет взаимодействия между частицами жидкости.

В случае газа свободных электронов энергетический спектр возбудений носит квадратичный характер:  $\varepsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m$  (см. гл. 11), и критерий Ландау дает в этом случае  $v_{\text{кр}} = 0$ , т. е. сверхтекучесть отсутствует. Поэтому можно ожидать ее возникновения лишь как результат взаимодействия между электронами. Кроме того, различие между сверхтекучим гелием II и электронной жидкостью в металле состоит в том, что атомы гелия имеют нулевой спин и являются бозе-частицами, а электроны обладают отличным от нуля спином и подчиняются статистике Ферми. А выше отмечалось, что сверхтекучесть является свойством бозе-жидкости. Поэтому, если бы между электронами действовали силы притяжения, то в принципе из них можно было бы образовать, например, связанные пары с нулевым или целочисленным спиновым кван-

товым числом, т. е. некоторые эффективные бозе-частицы. Вначале казалось, что одноименно заряженные и поэтому отталкивающиеся электроны не могут образовывать связанные пары. Эта загадка начала проясняться лишь после работ Максвелла [28], Рейнолдса и др. [29], Аллена и др. [30], которые обнаружили, что критическая температура сверхпроводников  $\Theta_{сн}$  зависит от массы  $\mathcal{M}$  изотопов ионов решетки:  $\Theta_{сн} \sim \mathcal{M}^{-1/2}$ . Этот эффект по непонятным до сих пор причинам не обнаружен в сверхпроводящих металлах Ru [31–33], Os [34, 35], Mo [35] и в Zr [37], точнее, в них  $\Theta_{сн} \sim \mathcal{M}^{-\alpha}$ , где  $\alpha \ll 1/2$ . Этот изотопический эффект, несомненно, указывал, что сверхпроводимость тесно связана с взаимодействием электронов с колебаниями кристаллической решетки — фононами. Фрэлех [38] и Бардин [39], теоретически анализируя свойства электрон-фононного взаимодействия, открыли новый тип косвенной связи (силы притяжения) между электронами. Эти силы связаны с колебаниями решетки кристалла, которые существуют даже при  $T = 0^\circ \text{K}$  (нулевые колебания). Электрон, взаимодействуя

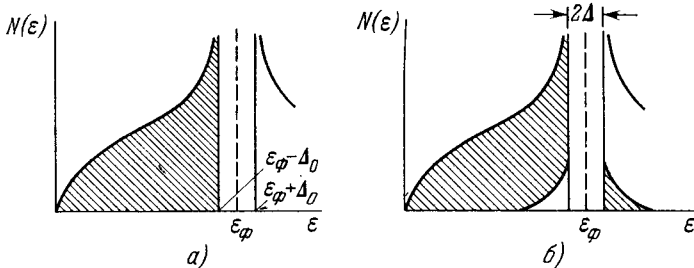


Рис. 8.3. Схематическое изображение плотности состояний электронов проводимости в сверхпроводнике по теории БКШ. а) При  $T=0^\circ \text{K}$ . б) При  $0^\circ \text{K} < T < \Theta_{сн}$ . Заштрихованная площадь — состояния, занятые электронами.

электростатически с соседними ионами кристалла, меняет характер их колебаний, что и приводит к добавочным эффективным силам между электронами. Силы притяжения между электронами в решетке можно наглядно представить как результат обмена виртуальными фононами между электронами. Это всегда силы притяжения и в принципе могут при определенных условиях превышать по абсолютной величине кулоновское отталкивание электронов. Однако сперва не удавалось получить таким способом удовлетворительное объяснение сверхпроводимости. Существенный шаг в этом направлении сделал Купер [40], показавший, что в системе ферми-частиц при наличии сколь угодно слабого притяжения обязательно возникают связанные пары (куперовские пары). В такой паре и импульсы, и спины обоих электронов антипараллельны между собой, поэтому суммарные импульс (и соответствующий ему орбитальный момент) и спин пары равны нулю\*). Таким образом, куперовские пары являются бозе-частицами. Если для них выполняется критерий Ландау (8.18), то газ этих пар будет обладать сверхтекучестью, т. е. сверхпроводимостью, поскольку каждая пара несет с собой заряд  $-2e$ . Энергия основного состояния системы спаренных электронов оказывается меньше, чем энергия свободного ферми-газа; разность этих энергий будет равна энергии связи электронов в парах.

Последовательную микроскопическую теорию сверхпроводимости на основе эффекта образования куперовских пар разработали Бардин, Купер и Шриффер [43] (далее кратко: БКШ) и Боголюбов [44, 45] [см. также Боголюбов, Толмачев, Ширков (1958)]. Было показано, что энергия связи куперовской пары  $2\Delta$  зависит от состояния всей системы электронов, поэтому она зависит от температуры, имея максимальное значение  $\Delta(0)$  при  $0^\circ \text{K}$  и стремясь к нулю при  $\Theta_{сн}$ . В простейшем случае изотропного металла

$$2\Delta(0) = 4\hbar\omega_{\text{Д}} \exp \left[ -\frac{2\pi^2\hbar^2 v_{\text{Ф}}}{\alpha_{\text{эф}} p_{\text{Ф}}} \right], \quad (8.19)$$

где  $\omega_{\text{Д}}$  — дебаевская частота колебаний решетки,  $\alpha_{\text{эф}}$  — константа электрон-фононного взаимодействия,  $v_{\text{Ф}}$  и  $p_{\text{Ф}}$  — соответственно средняя скорость и квазиимпульс электронов на поверхности Ферми (см. гл. 11). Для создания в системе элементарных возбуждений необходимо разорвать по крайней мере одну куперовскую пару, для чего требуется энергия  $2\Delta$ . Эта минимальная энергия возбуждения  $2\Delta$  и определяет величину энергетической щели в электронном спектре сверхпроводника. Кривая для плотности электронных состояний, как функции энергии электрона нормального металла, (см. ниже рис. 11.2) при его переходе в сверхпроводящее состояние резко изменяется (см. рис. 8.3). Из рис. 8.3, а видно, что при  $T = 0^\circ \text{K}$  состояния

\*) В принципе возможно образование куперовских пар и при другом происхождении сил притяжения между электронами (отличном от фононного, см. ниже гл. 25) и с не равным нулю результирующим моментом (см., например, [41, 42]).

в интервале энергий от  $\varepsilon_{\Phi} - \Delta_0$  до  $\varepsilon_{\Phi} + \Delta_0$  в сверхпроводящем состоянии являются запрещенными, а ниже уровня  $\varepsilon_{\Phi} - \Delta_0$  все состояния заняты электронами. При повышении температуры щель начинает сужаться (стремясь к нулю при  $\Theta_{\text{СП}}$ ), а выше энергии  $\varepsilon_{\Phi} + \Delta_0$  за счет пар, не разорванных тепловым движением кристалла, появляется небольшое число «нормальных» электронов (пропорциональное  $\exp(-\Delta/kT)$ ). Расчет по теории БКШ дает  $2\Delta = 3,5 k\Theta_{\text{СП}}$  (эксперимент дает для численного коэффициента значения от 3 до 4). Например, в случае свинца с  $\Theta_{\text{СП}} = 7,19^\circ \text{K}$  имеем  $(2\Delta_0)_{\text{БКШ}} \approx 3,48 \cdot 10^{-15} \text{ эрг} \approx 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$ . Из (8.19) следует, что  $\Theta_{\text{СП}} \sim \omega_{\text{Д}}$ , и, следовательно,  $\Theta_{\text{СП}} \sim m^{-1/2}$ , т. е. теория БКШ объясняет изотопический эффект. Эта теория объясняет и магнитные свойства сверхпроводников. При этом весьма важной оказывается не только энергетическая характеристика пары (ширина щели)  $2\Delta$ , но также и ее пространственная протяженность, т. е. размер пары  $\xi$ , поскольку электроны, связанные в пару, обладают пространственной корреляцией.

Теория БКШ дает для энергетического спектра элементарных возбуждений следующее выражение:

$$\varepsilon(p) = [\Delta^2 + v_{\Phi}^2 (p - p_{\Phi})^2]^{1/2}. \quad (8.20)$$

При  $|p - p_{\Phi}| \gg \Delta$  выражение (8.20) переходит в обычный электронный спектр нормального металла (см. гл. 11):

$$\varepsilon(p) \approx v_{\Phi} (p - p_{\Phi}) \approx \frac{p + p_{\Phi}}{2m} (p - p_{\Phi}) \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p_{\Phi}^2}{2m}.$$

Спаривание электронов в сверхпроводнике, как видно из рис. 8.3, касается электронов, квазиимпульсы которых лежат в интервале  $\Delta p = |p - p_{\Phi}| \sim \Delta/v_{\Phi}$ . Тогда по соотношениям неопределенностей квантовой механики ( $\Delta p \cdot \Delta x \approx \hbar$ ) для размера пары находим

$$\xi \approx \frac{\hbar v_{\Phi}}{\Delta}. \quad (8.21)$$

Из (8.21) следует, что  $\xi$  по порядку величины равно  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ см}$ , ибо  $\Delta \approx 10^{-15} \text{ эрг}$ , а  $v_{\Phi} \sim 10^7 - 10^8 \text{ см/сек}$ , т. е. в  $10^3 - 10^4$  раз больше постоянной кристаллической решетки ( $\approx 10^{-8} \text{ см}$ ).

#### § 4. Объяснение магнитных свойств

1. Глубина проникновения магнитного поля. Для интерпретации магнитных свойств сверхпроводников воспользуемся электродинамикой Максвелла. Однако надо иметь в виду, что в сверхпроводниках вместо закона Ома, связывающего плотность электрического тока с электрическим полем, имеет место другой закон. Суммарная плотность электрического тока  $j$  в сверхпроводнике в общем случае складывается из токов сверхпроводящего  $j_{\text{СП}}$  и нормального  $j_{\text{н}}$ , т. е.  $j = j_{\text{СП}} + j_{\text{н}}$ , где  $j_{\text{н}} = \sigma E$  (закон Ома,  $\sigma$  — удельная электропроводность), а  $j_{\text{СП}}$  удовлетворяет уравнению (Лондон Ф., Лондон Г. [46])

$$-c \operatorname{rot} \Lambda j_{\text{СП}} = H \quad (8.22)$$

или, в силу (4.6),

$$j_{\text{СП}} = -\frac{1}{c\Lambda} A, \quad (8.22a)$$

где  $\Lambda$  — некоторая постоянная, характерная для данного сверхпроводника. В грубой инерционной модели сверхпроводника, где сверхпроводник трактуется как идеальный проводник с удельной электропроводностью  $\sigma \rightarrow 0$ , постоянная  $\Lambda = m/e^2 n_{\text{СП}}$ ,  $n_{\text{СП}}$  — концентрация электронов, участвующих в сверхпроводящем токе.

Применяя уравнения электродинамики и формулу (8.22), например, для плоского массивного сверхпроводника находим, что поле в нем убывает (эффект Мейсснера) по нормали к поверхности внутрь тела по закону

$$H = H_0 e^{-\frac{x}{\delta_{\text{СП}}}}, \quad (8.23)$$

а плотность тока

$$j_{\text{СП}} = j_{\text{СП}}^0 e^{-\frac{x}{\delta_{\text{СП}}}} = \frac{cH_0}{4\pi\delta_{\text{СП}}} e^{-\frac{x}{\delta_{\text{СП}}}} = \frac{c}{4\pi\delta_{\text{СП}}} H, \quad (8.24)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности,  $H_0$  — поле на поверхности, а глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник  $\delta_{\text{СП}}$  связана с постоянной  $\Lambda$  формулой

$$\delta_{\text{СП}} = \left(\frac{\Lambda c^2}{4\pi}\right)^{1/2} = \left(\frac{mc^2}{4\pi e^2 n_{\text{СП}}}\right)^{1/2}. \quad (8.25)$$

При  $T \rightarrow \Theta_{\text{сн}}$  величина  $\delta_{\text{сн}} \rightarrow \infty$ , а следовательно, и  $\Lambda \rightarrow \infty$ ; таким образом, при  $T = \Theta_{\text{сн}}$  сверхпроводящий ток равен нулю.

2. **Предельные случаи по Лондону и Пиппарду.** Несмотря на объяснение эффекта Мейсснера и другие успехи, электродинамика сверхпроводников, основанная на работах Ф. Лондона и Г. Лондона [46], в реальных условиях, как правило, неприменима. Из микроскопической теории БКШ выяснилось, что характер электродинамики сверхпроводников существенно зависит от величины отношения размера куперовской пары  $\xi$  и линейного размера той области пространства в сверхпроводнике, где заметно меняется величина электромагнитного поля. Последняя определяется величиной  $\delta_{\text{сн}}$ . Если  $\delta_{\text{сн}} \gg \xi$ , то пары можно считать точечными, и поэтому между током и полем будет чисто локальная связь, т. е. по (8.22) или (8.23) вектор  $\mathbf{j}$  в данной точке определяется вектором  $\mathbf{H}$  (или  $\mathbf{A}$ ) в той же точке. Это так называемый лондоновский предельный случай. Поскольку обычно  $\xi \approx 10^{-5} \div 10^{-4}$  см, а  $\delta_{\text{сн}} \approx 10^{-4} \div 10^{-5}$  см, то условие  $\delta_{\text{сн}} \gg \xi$  не выполняется и поэтому лондоновский случай не реализуется (кроме очень узкой области вблизи  $\Theta_{\text{сн}}$ ).

Близким к реальным условиям является случай  $\xi \gtrsim \delta_{\text{сн}}$ , когда плотность тока в данной точке сверхпроводника уже определяется электромагнитным полем, занимающим целую область вокруг этой точки с линейными размерами порядка  $\xi$ . В так называемом предельном случае Пиппарда  $\xi \gg \delta_{\text{сн}}$  дифференциальное уравнение (8.22) или (8.23) должно быть заменено более сложным интегральным уравнением Пиппарда\*), которое он предложил [47] из феноменологических соображений еще до появления микроскопической теории БКШ. Уравнение Пиппарда дает нелокальную связь тока с полем. Из опыта известно, что для всех сверхпроводников чистых металлов (например, Al) имеет место условие  $\xi \gg \delta_{\text{сн}}$  (случай Пиппарда) либо условие  $\xi \gtrsim \delta_{\text{сн}}$  промежуточного случая (например, Sn).

3. **Кривые намагничивания и индукции.** Эти кривые, изображенные на рис. 8,2а, б, имеют такой простой вид лишь для тел в форме достаточно длинного цилиндра или стержня с боковыми поверхностями, параллельными внешнему магнитному полю. Если же форма тела иная, то такие сверхпроводящие тела, находясь

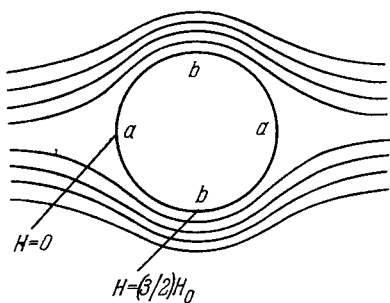


Рис. 8.4. Искажение однородного внешнего магнитного поля сверхпроводящим шаром.  $\mathbf{H}$  — поле в присутствии сверхпроводящего шара,  $H_0$  — в его отсутствие.

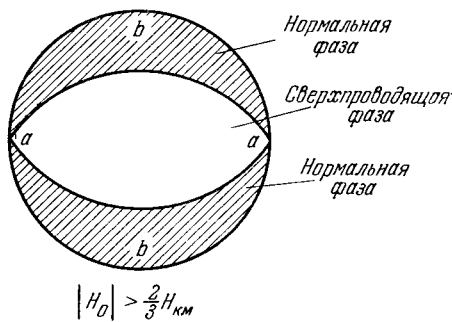


Рис. 8.5. Неправильная картина разделения шара на нормальную и сверхпроводящую фазы при внешнем поле  $|H_0| > \frac{2}{3}H_{\text{КМ}}$ .

во внешнем поле, будут с о искажать. Если, например, сверхпроводник имеет форму шара, то его искажающее влияние на внешнее поле  $H_0$  вне его объема (внутри объема  $\mathbf{H} = 0$ ) эквивалентно влиянию поля магнитного диполя, помещенного в центре шара и имеющего момент  $\mathbf{M} = -R_0^3 \mathbf{H}_0 / 2$ , где  $R_0$  — радиус шара. На экваторе шара ( $b - b$  на рис. 8.4) мы будем иметь максимальное значение суммарного поля [см. формулу (4.15б)]

$$H_{\text{макс}} = \frac{3}{2} H_0. \quad (8.26)$$

на полюсах ( $a - a$  на рис. 8.4) — минимальное значение, равное нулю.

Существование неоднородного магнитного поля вокруг сверхпроводников можно наглядно показать, используя явление парения магнитов. На это впервые указал Аркадьев [48], осуществивший опыт парения постоянных магнитов из железо-никель-алюминиевого сплава над сверхпроводящим образцом из свинца.

Аналогичные явления будут иметь место для тел любой формы, если их намагничивающий фактор для направления, параллельного внешнему полю, отличен от нуля. Характерной особенностью процесса «намагничивания» таких сверхпроводников является то, что при постепенном увеличении внешнего магнитного поля оно достигает критического значения не сразу по всей поверхности тела. Для шара, например, критическое поле будет достигнуто прежде всего по экватору ( $b - b$  рис. 8.4), где суммарное поле максимально согласно (8.26). Поэтому на первый взгляд вполне

\*) Мы не будем здесь его рассматривать. См., например, [6, 7].

естественно предположить, что процесс разрушения сверхпроводящего состояния должен начаться с экватора (при  $H = 2/3 H_{KM}$ ) и постепенно проникать в объем шара при  $H > 2/3 H_{KM}$ . Таким образом, шар должен был бы разделиться на две части: сверхпроводящую сердцевину и нормальную оболочку (рис. 8.5). Однако легко понять, что это предположение неверно. Действительно, положение границы определяется условием, что на ней магнитное поле равно критическому, а в нормальной фазе оно должно быть больше критического. Последнее в данном случае не выполняется, так как поле вне сердцевины (заштрихованная область на рис. 8.5) меньше, чем на ее поверхности следовательно, меньше критического значения, и поэтому там снова должно восстанавливаться сверхпроводящее состояние. Более строгий количественный расчет также доказывает невозможность такого перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние.

В случае шара кривые индукции и намагничивания имеют иной вид (рис. 8.6а, б), чем для цилиндра (рис. 8.2а, б). При значениях внешнего поля  $H$  от 0 до  $2/3 H_{KM}$  индукция  $B = 0$ , в интервале от  $H = 2/3 H_{KM}$  до  $H = H_{KM}$  имеем линейный рост индукции от  $B = 0$  до  $B = H_{KM}$  и затем обычную прямую  $B = H$ . Таким образом, интервал

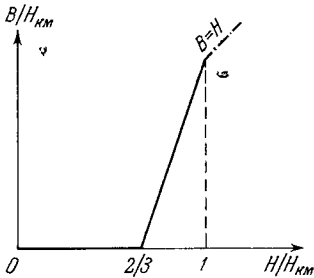


Рис. 8.6а. Кривая индукции сверхпроводящего шара.

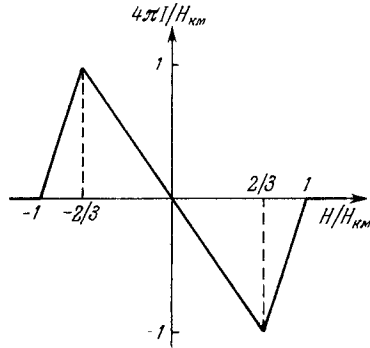


Рис. 8.6б. Кривая намагничивания сверхпроводящего шара.

полей для сверхпроводящего состояния шара уменьшился по сравнению с цилиндром (намагничиваемым вдоль образующей), т. е. вместо прежнего от 0 до  $H_{KM}$  он стал от 0 до  $2/3 H_{KM}$ . Нормальная фаза по-прежнему начинается для полей  $H \gg H_{KM}$ . Интервалу же от  $2/3 H_{KM}$  до  $H_{KM}$ , когда кривая намагничивания отличается и от нормального и от сверхпроводящего состояния, стали приписывать новое промежуточное состояние (Шенберг [49], Пайерлс [50]). Верхняя граница промежуточного состояния (обозначим ее через  $H_2$ ) определяется полем  $H_{KM}$ , а нижняя  $H_1$  зависит от формы тела (его размагничивающего фактора  $N$ ) по формуле

$$H_1 = \left(1 - \frac{N}{4\pi}\right) H_{KM}.$$

Таким образом, для шара ( $N = (4/3)\pi$ ) поле  $H_1 = 2/3 H_{KM}$ , для цилиндра ( $N = 2\pi$  при поперечном намагничивании)  $H_1 = 1/2 H_{KM}$ , для бесконечной плоской пластинки ( $N = 4\pi$  при поперечном намагничивании)  $H_1 = 0$ , т. е. вся область полей относится к промежуточному состоянию.

## § 5. Природа «промежуточного» состояния по Ландау (доменная структура)

Ландау [51, 52] в известных работах показал, что никакой особой промежуточной фазы нет и что «промежуточное» состояние представляет собой смесь сверхпроводящих и нормальных слоев вещества, чередующихся друг с другом (рис. 8.7). При этом, например, для шара величина индукции на участке полей  $2/3 H_{KM} \leq H \leq H_{KM}$  определяется величиной относительного объема шара, занятого нормальной фазой. Для пластины был проведен точный количественный расчет размеров этих слоев сверхпроводящей и нормальной фаз. В толще пластины эти слои являются плоскопараллельными. Для суммы толщин сверхпроводящего и соседнего слоя нормальной фазы внутри пластины приближенно имеем

$$l_{СП} + l_H = 4\pi^{1/3} \alpha_{СП}^{1/3} \left(\frac{L}{H_{KM}}\right)^{2/3}, \quad (8.27)$$

где  $L$  — толщина пластины (вдоль поля), а  $\alpha_{СП}$  — коэффициент поверхностного натяжения между нормальной и сверхпроводящей фазами. Таким образом, «геометрия» промежуточного состояния зависит от размеров образца  $L$ , величины критического

поля  $H_{\text{км}}$  и величины поверхностного натяжения  $\alpha_{\text{сп}}$ , связанного с поверхностной энергией граничного слоя сверхпроводящих областей (см. ниже)\*. Вблизи поверхности пластины слоистая структура может усложниться, отдельные нормальные слои начинают разветвляться, и на самой поверхности толщина отдельных слоев становится соизмеримой с глубиной проникновения  $\delta_{\text{сп}}$  (8.25). Поэтому на поверхности, согласно теории Ландау, возникает новое макроскопическое состояние, которое он называл условно «смешанным». Лифшиц и Шарвин [53] показали, что разветвленная модель оказывается термодинамически устойчивой по сравнению с неразветвленной только для очень больших образцов.

В ряде тонких экспериментов была показана [54—62] принципиальная правильность идеи Ландау о природе промежуточного состояния. Для визуального наблюдения сверхпроводящих и нормальных слоев промежуточного состояния была использована техника порошков — сверхпроводящих [63] и ферромагнитных [64]. Детально исследовалось промежуточное состояние олова [65, 66], алюминия [67], индия [68]. Интересны исследования влияния на промежуточное состояние кристаллической структуры

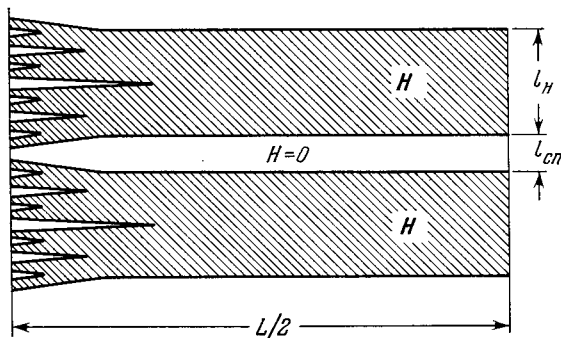


Рис. 8.7. Сверхпроводящие  $l_{\text{СП}}$  и нормальные  $l_{\text{Н}}$  слои пластины в промежуточном состоянии (по Ландау [52]).

[69], химической чистоты [70] и холодной обработки [71]. Эти опыты вместе с тем показали, что в реальных сверхпроводящих образцах, которые, как правило, всегда неоднородны, наблюдается более сложная картина слоев. Очевидно также, что (как в случае ферромагнетиков, см. гл. 23) расположение границ между сверхпроводящими и нормальными областями промежуточного состояния соответствует минимуму поверхностного натяжения  $\alpha_{\text{сп}}$ . При изменении величины внешнего магнитного поля происходят как обратимые, так и необратимые смещения границ между областями, что приводит к явлениям гистерезиса в кривых намагничивания сверхпроводников. За более подробными данными отсылаем читателя к оригинальным статьям, ссылки на которые приведены, например, в монографии Шенберга (1955) и обзорах Серина [5], а также Де Сорбо и Хили [72], где описан интересный магнеооптический метод исследования промежуточного состояния сверхпроводников I и II рода, с использованием прозрачного парамагнитного цериевофосфорного стекла, которым покрывался исследуемый образец. Андреев [73] развил электродинамическую теорию промежуточного состояния.

## § 6. Природа поверхностной энергии на границе сверхпроводящей фазы. Сверхпроводники I и II рода

Для всей теории сверхпроводников и особенно для объяснения их магнитных свойств весьма существен вопрос о природе *поверхностной энергии*  $\alpha_{\text{сп}}$ , возникающей в металле на границе между его сверхпроводящей и нормальной фазами. По современным представлениям, эта энергия является следствием пространственной корреляции сверхпроводящих электронов в куперовских парах. Приблизительно возникновение этой энергии можно понять из следующего рассуждения. Соприкасающиеся участки нормальной и сверхпроводящей фаз в промежуточном состоянии сверхпроводника будут находиться в равновесии, если в нормальной фазе присутствует магнитное поле напряженности  $H_{\text{км}}$ , проникающее в сверхпроводящую фазу на глубину  $\delta_{\text{сп}}$ , где оно затухает. Из-за этого небольшого нарушения эффекта Мейсснера в тонком граничном слое толщиной  $\delta_{\text{сп}}$  магнитостатическая энергия тела уменьшается на величину порядка  $-\delta_{\text{сп}} H_{\text{км}}^2 / 8\pi$  на единицу поверхности раздела (рис. 8.8). С другой стороны, вблизи

\*) Величина  $\alpha_{\text{сп}}$  имеет некоторое чисто формальное сходство с граничной энергией между доменами в ферромагнетиках (см. гл. 23). Непосредственно ее можно определить из исследования магнитных свойств тонких сверхпроводящих пленок или из опытов по кинетике возникновения сверхпроводящего состояния при  $H \neq 0$ .

поверхности сверхпроводящей фазы щель  $\Delta$  уменьшается до нуля на расстоянии порядка  $\xi$ . Если в этом слое, толщиной  $\xi$ , отсутствует поле  $H_{\text{км}}$ , то это приведет к росту энергии на каждую единицу поверхности на величину порядка  $\xi H_{\text{км}}^2/8\pi$ . Таким образом, в итоге находим, что в граничном слое между нормальной и сверхпроводящей

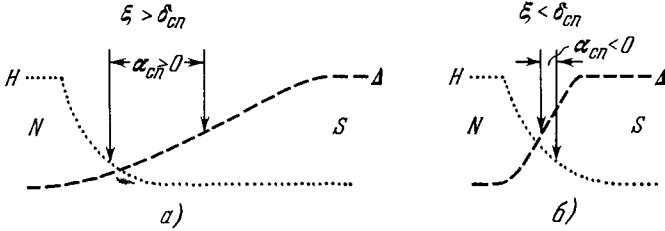


Рис. 8.8. Проникновение магнитного поля  $H$  в толщу сверхпроводника (точечные линии) и параметр порядка  $\Delta$  (пунктирные линии). а) Случай положительной поверхностной энергии; б) случай отрицательной энергии.

фазами возникает избыток энергии, который и равен поверхностному натяжению  $\alpha_{\text{сп}}$ :

$$\alpha_{\text{сп}} = (\xi - \delta_{\text{сп}}) \frac{H_{\text{км}}^2}{8\pi}. \quad (8.28)$$

Поверхностная энергия положительна только при условии  $\xi > \delta_{\text{сп}}$ . В случае же выполнения обратного неравенства  $\delta_{\text{сп}} > \xi$  поверхностная энергия отрицательна:  $\alpha_{\text{сп}} < 0$ . По знаку коэффициента  $\alpha_{\text{сп}}$  и проводится классификация сверхпроводников: сверхпроводники I рода с  $\alpha_{\text{сп}} > 0$ ; сверхпроводники II рода с  $\alpha_{\text{сп}} < 0$ .

## § 7. Феноменологическая теория Гинзбурга — Ландау и ее обобщение по Абрикосову — Горькову

Еще до появления микроскопической теории БКШ Гинзбург и Ландау [74] (см. также Гинзбург [1, 2, 75]) предложили полуфеноменологическую квантовую теорию, которая, в частности, позволила вычислить и коэффициент  $\alpha_{\text{сп}}$ . Они отметили, что локализация «сверхпроводящих электронов» в поверхностном слое сверхпроводника толщиной  $\delta_{\text{сп}} \approx 10^{-5}$  см в силу соотношения неопределенностей приводит к появлению импульса, пропорционального  $\hbar/\delta_{\text{сп}}$ , и «нулевой энергии»  $n_{\text{сп}} \hbar^2/m^* \delta_{\text{сп}}^2 \approx 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>, где  $m^* \approx 10^{-27}$  г — эффективная масса и  $n_{\text{сп}} \approx 10^{21}$  — концентрация сверхпроводящих электронов. Наряду с этим магнитная энергия (даже при полях  $H \approx H_{\text{км}} \approx 5 \cdot 10^2$  э) составляет всего лишь  $H^2/8\pi \approx 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>. Таким образом, нулевая энергия во всяком случае не меньше магнитной. Поэтому все явление проникновения поля должно носить существенно квантовый характер. Основной величиной, характеризующей квантовую природу явления, от которой зависит термодинамический потенциал сверхпроводника, авторы предлагают считать концентрацию сверхпроводящих электронов  $n_{\text{сп}}$ . Предполагается, что число  $n_{\text{сп}}$  зависит от  $T$ :  $n_{\text{сп}} \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow \Theta_{\text{сп}}$ . При  $H = 0$  свободную энергию сверхпроводника вблизи  $\Theta_{\text{сп}}$  можно разложить в ряд по возрастающим степеням  $n_{\text{сп}}$ . Величина  $n_{\text{сп}}$  выражается через «эффективную» волновую функцию  $\Psi$  по формуле

$$n_{\text{сп}} = |\Psi|^2. \quad (8.29)$$

При этом авторы постулируют следующие два уравнения, заменяющие уравнение (8.24):

$$\Delta A \approx - \frac{4\pi}{c} j_{\text{сп}} = \frac{2\pi i q \hbar}{mc} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) + \frac{4\pi q^2}{mc^2} |\Psi|^2 A, \quad (8.30)$$

$$\Delta \Psi = \left( \frac{\kappa}{\delta_{\text{сп}}} \right)^2 \left[ \left( \frac{A^2}{2H_{\text{км}}^2 \delta_{\text{сп}}^2} - 1 \right) \Psi + \beta \Psi^3 \right], \quad (8.31)$$

где

$$\kappa = \frac{\sqrt{2} q H_{\text{км}} \delta_{\text{сп}}^2}{\hbar c}, \quad (8.32)$$

$q$  — заряд сверхпроводящего носителя тока (по теории БКШ он равен  $2e$ ),  $\beta$  — постоянная. Эти уравнения дают возможность установить зависимость между  $\delta_{\text{сп}}$  и  $H$ , найти величину поверхностной энергии сверхпроводника и т. п. За подробностями отсылаем читателя к оригинальным работам [1, 2, 74, 75].

Горьков [76, 77] обобщил теорию БКШ на случай пространственно-неоднородного сверхпроводника, когда ширина щели является функцией точки  $\Delta(r)$ , и пока-



зал, что вблизи  $\Theta_{\text{СП}}$  микроскопическая теория приводит к уравнениям феноменологической теории Гинзбурга — Ландау (8.30), (8.31) с зарядом  $q = 2e$ . Дальнейшее развитие этого обобщения см. в работах [78—87].

Одним из самых больших успехов теории Гинзбурга — Ландау явилось предсказание существования сверхпроводников II рода (Абрикосов [88, 89]). В качестве иллюстрации приведем теоретический расчет для одномерной модели. В этом случае в уравнении (8.31) следует положить  $\Delta\Psi \rightarrow d^2\Psi/dx^2$  и  $A(x) = Hx$ ; кроме того принимается, что член  $\beta\Psi^3$  может быть опущен благодаря тому, что рассматривается случай температур, близких к  $\Theta_{\text{СП}}$ , когда  $n_{\text{СП}} = |\Psi|^2$  мало. В результате после замены переменной  $x \rightarrow \eta\gamma$ , где  $\gamma^2 = H\kappa/\sqrt{2} H_{\text{KM}} \delta_{\text{СП}}^2$ , вместо (8.31) получаем

$$\frac{d^2\Psi}{d\eta^2} = -(\lambda - \eta^2)\Psi; \quad \lambda = \frac{\sqrt{2}\kappa H_{\text{KM}}}{H}. \quad (8.33)$$

Это уравнение Шредингера для задачи о квантовом линейном гармоническом осцилляторе. Из квантовой механики известно, что (8.33) имеет физические решения при условии, что  $\lambda = 2n + 1$  или

$$\frac{H}{H_{\text{KM}}} = \frac{\sqrt{2}\kappa}{2n + 1}, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8.34)$$

При  $n = 0$  отношение  $H/H_{\text{KM}}$  имеет наибольшее значение:

$$\frac{H}{H_{\text{KM}}} = \sqrt{2}\kappa. \quad (8.35)$$

Отсюда видно, что  $H > H_{\text{KM}}$  при  $\kappa > 2^{-1/2}$  даже при  $n_{\text{СП}} = |\Psi|^2 \neq 0$ , т. е. в сверхпроводящем состоянии поле может быть выше критического. Теория показывает, что при  $\kappa > 2^{-1/2}$  коэффициент  $\alpha_{\text{СП}} < 0$ , т. е. согласно (8.28) имеет место неравенство  $\xi < \delta_{\text{СП}}$ . Абрикосов [89] показал, что для чистых сверхпроводящих металлов параметр  $\kappa$  имеет вид

$$\kappa_0 = \frac{\delta_{\text{СП}}^0}{\xi_0} A_1(T), \quad (8.36)$$

где функция  $A_1(T)$  слабо меняется от 1 при  $\Theta_{\text{СП}}$  до 1,25 при  $T = 0^\circ\text{K}$ .

Чистые металлы, кроме ниобия ( $\kappa \approx 1,2$  при  $T = 0^\circ\text{K}$ ), являются сверхпроводниками I рода. Тем не менее всякий сверхпроводник I рода можно превратить в сверхпроводник II рода, если ввести в его решетку примеси, создать в ней дефекты типа вакансий, дислокаций и т. п. Эти дефекты сильно влияют на длину свободного пробега электронов проводимости в металле в нормальном состоянии  $l(T)$ . При концентрации дефектов порядка нескольких процентов и более параметр корреляции куперовских пар  $\xi_1$  начинает зависеть от длины свободного пробега. Приближенно эта зависимость имеет вид

$$\xi_1 = \xi(T) \sqrt{l(T)} / \sqrt{\xi(0)}. \quad (8.37)$$

С уменьшением параметра  $\xi_1$ , согласно (8.28), знак поверхностной энергии может измениться и происходит переход сверхпроводника I рода в сверхпроводник II рода. В связи с этим весьма интересны опыты Бина и др. [90, 91], в которых ртутью или свинцом под давлением напытивалось пористое стекло и такой синтетический образец существенно повышал свое критическое поле по сравнению с его значением для сплошного образца из ртути или свинца. Весьма сильно влияют на параметры сверхпроводника структурные превращения в соответствующих сплавах (см., например, [92]).

Очень интересен также вопрос о магнитных свойствах сверхпроводников малых размеров, когда их минимальный линейный размер  $d$  становится меньше параметра корреляции (мелкие частицы, тонкие пленки). См. по этому вопросу работы [93—101].

Отрицательный знак поверхностной энергии исключает возможность термодинамического равновесия между нормальной и сверхпроводящей фазами и способствует проникновению магнитного поля в сверхпроводник II рода в виде тонкой структуры чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей. Величину критического поля  $H_{\text{K}2}$ , до которого сохраняется сверхпроводимость в этом конкретном случае, можно просто оценить по порядку величины, учитывая, что куперовская пара может двигаться в магнитном поле, если радиус ее ларморовской спирали  $r_H \approx c\mu_e H$  ( $\mu_e$  — импульс пары) больше размеров пары:  $r_H > \xi_1$ . С другой стороны, из соотношений неопределенностей следует, что импульс пары не превышает  $\hbar/\xi_1$ , поэтому окончательно для поля  $H_{\text{K}2}$  находим

$$H_{\text{K}2} \approx \frac{c\hbar}{e\xi_1^2}. \quad (8.38)$$

Из (8.38) видно, что поле  $H_{\text{K}2}$  возрастает обратно пропорционально длине свободного пробега, т. е. пропорционально концентрации дефектов в решетке. Согласно теории Абрикосова [88] переход сверхпроводника II рода в нормальное состояние в поле

происходит следующим образом. В слабых полях магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводника вплоть до первого критического поля  $H_{K1}$ , которое приблизительно пропорционально длине свободного пробега  $l$ . В случае образца цилиндрической формы при поле  $H_{K1}$  внешнее поле начинает проникать в толщу образца в виде отдельных сильно удаленных друг от друга нитей магнитного потока. Каждая такая нить несет один квант магнитного потока (см. ниже). В центре нити поле максимально и составляет примерно  $2H_{K1}$ , а щель  $\Delta = 0$ . При удалении от оси нити щель растет и достигает значений, соответствующих данной температуре, при  $H = 0$  на расстоянии порядка  $\xi_1$ . Поле спадает до нуля на расстоянии порядка  $\delta_{ср}$ . С ростом поля нити начинают сближаться, пока их центры не подойдут друг к другу на расстояние порядка  $\xi_1$ . В идеальном случае нити

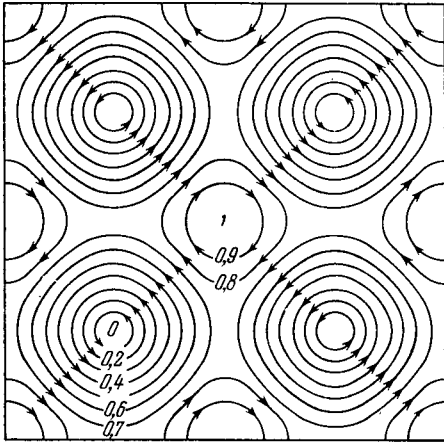


Рис. 8.9. Распределение магнитного потока в толще сверхпроводника II рода в смешанном состоянии (по Абрикосову). Стрелки указывают направление циркулярных токов флюксоидов, а цифрами обозначена энергия связи пар в условных единицах.

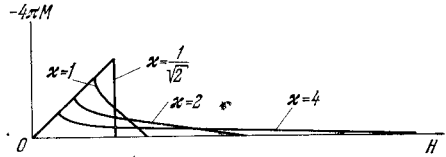


Рис. 8.10. Кривые намагничивания ( $-4\pi M(H)$ ) сверхпроводников при различных значениях параметра  $\kappa$ . Кривая с  $\kappa < 2^{-1/2}$  соответствует с сверхпроводникам I рода, а с  $\kappa > 2^{-1/2}$  — сверхпроводникам II рода.

образуют какую-то правильную структуру. Состояние сверхпроводника II рода в интервале полей от  $H_{K1}$  до  $H_{K2}$  называется смешанным состоянием, которое не следует путать с рассмотренным выше промежуточным состоянием сверхпроводников I рода. На рис. 8.9 показана картина распределения потока

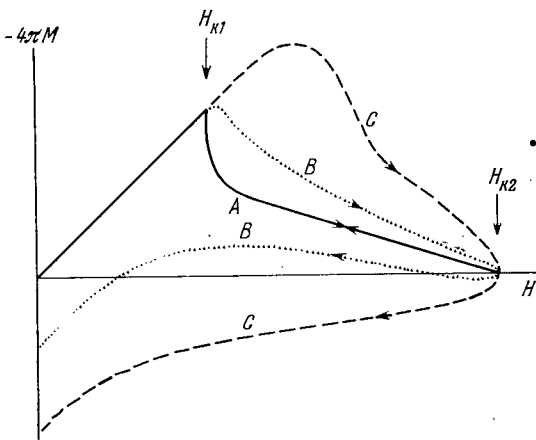


Рис. 8.11. Кривые намагничивания сверхпроводников II рода. А — дефекты структуры отсутствуют, В — после холодной обработки, С — после очень сильной холодной обработки.

в смешанном состоянии сверхпроводника II рода, когда нити сблизались на расстояние порядка  $\xi_1$ . При дальнейшем увеличении магнитного поля нити больше уже не сближаются, поле монотонно достигает величины внешнего поля и вся толща образца переходит в нормальное состояние. При этом исчезает диамагнитный момент образца. Однако в поверхностном слое толщиной порядка  $\xi_1$  до полей  $H_{K3} \approx 1,7H_{K2}$  электрического сопротивления для слабого тока еще не появляется (см. [102]). Один из возможных теоретических пределов для  $H_{K2}$  можно получить, приравняв энергию магнитного момента электрона в поле величине энергетической щели:  $\mu_B H \approx \Delta \approx 1,5 \approx \approx \Theta_{св} k$ . Эта грубая оценка дает для  $H_{K2}$  величины порядка сотен килоэрсмед.

На рис. 8.10 приведены теоретические кривые намагничивания сверхпроводников II рода при различных значениях параметра  $\kappa$  (кривая с  $\kappa < 2^{-1/2}$  соответствует сверхпроводникам I рода). Отклонения кривых от прямой  $-4\pi M = H$  начинаются при полях  $H_{K1}$ , соответствующих данному значению параметра  $\kappa$ . При  $H \rightarrow H_{K2}$  намагниченность стремится к нулю. В реальных неоднородных сверхпроводниках II рода (так же как и I рода) кривые намагничивания заметно отклоняются от теоретических. Эти отклонения обусловлены необратимыми эффектами при перемагничивании (гистерезис) и появлением остаточного момента при  $H = 0$ . На рис. 8.11 показаны схематически типичные «петли гистерезиса» для неоднородных сверхпроводников II рода [103].

Имеется уже большое число теоретических работ и экспериментальных исследований, подтверждающих реальность смешанного состояния (см., например, обзор

Лоуэлла [103] и работы [104—118]. Упомянем еще интересную работу Крибье и др. [119], в которой с помощью нейтронной дифракции обнаружена непосредственно периодическая структура магнитного поля.

Большая величина критических полей делает сверхпроводники II рода весьма важным техническим материалом для изготовления сверхпроводящих магнитов.

В сплавах систем Nb — Sn, Nb — Zr, Ti — V, V — Si, V — Ga достигнуты критические поля, превышающие  $10^5$  э. Из них изготавливаются сверхпроводящие соленоиды, в которых получают стационарные магнитные поля до 100 кэ и более.

Подробнее см. в обзорах Крошота и Арпа [120], Кюнцлера [121], Карасика [122], Лаверика [123] и Алексеевского [14].

## § 8. «Накачка» магнитного потока с помощью сверхпроводника

В связи с вопросом о сверхпроводящих соленоидах для получения сильных магнитных полей упоминаем, что зарядка таких соленоидов может производиться существенно более слабым полем с помощью методов «накачки» магнитного потока, основанных на использовании эффекта Мейсснера \*).

Если многосвязный сверхпроводящий образец охладить ниже  $\Theta_{СП}$  в присутствии внешнего магнитного поля, то магнитный поток будет «заморожен» внутри отверстий в образце. Рассмотрим образец в виде двойного «бублика» с двумя отверстиями  $a$  и  $b$ , соединенными узкой щелью  $c$  (рис. 8.12). Если такой образец поместить во внешнее поле, параллельное оси цилиндрических отверстий, и затем охладить его ниже  $\Theta_{СП}$ , то магнитный поток застрянет в отверстиях  $a$  и  $b$ . Если теперь вставить в отверстие  $b$  сверхпроводящий цилиндр  $d$ , то магнитный поток из отверстия  $b$  «выжмется» в оставшееся свободное пространство (через щель  $c$  в отверстие  $a$ ), где величина потока соответственно возрастет. Если предположить, что полный замороженный поток остается постоянным до и после вставления сверхпроводящего цилиндра  $d$  в отверстие  $b$ , то поле  $H_a$  в отверстии  $a$  при вставленном в отверстие  $b$  цилиндре  $d$  будет связано с первоначальным полем  $H_0$  соотношением

$$H_a = H_0 \frac{S_a + S_b + S_c}{S_a + (S_b - S_d) + S_c}, \quad (8.39)$$

где  $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_d$  и  $S_c$  — соответственно площади сечения отверстий  $a$ ,  $b$ , цилиндра и щели. Более подробно с результатами этого процесса накачки читатели могут ознакомиться

в указанных выше работах. Отметим лишь, что с помощью многократного повторения указанного цикла в установке с образцом из сплава Nb<sub>3</sub>Sn удалось получить поле до 22 кэ [125]. Цикл накачки можно проводить и в обратном направлении: можно «выкачивать» из объема магнитное поле. Таким путем удалось получить поле, не превышающее 0,0002 э. Такое устройство имеет огромное практическое значение для магнитного экранирования.

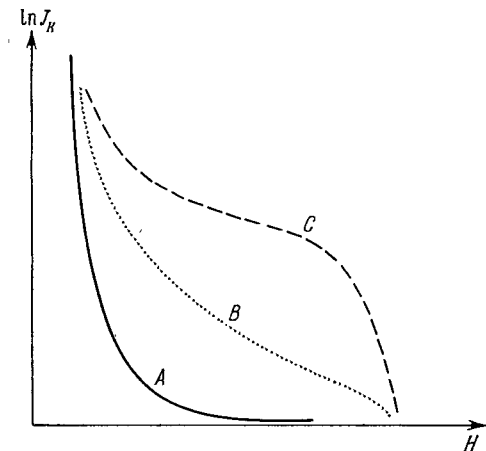


Рис. 8.13. Кривые критического тока для сверхпроводников II рода в полулогарифмической шкале  $\ln J(H)$ , аналогичные кривым намагничивания типа А, В и С, изображенным на рис. 8.11.

образца с током достигает критического значения  $H_{KM}$  (гипотеза Силсби [129]). В случае сверхпроводников II рода, особенно неоднородных, вопрос о связи критиче-

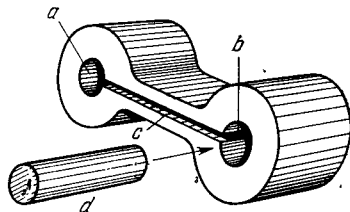


Рис. 8.12. Схема устройства для «накачки» магнитного поля с помощью двусвязного сверхпроводника.  $a$  и  $b$  — цилиндрические отверстия в «бублике»;  $c$  — узкая щель, соединяющая эти отверстия;  $d$  — цилиндр, равновеликий отверстиям  $a$  и  $b$ .

## § 9. Разрушение сверхпроводимости током

Опыт показывает, что сверхпроводимость разрушается не только при приложении внешних магнитных полей, но и при пропускании через них достаточно сильных электрических токов. В случае массивных сверхпроводников I рода критическое значение тока  $J_K$  достигается тогда, когда создаваемое им магнитное поле на поверхности (гипотеза Силсби [129]).

\*) См. работы [124—128].

ских значений тока и поля пока еще до конца не выяснен. На рис. 8.13 приведены схематические кривые критических токов в зависимости от поля для сверхпроводников II рода, имеющие вид кривых намагничивания типа изображенных на рис. 8.11 [103].

## § 10. Квантование магнитного потока

Остановимся на замечательном магнитном явлении в сверхпроводниках, предсказанном Ф. Лондоном [130] и обнаруженном на опыте Дивером и Фербанком [131] и Доллом и Небауером [132]. См. также обзор [138] и работы [139—151]. Рассуждения Лондона были следующими. Ток, переносимый зарядом  $q$ , пропорционален его импульсу  $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}/c$ , где  $\mathbf{A}$  — вектор-потенциал электромагнитного поля. Поскольку внутри сверхпроводника ток равен нулю, то  $\mathbf{p} = q\mathbf{A}/c$ . В этом случае применимы правила квантования Бора:  $\oint \mathbf{p} d\mathbf{l} = nh$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а интеграл берется по контуру тока. Следовательно, имеем

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{l} = \frac{q}{c} \oint \mathbf{A} d\mathbf{l} = \frac{q}{c} \int \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{n} dS \cong \frac{q}{c} \int \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} dS = \frac{q}{c} \Phi = nh,$$

где поверхностный интеграл берется по площади контура и использовано условие, что в нормальном состоянии  $\mathbf{H} \cong \mathbf{B}$  ( $\Phi$  — магнитный поток). Поскольку в сверхпроводнике носителем заряда является куперовская пара с зарядом  $q = 2e$  [133, 134], то для правила квантования магнитного потока  $\Phi$  в сверхпроводнике окончательно находим

$$\Phi_n = \frac{hc}{2e} n. \quad (8.40)$$

В упомянутых выше опытах на образце в форме полого цилиндра действительно было обнаружено, что поток квантуется по закону (8.40). Эти опыты можно также рассматривать как доказательство существования куперовских пар, поскольку из них следует, что  $q = 2e$ . Как показали Бардин [135], Келлер и Цумино [136] и в особенности Гинзбург [137], фактически квантуется не магнитный поток, а более сложная величина, которую теперь принято называть флюксоидом. В простейшем случае импульс  $\mathbf{p}$  равен  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}/c$ . Выражая скорость  $\mathbf{v}$  через плотность сверхпроводящего тока  $\mathbf{J}_{\text{сп}}$ , т. е.  $\mathbf{v} = \mathbf{J}_{\text{сп}}/n_{\text{сп}}q$ , находим  $\mathbf{p} = m\mathbf{J}_{\text{сп}}/n_{\text{сп}}q + q\mathbf{A}/c$ . Поэтому

$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{l} = \frac{q}{c} \left[ \frac{mc}{n_{\text{сп}}q^2} \oint \mathbf{J}_{\text{сп}} d\mathbf{l} + \int \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} dS \right] = nh. \quad (8.41)$$

Величина в квадратных скобках в (8.41) и носит название флюксоида. В тех случаях, когда можно положить  $j_{\text{сп}} = 0$  (массивный сверхпроводник I рода), правило квантования (8.41) переходит в (8.40).

Мы еще вернемся к вопросу о магнитных свойствах сверхпроводников в гл. 25, где будет рассмотрена природа связи сверхпроводимости с парамагнетизмом, ферро- и антиферромагнетизмом и с влиянием на сверхпроводящее состояние магнитных примесей. По разным аспектам сверхпроводимости см. также работы [155—160].

## § 11. Гиромагнитный эффект

В заключение рассмотрим еще вопрос о гиромагнитном эффекте в сверхпроводниках. Кикоин и Губарь [152] нашли на опыте, что гиромагнитное отношение для сверхпроводников равно единице. Теоретически этот результат объяснили Френкель и Рудницкий [153], а также Брур [154].

Согласно квантовой механике среднее значение плотности полного импульса имеет вид

$$\mathbf{p}_{\text{п}} = \frac{i\hbar}{2} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*); \quad (8.42)$$

импульс внешнего электромагнитного поля, описываемого вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ , равен

$$\mathbf{p}_{\text{эм}} = \frac{e}{c} \mathbf{A} \Psi^* \Psi, \quad (8.43)$$

где  $\Psi$  — волновая функция системы. Плотность кинетического импульса равна разности выражений (8.42) и (8.43):

$$\mathbf{p}_{\text{кин}} = \mathbf{p}_{\text{п}} - \mathbf{p}_{\text{эм}}. \quad (8.44)$$

Соответствующие значения момента импульса относительно некоторой точки  $O$  определяются формулой

$$\mathbf{J} = \int [\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_i] d\tau \quad (i = \text{п, эм, кин}), \quad (8.45)$$

где  $r$  — радиус-вектор элемента объема  $dt$ . В рассматриваемом случае спин электронов не играет роли и поэтому не учитывается (см. гл. 9). Поскольку средняя скорость  $v = p_{\text{кин}}/m$ , то мы будем интересоваться кинетическим импульсом (8.44) и соответствующим ему моментом  $J_{\text{кин}}$ . При возрастании однородного магнитного поля в теле сохраняется полный момент импульса вдоль направления поля, ибо увеличение момента относительно поля  $J_{\text{эм}}$  компенсируется кинетическим моментом, созданным электродвижущей силой индукции. Плотность электрического тока равна  $j = ev/c = e p_{\text{кин}}/cm$ , поэтому магнитный момент [согласно (8.45)] будет определяться формулой

$$M = \frac{1}{2} \int [r \cdot j] dt = \frac{e}{2mc} J_{\text{кин}}. \quad (8.46)$$

При обсуждении гиромагнитного эффекта следует рассматривать как момент электронов, так и момент положительно заряженной кристаллической решетки, т. е.  $J^-$  и  $J^+$ . Например, в опытах Эйнштейна и де Гааза измеряется  $J_{\text{кин}}^+$ , тогда как магнитный момент (8.46) практически целиком связан с моментом количества движения  $J_{\text{кин}}^-$  электронов.

Если бы положительная и отрицательная плотности заряда были в каждой точке тела равны по абсолютной величине, то согласно (8.45) момент электронов относительно поля полностью компенсировался бы моментом положительных зарядов. В действительности такого равенства положительной и отрицательной плотностей заряда нет. Момент  $J_{\text{эм}}$  можно представить в виде суммы момента электрона относительно ядер и момента фиктивных отрицательных зарядов, расположенных в ядрах таким образом, чтобы целиком компенсировать эффект положительных зарядов, т. е.

$$J_{\text{эм}}^+ = \int [\rho \cdot p_{\text{эм}}] dt - J_{\text{эм}}^-, \quad (8.47)$$

где  $\rho$  — расстояние между электронным зарядом в элементе объема  $dt$  и ядром. В присутствии однородного магнитного поля, ориентированного вдоль оси  $z$ , интеграл в (8.47) в силу (8.43) примет вид

$$N \frac{H_z e}{2c} \langle (\rho_x^2 + \rho_y^2) \rangle = M_{\text{дм}} \frac{2mc}{e},$$

где  $M_{\text{дм}}$  — нормальный атомный диамагнитный момент [см., например, (7.7)], равный

$$M_{\text{дм}} = - \frac{Ne^2}{4mc^2} \langle \rho_x^2 + \rho_y^2 \rangle \cdot H,$$

а  $N$  — полное число электронов тела, и, следовательно, вместо (8.47) имеем

$$J_{\text{эм}}^+ + J_{\text{эм}}^- = - M_{\text{дм}} \frac{2mc}{e}. \quad (8.48)$$

Если свободно подвешенное тело, находившееся вначале в покое, намагнитить в однородном поле, то его полный момент количества движения должен сохраняться, т. е.

$$J_{\text{эм}}^+ + J_{\text{эм}}^- + J_{\text{кин}}^+ + J_{\text{кин}}^- = 0. \quad (8.49)$$

В сверхпроводнике, который можно условно рассматривать как сверхдиамагнетик (см. выше), магнитный момент  $M \gg M_{\text{дм}}$ . Поэтому, согласно (8.46), (8.48) и (8.49) и пренебрегая  $M_{\text{дм}}$ , получаем

$$J_{\text{кин}}^+ = - J_{\text{кин}}^- = - \frac{2mc}{e} M. \quad (8.50)$$

Из (8.50) сразу находим, что гиромагнитное отношение  $g = |J_{\text{кин}}^+| / |M|$  в единицах  $2mc/e$  равно единице, что и было обнаружено в работах [152]. Этот результат, к сожалению, не связан с физической микроскопической природой сверхпроводимости, поскольку он является следствием общего закона сохранения момента количества движения.

Остановимся вкратце на вопросе о характере гиромагнитного эффекта в диамагнетиках. В гл. 7 мы условно разбили твердые диамагнетики на три группы: 1) вещества, в которых диамагнетизм обусловлен «связанными» электронами, движущимися в симметричном центральном поле (ионные кристаллы); 2) вещества типа молекулярных кристаллов, в которых связанные электроны движутся в нецентральной поле, и, наконец, 3) диамагнитные металлы (см. гл. 11).

Для первой группы (8.46) дает  $J_{\text{кин}}^- = (2mc/e) M_{\text{дм}}$ , и поэтому в силу (8.49) и (8.48) получаем  $J_{\text{кин}}^+ = 0$ , т. е. отсутствие гиромагнитного эффекта (см. также гл. 9).

Для второй группы такой компенсации, как в ионных диамагнетиках, не получается, поскольку электроны частично коллективизируются в «объеме» молекулы. Можно ожидать, что для этих веществ гиромагнитное отношение будет отличным от

нуля. Для диамагнитных металлов (третья группа) ответ на поставленный вопрос очень труден, так как для этого требуется знать точную волновую функцию электронов. Если же ограничиться приближением Ландау (см. гл. 11) и считать, что плотность как отрицательного (электронного), так и положительного заряда постоянная ( $\Psi^*\Psi = \text{const}$ ), то в (8.48)  $M_{\text{дм}} = 0$  и согласно (8.49) имеем  $J_{\text{кин}}^+ + J_{\text{кин}}^- = 0$ , т. е.  $g = 1$ .

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 8

1. В. Л. Гинзбург, УФН 42, 169 (1950).
2. В. Л. Гинзбург, УФН 42, 333 (1950).
3. В. Л. Гинзбург, УФН 48, 25 (1952).
4. В. Л. Гинзбург, УФН 95, 91 (1968); 101, 185 (1970); Contemp. Phys. 9, 355 (1968).
5. В. Серин, в книге «Физика низких температур», ИЛ, М., стр. 611, 1959.
6. J. Вардеен, в книге «Физика низких температур», ИЛ, М., стр. 679, 1959.
7. А. А. Абрикосов, И. И. Халатников, УФН 65, 551 (1958).
8. А. А. Абрикосов, И. И. Халатников, в книге «Физика низких температур», ИЛ, М., стр. 885, 1959.
9. Н. А. Воорсе, УФН 72, 99 (1960).
10. L. N. Соорер, УФН 72, 117 (1960).
11. А. А. Абрикосов, УФН 87, 125 (1965).
12. Л. В. Келдыш, УФН 86, 327 (1965).
13. Б. Т. Гейликман, УФН 88, 327 (1966).
14. Н. Е. Алексеевский, УФН 95, 253 (1968).
15. Н. В. Агеев, Н. Е. Алексеевский, Н. И. Михайлов, В. Ф. Шамрай, Письма ЖЭТФ 6, 901 (1967).
16. В. Т. Matthias, Т. Н. Geballe, L. D. Longinatti, E. Corenzwit, G. W. Hull, R. H. Willens, J. P. Maita, Science 156, 645 (1967).
17. W. H. Keesom, J. N. van den Ende, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, № 219. (1932); W. H. Keesom, Y. A. Kок, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, № 221 (1932); Physica 1, 175 (1934).
18. C. J. Gorter, Arch. Mus. Teyler 7, 378 (1933).
19. W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787 (1933).
20. Ю. Н. Рябинин, Л. В. Шубников, Nature 134, 286 (1934); 135, 581 (1935).
21. Ю. Н. Рябинин, Л. В. Шубников, Phys. Zs. UdSSR 5, 641; 6, 557 (1934); 7, 122 (1935).
22. H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, № 119, № 120, № 122 (1911).
23. A. de Haas, G. L. Lorentz, Physica 5, 385 (1925).
24. D. Shoenberg, Nature 143, 434 (1939).
25. П. Л. Капица, ДАН СССР 18, 21 (1938).
26. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 11, 592 (1941).
27. Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 77 (1947).
28. E. Maxwell, Phys. Rev. 78, 477 (1950).
29. C. A. Reynolds, В. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt, Phys. Rev. 78, 487 (1950).
30. W. Allen, R. Dawton, M. Bär, R. Mendelson, J. Olsen, Nature 166, 1071 (1950).
31. Т. Н. Geballe, В. Т. Matthias, G. W. Hall, E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 6, 275 (1961).
32. D. K. Finnemore, D. E. Mapother, Phys. Rev. Lett. 9, 288 (1962).
33. J. W. Gibson, R. A. Hein, Phys. Rev. 141, 407 (1966).
34. R. A. Hein, J. W. Gibson, Phys. Rev. 131, 1105 (1963).
35. E. Bucher, F. Heiniger, J. Muller, J. L. Olsen, Proc. 9th Intern. Conf. on Low Temperat. Physics (LT-9), Columbus, Ohio (1946), Plenum Press, № 4.
36. В. Т. Matthias, Т. Н. Geballe, E. Corenzwit, G. W. Hall, Phys. Rev. 129, 1025 (1963).
37. E. Bucher, J. Muller, J. L. Olsen, C. Palmu, Phys. Lett. 15, 303 (1965).
38. H. Fröhlich, Phys. Rev. 79 845 (1950).
39. J. Вардеен, Phys. Rev. 80, 567 (1950).
40. L. Соорер, Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
41. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 40, 1676 (1961).
42. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, Phys. Stat. Sol. 9, 267 (1965).
43. J. Вардеен, L. Соорер, J. Schriffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957); см. перевод: сб. «Теория сверхпроводимости», ИЛ, М., 1960.
44. Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ 34, 58, 73 (1958).
45. Н. Н. Боголюбов, Nuov. cim. 7, 794 (1958).
46. F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. A149, 71 (1935); Physica 2, 341 (1935).
47. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A216, 547 (1953).

48. В. К. Аркадьев, ДАН СССР 47, 18 (1945).
49. D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. A152, 10 (1935).
50. R. Peierls, Proc. Roy. Soc. A155, 613 (1936).
51. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 371 (1937).
52. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 13, 377 (1943).
53. Е. М. Лифшиц, Ю. В. Шарвин, ДАН СССР 79, 783 (1951).
54. Л. В. Шубников, И. Е. Нахутин, Nature 139, 589 (1937).
55. И. Нахутин, ЖЭТФ 8, 717 (1938).
56. И. Нахутин, ЖЭТФ 9, 709 (1939).
57. А. И. Шальников, J. Phys. USSR 9, 202 (1945).
58. А. Г. Мешковский, А. И. Шальников, J. Phys. USSR 11, 1 (1947).
59. А. Г. Мешковский, А. И. Шальников, ЖЭТФ 17, 851 (1947).
60. А. Г. Мешковский, ЖЭТФ 19, 1 (1949).
61. Ю. В. Шарвин, Б. М. Балашова, ЖЭТФ 23, 222 (1952).
62. A. L. Schawlow, V. T. Matthias, H. W. Lewis, G. E. Devlin, Phys. Rev. 95, 1344 (1954).
63. A. L. Schawlow, Phys. Rev. 101, 573 (1956).
64. В. М. Балашова, Ю. В. Шарвин, ЖЭТФ 31, 40 (1956).
65. Ю. В. Шарвин, ЖЭТФ 33, 1341 (1957).
66. Ю. В. Шарвин, В. Ф. Гантмахер, ЖЭТФ 38, 1456 (1960).
67. Т. Е. Фабер, Proc. Roy. Soc. A248, 460 (1958).
68. Ю. В. Шарвин, ЖЭТФ 38, 298 (1960).
69. A. L. Schawlow, G. E. Devlin, Phys. Rev. 110, 1011 (1958).
70. P. B. Aleris, Phys. Rev. 105, 104 (1957).
71. A. L. Schawlow, G. E. Devlin, J. K. Hulm, Phys. Rev. 116, 626 (1959).
72. W. De Sorbo, W. A. Nealy, Cryogenics 4, 257 (1964).
73. А. Ф. Андреев, ЖЭТФ 51, 1510 (1966).
74. В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 20, 1069 (1950).
75. В. Л. Гинзбург, Nuov. cim. 2, 1234 (1955).
76. Л. П. Горьков, ЖЭТФ 34, 735 (1958).
77. Л. П. Горьков, ЖЭТФ 36, 1918 (1959); 37, 1407 (1959).
78. N. R. Werthamer, Phys. Rev. 132, 663 (1963).
79. L. Tewordt, Phys. Rev. 132, 595 (1963); Zs. Phys. 180, 385 (1964); Phys. Rev. 137, A1745 (1965).
80. K. Maki, Physics 1, 21, 127, 201 (1964).
81. K. Maki, Phys. Rev. 141, 331 (1966).
82. K. Maki, T. Suzuki, Phys. Rev. 139, A868 (1965).
83. W. Silvert, L. N. Cooper, Phys. Rev. 141, 336 (1966).
84. A. J. Bennett, L. M. Falicov, Phys. Rev. 154, 302 (1967).
85. V. D. Arp, R. S. Collier, R. A. Kamper, H. Meissner, Phys. Rev. 145, 231 (1966).
86. H. J. Fink, A. G. Presson, Phys. Rev. 151, 219 (1966).
87. E. Abrahams, T. Tsuneto, Phys. Rev. 152, 416 (1966).
88. А. А. Абрикосов, ДАН СССР 86, 489 (1952).
89. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 32, 1442 (1957).
90. С. Р. Веан, М. В. Доyle, А. Г. Пинкус, Phys. Rev. Lett. 9, 93 (1962).
91. С. Р. Веан, Rev. Mod. Phys. 36, 35 (1964).
92. С. В. Сударева, Н. Н. Буйнов, В. А. Возилкин, Е. П. Романов, ФММ 21, 388 (1966).
93. P. G. de Gennes, M. Tinkham, Physics 1, 107 (1964).
94. G. Rickayzen, Phys. Rev. 138, A73 (1965).
95. H. L. Caswell, J. Appl. Phys. 36, 80 (1965).
96. Е. А. Шаповал, ЖЭТФ 51, 669 (1966).
97. R. Klein, G. Fisher, Phys. Rev. 150, 222 (1966).
98. S. Strässler, P. Wyder, Phys. Rev. 158, 319 (1967).
99. R. Abeles, R. W. Cohen, W. R. Stowell, Phys. Rev. Lett. 18, 902 (1967).
100. R. H. Parmenter, Phys. Rev. 166, 392 (1968).
101. R. S. Thompson, A. Baratoff, Phys. Rev. 167, 361 (1968).
102. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 44, 1675 (1963).
103. J. Lowell, Cryogenics 5, 185 (1965).
104. J. Bardeen, M. J. Stephen, Phys. Rev. 140, A1197 (1965).
105. R. R. Have, Phys. Rev. Lett. 15, 865 (1965); Phys. Rev. 168, 442 (1968).
106. K. Maki, Ann. of Phys. 34, 363 (1965).
107. P. G. de Gennes, Solid State Commun. 3, 127 (1965).
108. В. П. Галайко, ЖЭТФ 50, 1322 (1966).
109. И. О. Кулик, ЖЭТФ 50, 1617 (1966).
110. A. L. Fetter, P. C. Hohenberg, P. Pincus, Phys. Rev. 147, 140 (1966).
111. W. Fite, A. G. Redfield, Phys. Rev. Lett. 17, 381 (1966).
112. I. Peschel, Solid State Commun. 4, 495 (1966).
113. L. Neumann, L. Tewordt, Zs. Phys. 191, 73 (1966).
114. G. Eilenberger, Phys. Rev. 153, 584 (1967).
115. P. Lebowhl, M. J. Stephen, Phys. Rev. 163, 376 (1967).

116. Ch. Caroli, K. Maki, Phys. Rev. 164, 591 (1967).
117. H. Trauble, U. Essmann, Phys. Stat. Sol. 20, 95 (1967).
118. R. Leadon, H. Suhl, Phys. Rev. 165, 596 (1968).
119. D. Cribier, B. Jacrot, L. Madhav Rao, B. Farnoux, Phys. Lett. 9, 106 (1964).
120. R. H. Kroppschot, V. Arp, УФН 78, 653 (1962).
121. J. E. Kunzler, УФН 86, 125 (1965).
122. В. П. Карасик, Физика и техника сильных магнитных полей, изд-во «Наука», М., 1964.
123. C. Laverick, Cryogenics 5, 152 (1965).
124. A. F. Hildebrandt, H. Wahlquist, D. D. Elleman, J. Appl. Phys. 33, 1798 (1962); A. F. Hildebrandt, D. D. Elleman, F. C. Whitmore, R. Simpkins, J. Appl. Phys. 33, 2375 (1962).
125. D. D. Elleman, A. F. Hildebrandt, P. Simpkins, F. C. Whitmore, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 309 (1962).
126. F. Rotwarf, R. C. Thiel, S. H. Autler, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 189 (1962).
127. H. van Beelen, A. J. P. T. Arnold, R. de Bruyn Ouboter, J. J. M. Beenakker, K. W. Taconis, Phys. Lett. 4, 310 (1963).
128. T. Erber, Discovery 24, № 2, 10 (1963).
129. F. B. Silsbee, J. Washgt, Ac. Sci. 6, 597 (1916).
130. F. London, Superfluids, vol. I, New York, p. 152, 1950.
131. B. S. Deaver, W. M. Fairbank, Phys. Rev. Lett. 7, 43 (1961).
132. R. Doll, M. Näbauer, Phys. Rev. Lett. 7, 51 (1961).
133. L. Onsager, Phys. Rev. Lett. 7, 50 (1961).
134. N. Byers, C. N. Yang, Phys. Rev. Lett. 7, 46 (1961).
135. J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 7, 162 (1961).
136. J. V. Keller, B. Zuminо, Phys. Rev. Lett. 7, 164 (1961).
137. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 42, 299 (1962).
138. R. D. Parks, Science 146, 1429 (1964).
139. W. Brenig, Phys. Rev. Lett. 7, 337 (1961).
140. R. D. Parks, J. M. Mochel, Phys. Rev. Lett. 11, 354 (1963).
141. A. Bohr, B. R. Mottelson, Phys. Rev. 125, 495 (1962).
142. М. Peshkin, Phys. Rev. 127, 1865 (1962).
143. М. Peshkin, Phys. Rev. 132, 14 (1963).
144. В. В. Schwartz, L. N. Cooper, Phys. Rev. 137, A829 (1965).
145. D. A. Uhlenbrock, B. Zuminо, Phys. Rev. 133, A350 (1964).
146. R. H. White, Phys. Rev. 141, 241 (1966).
147. A. L. Fetter, Phys. Rev. 147, 153 (1966).
148. T. Wolfram, G. W. Lehman, Phys. Lett. 21, 631 (1966).
149. M. Schick, Phys. Rev. 166, 404 (1968).
150. F. Bloch, Phys. Rev. 166, 415 (1968).
151. J. E. Zimmerman, A. H. Silver, Phys. Rev. 167, 418 (1968).
152. И. К. Кикоин, С. В. Губарь, ДАН СССР 19, 248 (1938); J. Phys. USSR 3, 333 (1940).
153. Я. И. Френкель, В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ 9, 260 (1939).
154. L.J.F. Groer, Physica 13, 473 (1947).
155. Н. М. Буйлова, В. Б. Сандомирский, УФН 97, 119 (1969).
156. Э. Кинтон, У. Маклин, УФН 97, 495 (1969).
157. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, УФН 98, 95 (1969).
158. Б. Т. Гейликман, В. З. Кресин, УФН, 99, 51 (1969).
159. П. Хозэнберг, УФН 102, 239 (1970).
160. Дж. Бардин, УФН 102, 247 (1970).



## ПАРАМАГНЕТИЗМ СИСТЕМ СЛАБОВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

### § 1. Теория парамагнетизма атомов и ионов

Выше уже отмечалось, что необходимым признаком парамагнитного состояния вещества является наличие у его атомов собственных магнитных моментов. Поэтому парамагнетизмом обладают, например, все атомы, ионы и молекулы, у которых в электронной оболочке нечетное число электронов, ибо при этом полный спин электронной системы всегда отличен от нуля: атомы щелочных металлов, молекула окиси азота NO, свободные радикалы органических соединений, например трифенилметан  $C(C_6H_5)_3$ , и др. Парамагнитны также все атомы и ионы с незаполненной внутренней  $d$ - или  $f$ -оболочкой (переходные элементы) и когда они свободны (в газах) и, как правило, в растворах и кристаллах. Могут быть парамагнитными и молекулы с четным числом электронов (молекулярный кислород, органические бирадикалы). Большое число твердых и жидких металлов также парамагнитно.

В общем случае, в отсутствие внешнего поля, дезориентирующее действие теплового движения, как правило, не допускает образования в макротелах самопроизвольной упорядоченной ориентации собственных атомных магнитных моментов. Ниже (см. гл. 17—19) будет показано, что лишь при особых условиях обменное взаимодействие между носителями атомных магнитных моментов и при  $H = 0$  может создать самопроизвольную ориентацию, т. е. ферро- или антиферромагнитное состояние.

В парамагнетиках намагниченность возникает и начинает расти лишь с включением и увеличением напряженности внешнего магнитного поля. Если поле не очень велико, так что энергия элементарных магнетиков в поле, равная по порядку величины  $\mu_B H$ , мала по сравнению с их средней тепловой энергией  $kT$ , т. е.  $\mu_B H \ll kT$ , то намагниченность возрастает прямо пропорционально величине поля:

$$I \approx \chi_{\text{пм}} H,$$

где парамагнитная восприимчивость  $\chi_{\text{пм}}$  не зависит от поля, но сильно зависит от температуры. Опыт в ряде случаев подтверждает этот общий вывод. Однако наряду с этим есть много случаев, когда парамагнитная восприимчивость практически не зависит от температуры (например, у щелочных металлов, см. гл. 11).

1. **Классическая теория Ланжевена.** Первая теория парамагнетизма была развита Ланжевенем [1] [см. также Ван-Флек (1932), Введенский и Ландсберг (1929)] в рамках классической статистической теории. В этом первом варианте теории не учитывалось взаимодействие между атомами и пространственное квантование, т. е. рассматривался идеальный классический газ магнитных стрелок.

В гл. 7 при выводе формулы (7.3) для ларморовской частоты [см. также (2.38)] мы видели, что в случае свободного атома магнитное поле  $H$  не изменяет угла между орбитальным магнитным моментом атома  $\mu$  и направлением вектора  $H$ , а лишь приводит к прецессии орбиты вокруг поля  $H$ . Таким образом, непосредственное действие магнитного поля на свободные атомы приводит лишь к возникновению в них диамагнитного момента. Однако если учесть взаимодействие между атомами, то оказывается возможным и парамагнитный эффект, т. е. изменение ориентации магнитных моментов атома по отношению к полю. Это имеет место даже в случае идеальных газов, где не

учитываются явно межатомные взаимодействия. Однако неявно они учитываются в столкновениях атомов друг с другом при их хаотическом тепловом движении. Система считается идеальной, если время удара  $\tau_{уд}$  (когда атомы взаимодействуют) значительно меньше времени свободного пробега  $\tau_{проб}$  (когда атомы практически свободны):  $\tau_{уд} \ll \tau_{проб}$ . При каждом столкновении атомов направления их магнитных моментов, вообще говоря, могут меняться:  $\Delta\mu \neq 0$ . Если магнитное поле отсутствует ( $H = 0$ ), то термодинамически равновесное суммарное изменение векторов магнитного момента атомов по всему газу, в силу хаотичности теплового движения, будет равно нулю:  $\sum \Delta\mu = 0$  (газ не может намагнититься под влиянием тепловых столкновений). Если же газ поместить в поле, то он намагнитится. Это произойдет потому, что, как мы видели, энергия электронов атома в поле тем меньше, чем меньше угол между магнитным моментом атома  $\mu$  и полем  $H$  (см. § 5 гл. 5). В статистической физике это учитывается теоремой Больцмана, согласно которой вероятность данного состояния атома в системе, находящейся в термодинамическом равновесии, тем больше, чем меньше энергия атома. Таким образом, в результате столкновений атомов в газе при  $H \neq 0$  они будут изменять свои состояния главным образом так, чтобы при этом угол между их магнитным моментом  $\mu$  и полем  $H$  уменьшался. Вероятность таких процессов определяется в классическом случае, согласно (5.23), Больцмановским фактором  $\exp(-\Delta\mathcal{E}/kT) = \exp(\mu H/kT)$ . Отсюда сразу видно, что интенсивность всего процесса определяется величиной отношения двух энергий: энергии относительно поля  $-\mu \cdot H$  и средней тепловой энергии  $kT$  (см. ниже).

Обозначим через  $\vartheta$  угол между магнитным полем  $H$  и вектором атомного магнитного момента  $\mu$ , а через  $\phi$  — азимут вокруг направления поля. Тогда энергия атома в магнитном поле будет равна  $-\mu H \cos \vartheta$  и статистическая сумма (интеграл) (5.21) примет вид

$$Z(H) = \left[ \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu H \cos \vartheta}{kT}\right) \sin \vartheta d\vartheta \right]^N = \left[ \frac{4\pi kT}{\mu H} \operatorname{sh}\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \right]^N. \quad (9.1)$$

Часть выражения (9.1), зависящая от кинетической энергии, несущественна для намагниченности, так как не зависит от поля. Доля термодинамического потенциала  $F^1$  [см. (5.4)], зависящая от поля, согласно (5.20) равна

$$F^1(H, T) = -NkT \ln \left( \frac{4\pi kT}{\mu H} \operatorname{sh} \frac{\mu H}{kT} \right), \quad (9.1a)$$

и по (5.22) будем иметь для намагниченности

$$I = N\mu \left( \operatorname{cth} \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right) = N\mu L \left( \frac{\mu H}{kT} \right). \quad (9.2)$$

Здесь  $L(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}$  классическая функция Ланжевена; ее предельные значения:  $L(0) = 0$  и  $L(\infty) = 1$ . При малых  $x$  имеем  $\operatorname{cth} x \approx 1/x + x/3$  и, следовательно,  $L(x) \approx 1/x + x/3 - 1/x \approx x/3$ . В случае слабых полей, т. е. при  $\mu H \ll kT$ , из (9.2) следует

$$\chi_{\text{ПМ}} = \frac{I}{H} = \frac{N\mu^2}{3kT}. \quad (9.3)$$

Соотношение (9.3) дает теоретическое объяснение опытному закону Кюри (6.5). При очень низких температурах или сильных полях, когда  $\mu H \gg kT$ , линейная связь между  $I$  и  $H$  нарушается и намагниченность, согласно (9.2), с ростом  $H$  приближается к своему максимальному значению  $N\mu$ , т. е. к насыщению.

Полученный результат неявно учитывает квантовую природу атома самим фактом существования магнитного момента  $\mu$ , определяемого квантом действия  $h$ .

Формула (9.2), полученная на основе классической теории, противоречит третьему началу термодинамики. В простейшей форме этот закон сводится к тому, что энтропия системы при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  должна стремиться к нулю. Энергия системы относительно внешнего поля равна  $\mathcal{E} = -I \cdot H$ ; поэтому в силу (9.1a), (9.2) и (5.2) для части энтропии, зависящей от магнитного поля, будем иметь

$$\begin{aligned} S(H) &= \frac{Nk}{T} \left[ -H\mu \left( \operatorname{cth} \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right) + kT \ln \left( \frac{4\pi kT}{\mu H} \operatorname{sh} \frac{\mu H}{kT} \right) \right] = \\ &= Nk \left[ \ln \left( \frac{4\pi}{x} \operatorname{sh} x \right) - x \left( \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \right) \right], \end{aligned} \quad (9.4)$$

где ради упрощения записи введено сокращенное обозначение

$$x = \frac{\mu H}{kT}.$$

При  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  величина  $x$  стремится к бесконечности, а из (9.4) видно, что при этом

$$S_{x \rightarrow \infty} \rightarrow -\infty.$$

Причина этого противоречия заключается в том, что в классической теории при выводе формулы (9.2) игнорируется пространственное квантование атомных магнитных моментов, при учете которого отпадает указанное противоречие.

До появления последовательной квантовой механики уточнение изложенной классической теории парамагнетизма сводилось: 1) к учету пространственного квантования и 2) к учету взаимодействия между атомными магнитными моментами парамагнетиков.

**2. Учет пространственного квантования.** Чтобы учесть пространственное квантование, достаточно принять, что в (9.1) величина  $\cos \vartheta$ , согласно (2.25), изменяется не непрерывно, а принимает дискретный ряд возможных значений. Допустим для простоты, что каждый атом парамагнетика имеет один валентный электрон, участвующий в парамагнетизме, и что имеется лишь два энергетических уровня соответственно со спиновыми квантовыми числами  $1/2$  и  $-1/2$ . Проекция магнитного момента на направление внешнего магнитного поля для верхнего уровня будет  $-g\mu_B/2$ , а для нижнего  $+g\mu_B/2$ . Тогда при температуре  $T$  равновесные относительные заселенности этих уровней будут

$$N_- = \frac{e^x}{e^x + e^{-x}} \quad \text{и} \quad N_+ = \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}}; \quad N_- + N_+ = 1,$$

где

$$x = \frac{g\mu_B H}{2kT}.$$

Таким образом, намагниченность

$$I = \frac{Ng\mu_B}{2} \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{Ng\mu_B}{2} \operatorname{th} x,$$

где  $N$  — полное число атомов в единице объема парамагнетика. При  $x \ll 1$   $\operatorname{th} x \approx x$ ; поэтому для намагниченности получаем

$$I = \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{4kT},$$

а для восприимчивости

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{4kT}.$$

Здесь фактор Ланде  $g = 2$ , а  $\mu = \sqrt{3}\mu_B$  по (2.5), поэтому для  $\chi_{\text{пм}}$  получаем классическую формулу (9.3).

В общем случае, когда имеется не только спиновый, но и орбитальный момент, следует использовать формулу (5.22). Замечая, что  $\epsilon_n = g m_j \mu_B H$ , а статистический вес  $g = 1$ , ее можно преобразовать к виду

$$I = N\mu_B \frac{g \sum_{m_j=-j}^{+j} m_j \exp\left(\frac{g\mu_B H}{kT} m_j\right)}{\sum_{m_j=-j}^{+j} \exp\left(\frac{g\mu_B H}{kT} m_j\right)} = Ng\mu_B j B_j\left(\frac{jg\mu_B}{kT} H\right), \quad (9.5)$$

где  $B_j(y)$  — обобщенная функция Ланжевена, называемая также функцией Бриллюэна [2]. Действительно, введем обозначение  $x = g\mu_B H/kT$ , тогда сумму в (9.5) можно записать так:

$$I = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \ln \sum_{m_j=-j}^{+j} \exp(m_j x).$$

С помощью формулы для геометрической прогрессии

$$1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2jx} = \frac{1 - e^{(2j+1)x}}{1 - e^x}$$

получаем

$$I = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left[ \ln \left( e^{-jx} \frac{1 - e^{(2j+1)x}}{1 - e^x} \right) \right]$$

и, используя формулу  $2 \operatorname{sh} x = e^x - e^{-x}$ , находим

$$I = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \ln \left[ \frac{\operatorname{sh} \left( \frac{2j+1}{2} x \right)}{\operatorname{sh} \left( \frac{x}{2} \right)} \right].$$

Это дает

$$I = I_0 \left[ \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{2j+1}{2j} y \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{y}{2j} \right) \right] = I_0 B_j(y), \quad (9.5a)$$

где

$$I_0 = Ng\mu_B j, \quad y = \frac{jg\mu_B H}{kT}.$$

При  $j \rightarrow \infty$  (9.5) переходит в классическую формулу (9.2). Действительно, при  $j \rightarrow \infty$  имеем  $\operatorname{cth}(y/2j) \approx 2j/y + \dots$ , следовательно,

$$\frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left( \frac{y}{2j} \right) \Big|_{j \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{1}{y} \quad \text{и} \quad B_\infty(y) = \operatorname{cth} y - \frac{1}{y} = L(y).$$

Если элементарным носителем магнетизма в парамагнитных атомах является электронный спин ( $l=0$ ,  $j=s=1/2$ ), то число возможных ориентаций уменьшится до двух и (9.5a) примет более простой вид:

$$I = I_0 B_{1/2}(y) = Ng\mu_B \frac{1}{2} \operatorname{th} \left( \frac{g\mu_B H}{2kT} \right). \quad (9.5b)$$

В случае слабых полей ( $\mu_B H \ll kT$ ) из (9.5) получаем

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{N\mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3kT}, \quad (9.6)$$

т. е. снова закон Кюри (6.5) или (9.3) с заменой  $\mu_B^2$  на  $\mu_B^2 g^2 j(j+1)$ . Из (9.6) можно определить постоянную закона Кюри (6.5), а именно:

$$C = \frac{N}{3k} [\mu_B^2 g^2 j(j+1)]. \quad (9.7)$$

Таким образом, зная из опыта  $C$  и универсальные постоянные  $k$ ,  $N$  и  $\mu_B$ , можно определить эффективное число магнетонов  $P_{\text{эфф}}$ , приходящихся на один атом парамагнетика:

$$P_{\text{эфф}} = g \sqrt{j(j+1)}. \quad (9.8)$$

**3. Квантовомеханическая теория (Ван-Флек) — общий случай.** Строгая квантовомеханическая теория парамагнетизма, развитая Ван-Флеком [3] [см. также Кубо [4], Герлах [5] и Ван-Флек (1932)], приводит внешне к такому же выражению для парамагнитной восприимчивости (9.6), как классическая теория и элементарная квантовая векторная модель атома. Остановимся несколько подробнее на квантовомеханическом выводе формулы для магнитной восприимчивости. При этом, в отличие от рассмотрения, приведенного в гл. 5 и 7, энергию относительно магнитного поля будем считать малой не только по сравнению с расстояниями между энергетическими уровнями невырожденных состояний атома, но также и по сравнению со средней тепловой энергией  $kT$  (случай слабых полей или высоких температур:  $\mu_B H \ll kT$ ); поэтому мы пока не будем учитывать явления магнитного насыщения и в выражении магнитного момента системы ограничимся только линейными членами относительно магнитного поля. Подставляя выражение для энергии (5.4б) в статистическую сумму (5.24), разлагая экспоненту в степенной ряд по малой

величине  $\mu_B H/kT$  и удерживая члены не выше второй степени относительно  $H$ , находим \*)

$$Z(H, T) = \sum_n \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right) \left\{ 1 + \frac{H(n|\hat{M}_z^{(0)}|n)}{kT} - \frac{H^2}{kT} \left[ \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (n|x_i^2 + y_i^2|n) - \sum_{n'(\neq n)} \frac{|(n|\hat{M}_z^{(0)}|n')|^2}{\mathcal{E}_{n'}^0 - \mathcal{E}_n^0} - \frac{|(n|\hat{M}_z^{(0)}|n)|^2}{2kT} \right] \right\}. \quad (9.9)$$

Из простых соображений симметрии \*\*) следует, что сумма

$$\sum_n \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right) (n|\hat{M}_z^{(0)}|n) = 0, \quad (9.10)$$

т. е., другими словами, парамагнетик не обладает самопроизвольным магнитным моментом. Таким образом, статистическая сумма (9.9) для газа  $N$  частиц примет вид

$$Z(H, T) = (Z^{(0)})^N \left\{ 1 + \frac{H^2}{kTZ^{(0)}} \sum_n \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right) \left[ \frac{|(n|\hat{M}_z^{(0)}|n)|^2}{2kT} + \sum_{n'(\neq n)} \frac{|(n|\hat{M}_z^{(0)}|n')|^2}{\mathcal{E}_{n'}^0 - \mathcal{E}_n^0} - \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^z (n|x_i^2 + y_i^2|n) \right] \right\}^N, \quad (9.11)$$

где через  $Z^0$  обозначена статистическая сумма (9.9) при  $H = 0$ , а через  $z_0$  — полное число электронов в оболочке атома. Из (9.11) в силу (5.30) в наших приближениях ( $\mu_B H \ll kT$ ) получаем для восприимчивости

$$\chi = \frac{N}{kTZ^{(0)}} \sum_n |(n|\hat{M}_z^{(0)}|n)|^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^{(0)}}{kT}\right) + \frac{2N}{Z^{(0)}} \sum_{n \neq n'} \frac{|(n|\hat{M}_z^{(0)}|n')|^2}{\mathcal{E}_{n'}^0 - \mathcal{E}_n^0} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right) - \frac{Ne^2}{Z^{(0)}4mc^2} \times \sum_n \sum_{i=1}^z (n|x_i^2 + y_i^2|n) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right). \quad (9.12)$$

Найденное общее выражение для магнитной восприимчивости системы атомов или ионов носит название обобщенной формулы Ланжевена — Дебая.

Первая сумма в правой части (9.12) дает вклад в восприимчивость от ориентационного парамагнетизма, а вторая и третья суммы дают уже знакомые нам [см. (7.8)] вклады соответственно от ванфлековского поляризационного парамагнетизма и прецессионного диамагнетизма. Следуя Ван-Флеку (1932), придадим формуле (9.12) более простую форму. Обычно квантовым числам  $n$  и  $n'$  отвечают разности энергий  $\mathcal{E}_{n'}^0 - \mathcal{E}_n^0$ , большие по сравнению с  $kT$ , а состояния с  $n$  принимают за состояния с наименьшей энергией. Вторые индексы  $j$  или  $j'$  соответствуют внутреннему, вращательному или спиновому квантовым числам, им обычно соответствуют разности энергий  $\mathcal{E}_{n'j}^0 - \mathcal{E}_{nj}^0$ , сравнимые по величине или даже

\*) Здесь под  $n$  и  $n'$  следует понимать полный набор квантовых чисел атома или молекулы, например  $njm$  или  $nJmJ$ .

\*\*) А именно, если  $(n|\hat{M}_z^{(0)}|n) \neq 0$ , то обязательно существует стационарное состояние с той же самой энергией  $\mathcal{E}_n^0$ , но с  $z$  — проекцией магнитного момента — другого знака, ибо при  $H = 0$  энергия атома не зависит от «направления» вращения электронов вокруг оси  $z$ .

меньшие, чем  $kT$ . Третьи индексы  $m$  и  $m'$  соответствуют магнитному квантовому числу, которое определяет ориентацию «орбиты» относительно оси квантования. Таким образом, различные компоненты (уровни) нормального (основного) мультиплета соответствуют фиксированному значению  $n$  и различным значениям  $j$  и  $m$  \*). Для возбужденных мультиплетов  $n' \neq n$ . Заметим здесь, что первые два из этих чисел ( $n$  и  $j$ ) в общем случае символизируют каждое более чем одно квантовое число. Поэтому  $n$ ,  $j$ ,  $m$  правильнее именовать индексами, а не квантовыми числами. Таким образом, все дальнейшие расчеты имеют более общее значение и не ограничены системами с тремя степенями свободы.

Энергия  $\mathcal{E}_n^0$  (при  $H = 0$ ) не зависит от магнитного квантового числа  $m$ , и поэтому  $\mathcal{E}_{njm}^0 \rightarrow \mathcal{E}_{nj}^0$ . В формуле (9.12) можно перейти от матричных элементов оператора слагающей момента  $\hat{M}_z^{(0)}$  к оператору абсолютного значения момента  $\hat{M}^{(0)}$  согласно общей формуле («условие спектроскопической устойчивости»)

$$\sum_{m, m'} |(njm | \hat{M}_z^{(0)} | n'j'm')|^2 = \frac{1}{3} \sum_{m, m'} |(njm | \hat{M}^{(0)} | n'j'm')|^2, \quad (9.13)$$

где

$$\begin{aligned} |(njm | \hat{M}^{(0)} | n'j'm')|^2 = \\ = |(njm | \hat{M}_z^{(0)} | n'j'm')|^2 + |(njm | \hat{M}_y^{(0)} | n'j'm')|^2 + |(njm | \hat{M}_x^{(0)} | n'j'm')|^2. \end{aligned}$$

Для пояснения доказательства формулы (9.13) [см. Ван-Флек (1932)] рассмотрим унитарное преобразование волновых функций и операторов в квантовой механике. Пусть мы имеем систему ортонормированных и волновых функций  $\psi_{njm}^0(r)$  и какой-нибудь оператор  $\hat{A}$ ; матрица этого оператора в представлении данных волновых функций имеет вид

$$(njm | \hat{A} | n'j'm')_0 = \int \psi_{njm}^{0*}(r) \hat{A} \psi_{n'j'm'}^0(r) dr.$$

Если теперь с помощью матрицы унитарного преобразования  $S(njm; n'j'm')$  перейти к новым волновым функциям

$$\psi_{nmj}(r) = \sum_{n'j'm'} S(nmj; n'm'j') \psi_{n'm'j'}^0(r),$$

то матрица оператора  $\hat{A}$  в новых функциях  $\psi_{nmj}$  будет связана с матричными элементами в старых функциях формулой

$$\begin{aligned} (njm | \hat{A} | n'j'm') = \\ = \sum_{n''j''m''; n'''j'''m'''} S^*(njm; n''j''m'') (n''j''m'' | \hat{A} | n'''j'''m''')_0 S(n'''j'''m'''; n'j'm'). \end{aligned}$$

Рассмотрим случай вырожденного состояния с данной энергией, т. е. с данным  $n$ , но различными  $j$ ,  $m$ . Тогда матрица  $S$  будет диагональна по  $n$  и мы будем иметь конечные суммы для преобразованных функций:

$$\psi_{njm}(r) = \sum_{j'm'} S(njm; nj'm') \psi_{nj'm'}^0(r),$$

и поэтому

$$\begin{aligned} (njm | \hat{A} | n'j'm') = \\ = \sum_{j''m''; j'''m'''} S^*(njm; nj''m'') (nj''m'' | \hat{A} | nj'''m''')_0 S(nj'''m'''; n'j'm'). \end{aligned}$$

\*) Здесь использованы обозначения  $j$  и  $m$  (точнее,  $m_j$ ) для одноэлектронного атома; следует иметь в виду, что все последующие формулы справедливы и для многоэлектронных атомов. Для этого следует лишь совершить замену  $jm \rightarrow Jm_j$ .

Отсюда находим

$$\begin{aligned} \sum_{jm; j'm'} |(n jm | \hat{A} | n' j' m')|^2 &= \\ &= \sum_{\substack{j''m''; j'''m''' \\ j^{IV}m^{IV}; j^{V}m^V}} [S^*(n jm; n j''m'') (n j''m'' | \hat{A} | n' j'''m''')_0 \times \\ &\times S(n' j'''m'''; n' j' m') S^*(n' j' m'; n' j^V m^V) (n j^{IV} m^{IV} | \hat{A} | n' j^V m^V)_0 \times \\ &\times S(n j^{IV} m^{IV}; n jm)]. \end{aligned}$$

Условия ортонормировки для унитарных матриц гласят:

$$\sum_{jm} S^*(n jm; n j''m'') S(n j^{IV} m^{IV}; n jm) = \delta(j''m''; j^{IV} m^{IV}),$$

тогда из второго равенства, заменяя  $n jm$ ,  $j''m''$ ,  $j^{IV} m^{IV}$  соответственно на  $n' j' m'$ ,  $j^V m^V$ ,  $j'''m'''$ , получаем

$$\sum_{jm; j'm'} |(n jm | \hat{A} | n' j' m')|^2 = \sum_{jm; j'm'} |(n jm | \hat{A} | n' j' m')_0|^2. \quad (9.13a)$$

Применим это равенство к случаю, когда на атом не действует магнитное поле и заданы  $n j$ , т. е. когда мы имеем пространственное вырождение. Магнитные квантовые числа  $m$  и  $m'$  соответствуют разным ориентациям орбит относительно оси квантования. Каноническое преобразование от  $\psi_{n jm}^0$  к  $\psi_{n jm}$  означает просто поворот осей, при котором ось квантования переходит от одного направления к другому. Ясно, что если оператор  $\hat{A}$  есть вектор, то двойная сумма в (9.13a) в силу симметрии имеет то же самое значение. Если вместо  $\hat{A}$  взять любое из трех слагаемых  $\hat{A}_x$ ,  $\hat{A}_y$ ,  $\hat{A}_z$  и затем усреднить (9.13a) по всем возможным направлениям для оси квантования, то после усреднения (при  $H = 0$ ) ни для какой из осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  не будет никакого преимущества. Но мы доказали, что выражение в виде (9.13a) инвариантно по отношению к выбору оси квантования и, следовательно, усреднение по всем направлениям для этой оси не обязательно. Поэтому (9.13a) всегда имеет одинаковое значение для  $\hat{A}_x$ ,  $\hat{A}_y$  и  $\hat{A}_z$ , и в результате будем иметь

$$\sum_{m, m'} |(n jm | \hat{A}_{x, y, z} | n' j' m')|^2 = \frac{1}{3} \sum_{m, m'} |(n m j | \hat{A} | n' j' m')|^2,$$

что и совпадает с формулой (9.13). Условие (9.13) в классическом пределе аналогично условию  $\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$  при наличии центральной симметрии.

При выполнении условия (9.13) формула (9.12) примет вид

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{N}{3kTZ(0)} \sum_{n, j, m} |(n jm | \hat{M}^{(0)} | n jm)|^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT}\right) + \\ &+ \frac{2N}{3Z(0)} \sum'_{\substack{n, j, m \\ n', j', m'}} \frac{|(n jm | \hat{M}^{(0)} | n' j' m')|^2}{h\nu(n' j'; nj)} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT}\right) - \\ &- \frac{Ne^2}{Z(0)4\pi mc^2} \sum_{n, j, m} \sum_{i=1}^{z_0} (n jm | x_i^2 + y_i^2 | n jm) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right). \quad (9.14) \end{aligned}$$

Здесь во второй сумме штрих означает, что исключены члены с  $j' = j$ , но член с  $n' = n$  сохранен, а  $h\nu(n' j'; nj) = \mathcal{E}_{n' j'}^0 - \mathcal{E}_{nj}^0$ . Далее мы будем рассматривать случай, когда

$$|h\nu(n' j'; nj)| \gg kT \quad (n' \neq n), \quad (9.15a)$$

$$|h\nu(n' j'; nj)| \ll kT \quad (n' \neq n); \quad (9.15b)$$

условие (9.15а) означает, что расстояние между соседними мультиплетами ( $n' = n + 1$ ) велико по сравнению с  $kT$ , а условие (9.15б) означает, что расстояния между соседними уровнями внутри мультиплета ( $j' = j + 1$ ,  $n' = n$ ) малы по сравнению с  $kT$ . Если эти условия выполняются, то члены с  $n' = n$  из второй суммы (9.14) можно несколько преобразовать [Ван-Флек (1932)]. Для этого рассмотрим два каких-то слагаемых из второй суммы (9.14) с  $n' = n$ , а именно  $j = j_1$ ,  $m = m_1$ ,  $j' = j_2$ ,  $m' = m_2$  и  $j = j_2$ ,  $m = m_2$ ,  $j' = j_1$ ,  $m' = m_1$ , т. е.

$$\frac{2 |(nj_1 m_1 | \hat{M}^{(0)} | nj_2 m_2)|^2}{h\nu (nj_2; nj_1)} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj_1}^0}{kT}\right) + \frac{2 |(nj_2 m_2 | \hat{M}^{(0)} | nj_1 m_1)|^2}{h\nu (nj_1; nj_2)} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj_2}^0}{kT}\right). \quad (9.16)$$

В числителях обеих дробей квадраты модулей матричных элементов оператора  $\hat{M}^{(0)}$  в силу его самосопряженности одинаковы, знаменатели же их отличаются лишь знаком. Величину  $\mathcal{E}_{nj_2}^0$  можно представить в виде  $\mathcal{E}_{nj_1}^0 + h\nu (nj_2; nj_1)$ , разложить экспоненту второй дроби согласно (9.15б) по степеням малой величины

$$w = \frac{h\nu (nj_1; nj_2)}{kT}$$

и ограничиться членами не выше первой степени  $w$ . Тогда вместо (9.16) будем иметь

$$\frac{2}{wkT} |(nj_1 m_1 | \hat{M}^{(0)} | nj_2 m_2)|^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj_1}^0}{kT}\right) [1 - (1-w) + \dots] = \frac{1}{kT} [|nj_1 m_1 | \hat{M}^{(0)} | nj_2 m_2)|^2 + |(nj_2 m_2 | \hat{M}^{(0)} | nj_1 m_1)|^2] \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj_1}^0}{kT}\right). \quad (9.17)$$

Используя (9.17), формулу (9.14) можно представить в виде \*)

$$\chi = \frac{N}{3kTZ^{(0)}} \sum_{jm; j'm'} |(jm | \hat{M}^{(0)} | j'm')|^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT}\right) + \frac{2N}{3Z^{(0)}} \sum_{\substack{jm; n'j'm' \\ (n' \neq n)}} \frac{|(njm | \hat{M}^{(0)} | n'j'm')|^2}{h\nu (n'; n)} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT}\right) - \frac{Ne^2}{Z^{(0)}4\pi c^2} \sum_j \sum_{m, i=1}^{z_0} (jm | x_i^2 + y_i^2 | jm) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT}\right). \quad (9.18)$$

Здесь  $h\nu (n'j'; nj)$  заменено на  $h\nu (n'; n)$ , так как в силу условия (9.15б) «высокая частота»  $\nu (n'; n)$  слабо зависит от индексов  $j$ , определяющих расстояние уровней внутри мультиплета. Займемся дальнейшим упрощением записи (9.18). Остановимся сначала на первом, так называемом низкочастотном слагаемом (определяющем восприимчивость ориентационного парамагнетизма), поскольку в нем производится суммирование по группам близких уровней с  $n' = n$  внутри одного мультиплета. По правилам умножения матриц \*\*) имеем

$$\sum_{j'm'} |(jm | \hat{M}^{(0)} | j'm')|^2 = (j | \hat{M}_x^{(0)2} + \hat{M}_y^{(0)2} + \hat{M}_z^{(0)2} | j) = (j | \hat{M}^{(0)2} | j). \quad (9.19)$$

\*) При этом мы объединяем члены с  $n' = n$  из второй суммы с членами первой суммы (9.14). Суммирование по  $n$  в первой, второй и третьей сумме опускается в силу условия (9.15а).

\*\*) Это правило гласит:  $(n'' | \hat{A}\hat{B} | n) = \sum_{n'} (n'' | \hat{A} | n') (n' | \hat{B} | n)$ . В данном случае имеем  $n'' = n$  и  $\hat{A} = \hat{B}$ .



В (9.19) индекс  $m$  опущен, ибо абсолютная величина момента не зависит от его пространственной ориентации. Таким образом, низкочастотная часть восприимчивости (9.18), т. е. восприимчивость ориентационного парамагнетизма, равна

$$\chi_{\text{ориент}}^{\text{пм}} = \frac{N}{3kTZ^{(0)}} \sum_{jm} (j | \hat{M}^{(0)2} | j) \exp \left( -\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT} \right) = \frac{N\bar{\mu}^2}{3kT}, \quad (9.20)$$

где  $\bar{\mu}^2$  — сокращенная запись квадрата низкочастотной части вектора магнитного момента. Двойная черта сверху означает, что усреднение ведется дважды — квантовомеханически в  $(j | \hat{M}^{(0)2} | j)$  и статистически по различным состояниям атомов. В силу известного «правила сумм» [см., например, Бете и Солпитер (1960)] квантовой механики выражение, входящее в «высокочастотную»\* (ванфлековскую) часть восприимчивости (9.18),

$$\sum_{j'm'} | (njm | \hat{M}^{(0)} | n'j'm') |^2$$

не зависит от индексов  $j, m$ . Поэтому ванфлековское слагаемое в (9.18) примет вид [см. также (9.15а)]

$$\frac{2N}{3Z^{(0)}} \sum_{n'(\neq n)} \left[ \frac{|(n | \hat{M}^{(0)} | n')|^2}{h\nu(n'; n)} \exp \left( -\frac{\mathcal{E}_{nj}^0}{kT} \right) \right] = \frac{2N}{3} \sum_{n'(\neq n)} \frac{|(n | \hat{M}^{(0)} | n')|^2}{h\nu(n'; n)}. \quad (9.21)$$

Диамагнитная часть, т. е. третье слагаемое в (9.18), согласно (7.6) или (7.7) равна

$$-\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^{z_0} \langle r_i^2 \rangle. \quad (9.22)$$

Таким образом, в силу (9.21) и (9.22) ванфлековская высокочастотная и диамагнитная части восприимчивости в нашем приближении не зависят от температуры.

Введем сокращенное обозначение

$$N\bar{\alpha} = \frac{2}{3} N \sum_{n'(\neq n)} \frac{|(n | \hat{M}^{(0)} | n')|^2}{h\nu(n'; n)} - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^{z_0} \langle r_i^2 \rangle. \quad (9.23)$$

Тогда, используя (9.20) и (9.23), вместо (9.18) получим

$$\chi = \frac{N\bar{\mu}^2}{3kT} + N\bar{\alpha}. \quad (9.24)$$

Взамен магнитного момента  $\bar{\mu}$  удобно ввести величину  $P_{\text{эфф}}\mu_B$ ; тогда (9.24) примет вид

$$\chi = N \left( \frac{P_{\text{эфф}}^2 \mu_B^2}{3kT} + \bar{\alpha} \right). \quad (9.25)$$

Здесь  $P_{\text{эфф}}$  означает низкочастотную часть магнитного момента, измеренную в магнетонах Бора.

Магнитный момент атома в общем случае состоит из двух частей — орбитальной и спиновой. В различных стационарных состояниях атомов доля этих двух типов моментов различна. Поэтому, хотя и принято говорить о «постоянных» магнитных моментах атомов, следует помнить, что в ряде случаев они могут меняться с температурой.

**4. Частные случаи.** При сравнении общей формулы (9.24) или (9.25) с опытными данными ее надо записать в более конкретном виде, чтобы

\* Эта часть, согласно (9.15а), включает в себя «частоты»

$h\nu(n'; n) \gg kT$ .

в нее входили величины, непосредственно измеряемые на опыте. Для этой цели удобно рассмотреть три частных случая, когда энергетические разности  $h\nu(J, J')$  мультиплетной структуры электронных уровней атомов а) малы по сравнению с  $kT$ , б) велики по сравнению с  $kT$  и в) сравнимы с  $kT$ .

а) Случай узких мультиплетов  $[h\nu(J, J') \ll kT]$ .

В этом случае высокочастотная часть парамагнитного момента отсутствует [Ван-Флек (1932)].

На первый взгляд это утверждение может показаться непонятным, поскольку при условии  $h\nu(J, J') \ll kT$  знаменатели слагаемых второй суммы правой части формулы (9.14) будут малы, а поэтому сами слагаемые велики. Однако в силу этого же условия узости мультиплетов можно произвести разложение

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nJ}^0}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\mathcal{E}_{nJ}^0}{kT} + \dots$$

Тогда в первом приближении вклад в восприимчивость от второй суммы в (9.14) исчезает, поскольку

$$\sum_{J, J'} \frac{|(nJm_J | \hat{M}^{(0)} | nJ'm_J')|^2}{h\nu(nJ; nJ')} = 0,$$

так как  $h\nu(nJ, nJ') = -h\nu(nJ', nJ)$ .

Приведем наглядное физическое объяснение приближенного исчезновения ванфлекковского парамагнетизма для атомов с узкими мультиплетами [Киттель (1963)]. Рассмотрим атомную систему, не имеющую в основном состоянии, описываемом волновой функцией  $|0\rangle^*$ , собственного магнитного момента  $(0 | \hat{M}_z | 0) \equiv 0$ . Недиагональные матричные элементы  $\hat{M}_z$  между основным состоянием и возбужденными ( $n \neq 0$ ) предполагаются отличными от нуля:  $(n | \hat{M}_z | 0) \neq 0$ , и соответствующая им разность энергий равна  $\Delta_{n0} = \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0 > 0$ . Тогда согласно теории возмущения при слабом магнитном поле ( $\mu_B H \ll \Delta_{n0}$ ) для возмущенной волновой функции основного состояния в первом приближении получим

$$|0\rangle' = |0\rangle + \frac{H(n | \hat{M}_z | 0)}{\Delta_{n0}} |n\rangle,$$

а возмущенные возбужденные функции будут иметь вид

$$|n\rangle' = |n\rangle - \frac{H(0 | \hat{M}_z | n)}{\Delta_{n0}} |0\rangle.$$

Теперь диагональный матричный элемент оператора  $\hat{M}_z$  в (возмущенном) основном состоянии будет отличен от нуля и равен

$$(0' | \hat{M}_z | 0') = \frac{2H(n | \hat{M}_z | 0)^2}{\Delta_{n0}},$$

а в возбужденном состоянии  $(n' | \hat{M}_z | n') = -2H(n | \hat{M}_z | 0)^2 / \Delta_{n0}$ .

Рассмотрим частные случаи: 1)  $\Delta_{n0} \ll kT$  — случай узких мультиплетов или низкочастотных матричных элементов. Относительное превышение числа атомов, находящихся в основном состоянии, по (9.5а) приближенно дается выражением  $N\Delta_{n0}/2kT$ , и, следовательно, результирующая намагниченность равна

$$M = \sum_n \frac{2H(n | \hat{M}_z | 0)^2}{\Delta_{n0}} \frac{N\Delta_{n0}}{2kT},$$

\*) Здесь использованы дираковские обозначения для волновых функций  $|n\rangle$  и их сопряженных  $\langle n|$ , где  $n$  — совокупность квантовых чисел, определяющих данное состояние.

а восприимчивость

$$\chi = \frac{N \sum_n |(n | \hat{M}_z | 0)|^2}{kT}.$$

Таким образом, мы пришли к обычному закону Кюри, хотя сам механизм намагничивания обусловлен поляризационным эффектом Ван-Флека. В случае свободных ионов появление намагниченности связано с их перераспределением между различными состояниями  $|n\rangle$ . Любопытно отметить, что в выражении для  $\chi$  величины  $\Delta_{n0}$  выпадают.

2) В противоположном случае  $\Delta_{n0} \gg kT$  (широких мультиплетов или высокочастотных матричных элементов) все частицы находятся в основном состоянии  $|0\rangle$ , следовательно,

$$\chi = 2N \sum_n \frac{|(n | \hat{M}_z | 0)|^2}{\Delta_{n0}},$$

т. е. мы имеем типичный случай ванфлековского парамагнетизма, не зависящего от температуры.

Если пренебречь также и диамагнитной восприимчивостью, которая везде, как правило, мала по сравнению с парамагнитной, то останется лишь низкочастотная часть. В силу малости (по сравнению с  $kT$ ) энергетических разностей мультиплетной структуры атомы могут с большой вероятностью находиться в состояниях с различными  $J'$  [поскольку статистические факторы  $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right)$  для этих энергетически близких состояний мало отличаются друг от друга]. С другой стороны, малость энергий  $h\nu$  ( $J, J'$ ) позволяет считать, что связь орбитального и спинового моментов атома мала по сравнению с их связью с магнитным полем. Это эквивалентно предположению, что атом находится в сильном поле (эффект Пашена — Бака), которое «разрывает» связь между векторами  $L$  и  $S$ , квантовое число  $J$  теряет свой смысл и оба момента  $L$  и  $S$  квантуются в поле независимо друг от друга. Однако этот же результат сохраняется для случая слабых полей, когда «хорошим» квантовым числом является  $J$ . [см. Ван-Флек (1932)]. Поэтому энергия в поле принимает вид  $(m_L + 2m_S) \times \mu_B H$  и выражение для дифференциальной восприимчивости по (5.22) равно

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{\partial}{\partial H} \times \left[ \frac{N\mu_B \sum_{m_L=-L}^{+L} m_L \exp\left(-\frac{m_L \mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{m_L=-L}^{+L} \exp\left(-\frac{m_L \mu_B H}{kT}\right)} + \frac{N\mu_B \sum_{m_S=-S}^{+S} 2m_S \exp\left(-\frac{2m_S \mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{m_S=-S}^{+S} \exp\left(-\frac{2m_S \mu_B H}{kT}\right)} \right]; \quad (9.26)$$

в силу условия  $m_L \mu_B H$  и  $m_S \mu_B H \ll kT$  находим, разлагая показательные функции в ряд и удерживая в числителях и знаменателях лишь первые неисчезающие члены,

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{N\mu_B^2}{kT} \left[ \frac{\sum m_L^2}{2L+1} + \frac{4 \sum m_S^2}{2S+1} \right] \quad (9.27)$$

или поскольку

$$\sum_{m_L=-L}^{+L} m_L^2 = \frac{1}{3}(2L+1)L(L+1) \quad \text{и} \quad \sum_{m_S=-S}^{+S} m_S^2 = \frac{1}{3}(2S+1)S(S+1), \quad (9.28)$$

то для восприимчивости имеем

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{N\mu_{\text{Б}}^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)] = \frac{Np_{\text{эфф}}^2\mu_{\text{Б}}^2}{3kT}, \quad (9.29)$$

причем

$$p_{\text{эфф}} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}. \quad (9.30)$$

Таким образом, снова получается закон Кюри, но эффективное число магнетонов  $p_{\text{эфф}}$  отличается от (9.8). Этот случай реализуется для ионов элементов группы железа.

б) Случай широких мультиплетов  $[h\nu(J, J') \gg kT]$ . В этом случае почти все частицы должны находиться в наименьшем энергетическом состоянии, ибо статистический фактор уже для первого возбужденного нормального состояния (т. е. состояния с тем же главным квантовым числом, что и у нормального состояния, но с  $J' \neq J$  в силу условия  $h\nu(J, J') \gg kT$  исчезающе мал. Таким образом, низкочастотная часть восприимчивости имеет классическую форму (9.6). Однако в этом случае отлична от нуля и высокочастотная часть (диамагнитную часть по-прежнему считаем равной нулю), которая имеет вид

$$N\bar{\alpha} = \frac{N\mu_{\text{Б}}^2}{6(2J+1)} \left[ \frac{F(J+1)}{h\nu(J-1; J)} + \frac{F(J)}{h\nu(J-1; J)} \right], \quad (9.31)$$

где \*)

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2], \quad (9.32)$$

и, следовательно, окончательно имеем

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{Б}}^2 g^2}{3kT} J(J+1) + N\bar{\alpha}. \quad (9.33)$$

Этот случай реализуется для большинства ионов элементов из группы редких земель.

Остановимся подробнее на выводе формулы (9.31). Из формулы (9.12) видно, что вклад второго приближения теории возмущения (его высокочастотной части  $N\bar{\alpha}$  без диамагнитного слагаемого) в общем виде можно записать так:

$$N\bar{\alpha} \cong - \frac{2N}{Z^{(0)}} \sum_{n, n'}' \frac{(n | \hat{W}^{(1)} | n') (n' | \hat{W}^{(1)} | n)}{h\nu(n; n')} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n^0}{kT}\right), \quad (9.34)$$

где согласно (5.40) и (5.38)

$$\hat{W}^{(1)} = \frac{e\hbar}{2mc} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z); \quad (9.35)$$

здесь  $\hat{L}_z$  и  $2\hat{S}_z$  — соответственно операторы  $z$ -й слагающей суммарного орбитального и спинового момента в единицах  $\hbar$ . Учитывая, что энергия  $\mathcal{E}_n^0$  зависит только от квантовых чисел  $n, J$ , в рассматриваемом случае  $h\nu(J, J') \gg kT$  для  $N\bar{\alpha}$  вместо (9.34) получим

$$\begin{aligned} N\bar{\alpha} &= N\mu_{\text{Б}}^2 \left\{ \sum_{n, J} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nJ}^0}{kT}\right) \sum_{m_J=-J}^{+J} \left[ \frac{|(Jm_J | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | J+1, m_J)|^2}{h\nu(J; J+1)} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{|(Jm_J | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | J-1, m_J)|^2}{h\nu(J; J-1)} \right] \right\} \Bigg/ \sum_{n, J} \sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{nJ}^0}{kT}\right) = \\ &= - \frac{N}{2(2J+1)} \sum_{m_J=-J}^{+J} \left[ \frac{|f(J, m_J)|^2}{h\nu(J, J+1)} + \frac{|f(J-1, m_J)|^2}{h\nu(J, J-1)} \right]. \quad (9.36) \end{aligned}$$

\*) Эти члены эквивалентны зеемановским членам второго порядка (недиамагнитным).

Здесь использованы известные выражения [Блохинцев (1961)] для матричных элементов операторов  $\hat{L}_z$  и  $\hat{S}_z$ :

$$\begin{aligned} (J, m_J | \hat{S}_z | J+1, m_J) &= (J+1, m_J | \hat{S}_z | J, m_J) = -(J, m_J | \hat{L}_z | J+1, m_J) = \\ &= -(J+1, m_J | \hat{L}_z | J, m_J) = f(J, m_J) = \\ &= \left[ \frac{(J+L+S+2)(-L+S+L)(J+S-L+1)(J+L-S+1)(J+m_J+1)(J-m_J+1)}{4(J+1)^2 2(J+1)(2J+3)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (9.37)$$

в) Случай средних мультиплетов [ $h\nu(J, J') \approx kT$ ]. В этом случае можно принять, что полное число атомов  $N$  разделяется на группы с данным значением квантового числа  $J$ , т. е.  $N = N_{J_1} + N_{J_2} + \dots$ . Далее, можно считать, что  $N_J = N(2J+1) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_J^0}{kT}\right)$ , где  $(2J+1)$  дает число компонент мультиплета, а  $\mathcal{E}_J^0$  — энергия при  $H=0$  для состояния с данным  $J$ . В результате получаем следующую формулу для восприимчивости:

$$\chi = \frac{N \sum_{J=|L-S|}^{L+S} \{ [g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/3kT] + \bar{\alpha}_J \} (2J+1) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_J^0}{kT}\right)}{\sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_J^0}{kT}\right)}, \quad (9.38)$$

где индекс  $J$  у величин  $g$  и  $\bar{\alpha}$  указывает, что фактор Ланде и частотная часть восприимчивости  $\bar{\alpha}$  зависят от  $J$ .

Можно показать [Ван-Флек (1932)], что в предельном случае узких интервалов мультиплетной структуры формула (9.38) переходит в (9.29).

Действительно, если приближенно можно пренебречь зависимостью  $\mathcal{E}^0$  от  $J$ , то можно целиком освободиться от экспоненциальных членов в знаменателе и в первом слагаемом числителя в (9.38), предположив для упрощения, что отсчет энергии ведется от состояния с  $J=0$ . Второе слагаемое в числителе (т. е.  $\bar{\alpha}_J$ ) вносит некоторое усложнение в эту процедуру, поскольку оно стремится к бесконечности для очень узких мультиплетных интервалов, ибо при этом величина  $h\nu(J \pm 1, J)$  в (9.31) стремится к нулю. Однако здесь можно воспользоваться разложением по степеням  $(\mathcal{E}_{J+1}^0 - \mathcal{E}_J^0)/kT$ , аналогичным тому, которое было использовано при переходе от (9.18) к (9.20). Это дает в результате

$$\chi \approx \frac{N}{3kT} \frac{\sum_J \left[ g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)(2J+1) + \frac{1}{2} F(J) \right]}{\sum_J (2J+1)}. \quad (9.39)$$

Подставляя сюда  $F(J)$  из (9.32) и  $g_J$  из (2.21), а также выполняя элементарные суммирования [типа (9.28)], найдем, что (9.39) переходит в (9.29).

Вообще же (9.38) приводит к температурной зависимости  $\chi(T)$ , отличной от классической типа (9.20). Естественно, что сравнение формул (9.33) и особенно (9.38) с опытом требует количественного определения энергетических интервалов мультиплетов  $h\nu(J, J \pm 1)$ . В принципе их можно определить непосредственно по тонкой структуре атомных спектров. К сожалению, это не всегда удается сделать практически, особенно в случае парамагнитных ионов в жидких и твердых растворах. Поэтому желательно, конечно, иметь хотя бы теоретическую оценку этих теоретических параметров.

## § 2. Основные опытные данные

1. **Одноатомные парамагнитные газы.** Приведенные выше формулы относятся, строго говоря, к случаю одноатомных газов, в которых межатомное взаимодействие очень мало. К сожалению, однако, обычные одноатомные газы, которые существуют в естественном состоянии (при нормальных температурах и давлении), имеют замкнутую электронную оболочку (инертные газы) и поэтому диамагнитны. Пары щелочных металлов хотя и являются парамагнитными, но упругость этих паров при нормальных температурах ничтожна. Измерения же при высоких температурах ( $\approx 500^\circ \text{C}$ ) технически весьма затруднительны и неточны, ибо сам парамагнитный эффект очень мал ( $\sim T^{-1}$ ). Тем не менее для паров калия Герлах [5] произвел наблюдения [см. также Ван-Флек (1932)] и показал, что, например, для паров калия в интервале температур от  $600$  до  $800^\circ \text{C}$  и соответственно в интервале давлений от  $0,5$  до  $300$  мм рт. ст. атомная парамагнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри  $C/T$ , где  $C = 0,38$ . Естественно допустить, что нормальное состояние атома калия есть  $^2S$ , т. е. имеется всего лишь один валентный электрон с нескомпенсированным спиновым моментом, тогда по (9.29)  $\chi_{\text{лм}} = N\mu^2/kT = 0,372/T$ . Таким образом, согласие между теорией и опытом достаточно хорошее \*).

Кубо [4] развил общий статистико-механический метод для расчета термодинамически равновесных и кинетических коэффициентов, который, в частности, можно в принципе применить и для расчета статической парамагнитной восприимчивости. Однако именно в статическом случае при конкретных расчетах метод Кубо вряд ли будет иметь существенные преимущества перед изложенным выше методом расчета по Ван-Флеку (1932). О методе Кубо для расчетов в теории парамагнитного резонанса (ЭПР) см. ниже гл. 13.

Все же приходится констатировать, что опытных данных о восприимчивости парамагнитных одноатомных газов пока еще совершенно недостаточно, экспериментальная проверка изложенной выше теории до сих пор остается одной из актуальных проблем магнетизма.

Кроме работ Герлаха и Лерера с калием, имеется еще работа Невги [7] с паром таллия, который также парамагнитен. Скотт и Кромвелл [8] измеряли парамагнитную восприимчивость газообразного атомарного йода. Все эти эксперименты очень сложны и недостаточно точны. Более «точным» экспериментальным доказательством парамагнетизма одноатомных газов являются опыты Штерна и Герлаха [см. Блохинцев (1961), а также монографию Фрезера (1931)].

2. **Ионы редкоземельных элементов.** В настоящее время лучше всего экспериментально изучены парамагнитные свойства ионов редкоземельных элементов от церия  $\text{Ce}$  ( $Z = 58$ ) до иттербия  $\text{Yb}$  ( $Z = 70$ ), соединения (соли и растворы солей) которых являются сильнопарамагнитными веществами, подчиняющимися простым законам «атомного» парамагнетизма. Последнее связано с тем, что в этих веществах практически всегда ответственными за парамагнетизм являются ионы редкоземельных элементов, а именно результирующий магнитный момент недостроенного  $4f$ -слоя электронной оболочки этих атомов. Электронная конфигурация наружной части оболочки атомов редких земель имеет вид

$$\dots 4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-16}6s^2.$$

Естественно считать, что замкнутые внешние электронные оболочки ( $5s^25p^6$ ) достаточно хорошо экранируют недостроенную и магнитноактив-

\* Восприимчивость калия измерял также Лерер [6], который нашел  $\rho_{\text{эфф}}^2 = 3,04$  с точностью до 10%. Поскольку температуры опытов были высокие, то можно воспользоваться теоретической формулой (9.30), которая при  $L = 0$  и  $S = 1/2$  дает для калия  $\rho_{\text{эфф}}^2 = 3,00$ . Таким образом, имеем хорошее согласие теории и опыта.

ную 4f-оболочку от влияния соседних атомов, и поэтому эти атомы (или ионы) могут вести себя в магнитном отношении подобно атомам разреженных (идеальных) газов. На такую заэкранированность 4f-слоя от внешних влияний соседних атомов указывает сходство химических свойств и то, что полосы поглощения в спектрах и магнитная восприимчивость лишь весьма незначительно зависят от изменения «окружения» редкоземельного иона при переходе от одного соединения к другому или от раствора к твердой соли. В большинстве случаев ионы редких земель трехвалентны (отдают в кристаллические связи и т. п. три валентных электрона 5d<sup>1</sup> и 6s<sup>2</sup>).

Первая детальная работа по расчету парамагнитной восприимчивости ионов редких земель принадлежит Дорфману [9]. Затем эта работа была продолжена Хундом [10] и Ван-Флеком (1932). На рис. 9.1 приведены опытные данные для эффективного магнитного момента ионов редких земель, который определялся по формуле (9.29):

$$\mu_{\text{эфф}} = \left( \frac{3\chi_{\text{пм}}kT}{N\mu_B^2} \right)^{1/2} \quad (9.40)$$

Кружки с вертикальными отрезками на графике показывают разброс точек по данным различных исследований [11—13]. Проведена также теоретическая кривая, для которой восприимчивость  $\chi_{\text{пм}}$  в формуле (9.40) рассчитывалась по формулам Ван-Флека (9.24). Для

большинства элементов оказалось возможным, в великолепном согласии с опытом, пользоваться для  $\chi_{\text{пм}}$  упрощенными формулами (9.6) и (9.31), полученными в предположении, что расстояния между соседними энергетическими уровнями мультиплетной структуры велики по сравнению с  $kT$ . Значения же квантовых чисел  $J$ ,  $S$  и  $L$  для основного состояния определяются из спектроскопических соображений по Хунду. Для двух элементов — самария Sm ( $Z = 62$ ) и европия Eu ( $Z = 63$ ) — это предположение не выполняется; энергетический спектр электронной оболочки этих атомов таков, что  $h\nu (J, J') \approx kT$  \*). Поэтому в указанных двух случаях приходится пользоваться более сложной формулой (9.38). Температурная зависимость  $\chi_{\text{пм}}$  для этих ионов также отличается от закона Кюри и при не очень высоких температурах может быть хорошо аппроксимирована формулой (9.38) \*\*).

Исследования на солях показали, что парамагнитная восприимчивость ионов Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> подчиняется закону Кюри (9.6). Однако, как показали Кук и др. [18], например, для сульфата диспрозия при очень низких температурах ( $\approx 3^\circ \text{K}$ ) необходимо учитывать диполь-

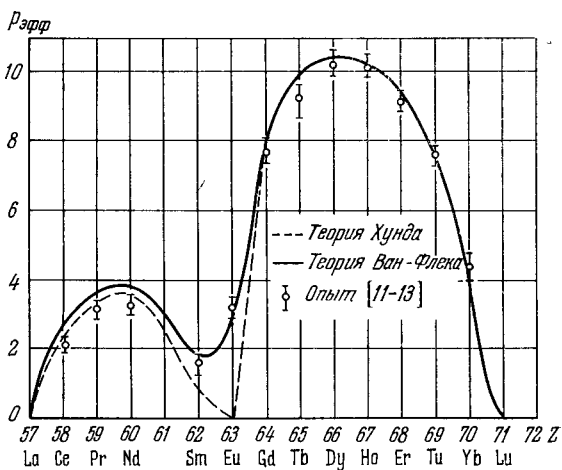


Рис. 9.1. Атомный эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{эфф}}$  (в магнетонах Бора) ионов редкоземельных элементов как функция атомного номера  $Z$ .

\*) В некоторой степени это относится к неодиму Nd ( $Z = 60$ ) и, по-видимому, не встречающемуся в естественном состоянии в природе, но полученному искусственно радиоактивному элементу прометию с  $Z = 61$ . Более подробно этот вопрос освещен в монографиях Ван-Флека (1932), Селвуда (1958), а также в работах Франка [14], Джада [15] и Уриу [16].

\*\*\*) Орбах и Пинкус [17] получили поправочный член для ванфлековского парамагнетизма иона Eu<sup>3+</sup>, который изменяется с температурой ( $\sim T^4$ ).

дипольное взаимодействие магнитно активных ионов. Восприимчивость же ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  подчиняется закону Кюри — Вейсса (9.47) (см., например, работы Коэна и Дюкло [19], Худсона и Хослера [20], Хельвега и др. [21, 22]). Янус и Дрожжина [23] исследовали парамагнитные свойства наиболее чистых (в смысле количества ферромагнитных примесей) образцов Се и Рг в твердом состоянии и нашли, что эти редкоземельные металлы подчиняются закону Кюри — Вейсса. Эффективные атомные магнитные моменты оказываются несколько меньшими, чем наблюдается для трехвалентных ионов при измерениях с солями и получается по теории Ван-Флека. Это вполне может быть качественно объяснено наличием неизбежных ферромагнитных примесей, а также и тем, что валентные электроны в металле, образующие газ электронов проводимости, имеют иные магнитные свойства, чем в солях и растворах; кроме того, влияние электрического поля кристалла на орбитальные моменты  $4f$ -слоя в случае металла и соли может быть совершенно различным. Технические трудности в получении чистых и больших образцов редкоземельных металлов до сих пор не давали возможности в широких масштабах поставить их магнитные исследования, хотя изучение магнитных свойств этих металлов, особенно при сверхнизких температурах, представляет очень большой интерес (см. ниже гл. 20).

3. **Парамагнитное насыщение.** До сих пор предполагалось, что напряженность магнитного поля мала, так что намагниченность растет линейно с полем. Для предельного случая  $h\nu(J, J') \gg kT$  не представляет большого труда, не раскладывая экспоненту в ряд по степеням показателя  $g\mu_B H/kT$ , получить точное выражение для  $I(H)$ , которое согласно (9.5) имеет вид

$$I(H, T) = NJg\mu_B B_J \left( \frac{Jg\mu_B H}{kT} \right). \quad (9.41)$$

Для другого предельного случая,  $h\nu(J, J') \ll kT$ , вместо (9.41) получаем

$$I(H, T) = 2NS\mu_B B_S \left( \frac{2S\mu_B H}{kT} \right) + NL\mu_B B_L \left( \frac{L\mu_B H}{kT} \right). \quad (9.42)$$

Эта формула, однако, не используется, ибо при низких температурах, когда можно наблюдать на опыте явление насыщения, не выполняется предположение  $h\nu(J, J') \ll kT$ . При больших  $J$  (9.41) переходит в классическую функцию Ланжевена (9.2). Величина насыщения, согласно (9.41), при  $H \rightarrow \infty$  равна [см. (9.8)]

$$I_\infty = NJg\mu_B = NJ^{1/2}(J+1)^{-1/2} p_{\text{эфф}}\mu_B. \quad (9.43)$$

Эта величина меньше, чем дает классическая формула, из-за множителя  $[J/(J+1)]^{1/2}$ , что является следствием соотношения неопределенности для компонент момента количества движения электрона [Ван-Флек (1932)] \*).

Наилучшее совпадение теории с опытом было получено при низких температурах Вольтером [24], Вольтером и Камерлинг-Оннесом [25] для твердой соли  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . В этом случае для иона  $\text{Gd}^{3+}$  имеем  $L=0$ ,  $J=S=7/2$  и формула (9.42) принимает вид

$$I(H, T) = I_\infty B_{7/2} \left( \frac{7\mu_B H}{kT} \right). \quad (9.44)$$

\*) Действительно, согласно квантовой механике  $z$ -слагающая момента количества движения имеет максимальное значение  $J\hbar$ , но при этом  $x$ - и  $y$ -слагающие отличны от нуля, так как модуль вектора момента количества движения равен  $[J(J+1)]^{1/2}\hbar$ . Следовательно, даже при максимально возможной параллельной ориентации магнитных моментов насыщение оказывается меньше того значения, которого можно было ожидать с точки зрения грубых классических представлений.



Аналогичные измерения на этой же соли провел Генри [26], который также исследовал гидратированные соли хрома  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  и железа  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . В этих солях орбитальные моменты ионов  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  заморожены, а спиновые моменты соответственно равны  $S = J = 3/2$  и  $S = J = 5/2$ . На рис. 9.2 приведены теоретические кривые и экспериментальные точки для этих трех солей по данным работы Генри [26]. Совпадение весьма хорошее. Подобные же результаты для сульфата диспрозия получил Беккерель и др. [27], см. также [28, 29].

4. Элементы *d*-переходных групп и их ионы \*). Как уже отмечалось, кроме редкоземельных элементов есть еще четыре элемента с внутренним незаполненным *d*-слоем электронной оболочки атомов: 1) группа железа: от скандия Sc ( $Z = 24$ ) до никеля Ni ( $Z = 28$ ) с незаполненной  $3d$ -оболочкой; 2) группа палладия: от иттрия Y ( $Z = 39$ ) до родия Rh ( $Z = 45$ ) с незаполненной  $4d$ -оболочкой; 3) группа платины: от лютеция Lu ( $Z = 71$ ) до платины Pt ( $Z = 78$ ) с незаполненной  $5d$ -оболочкой; 4) группа актинидов: от радия Ra ( $Z = 88$ ) до урана U ( $Z = 92$ ) с незаполненной  $6d$ -оболочкой \*\*). Однако, в отличие от редкоземельных элементов, незаполненный *d*-слой электронной оболочки в атомах элементов этих групп лежит ближе к периферии оболочки и поэтому не так хорошо заэкранирован от внешних влияний.

Значение эффективных магнитных моментов этих ионов также меньше, чем у ионов редких земель, хотя бы потому, что в данном случае ответственным за парамагнетизм является *d*-слой, имеющий 10 электронных «мест», в то время как в электронной оболочке редкоземельных атомов магнитный момент создается  $4f$ -слоем, имеющим 14 «мест».

Таким образом, в случае ионов группы железа приходится больше считаться с влиянием «окружения» на магнитное поведение ионов. При этом оказывается, что спиновая и орбитальная части магнитного момента ведут себя различным образом. Наилучшее совпадение между теорией и опытом получается, если допустить, что орбитальный магнетизм совершенно отсутствует и весь магнетизм обусловлен одними электронными спинами. Это явление называют «замораживанием» электронных орбит под влиянием электрического поля внутри кристалла (см. ниже гл. 10). В этом случае согласно (9.29) восприимчивость

$$\chi_{\text{лм}} = \frac{N\mu_B^2}{3kT} 4S(S+1) \quad (9.45)$$

\*) См. также гл. 10.

\*\*) Для ионов эти группы имеют несколько иной вид. Так, например, группа железа распространяется от иона скандия  $Sc^{3+}$  до иона цинка  $Zn^{2+}$ . Число электронов в  $3d$ -полосе при этом изменяется от 0 до 10. К группам актинидов следует еще добавить трансураниевые элементы ( $Z > 92$ ).

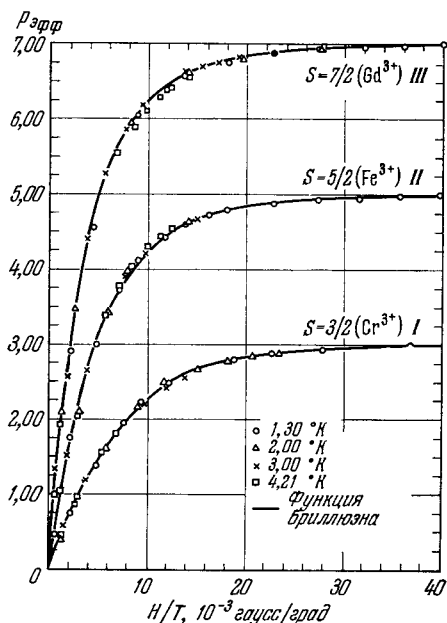


Рис. 9.2. Сравнение экспериментальных значений магнитного момента  $p_{эфф}$  (в магнетонах Бора) в зависимости от отношения  $H/T$  с теорией. Сплошные кривые — теоретические, вычисленные при помощи функции Бриллюэна (9.42). I — хромо-калиевые квасцы; II — железно-аммониевые квасцы; III — сульфат гадолиния. Различные обозначения экспериментальных точек соответствуют разным температурам опыта (по данным работы [26]).

и эффективный магнитный момент на атом

$$p_{\text{эфф}} = 2 [S(S+1)]^{1/2}.$$

Таким образом, если известна мультиплетность  $(2S+1)$  или число непарных электронов  $n$ , то  $p_{\text{эфф}}$  можно вычислить по формуле

$$p_{\text{эфф}} = [n(n+2)]^{1/2}. \quad (9.46)$$

Данные для ионов группы железа приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Эффективные магнитные моменты  $p_{\text{эфф}}$  (число магнетонов Бора) для ионов  $3d$ -элементов.

Ион	Число $3d$ -электронов	Основной терм	$p_{\text{эфф}}$	
			теория	эксперимент
Sc <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup>	0	1S <sub>0</sub>	0	0
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	1	2D <sub>3/2</sub>	1,73	1,77—1,79
Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup>	2	3F <sub>2</sub>	2,83	2,76—2,85
V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	3	4F <sub>3/2</sub>	3,87	3,82—3,86 3,68—3,86
Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	4	5D <sub>0</sub>	4,90	4,00 4,80 5,0
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	5	6S <sub>5/2</sub>	5,92	5,2—5,96 5,4—6,0
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	6	5D <sub>4</sub>	4,90	5,0—5,5
Co <sup>2+</sup>	7	4F <sub>9/2</sub>	3,87	4,4—5,2
Ni <sup>2+</sup>	8	3F <sub>4</sub>	2,83	2,9—3,4
Cu <sup>2+</sup>	9	2D <sub>5/2</sub>	1,73	1,8—2,2
Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	10	2S <sub>0</sub>	0	0

Теоретические значения вычислены по формуле  $p_{\text{эфф}} = [n(n+2)]^{1/2}$  в предположении, что орбитальные моменты «заморожены».

Согласие между теорией и опытом здесь несколько хуже, чем в случае редких земель \*). Для большинства этих ионов, благодаря явлению электронного обмена (см. ниже гл. 10) и особенно действию кристаллического поля со стороны соседних атомов, закон Кюри (9.3) практически никогда не выполняется, и в данном случае имеет место закон Кюри — Вейсса (6.6) (см. Кидо и Ватанабе [32])

$$\chi_{\text{лм}} \approx \frac{C'}{T + \Delta}. \quad (9.47)$$

Здесь следует отметить, что закон Кюри — Вейсса (9.47), в отличие от закона Кюри, имеющего, как известно, универсальное значение для определенных интервалов полей и температур, не является столь общим. Можно лишь сказать, что в определенной области температур (не очень

\*) Отклонения от формулы (9.46) связаны в первую очередь с неполным эффектом замораживания орбит благодаря спин-орбитальному взаимодействию и следствиями из правил Хунда (см. Котани [30]). А именно для ионов с числом  $3d$ -электронов меньше чем пять спин-орбитальная связь делает векторы  $L$  и  $S$  антипараллельными, и поэтому  $p_{\text{эфф}}$  на опыте меньше, чем дает формула (9.46). Для ионов с числом  $3d$ -электронов больше пяти векторы  $L$  и  $S$  параллельны, и поэтому опытные значения  $p_{\text{эфф}}$  больше теоретических (см. также Ван-Флек [31]).

низких) формула (9.47) достаточно хорошо аппроксимирует опытную зависимость восприимчивости от температуры. При более низких температурах (ниже  $\sim 70^\circ \text{K}$ ) начинают возникать низкотемпературные магнитные аномалии (криомагнитные аномалии), и восприимчивость при понижении температуры обычно начинает возрастать медленнее, чем это следует из формулы (9.47).

Одной из причин криомагнитных аномалий и появления постоянной  $\Delta$  в формуле (9.47) может служить влияние неоднородных электрических полей соседних ионов или ориентированных диполей молекул растворителя на орбитальный момент электронов. Эти поля вызывает расщепление мультиплетных уровней при высоких температурах, что приводит к появлению поправки  $\Delta$ , а при низких температурах — к заметным отклонениям от формулы (9.47). На рис. 9.3 в качестве примера приведены опытные данные (см. точки на рисунке) измерений температурной зависимости  $\chi^{-1}(T)$  для трехвалентных ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ ; эти данные хорошо согласуются с расчетом (сплошные кривые на рисунке)

Пенни и Шлаппа [33], в котором учтено расщепление энергетических уровней ионов в электрическом поле кристалла (см. также гл. 10).

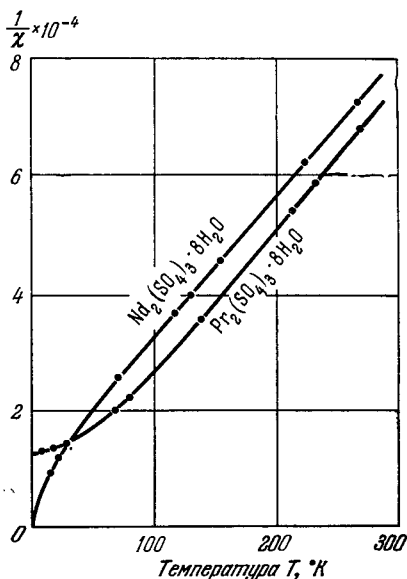


Рис. 9.3. Температурная зависимость обратной величины парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  трехвалентных ионов празеодима  $\text{Pr}^{3+}$  и неодима  $\text{Nd}^{3+}$ ; сплошные кривые — теория [33], точки — экспериментальные данные [см. Ван-Флек (1940)].

Таблица 9.2

Значения постоянной  $\Delta$  для некоторых соединений гадолиния и неодима

Соединение	$\Delta$ , $^\circ \text{K}$
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$18 \pm 2$
$\text{GdCl}_3$	14
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$2 (\sim 0)$
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	59
$\text{Nd}_2\text{F}_3$	54
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	49
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$	48
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	45
$\text{Nd}^{3+}$ (в растворе)	45

Значения  $\Delta$  получены из измерений восприимчивости по формуле (9.47). Каждая следующая строка соответствует большей степени магнитного разбавления.

Исходя из общих представлений, парамагнитную восприимчивость можно записать в виде ряда по убывающим степеням температуры:

$$\chi = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots \quad (9.48)$$

Эта формула совпадает с (9.47), если  $C_2 \ll C_1$  и  $C_3 \approx 0$ , так как тогда

$$\chi \approx \frac{C_1}{T} \left( 1 + \frac{C_2}{C_1 T} \right) \approx \frac{C_1}{T - \frac{C_2}{C_1}} \quad (9.49)$$

и, следовательно,  $\Delta \approx C_2/C_1$ . Можно также в самом общем случае утверждать, что появление величины  $\Delta$  во многих случаях, характеризуя собой отклонения от закона Кюри, в основном вызвано действием кристаллического поля. В случае  $\text{Gd}$ , который не имеет мультиплетной структуры, причиной появления  $\Delta$  в (9.47) являются, по-видимому, электростатические обменные силы между электронами соседних ионов.

Косвенным указанием на это является то, что величина  $\Delta$  в случае гадолиния при раздвижении ионов гадолиния  $\text{Gd}^{3+}$  путем магнитного разбавления инертными образованиями сильно уменьшается, а в случае

неодима изменения  $\Delta$  с ростом расстояния между ионами  $Gd^{3+}$  значительно слабее (см. табл. 9.2). Квантовомеханический вывод формулы (9.47) дал Голдштейн [34].

В последнее время начались исследования парамагнетизма ионов актиноидов и трансурановых элементов, образующих второй ряд «редких земель» с незаполненной  $5f$ -оболочкой. В табл. 9.3 приведены значения

Таблица 9.3

Эффективный магнитный момент  $p_{эфф}$  (число магнетонов Бора) для ионов трансурановых элементов [по Морришу (1965)].

Соединения	Число магнитных электронов ( $5f, 6d$ )	Теория			Эксперимент
		$d$ - и $f$ -электроны	$d$ - электроны	$f$ - электроны	
$Na(NpO_2)(C_2H_3O_2)_3$	1	2,54	1,73	1,73	1,84
$Na(PuO_2)(C_2H_3O_2)_3$	2	3,58	2,83	2,83	2,83
$U^{3+}$	3	3,62	3,87	3,87	3,14
$PuF_4$	4	2,68	4,90	4,90	2,98
$PuF_3, PuCl_3$	5	0,84	5,92	5,92	1,2; 1,0
$AmF_3$	6	0,00	4,90	6,92	1,3
$CmF_3$	7	7,94	3,83	7,92	7,9

Теоретические значения для иона в целом вычислены по формуле  $p_{эфф} = g [J(J+1)]^{1/2}$ , а для  $d$ - и  $f$ - электронов по отдельности — по формуле  $p_{эфф} = 2 [S(S+1)]^{1/2}$ .

эффективного магнитного момента  $p_{эфф}$  из работ Даусона [35], Грэна и Хатчинсона [36]. Из этих данных видно, что для ионов с четырьмя и более магнитными электронами лучшее совпадение с опытом дает расчет  $p_{эфф}$  по формуле (9.8), а для ионов с одним и двумя магнитными электронами — по формуле (9.46). Некоторые теоретические соображения о магнитных свойствах ионов трансурановых элементов приводятся в работе Эйзенштейна и Прайса [37]. Однако пока еще нельзя делать окончательных заключений, поскольку нет точных сведений об электронной конфигурации оболочки этих ионов.

По другим группам переходных металлов ( $4d$  и  $5d$ ) пока имеются слишком скудные экспериментальные данные, чтобы можно было говорить подробно о сравнении теории с опытом (см. работы [38—41]).

### § 3. Парамагнетизм молекул

Здесь, так же как и в случае атомов, можно рассмотреть задачу для двух предельных случаев — малых и больших мультиплетных интервалов. В первом случае, когда  $h\nu (J, J') \ll kT$ , для состояний со связью как типа  $a$ ), так и типа  $b$ ) (см. рис. 7.1), восприимчивость равна

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} [4S(S+1) + \Lambda^2] + N\bar{\alpha}. \quad (9.50)$$

Действительно, в этом случае квадрат низкочастотной части магнитного момента молекулы равен квадрату оператора  $(2\hat{S} + \hat{\Lambda}) \mu_B$ . Далее, статистическое среднее для произведения  $\hat{S}\hat{\Lambda}$  равно нулю, ибо для узких мультиплетов мы можем пренебречь бальмановским температурным множителем, и поэтому матричные элементы скалярного произведения с разными знаками имеют одинаковый вес и взаимно компенсируют друг друга. Для матричных элементов оператора  $\hat{S}^2$  получаем  $S(S+1)$ , а  $\Lambda^2 = \Lambda^2$ , что и приводит к (9.50).

Если же  $h\nu(J, J') \gg kT$ , то осуществляется лишь связь типа а), так как связь типа б) уже предполагает, что  $h\nu(JJ')$  много меньше, чем расстояния между соседними вращательными уровнями, которые обычно меньше, чем  $kT$ . При этом восприимчивость имеет вид

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} (\Lambda + 2\Sigma)^2. \quad (9.51)$$

В случае молекулы кислорода  $O_2$  основным состоянием является  $^3\Sigma$  ( $\Lambda = 0$  и  $S = 1$ ), т. е., несмотря на четное число электронов, два из них остаются «неспаренными» \*). Такими же особыми магнитными свойствами обладают лишь некоторые формы паров серы [см. [43, 44] и Ван-Флек (1932)] и небольшое число молекул органических соединений («бирадикалы»). То, что у молекулярного кислорода наблюдается такая аномалия, доказывается не только измерениями магнитной восприимчивости, но и опытами с магнитным отклонением молекулярного пучка и детальным изучением структуры молекулярного спектра. В случае кислорода мультиплетные интервалы малы по сравнению с  $kT$ , поэтому, согласно (9.50), при  $\Lambda = 0$  и  $S = 1$  имеем

$$\chi = \frac{8N\mu_B^2}{3kT} = \frac{0,993}{T}. \quad (9.52)$$

Таким образом, например, при  $20^\circ C$   $\chi = 339 \cdot 10^{-5}$ ; эксперимент же дает  $342 \cdot 10^{-5}$  (среднее по измерениям различных авторов). При низких давлениях зависимость (9.52) подтверждается в широком интервале температур ( $143-720^\circ K$ ). Однако при повышении давления возникают отклонения и вместо (9.52) имеет место закон Кюри — Вейсса (9.47) с постоянной  $\Delta$ , зависящей от плотности. То же самое имеет место для жидкого и твердого состояний. При этом все явление усложняется тем, что в газе и в жидком растворе наряду с молекулами  $O_2$  присутствуют и молекулы  $O_4$  [см. Селвуд (1958)].

У молекулы  $NO$  основным термом является терм  $^2\Pi$ , т. е. дублет с уровнями  $^2\Pi_{3/2}$  и  $^2\Pi_{1/2}$ . При этом оказывается, что разность энергий этих двух уровней — порядка  $kT$  уже при комнатных температурах. Ван-Флек (1932) для этого случая вывел для восприимчивости более точную формулу. В этих состояниях  $\Lambda = 1$  и  $\Sigma = \pm 1$ , возможными изменениями квантового числа  $\Lambda$  будем пренебрегать, поскольку такие изменения соответствуют в (9.18) членам, отвечающим очень высоким частотам. Введем квантовое число  $\Omega = \Sigma + \Lambda$  ( $3/2, 1/2$ ). В (9.18) будут входить матричные элементы  $(\Omega jm | \hat{M}^{(0)} | \Omega' j' m')$ ,  $j$  идентично с молекулярным вращательным квантовым числом  $J$ , а  $m$  — с компонентой  $J$  вдоль поля. Таким образом, (9.18) примет вид

$$\chi = \frac{N}{3kTZ^{(0)}} \sum_{\Omega jm; j'm'} |(\Omega jm | \hat{M}^{(0)} | \Omega' j' m')|^2 \exp\left(-\frac{\xi_{\Omega j}^0}{kT}\right) + \frac{2N}{3Z^{(0)}} \sum_{\Omega jm; \Omega' j'm'} \frac{|(\Omega jm | \hat{M}^{(0)} | \Omega' j' m')|^2}{h\nu(\Omega'; \Omega)} \exp\left(-\frac{\xi_{\Omega j}^0}{kT}\right). \quad (9.53)$$

Здесь, как и в (9.18), частота  $\nu(\Omega' j' m'; \Omega jm)$  во второй сумме заменена на  $\nu(\Omega'; \Omega)$ . Первый и второй члены в (9.53) возникают соответственно от параллельной и перпендикулярной слагающих момента. Это следует из того, что изменения величины  $\Omega$  кинематически связаны с прецессией вокруг оси молекулы и поэтому зависят лишь от изменения

\*) Теоретический расчет электронной структуры молекулы кислорода был проведен Меклером [42], который впервые показал теоретически, что в этом случае триплетное состояние  $^3\Sigma$  является основным состоянием.

перпендикулярной слагающей. Далее аналогично (9.19) имеем

$$\sum_{j'm'} |(\Omega jm | \hat{M}^{(0)} | \Omega j' m')|^2 = (\Omega | M^{(0)2} | \Omega) = (\Lambda + 2 \sum)^2 \mu_B^2 = (1 \pm 1)^2 \mu_B^2; \quad (9.54)$$

и соответственно

$$\sum_{\Omega' j' m' (\Omega' \neq \Omega)} |(\Omega jm | \hat{M}^{(0)} | \Omega' j' m')|^2 = (\Omega | M_{\perp}^{(0)2} | \Omega) = 4(S^2 + S - \Sigma^2) \mu_B^2 = 2\mu_B^2, \quad (9.55)$$

где, в силу вышеприведенного замечания относительно изменения  $\Lambda$ ,  $M_{\perp}^{(0)}$  является перпендикулярной составляющей чисто спинового момента. Далее имеем

$$v(3/2; 1/2) = v(1/2; 3/2) = \Delta v = \frac{\Delta \mathcal{E}}{h}$$

и

$$\mathcal{E}_{3/2, j}^0 = \mathcal{E}_{1/2, j}^0 + \Delta \mathcal{E}.$$

В силу того, что (9.54) и (9.55) не зависят от  $j$  и  $m$ , суммы по  $j, m$  в числителях слагаемых (9.53) сократятся с  $Z^{(0)}$  в знаменателях. Если ввести обозначение

$$x = \frac{\Delta \mathcal{E}}{kT}, \quad (9.56)$$

то (9.53) можно записать в виде

$$\chi = \frac{4N\mu_B^2}{3kT} (1 - e^{-x} + xe^{-x}) (x + xe^{-x})^{-1}. \quad (9.57)$$

Вводя при помощи формулы

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{эфф}}^2}{3kT} \quad (9.58)$$

эффективный атомный магнитный момент, будем иметь

$$\mu_{\text{эфф}} = 2\mu_B (1 - e^{-x} + xe^{-x})^{1/2} (x + xe^{-x})^{-1/2}, \quad (9.59)$$

где для указанного случая

$$x = \frac{\Delta \mathcal{E}}{kT} \approx \frac{173}{T}.$$

Здесь  $\Delta \mathcal{E}$  — разность энергий между уровнями дублета  ${}^2\Pi$ , равная  $120 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 9.4 приведено сравнение данных опыта с теоретической

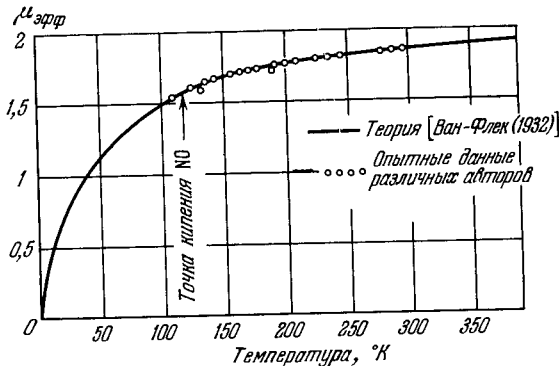


Рис. 9.4. Кривая температурной зависимости намагниченности окиси азота NO.

формулой (9.59). Хорошее совпадение теории и опыта в данном случае можно рассматривать как веское опытное подтверждение правильности квантовой теории молекулярного парамагнетизма. По вопросу о парамагнитной восприимчивости молекул см. также работы [45, 46].

По парамагнетизму многоатомных молекул и комплексных соединений, а также свободных радикалов имеется огромный экспериментальный материал [см. Селвуд (1958)]. Конечно, во всех случаях нет возможности столь непосредственного сравнения теории с опытом, как для молекулы NO. Однако общие качественные положения квантовой теории парамагнетизма всегда находят свое подтверждение и являются очень плодотворными при изучении структуры молекул (см., например, [47—51]).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 9

1. P. Langevin, *J. de phys.* 4, 678 (1905); *Ann. chim. et phys.* 5, 70 (1905).
2. L. Brillouin, *J. phys. et radium* 8, 74 (1927).
3. J. H. Van Vleck, *Proc. Nat. Acad. Am.* 12, 662 (1926); *Phys. Rev.* 29, 727 (1927); 30, 31 (1927); 31, 587 (1928).
4. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 12, 570 (1957).
5. W. Gerlach, *Atti del Congresso Internazionale del Fisici Vol. 1, 1927, p. 119.*
6. E. Lehrer, *Ann. d. Phys.* 81, 229 (1927).
7. M. B. Nevgi, *J. Univ. Bombay* 7, Pt. 3, 19 (1938).
8. A. B. Scott, T. M. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 398 (1948).
9. Я. Г. Дорфман, *Zs. Phys.* 23, 286 (1924).
10. F. Hund, *Zs. Phys.* 33, 855 (1925).
11. C. J.orter, *Arch. Mas. Tryler* 7, 183 (1932).
12. M. B. Cabrera, *Compt. rend.* 205, 400 (1937).
13. W. Klemm, H. Bommer, *Zs. anorg. allgem. Chem.* 231, 138 (1937).
14. A. Frank, *Phys. Rev.* 39, 119 (1932).
15. B. R. Judd, *Proc. Phys. Soc.* 69, 157 (1956).
16. N. Uryu, *J. Phys. Soc. Japan* 15, 2041 (1960).
17. R. Orbach, P. Pincus, *Phys. Rev.* 143, 168 (1966).
18. A. H. Cooke, D. T. Edmonds, F. R. McKim, W. P. Wolf, *Proc. Roy. Soc. A252, 246 (1959).*
19. J. Cohen, J. Ducloz, *J. phys. et radium* 20, 402 (1959).
20. R. P. Hudson, W. R. Hosler, *Phys. Rev.* 122, 1417 (1961).
21. K. H. Hellwege, W. Schembs, B. Schneider, *Zs. Phys.* 167, 977 (1962).
22. K. H. Hellwege, S. H. Kusan, H. Lange, W. Rummel, W. Schembs, B. Schneider, *Zs. Phys.* 167, 487 (1962).
23. П. И. Янус, В. И. Дрожжина, *Phys. Zs. UdSSR* 9, 72 (1935).
24. H. R. Woltjer, *Proc. Ac. Sci. Amsterdam* 26, 613 (1923).
25. H. R. Woltjer, H. Kamerlingh-Onnes, *Proc. Ac. Sci. Amsterdam* 26, 626 (1923).
26. W. E. Henry, *Phys. Rev.* 88, 559 (1952).
27. J. Becquerel, W. J. de Haas, J. van den Handel, *Physica* 3, 1133 (1936).
28. P. B. Kissinger, R. T. Weidner, *Phys. Rev.* 126, 506 (1962).
29. R. Stevenson, *Canad. J. Phys.* 40, 1613 (1962).
30. M. Kotani, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 14, 1 (1960).
31. J. H. Van Vleck, *Discuss. Farad. Soc.* 26, 96 (1958).
32. K. Kido, T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan.* 16, 1217 (1959).
33. W. G. Penney, R. Schlapp, *Phys. Rev.* 41, 194 (1932); 42, 666 (1932); 43, 485 (1933).
34. L. Goldstein, *Ann. of Phys.* 15, 141 (1961).
35. J. K. Dawson, *Nucleonics* 10, 39 (1952).
36. D. M. Gruen, C. Hutchinson, *J. Chem. Phys.* 22, 386 (1954).
37. J. C. Eisenstein, M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A229, 20 (1955).*
38. M. B. Cabrera, A. Duprier, *Proc. Phys. Soc.* 51, 845 (1939).
39. D. M. Bose, *Zs. Phys.* 48, 716 (1928).
40. B. N. Figgis, J. Lewis, R. S. Nyholm, R. D. Peacock, *Discuss. Farad. Soc.* 26, 103 (1958).
41. H. Sellig, F. A. Cafasso, D. M. Gruen, J. G. Malm, *J. Chem. Phys.* 36, 3440 (1962).
42. A. Meckler, *J. Chem. Phys.* 21, 1750 (1953).
43. L. Néel, *Compt. rend.* 194, 2035 (1932).
44. J. A. Poulis, C. H. Massen, P. van der Leeden, *Trans. Farad. Soc.* 58, 52 (1962).
45. H. Meyer, *J. Phys. Chem. Solids* 20, 238 (1961).
46. J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem. Solids* 20, 241 (1961).
47. W. Duffly, Jr., *J. Chem. Phys.* 36, 490 (1962).
48. R. L. Garlin, F. Canziani, *J. Chem. Phys.* 40, 371 (1964).
49. R. M. MacFarlane, *J. Chem. Phys.* 40, 373 (1964).
50. Z. G. Soos, R. C. Hughes, *J. Chem. Phys.* 46, 253 (1967).
51. W. Duffly, Jr., D. L. Strandburg, *J. Chem. Phys.* 46, 456 (1967).

## ПАРАМАГНЕТИЗМ КРИСТАЛЛОВ — ТВЕРДЫХ СОЛЕЙ И ДРУГИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### § 1. Типы неметаллических парамагнитных кристаллов

Перейдем теперь к обзору теории и основных опытных фактов, касающихся парамагнетизма твердых тел и прежде всего солей элементов переходных групп. По классификации, предложенной Ван-Флеком (1932), следует различать три основных типа кристаллических парамагнетиков неметаллов (о металлах см. гл. 11).

**1. Кристаллы со слабой межионной связью (соединения редкоземельных металлов).** К этому типу относятся вещества, в которых межатомная связь столь слаба, что парамагнитная восприимчивость может быть вычислена в предположении, что магнитные характеристики составляющих их атомов, точнее ионов, в кристаллической решетке таковы же, что и в идеальном газе. Критерием слабости межатомных сил может служить малость работы, совершаемой против этих сил при изменении ориентации магнитных моментов ионов, по сравнению с энергией  $kT$ . Этот случай реализуется для солей редкоземельных элементов, рассмотренных в гл. 9 как пример парамагнитных «газов». Необыкновенная свобода «орбит»  $4f$ -слоя у ионов редкоземельных элементов проявляется не только в специфике магнитных свойств, но также и в исключительной резкости спектральных линий, связанных с  $f-f$ -переходами (внутри  $4f^n$ -конфигурации), для солей этих элементов. В рамках квантовых представлений это означает, что волновые функции электронов  $4f$ -слоя ионов в кристаллах редкоземельных элементов очень слабо перекрываются с функциями ближайших соседних узлов (см. [1, 2]).

**2. Кристаллы с «замороженными» орбитальными моментами (соли  $3d$ -металлов).** К этому типу веществ относятся кристаллы или растворы, в которых межатомные силы «замораживают» орбитальные моменты, но при этом спиновые моменты остаются практически свободными. Этот случай осуществляется в большинстве солей металлов переходной группы железа (см. гл. 9, а также ниже).

**3. Кристаллы с «замороженными» спиновыми и орбитальными моментами (соли  $4d$ - и  $5d$ -металлов).** К этому типу относятся кристаллы, в которых имеет место столь сильная внутренняя магнитная связь, т. е. столь широкие мультиплеты, что, независимо от электростатического обменного эффекта, межатомные силы с необходимостью «замораживают» как спиновый момент количества движения, так и орбитальный. Этот случай, по-видимому, осуществляется в солях переходных металлов группы платины и группы палладия.

### § 2. Влияние на магнитные ионы внутрикристаллического окружения (поле лигандов)

Механизм «замораживания» орбитальных моментов обусловлен влиянием электрического поля кристалла на движение электронов внутренних недостроенных слоев парамагнитных ионов. Орбитальный момент как бы ориентируется в сильном внутреннем поле, и его направление не может быть изменено под более слабым действием внешнего магнитного поля. Влияние этого внутрикристаллического эффекта Штарка



впервые детально исследовал Бете [3, 4], затем Крамерс [5], Пенни и Шлапф [6] и Ван-Флек (1932). С подробностями теории внутрикристаллического поля можно познакомиться, например, по книге Вальхаузена (1964) [см. также Лоу (1962) и [7, 8]]. Следует заметить, что применение представлений теории внутрикристаллического поля для трактовки химического строения комплексных соединений породило новый термин: *лигандное поле*. В узком смысле это теория чисто ионной связи между «центральной» ионами и окружающими его *лигандными ионами* (или *лигандами*), электростатическое поле точечных зарядов которых обладает определенной симметрией. В таком понимании теория поля лигандов представляет собой весьма грубую модель кристалла (см. [8]). Однако очень часто термин *лигандное поле* употребляют как синоним *внутрикристаллического поля* в общем смысле, когда это поле не связывают с каким-либо частным типом химической связи в кристалле, а используют лишь его общие свойства симметрии. Именно в этом последнем смысле и используется ниже эта терминология.

Электрическое поле кристалла снимает вырождение для различных магнитных состояний ионов с одинаковым результирующим моментом количества движения (пространственное квантование). В зависимости от свойств симметрии этого поля снятие вырождения может быть полным, частичным или вообще отсутствовать.

Магнитно активные ионы с недостроенными *d*- или *f*-слоями электронной оболочки, находясь в кристалле неметаллического тела, испытывают в общем случае ряд воздействий со стороны своего окружения. А именно на магнитно активные ионы действует:

1) *внутрикристаллическое*, или *лигандное*, электрическое поле, приближенно описываемое потенциалом  $V_{кр}(r)$ ; это, в сущности, электростатическое взаимодействие между магнитным ионом и его диамагнитным окружением;

2) между магнитно активными ионами возникает обменное электростатическое взаимодействие;

3) между этими же ионами существуют магнитные взаимодействия;

4) наконец, имеются взаимодействия, связанные с деформацией решетки вокруг катионов (эффект Яна — Теллера [9], подробнее о нем см. ниже).

Следует также иметь в виду, что в реальных парамагнитных кристаллах фактор спектроскопического расщепления  $g_J$ , определяющий мультиплетную структуру спектра изолированного иона, изменяется из-за взаимодействия с окружением (под влиянием лигандного поля) и обычно становится анизотропным. В качестве простого примера рассмотрим магнитные свойства иона меди  $Cu^{2+}$ . В основном состоянии свободного иона  $Cu^{2+}$  имеем  $L = 2$  и  $S = 1/2$ . Кратность вырождения этого состояния равна  $(2L + 1)(2S + 1) = 10$ . Внутрикристаллическое поле частично или полностью снимает орбитальное вырождение. Расстояние между расщепившимися уровнями могут быть столь большими, что только наинизший уровень будет занят при нормальных температурах. Если спин-орбитальное взаимодействие мало, то орбитальный момент при этом оказывается замороженным. В случае нечетного числа электронов в ионе остается двукратное крамерсовское вырождение [5] (см. ниже § 9), которое может быть снято только внешним магнитным полем. При более сильном спин-орбитальном взаимодействии происходит частичное размораживание орбит, и поэтому  $g_J$  фактор становится отличным от  $g_J = 2$  (точнее, от 2,0023). Во многих солях ионы меди окружены шестью ближайшими соседями (лигандами), расположенными в виде удлиненного октаэдра — два ближайших соседних иона раздвинуты на большее расстояние вдоль оси симметрии. Поэтому  $g_J$ -фактор оказывается анизотропным; для поля, параллельного оси симметрии,  $g_{J||} \approx 2,4$ , а для поля, перпендикулярного к этой оси,  $g_{J\perp} \approx 2,05$ . Эта анизотропия возникает из-за анизотропного распределения плотности электрического заряда магнитных электронов, что в свою очередь обусловлено действием лигандного поля, снимающего вырождение. Эту анизотропию можно рассчитать количественно квантовомеханически. Например, в случае ионов  $Co^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  анизотропия достигает порядка 30% (см. [10—12]), тогда как в случае иона  $Ni^{2+}$ , основное состояние которого — синглет, анизотропия исчезающе мала — менее 1% (см. [13—16], а также [17—21]).

### § 3. Гамильтониан магнитного иона в кристалле

Гамильтониан свободного иона в кристалле можно приближенно представить в виде суммы нескольких слагаемых.

1. Гамильтониан свободного иона, в оболочке которого находится  $N$  электронов, можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{своб. ион}} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m} - \sum_{k=1}^N \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{h>j=1}^N \frac{e^2}{r_{kj}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}}; \quad (10.1)$$

здесь  $\hat{p}_k$  — оператор импульса  $k$ -го электрона,  $r_k$  — радиус-вектор электрона относительно ядра с зарядом  $Ze$ . Первые две суммы в (10.1), обозначенные через  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , суть соответственно операторы кинетической энергии электронов иона и потенциальной

энергии притяжения между ядром и электронами, и третья,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}}$  — оператор потенциальной энергии кулоновского отталкивания электронов. Как уже отмечалось в гл. 2, электростатическое отталкивание при одной и той же электронной конфигурации иона вносит различные вклады в энергию электронной оболочки при разных ее состояниях (т. е. при разных  $L$  и  $S$  или  $J$ ). Если в качестве единицы энергии выбрать обратный сантиметр ( $1 \text{ см}^{-1} \approx 1,4^\circ \text{ К} \approx 1,932 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}$ ), то вклад в энергию, определяемый оператором  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}}$  из (10.1), будет порядка  $10^5 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 10^{-11} \text{ эрг}$ ).

2. Гамильтониан магнитных взаимодействий. Он состоит из операторов спин-орбитального  $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ , орбит-орбитального  $\hat{\mathcal{H}}_{LL}$  и спин-спинового  $\hat{\mathcal{H}}_{SS}$  взаимодействий:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{маг}} = \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{LL} + \hat{\mathcal{H}}_{SS} = \sum_{jk} (a_{jk} \hat{l}_j \hat{s}_k + b_{jk} \hat{l}_j \hat{l}_k + c_{jk} \hat{s}_j \hat{s}_k). \quad (10.2)$$

В случае  $d$ -ионов \*) вклад этой части взаимодействия будет порядка  $10^2 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 10^{-14} \text{ эрг}$ ), а для  $f$ -ионов \*)  $\approx 10^3 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 10^{-13} \text{ эрг}$ ).

3. Гамильтониан лигандного поля. Оператор энергии взаимодействия электрона с лигандным полем можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} = - \sum_{j=1}^N eV_{\text{кр}}(r_j), \quad (10.3)$$

где  $V_{\text{кр}}(r_j)$  — электростатический потенциал лигандного поля. Если считать, что волновые функции соседних ионов не перекрываются с  $d$ - или  $f$ -функциями данного магнитно активного иона, то потенциал  $V_{\text{кр}}$  удовлетворяет уравнению Лапласа и его можно разложить в ряд по шаровым функциям. В случае  $d$ -ионов вклад  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$  в энергию оказывается порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$  ( $10^{-12} \text{ эрг}$ ), а для  $f$ -ионов — порядка  $10^2 \text{ см}^{-1}$  ( $10^{-14} \text{ эрг}$ ).

4. Гамильтониан внешнего поля, обменных сил и эффект Яна — Теллера. В гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  магнитного иона входят также два члена, учитывающие эффект внешнего магнитного поля  $H$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_H = \sum_k \mu_B ((\hat{l}_k + 2\hat{s}_k) \cdot H) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k [H \cdot r_k]^2. \quad (10.4)$$

При полях  $H \approx 10^4 \text{ э}$  вклад (10.4) в энергию составляет величину порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  ( $10^{-16} \text{ эрг}$ ). Кроме того, в гамильтониан всего кристалла в целом необходимо еще включить слагаемые обменного электростатического взаимодействия

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{об}} = \sum_{i \neq j} A_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (10.5)$$

где  $A_{ij}$  — интеграл обмена  $i$ -го и  $j$ -го ионов, а  $\hat{S}_i$ ,  $\hat{S}_j$  — операторы векторов суммарных спинов этих ионов. Необходимо также учитывать в гамильтониане слагаемое, связанное с эффектом Яна — Теллера  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ЯТ}}$  (§ 10). Наконец, если ядро иона обладает спином и квадрупольным электрическим моментом, то в гамильтониан следует включить члены, зависящие от взаимодействия магнитного и квадрупольного электрического момента ядра соответственно с магнитным и электрическим полями, создаваемыми спинами, орбитами и зарядами электронной оболочки иона. Вклад этих взаимодействий в энергию системы очень мал [порядка  $10^{-2} \text{ см}^{-1}$  ( $10^{-17} \text{ эрг}$ )]. Этот эффект взаимодействия сверхтонкой структуры (СТС) следует учитывать лишь в тех случаях, когда мы интересуемся ядерным магнетизмом парамагнетика или самим явлением СТС (см. гл. 26).

#### § 4. Частные случаи, различающиеся величиной лигандного поля

Обычно в качестве гамильтониана нулевого приближения берут оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Если не рассматривать внешнее магнитное поле, обменное взаимодействие, эффекты Яна — Теллера и взаимодействия типа СТС, то основной частью возмущения будут взаимодействие электростатического отталкивания электронов  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}}$ , лигандное поле  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}}$  и спин-орбитальное взаимодействие  $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ . Характер влияния возмущения, описываемого гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{взм}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{кр}} + \hat{\mathcal{H}}_{LS},$$

на состояния магнитных ионов в кристалле будет определяться взаимным соотношением величин энергетических расщеплений  $\Delta_{\text{эл}}$ ,  $\Delta_{\text{кр}}$  и  $\Delta_{LS}$ , соответствующих трем слагаемым в операторе энергии возмущения  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{взм}}$ . Обычно здесь различают три основных случая:

\*) Ниже для краткости так будем называть ионы и атомы переходных элементов с недостроенными  $d$ - и  $f$ -оболочками.

1. Сильные лигандные поля. Это значит, что  $\Delta_{кр} \gg \Delta_{эл} \gg \Delta_{LS}$ , причем  $\Delta_{эл} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_{LS} \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$ . Этот случай реализуется для парамагнитных  $d$ -ионов, когда они сильно ковалентно связаны с окружающими лигандными ионами кислорода и т. п. Это главным образом имеет место для  $4d$ - и  $5d$ -ионов, но также наблюдается и для  $3d$ -ионов. В данном случае ( $\Delta_{кр} > \Delta_{эл}$ ) наблюдается нарушение правила Хунда (см. гл. 2). Это нарушение возможно лишь для ионов определенных конфигураций. Например, в случае  $d$ -ионов для конфигураций  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ . По терминологии Гудинафа (1963), катионы  $d$ -металлов при этом находятся в низком спин-состоянии (low-spin state).

2. Средние лигандные поля. В этом случае  $\Delta_{эл} \gg \Delta_{кр} \gg \Delta_{LS}$ . Из теории тонкой структуры атомов известно [Герцберг (1948), Зоммерфельд (1956)], что значения  $\Delta_{LS}$  заключены в пределах от  $10^{-1} \text{ см}^{-1}$  до  $10^4 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае, когда штарковское расщепление в лигандном поле меньше, чем расстояние между различными мультиплетами, но больше, чем расстояния между отдельными уровнями внутри мультиплетов, который чаще всего реализуется для  $3d$ -ионов (например, в солях элементов группы железа), взаимодействие  $V_{эл}$  является основным возмущением.

3. Слабые лигандные поля. В этом случае  $\Delta_{LS} \gg \Delta_{кр}$ ; он реализуется для  $4f$ -,  $5f$ -ионов и ионов элементов группы актиноидов (например, в гидратированных солях редкоземельных элементов). Внутрикристаллическое поле лишь слабо «возмущает» мультиплетную структуру и не может разрушить спин-орбитальную связь в  $f$ -слоях электронной оболочки иона.

## § 5. Теоретико-групповая трактовка внутрикристаллических расщеплений уровней магнитных ионов

1. Общие основы метода. Для последовательного определения указанных выше расщеплений  $\Delta_{кр}$ ,  $\Delta_{LS}$ ,  $\Delta_{эл}$  необходимо решить задачу по крайней мере по теории возмущений с нулевым гамильтонианом  $\mathcal{H}_0$  из (10.1). Однако качественный характер, например, лигандного расщепления  $\Delta_{кр}$  можно определить, используя общие соображения теории симметрии, с помощью математического аппарата теории групп. Впервые теоретико-групповой подход к исследованию подобного рода задач был реализован в работах Бете [3, 4].

Мы не станем подробно останавливаться на изложении групповой трактовки проблемы внутрикристаллических полей, а дадим лишь некую схему решения этой задачи \*).

Применение теории групп к задачам квантовой механики основывается на том факте, что уравнение Шредингера  $\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi$  любой физической системы (например, иона в кристалле) инвариантно относительно всех преобразований симметрии этой системы. Совокупность всех преобразований симметрии данной физической системы называется ее группой симметрии.

В качестве простейшего примера можно привести, например, квадрат  $ABCD$  с центром в  $O$ , изображенный на рис. 10.1. Симметрия этого тела определяется следующими восемью преобразованиями симметрии (группой симметрии), которые оставляют квадрат в положении, не отличающемся от начального:

$E$  — тождественное преобразование,

$C_{4z}^+$  — вращение против часовой стрелки на угол  $+90^\circ$  вокруг оси  $z$ , перпендикулярной к центру  $O$ ,

$C_{2z}$  — вращение на угол  $180^\circ$  вокруг той же оси  $z$ ,

$C_{4z}^-$  — вращение по часовой стрелке на угол  $-90^\circ$  вокруг той же оси  $z$ ,

$\sigma_x$  — зеркальное отражение по линии, проходящей через центр  $O$  перпендикулярно к оси  $x$ ,

$\sigma_y$  — зеркальное отражение по линии, проходящей через центр  $O$  перпендикулярно к оси  $y$ ,

$\sigma_1$  — отражение в диагонали  $AC$  квадрата,  $\sigma_2$  — отражение в диагонали  $BD$  (линии отражения и ось вращения  $z$  показаны на рис. 10.1). Одним из основных условий для элементов группы является то, что произведение (т. е. последовательное применение) любых двух элементов группы есть также ее элемент. Это легко проиллюстрировать на рассмотренном примере группы квадрата таблицей умножения (см. табл. 10.1). Например, мы хотим определить произведение  $\sigma_x C_{4z}^-$ . Для этого берем строчку  $\sigma_x$  и столбец  $C_{4z}^-$  и на их пересечении находим  $\sigma_1$ , т. е.  $\sigma_x C_{4z}^- = \sigma_1$ . Легко видеть, что операторы могут не коммутировать; действительно, из табл. 10.1 следует:  $C_{4z}^+ \sigma_x = \sigma_2 \neq \sigma_x C_{4z}^+ = \sigma_1$ .

Применяя любую операцию симметрии  $\hat{T}$  к уравнению Шредингера с определенным значением энергии  $\mathcal{E}$  и пользуясь тем, что гамильтониан системы инвариантен к преобразованиям симметрии, т. е. коммутирует с ними:  $\hat{T}\mathcal{H} = \mathcal{H}\hat{T}$ , находим

$$\hat{T}\mathcal{H}\psi = \mathcal{H}\hat{T}\psi = \mathcal{E}\hat{T}\psi.$$

\*) Со всем кругом вопросов читатель может познакомиться по монографиям Вигнера (1961), Любарского (1957), Хейне (1963), Хамермеша (1966), Ельашевича (1953), Бальхаузена (1964). См. также Ландау и Лифшиц (1963), Нокс и Голд (1970), Кракнелл (1968), Соколов и Широковский [22, 23].

Отсюда следует, что если функция  $\psi$  является собственной функцией оператора  $\hat{\mathcal{E}}$ , соответствующего собственному значению  $\xi$ , и  $\hat{\mathcal{E}}$  остается инвариантным под действием операции симметрии  $\hat{T}$ , то функция  $\hat{T}\psi$  также будет собственной функцией оператора  $\hat{\mathcal{E}}$ , соответствующей тому же самому собственному значению  $\xi$  (теорема Вигнера) [см. Вигнер (1961)].

**2. Представление группы матрицами.** Подействовав на функцию  $\psi$  всеми  $g$  операциями группы симметрии ( $g$  — порядок группы симметрии, т. е. число ее элементов, например восемь в примере рис. 10.1), мы получим, вообще говоря,  $g$  различных функций  $\psi_k$ . Однако, очевидно, может оказаться, что некоторые из этих функций линейно

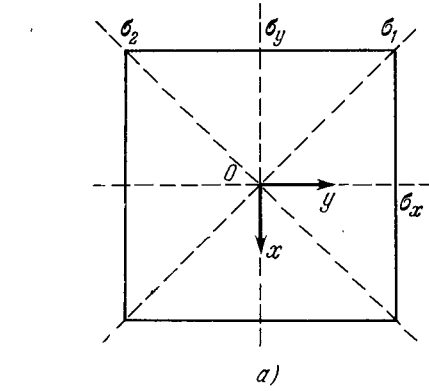
зависимы. Пусть число линейно независимых функций  $\psi_k$  будет равно  $f$  ( $f \leq g$ ). Тогда легко понять, что под действием любого оператора симметрии  $\hat{T}$  система волновых функций  $\{\psi_k\}$  будет переходить в некоторую другую систему  $\{\varphi_k\}$ , причем каждая из новых функций  $\varphi_k$  может быть представлена в виде линейной комбинации старых, т. е. справедливы равенства

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^f T_{ji} \psi_j, \quad (10.6)$$

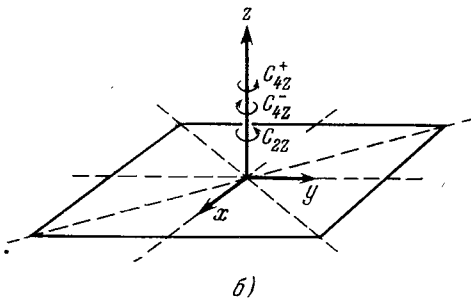
или, в матричной форме,

$$(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f) = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f) \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & \dots & T_{1f} \\ T_{21} & T_{22} & \dots & T_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ T_{f1} & T_{f2} & \dots & T_{ff} \end{pmatrix}, \quad (10.7)$$

Из записи (10.7) вытекает, что каждому оператору группы  $\hat{T}_k$  можно сопоставить некую матрицу. Совокупность матриц  $T_k$ , соответствующих элементам группы симметрии, называется ее *представлением*. Набор функций  $\{\psi_k\}$ , с помощью которого получались матрицы  $T_k$ , называется *базисом представления*, а их число, равное размерности матриц, — *размерностью представления*. Если считать базис  $\{\psi_k\}$  ортонормированным, то понятие матрицы преобразования группы совпадает с понятием матрицы опе-



а)



б)

Рис. 10.1. Операции симметрии квадрата. а) Плоскость  $(x, y)$  — линии отражения  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_1$  и  $\sigma_2$ ; б) пространство  $x, y, z$  — оси вращения  $C_{4z}^+, C_{4z}^-$  и  $C_{2z}$ .

ратора в том виде, в каком им обычно пользуются в квантовой механике, а именно:

$$T_{ji} = \int \psi_j \hat{T} \psi_i d\tau. \quad (10.8)$$

Можно наглядно проиллюстрировать появление матриц представления и на примере квадрата (рис. 10.1). Представим себе в этом квадрате некий вектор  $P$  (рис. 10.2), выходящий из центра  $O$ , с координатами конца  $x$  и  $y$ . При преобразовании симметрии  $C_{4z}^+$  (т. е. при вращении на угол  $+90^\circ$  вокруг оси  $z$ ) вектор  $P$  перейдет в  $P'$  и координаты его конца  $x'$  и  $y'$  будут связаны с  $x$  и  $y$  так:

$$\begin{aligned} x' &= 0 \cdot x - 1 \cdot y, \\ y' &= 1 \cdot x + 0 \cdot y, \end{aligned}$$

или

$$(x', y') = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} (x, y).$$

Отсюда видно, что, как и в (10.7), матрица  $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  «представляет» оператор группы квадрата  $\hat{T} = C_{4z}^+$ . На рис. 10.2 показаны все положения вектора  $P$  после действия на него всех восьми операторов группы квадрата. Легко сообразить, какую матрицу

Произведения операций симметрии группы квадрата

$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$E$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_y$	$\sigma_x$
$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$E$	$C_{4z}^+$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$C_{4z}^-$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_x$	$\sigma_y$
$\sigma_x$	$\sigma_2$	$\sigma_y$	$\sigma_1$	$E$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$C_{4z}^+$
$\sigma_y$	$\sigma_1$	$\sigma_x$	$\sigma_2$	$C_{2z}$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{4z}^-$
$\sigma_1$	$\sigma_x$	$\sigma_2$	$\sigma_y$	$C_{4z}^+$	$C_{4z}^-$	$E$	$C_{2z}$
$\sigma_2$	$\sigma_y$	$\sigma_1$	$\sigma_x$	$C_{4z}^-$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$E$

Символ симметрии, стоящий в каждой клетке таблицы, соответствует произведению операций симметрии, а именно операции симметрии, символы которых стоят первыми в той строке и в том столбце, пересечение которых происходит в данной клетке таблицы (например, символ  $\sigma_1$ , стоящий на пересечении второй строки и пятого столбца, означает  $\sigma_1 = C_{4z}^+ \cdot \sigma_x$ , и т. д.).

следует сопоставить каждому оператору:

$$\left. \begin{aligned} E &\rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; C_{4z}^+ \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; C_{2z} \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; C_{4z}^- \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \\ \sigma_x &\rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_y \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \sigma_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \right\} (10.9)$$

Можно легко проверить, что матрицы удовлетворяют всем соотношениям, которые существуют между элементами группы.

**3. Неприводимые представления группы и расщепление энергетических уровней.** В проблеме расщепления уровней во внешних полях (которая нас и будет в основном интересовать) понятие представления является фундаментальным, а поэтому мы остановимся на нем несколько более подробно. Из рассмотренного нами способа получения представления группы симметрии по заданному базису следует, что число различных представлений данной группы симметрии может быть сколь угодно большим. Однако на самом деле определяющую роль в теории играют лишь так называемые *неприводимые* представления.

Если мы имели какое-то исходное представление, то с помощью унитарных преобразований можно перейти к другим представлениям.

Представление группы симметрии называется *приводимым*, если все его элементы с помощью унитарных преобразований *одновременно* могут быть приведены к одинаковому блочному виду. Например,

$$T_k = \begin{pmatrix} T_{11}^{(k)} & T_{12}^{(k)} & 0 & \dots & 0 \\ T_{21}^{(k)} & T_{22}^{(k)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & T_{33}^{(k)} & \dots & T_{3f}^{(k)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & T_{f3}^{(k)} & \dots & T_{ff}^{(k)} \end{pmatrix} \quad (10.10)$$

для всех  $k$ . На языке функций это означает, что исходный базис может быть преобразован к такому виду, что первые две его функции  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  при всех преобразованиях симметрии будут преобразовываться только друг через друга. Тогда, очевидно, соответствующие матрицы второго порядка сами будут реализовать некоторое представление группы симметрии. В том случае, когда такого одновременного приведения

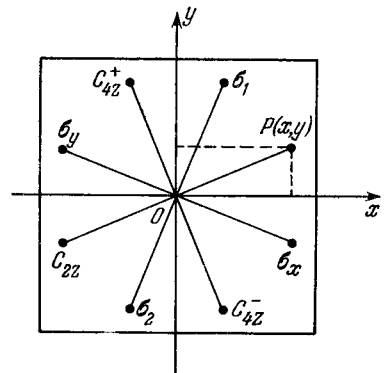


Рис. 10.2. Влияние операций симметрии группы квадрата на положение точки (вектора)  $P(x, y)$ .

к блочному виду всех матриц представления выполнить нельзя, представление называется *неприводимым*. Например, для указанного нами двумерного представления возможность дальнейшего приведения означала бы просто одновременную диагонализацию всех матриц, т. е. возможность построения таких линейных комбинаций функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , которые под действием преобразований симметрии просто умножались бы на скаляр. Короче говоря, неприводимость означает, что базис представления не может быть разбит на некоторые независимые подбазисы.

Если теперь вновь вернуться к теореме Вигнера, то легко понять, что функции, являющиеся базисом данного неприводимого представления, с необходимостью принадлежат к одному и тому же значению энергии. Фактически же имеет место и более сильное утверждение, согласно которому функции, являющиеся базисом различных неприводимых представлений, в общем случае относятся к различным уровням энергии. Таким образом, проводя классификацию неприводимых представлений группы симметрии данной физической системы, мы тем самым получаем определенную классификацию ее энергетических уровней.

В частности, проведенное нами рассмотрение уже позволяет сделать вывод, что вырождение энергетических уровней в значительной мере обусловлено симметрией задачи. Последний факт является определяющим в проблеме расщепления, и мы остановимся на нем более подробно.

4. **Пример: атом во внешнем поле кубической симметрии.** Не загромождая рассмотрение абстрактными построениями, подробно разберем один конкретный пример, а именно исследуем изменение атомных энергетических уровней при помещении атома в поле кубической симметрии.

Системой осей кубической группы симметрии (группа октаэдра) является система осей симметрии куба: три оси проходят через центры противоположных граней, четыре оси (пространственные диагонали куба) проходят через противоположные вершины, и шесть осей — через середины противоположных ребер. Углы, на которые необходимо произвести соответствующие повороты, чтобы совместить куб сам с собой, читатель без труда найдет сам. Мы обратим еще внимание на то, что если выбрать прямоугольную систему координат так, чтобы ее оси были параллельны ребрам куба, то для переменных  $(x, y, z)$  преобразования симметрии [как это видно из примера для группы квадрата, см. (10.9)], сводятся к всевозможным перестановкам и переменам знаков. Так, например, при повороте вокруг оси  $z$  на  $90^\circ$  переменные  $(x, y, z)$  переходят в  $(y, -x, z)$ , при повороте на  $120^\circ$  вокруг пространственной диагонали куба они перейдут в  $(y, z, x)$  и т. д.

Далее заметим, что из теории атома водорода хорошо известно, что угловая зависимость собственных функций электрона в центрально-симметричном поле выражается через сферические гармоники вида

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \exp(im\varphi), \quad (10.11)$$

где  $P_l^m$  — полиномы Лежандра. Для нашей цели, однако, удобнее воспользоваться вещественным представлением угловой части, так что, например, волновые функции  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний будут записываться следующим образом:

$$\psi(s) = R_0, \quad (10.12)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(p) &= R_1 \cdot x, \\ \psi_2(p) &= R_1 \cdot y, \\ \psi_3(p) &= R_1 \cdot z, \end{aligned} \right\} \quad (10.13)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(d) &= R_2^{(1)} \cdot xy, \\ \psi_2(d) &= R_2^{(1)} \cdot yz, \\ \psi_3(d) &= R_2^{(1)} \cdot zx, \end{aligned} \right\} \quad (10.14)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_4(d) &= R_2^{(2)}(x^2 - y^2), \\ \psi_5(d) &= R_2^{(2)}(3z^2 - r^2), \end{aligned} \right\} \quad (10.15)$$

причем функции  $R_0$ ,  $R_1$  и  $R_2^{(i)}$  ( $i = 1, 2$ ) зависят только от модуля  $|r|$ .

*а. s-уровень.* Теперь мы непосредственно перейдем к обсуждению задачи о расщеплении атомных уровней в поле кубической симметрии. Так как уровни  $s$ -типа в атоме являются невырожденными, то ясно, что и в поле кубической симметрии вырождение измениться не может. Это легче всего понять, если учесть, что  $s$ -функции остаются неизменными под действием всех операций симметрии кубической группы.

*б. p-уровень.* Теперь возьмем функцию  $\psi_1(p)$  и произведем последовательно вращения вокруг упоминавшейся выше пространственной диагонали куба на  $120^\circ$  и  $240^\circ$ . Так как под действием этих преобразований  $x$  переходит соответственно в  $y$  и  $z$ , то из функции  $\psi_1(p)$  в результате действия операторов симметрии возникают функции  $\psi_2(p)$  и  $\psi_3(p)$ . Очевидно, что действие остальных операций группы уже не может привести к появлению новых линейно независимых функций, поскольку, как уже говорилось выше, все они сводятся к перестановкам и переменам знака величин  $x, y, z$ .

Таким образом, функции (10.13) под действием операторов кубической группы симметрии преобразуются друг через друга, а следовательно, являются базисом некоторого представления этой группы.

Докажем теперь, что это представление будет неприводимым. Допустим противоположное. Тогда по крайней мере одно из полученных в результате приведения представлений должно быть одномерным, т. е. должна существовать такая ненулевая линейная комбинация функций (10.13), для которой действие каждого из операторов группы сводится к умножению на скаляр. Обозначим эту искомую комбинацию через  $\psi(p)$ :

$$\psi(p) = a\psi_1(p) + b\psi_2(p) + c\psi_3(p),$$

причем для определенности будем считать, что  $c \neq 0$ . Если теперь произвести поворот на  $180^\circ$  вокруг оси  $z$ , то согласно сказанному должно выполняться равенство

$$\alpha(a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3) = (-a\psi_1 - b\psi_2 + c\psi_3),$$

где  $\alpha$  — некоторая постоянная, или, что то же самое,

$$\alpha(ax + by + cz) = (-ax - by + cz).$$

Из последнего равенства непосредственно вытекает, что

$$\alpha = 1, \quad a = 0, \quad b = 0,$$

т. е. искомая комбинация имеет вид

$$\psi(p) = cR_1\psi_3(p).$$

Если теперь вспомнить, что при вращении вокруг пространственной диагонали куба функция  $\psi_3(p)$  переходит в  $\psi_1(p)$ , то, очевидно, что и константа  $c$  также должна равняться нулю. Иными словами, искомой ненулевой линейной комбинации не существует. Это в свою очередь означает, что построенное трехмерное представление кубической группы является неприводимым.

Таким образом, атомные функции  $p$ -типа (10.13) образуют базис некоторого трехмерного неприводимого представления кубической группы симметрии, а следовательно, атомный уровень  $p$ -типа в поле кубической симметрии остается трехкратно вырожденным, т. е. не расщепляется.

*в. d-уровень.* Перейдем теперь к исследованию  $d$ -состояний. Совершенно аналогично предыдущему можно показать, что под действием операторов кубической группы симметрии из функций  $\psi_1(d)$  возникают функции  $\psi_2(d)$  и  $\psi_3(d)$ , что получающаяся система функций является базисом представления этой группы симметрии и что построенное *трехмерное* представление неприводимо. В то же время оставшиеся две функции  $\psi_4(d)$  и  $\psi_5(d)$  уже не могут быть получены из первых трех с помощью операторов симметрии. Более того, оказывается, что эти две функции сами образуют базис некоторого нового *двумерного* неприводимого представления кубической группы. Так как функции, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям группы симметрии, относятся к различным уровням энергии, то из сказанного вытекает, что в поле кубической симметрии атомные уровни  $d$ -типа должны расщепляться на два уровня, один из которых будет двукратно, а другой трехкратно вырожденным.

*г. Влияние понижения симметрии поля на вырожденные уровни.* Аналогичный анализ в принципе может быть проделан для любого атомного уровня. Не останавливаясь больше на этом вопросе, мы несколько продолжим наш пример и проанализируем, каким образом изменяется полученная система уровней с понижением симметрии от кубической до тетрагональной. Соответствующая группа симметрии совпадает теперь с группой симметрии прямоугольного параллелепипеда, получающегося из куба путем его сжатия (или растяжения) вдоль одной из осей координат, например вдоль оси  $z$ . Поскольку в этом случае ось  $z$  уже не будет физически равноправной осям  $x$  и  $y$  (разумеется, оси  $x$  и  $y$  все еще равноправны между собой), то из преобразований симметрии куба следует исключить все те, которые переводят переменную  $z$  в переменные  $x$  или  $y$ . Таким образом, если взять, например, функцию  $\psi_3(p)$ , то действие на нее всех преобразований тетрагональной группы симметрии сводится к умножению ее на скаляр. Иными словами, эта функция теперь уже сама по себе служит базисом некоторого (одномерного) неприводимого представления тетрагональной группы симметрии. В то же время, так как среди преобразований тетрагональной группы содержится преобразование, переводящее переменные  $x$  и  $y$  друг в друга, то функции  $\psi_1(p)$  и  $\psi_2(p)$  образуют базис другого (двумерного) неприводимого представления. Следовательно, мы можем сделать заключение, что трехкратно вырожденный в кубическом кристалле  $p$ -уровень в поле тетрагональной симметрии расщепляется на два уровня, один из которых не вырожден, а другой вырожден двукратно.

Совершенно аналогично можно показать, что трехкратно вырожденный в кубическом кристалле уровень  $d$ -типа [базисные функции  $\psi_1(d)$ ,  $\psi_2(d)$ ,  $\psi_3(d)$ ] расщепится также на один невырожденный [базисная функция  $\psi_1(d)$ ] и один двукратно вырожденный [базисные функции  $\psi_2(d)$  и  $\psi_3(d)$ ]. Двукратно вырожденный уровень  $d$ -типа [базисные функции  $\psi_4(d)$ ,  $\psi_5(d)$ ] расщепится на два невырожденных.

5. **Общее теоретико-групповое рассмотрение проблемы расщепления уровней.** Рассмотренные примеры позволяют думать, что вопрос о расщеплении атомных уровней кристаллическим полем, а также вопрос расщепления уровней при понижении симметрии кристаллического поля исчерпывающим образом могут быть решены с помощью теории симметрии. Вместе с тем из тех же примеров становятся очевидными недостатки нашего рассмотрения, требующего постоянного обращения к конкретным функциям и наглядным соображениям симметрии.

Аппарат теории представлений групп позволяет максимально формализовать исследование задачи, сведя все рассмотрение к алгебраическим выкладкам. Мы не станем вдаваться в детали построения математического аппарата, а, ограничившись определением самых необходимых понятий, перейдем непосредственно к рассмотрению примеров.

Важнейшим понятием теории представлений является понятие характера. *Характером*  $X$  данного оператора  $\hat{T}$  группы симметрии в некотором представлении  $i$  называется шпур матрицы, соответствующей этому оператору в рассматриваемом представлении. Эта величина обычно обозначается следующим образом:  $X^{(i)}(\hat{T})$ . Из определения характера сразу же вытекает, что характер единичного оператора  $X^{(i)}(E)$  равен просто размерности представления  $n_i$  [поскольку матрица оператора имеет только единицы по главной диагонали, а все остальные элементы — нули, см., например, (10.9)]. Далее, из инвариантности шпура матрицы при унитарных преобразованиях вытекает, что любые два оператора группы  $\hat{T}_1$  и  $\hat{T}_2$ , связанные соотношением

$$\hat{T}_1 = \hat{T}^{-1} \hat{T}_2 \hat{T}, \quad (10.16)$$

где  $\hat{T}$  — также один из операторов группы симметрии, а  $\hat{T}^{-1}$  — обратный ему ( $\hat{T}^{-1} \hat{T} = \hat{T} \hat{T}^{-1} = E$ ), во всех представлениях будут иметь одинаковые характеры, т. е.  $X^{(i)}(\hat{T}_1) = X^{(i)}(\hat{T}_2)$  для всех  $i$ . Это легко проиллюстрировать, например, с помощью матриц (10.9).

Элементы группы симметрии, связанные соотношением (10.16), называют *сопряженными элементами* группы и говорят, что они принадлежат к одному и тому же классу сопряженных элементов. Можно показать, что всякая группа симметрии может быть разбита на некоторые *непересекающиеся* \*) классы сопряженных элементов. Различные классы в дальнейшем мы будем нумеровать индексом  $j$ , а число элементов в классе (порядок класса) обозначим через  $h_j$ .

Т а б л и ц а 10.2

Сопряженные элементы группы квадрата  $\hat{T}_1 = \hat{T}^{-1} \hat{T}_2 \hat{T}$

$\hat{T} \backslash \hat{T}_2$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$E$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_{4z}^+$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$C_{2z}$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_{4z}^-$	$E$	$C_{4z}^+$	$C_{2z}$	$C_{4z}^-$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$\sigma_x$	$E$	$C_{4z}^-$	$C_{2z}$	$C_{4z}^+$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$\sigma_y$	$E$	$C_{4z}^-$	$C_{2z}$	$C_{4z}^+$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$E$	$C_{4z}^-$	$C_{2z}$	$C_{4z}^+$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$\sigma_2$	$E$	$C_{4z}^-$	$C_{2z}$	$C_{4z}^+$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	$\sigma_1$	$\sigma_2$

Элементы  $\hat{T}_1$ , стоящие в клетках таблицы (кроме крайнего левого столбца и верхней строки), являются сопряженными соответствующему элементу  $\hat{T}_2$  при образующем элементе  $\hat{T}$ , на пересечении столбца и строки которых расположена клетка данного определяемого элемента  $\hat{T}_1$ .

Проиллюстрируем это снова на примере группы квадрата. В табл. 10.2 для этой группы приведены все возможные элементы  $\hat{T}^{-1} \hat{T}_2 \hat{T}$ , в крайнем левом столбце —

\*) То есть не имеющие общих элементов.



все элементы  $\hat{T}$  (и  $\hat{T}^{-1}$ ), а в верхней строке — элементы  $\hat{T}_2$ . Из табл. 10.2 видно, что группа симметрии квадрата распадается на шесть непересекающихся классов  $C_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4, 5$ ):

$$\begin{array}{cccccc} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_5 & \\ E & C_{2z} & C_{4z}^+ & C_{4z}^- & \sigma_x, \sigma_y & \sigma_1, \sigma_2, \end{array} \quad (10.17)$$

и  $h_1 = h_2 = 1$ , а  $h_3 = h_4 = h_5 = 2$ .

Если теперь вновь вернуться к понятию характера, то легко сообразить в силу сказанного после формулы (10.16), что для всех операторов данного класса сопряженных элементов характер имеет одно и то же значение, т. е.

$$X^{(i)}(\hat{T}_1) = X^{(i)}(\hat{T}_2) = \dots = X^{(i)}(\hat{T}_{h_j}), \quad (10.18)$$

где операторы  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_{h_j}$  все принадлежат одному и тому же ( $j$ -му) классу сопряженных элементов. Это легко видеть и из сравнения (10.17) и (10.9) для группы квадрата. Таким образом, можно сказать, что характеры являются фактически функциями не операторов симметрии, а функциями классов сопряженных элементов. Вследствие этого обычно пользуются обозначением  $X_j^{(i)}$ , которое следует понимать как характер  $j$ -го класса в  $i$ -м неприводимом представлении.

Выше уже говорилось, что основную роль в теории играют неприводимые представления группы симметрии. Таблицы характеров неприводимых представлений групп симметрии, обычно используемых в теории кристаллов, читатель может найти в уже цитированной литературе. Мы приведем только две из этих таблиц, необходимые для наших примеров (см. табл. 10.3 и 10.4).

Таблица 10.3

Характеры неприводимых представлений кубической группы  $O$

Представление		Классы сопряженных элементов				
		$E$	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2^2$	$6C_2$
по Малликену	по Бете					
$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_2$	1	1	-1	1	-1
$E$	$\Gamma_3$	2	-1	0	2	0
$T_1$	$\Gamma_4$	3	0	-1	-1	1
$T_2$	$\Gamma_5$	3	0	1	-1	-1

Цифры каждой клетки таблицы дают величину характера (сумму диагональных элементов матрицы представления) для класса сопряженных элементов, соответствующего тому столбцу, и для представления, соответствующего той строке, на пересечении которых находится данная клетка таблицы. Смысл обозначений классов пояснен в тексте.

Указанные таблицы нуждаются в некоторых пояснениях. В левом верхнем углу таблицы стоит обозначение \*) группы симметрии. В первой (верхней) строке указаны преобразования этой группы, расположенные по классам  $j$  сопряженных элементов; число (коэффициент) перед элементом симметрии равно порядку  $h_j$  соответствующего класса сопряженных элементов. В первом (крайнем левом) столбце стоят обозначения неприводимых представлений ( $i$ ) рассматриваемой группы симметрии, причем для каждого из представлений даны два обозначения: одно согласно работе Бете [3] и другое, обычно используемое в квантовой химии, по Малликену [24]. Этими же символами обычно обозначают и соответствующие энергетические уровни. Содержащиеся в остальных клетках таблицы числа являются соответствующими характерами  $X_j^{(i)}$ .

\*) Для преобразований симметрии и групп симметрии всюду использованы обозначения Шенфлиса.

Таблица 10.4

Характеры неприводимых представлений тетрагональной группы  $D_4$ 

Представление		Классы сопряженных элементов				
		$E$	$2C_4$	$C_4^2$	$2U_2$	$2U_2'$
по Малликену	по Бете					
$A_1$	$\Gamma_{t1}$	1	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_{t2}$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	$\Gamma_{t3}$	1	-1	1	1	-1
$B_2$	$\Gamma_{t4}$	1	-1	1	-1	1
$E_1$	$\Gamma_{t5}$	2	0	-2	0	0

Цифры каждой клетки таблицы дают величину характера (сумму диагональных элементов матрицы представления) для класса сопряженных элементов, соответствующего тому столбцу, и для представления, соответствующего той строке, на пересечении которых находится данная клетка таблицы. Смысл обозначений классов пояснен в тексте.

Так, например, табл. 10.3 содержит следующую информацию. Символ  $O$  означает, что рассматривается кубическая группа симметрии. Обозначения классов представлений (первая строка) следует понимать так:

$E$  — единичное преобразование (тождественная операция симметрии) всегда само по себе образует класс, состоящий из одного элемента;

$C_3$  — вращения вокруг пространственных диагоналей куба на  $\pm 120^\circ$ , класс состоит из восьми элементов;

$C_4$  — вращения вокруг координатных осей (ребер куба) на  $\pm 90^\circ$ , класс состоит из шести элементов;

$C_4^2$  — вращения на  $180^\circ$  вокруг этих же осей, класс состоит из трех элементов;

$C_2$  — вращения на  $180^\circ$  вокруг пространственных диагоналей куба, класс состоит из шести элементов.

Таким образом, общее число элементов группы равно 24.

Первый столбец таблицы дополнительных пояснений не требует, так как в нем приведены лишь обозначения неприводимых представлений. Однако полезно обратить внимание на то, что группа  $O$  имеет только пять различных неприводимых представлений. Наконец, нахождение с помощью таблицы нужных значений характеристик читатель сам поймет из следующих примеров:  $X_4^{(2)} \equiv 1$ ,  $X_3^{(2)} = -1$ ,  $X_1^{(4)} = 3$ ,  $X_5^{(4)} = -1$  и т. д.

Для группы  $D_4$  (табл. 10.4) мы дадим только описание преобразований и необходимое нам в дальнейшем распределение их по классам сопряженных элементов кубической группы.

$E$  — единичное преобразование;

$C_4$  — вращения вокруг оси  $z$  на  $\pm 90^\circ$ , преобразования входили в третий класс кубической группы;

$C_2$  — вращения на  $180^\circ$  вокруг этой же оси, преобразование входило в четвертый класс кубической группы;

$U_2$  — вращения вокруг осей  $x$  и  $y$  на  $180^\circ$ , преобразования входили в четвертый класс кубической группы;

$U_2'$  — вращения на  $180^\circ$  вокруг диагональных прямых плоскости  $xy$ , преобразования входили в пятый класс кубической группы. Общее число преобразований (порядок группы) равно восьми.

Уже сейчас интересно посмотреть, какие физические сведения относительно классификации энергетических уровней в поле определенной симметрии можно почерпнуть из таблицы характеров неприводимых представлений соответствующей группы симметрии. Так как согласно теореме Вигнера каждому неприводимому представлению соответствует определенный энергетический уровень, то например, из табл. 10.3 вытекает, что в поле кубической симметрии может быть только 5 (по числу различных неприводимых представлений) различных типов энергетических уровней (разумеется, полное число уровней системы может быть сколь угодно большим).

Далее, как уже говорилось выше, характер единичного преобразования равняется размерности неприводимого представления. Поскольку размерность представления определяет кратность вырождения (число функций), соответствующего этому представлению уровня, то из этой же самой таблицы следует, что в поле кубической симметрии могут быть только невырожденные, двукратно вырожденные и трехкратно вырожденные уровни энергии. В то же время максимальное вырождение в поле тетрагональной симметрии (см. табл. 10.4) равно двум.

Прежде чем перейти к рассмотрению задачи о расщеплении атомных уровней полем определенной симметрии, необходимо сказать несколько слов о теоретико-групповой классификации атомных энергетических уровней. Группой симметрии атомной задачи является полная группа вращений. В теории групп показывается, что каждая совокупность сферических гармоник вида (10.11) с фиксированным  $l$  (и  $m$ , меняющимся от  $-l$  до  $+l$ ) образует базис некоторого  $(2l + 1)$ -мерного неприводимого представления  $D_l$  этой группы. Данный групповой результат естественным образом (опять теорема Вигнера!) увязывается с результатами непосредственного вычисления энергетических уровней атомов, согласно которым собственные функции атомной задачи с различными орбитальными квантовыми числами  $l$  соответствуют различным уровням энергии, а по квантовому числу  $m$  имеется  $(2l + 1)$ -кратное вырождение соответствующих уровней.

В теории групп доказывается, что характер вращения на угол  $\varphi$  вокруг любой из осей в  $l$ -м неприводимом представлении группы вращений определяется по формуле

$$X^{(l)}(\varphi) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)}. \quad (10.19)$$

В частности, придавая  $\varphi$  соответствующие значения, по этой формуле можно определить, чему равны характеры преобразований кубической группы в каждом из представлений  $D_l$  группы вращений. Результаты вычисления для нескольких первых значений  $l$  приведены в табл. 10.5.

Т а б л и ц а 10.5

Характеры представлений кубической группы, полученных из неприводимых представлений группы вращений

$\varphi$	$0^\circ$	$120^\circ$	$90^\circ$	$180^\circ$	$180^\circ$
Классы сопряженных элементов					
$l$	$E$	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2'$	$6C_2$
0	1	1	1	1	1
1	3	0	1	-1	-1
2	5	-1	-1	1	1
3	7	1	-1	-1	-1

Числа в каждой клетке таблицы, получены по формуле (10.19) для данного значения  $l$ , из той строки, и значения  $\varphi$  из того столбца, на пересечении которых находится данная клетка таблицы.

Смысл обозначений классов симметрии пояснен в тексте.

Теперь мы снова вернемся к рассмотренному нами примеру расщепления атомных уровней в поле кубической симметрии. Знание таблицы характеров неприводимых представлений кубической группы (табл. 10.3) и знание характеров представлений (уже не обязательно неприводимых) кубической группы, построенных из представлений группы вращений, позволяет решить эту задачу исчерпывающим образом.

Все необходимые вычисления ведутся по формуле \*)

$$a_i^l = \frac{1}{g} \sum_j h_j X_j^{(i)} X_j(l). \quad (10.20)$$

\*) У приводимых представлений номер представления  $l$  мы всегда будем записывать в аргументе  $X_j^l(\varphi) \rightarrow X_j(l)$ .

Получающиеся целые числа  $a_i^l$  показывают, сколько раз в приводимом представлении с номером  $l$  встречается неприводимое представление  $i$ . В терминах энергетических уровней величина  $a_i^l$  показывает, сколько раз в серии энергетических уровней, возникающих из атомного уровня с орбитальным квантовым числом  $l$  в результате его расщепления полем кубической симметрии, содержится уровень определенного типа (в классификации по неприводимым представлениям кубической группы симметрии).

В нашем случае кубической симметрии  $g = 24$ ,  $i$  и  $j$  пробегает значения от 1 до 5;  $h_1 = 1$ ,  $h_2 = 8$ ,  $h_3 = 6$ ,  $h_4 = 3$ ,  $h_5 = 6$ ; необходимые значения  $X_j^{(i)}$  и  $X_j^{(l)}$  следует брать из табл. 10.3 и 10.5.

Ниже приведены результаты вычисления  $a_i^l$  по формуле (10.20), позволяющие определить, каким образом происходит расщепление атомных  $d$ - и  $f$ -уровней в поле кубической симметрии:

$d$ -уровень

$$a_1^2 = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 5 + 8 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0,$$

$$a_2^2 = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 5 + 8 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1] = 0,$$

$$a_3^2 = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 5 + 8 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot (-1)] = 1,$$

$$a_4^2 = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 5 + 8 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0,$$

$$a_5^2 = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 5 + 8 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 1;$$

$f$ -уровень

$$a_1^3 = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 7 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0,$$

$$a_2^3 = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 7 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 1,$$

$$a_3^3 = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 7 + 8 \cdot (-1) \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1)] = 0,$$

$$a_4^3 = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 7 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1)] = 1,$$

$$a_5^3 = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 7 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 1.$$

Из приведенных расчетов величин  $a_i^l$  видно, что атомный  $d$ -уровень в поле кубической симметрии расщепляется на трехкратно вырожденный уровень  $\Gamma_5$  и двукратно вырожденный  $\Gamma_3$ , что полностью совпадает с результатом, полученным ранее.  $f$ -уровень расщепляется на три: однократно вырожденный  $\Gamma_2$  и два трехкратно вырожденных  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ .

Вторая половина задачи, состоявшая в том, чтобы выяснить, каким образом происходит дальнейшее расщепление уровней при переходе от кубической симметрии к тетрагональной, может быть решена аналогичным же образом, если потенциал лигандного поля можно представить в виде суммы

$$V_{\text{кр}}(r) = V_{\text{куб}}(r) + V_{\text{тетр}}(r). \quad (10.21)$$

Для этой цели формулу (10.20) перепишем в виде

$$a_i^n = \frac{1}{g} \sum_j h_j X_j^{(i)} X_j(nl), \quad (10.22)$$

где  $g = 8$ ;  $i$  и  $j$  снова пробегает значения от 1 до 5;  $h_1 = 1$ ,  $h_2 = 2$ ,  $h_3 = 1$ ,  $h_4 = 2$ ,  $h_5 = 2$ ; значения  $X_j^{(i)}$  берутся из табл. 10.4, а  $X_j(nl)$  — из табл. 10.6, представляющей таблицу характеров представлений группы  $D_4$ , построенных с помощью неприводимых представлений кубической группы (для получения последней таблицы необходимо воспользоваться распределением преобразований тетрагональной группы по классам сопряженных элементов кубической группы). Не проводя очевидных вычислений, мы дадим только окончательную схему расщепления соответствующих энергетических уровней (рис. 10.3).

В заключение следует указать на два важных обстоятельства. Во-первых, мы всюду умалчивали о том, что энергетические уровни имеют определенную четность

Характеры представлений тетрагональной группы, полученных из неприводимых представлений группы вращений

Классы сопряженных элементов	Представления				
	$E$	$2C_4$	$C_4^2$	$2U_2$	$2U_2'$
$\Gamma_{t1}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_{t2}$	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_{t3}$	2	0	2	2	0
$\Gamma_{t4}$	3	-1	-1	-1	1
$\Gamma_{t5}$	3	1	-1	-1	-1

по отношению к инверсии, и, во-вторых, не обращали внимания на наличие спина. Ко второму из этих вопросов мы еще вернемся в дальнейшем рассмотрении; что же касается первого, то мы его обсудим сейчас.

Как известно, атомные энергетические уровни всегда имеют определенную четность по отношению к инверсии:  $s$ -уровень четный,  $p$ -уровень нечетный,  $d$ -уровень четный и т. д. В том случае, если внешнее поле имеет центр симметрии (т. е. содержит инверсию в качестве операции симметрии), то при расщеплении атомных уровней их четность будет сохраняться; в противном случае четность конечного состояния определить уже нельзя, она теряется.

### § 6. Физическая интерпретация расщепления атомных уровней в кристаллах

Обратимся теперь к физическому анализу полученных результатов на основе формальных соображений симметрии и теории групп. Во многих парамагнитных соединениях кубическое лигандное поле создается молекулами воды, расположенными в вершинах октаэдра, в центре которого находится парамагнитный ион. Любопытно отметить, что поле  $V_{\text{куб}}$  оказывается приблизительно одинаковым для многих солей, что, по-видимому, связано с тем, что размеры октаэдра определяются размерами парамагнитного иона. Возникновение поля  $V_{\text{тетр}}$  может иметь две физические причины: 1) оно создается всеми ионами кристалла и, следовательно, обладает островной симметрией того узла (или междоузлия) кристалла, в котором находится рассматриваемый парамагнитный ион, и оно может возникнуть из-за деформации октаэдра, вызываемой эффектом Яна — Теллера (см. § 10).

Как мы видели,  $p$ -уровень иона остается трехкратно вырожденным в кубическом поле, а в тригональном и в тетрагональном расщепляется на два уровня — один простой и второй двукратно вырожденный.

Пятикратно вырожденный  $d$ -уровень свободного иона расщепляется в кубическом поле на два уровня — один двукратно вырожденный ( $\Gamma_5$ ) и другой трехкратно вырожденный ( $\Gamma_3$ ). При этом мы еще не рассматриваем двукратное спиновое вырождение каждого из орбитальных состояний (о нем речь будет идти ниже, в § 8).

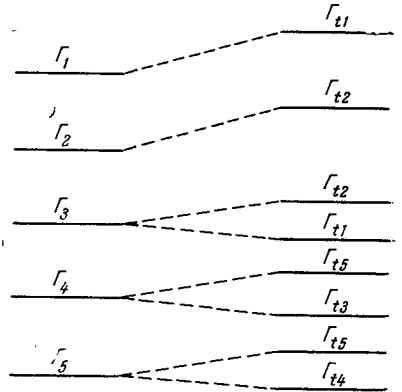


Рис. 10.3. Схема расщепления термов ( $\Gamma_i$ ) при понижении симметрии внутрикристаллического поля от кубической до тетрагональной ( $\Gamma_{ti}$ ).

Можно наглядно понять физическую причину такого расщепления  $d$ -уровня, если явно рассмотреть угловое распределение электронной плотности, соответствующее волновым  $d$ -функциям, и учесть при этом расположение соседних лигандных ионов, создающих внутрикристаллическое поле.

Из формул (10.14) и (10.15) можно определить угловое распределение плотности электронного заряда в пространстве для соответствующих состояний. Это распределение изображено на рис. 10.4, а на рис. 10.5

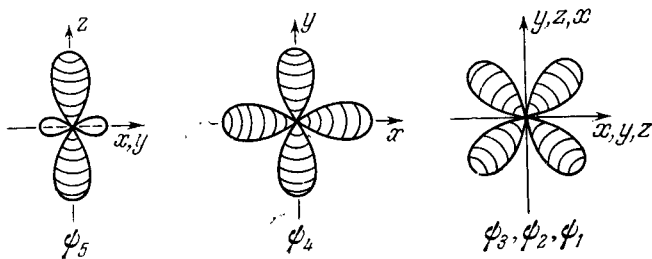


Рис. 10.4. Угловое распределение электронного заряда в  $d$ -состояниях. Функции  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$  и  $\psi_5$  определяются по формулам (10.14) и (10.15).

показано расположение лигандных ионов по отношению к магнитному иону для различных координационных чисел (т. е. чисел ближайших соседей:  $z_1 = 4, 6, 8, 12$ ). Из этих рисунков видно, что в случае рассмотренной выше октаэдрической симметрии ( $z_1 = 6$ , рис. 10.5) наибольшая электронная плотность («лепестки» распределения плотности) в эквивалентных состояниях, описываемых функциями  $\psi_5(d), \psi_4(d)$ , оказывается

вдоль линий, соединяющих магнитный ион с лигандными ионами. Это двукратно вырожденное состояние с уровнями энергии типа  $\Gamma_3$  (как следует из табл. 10.3). Его по Бете [3, 4] обозначают  $\gamma_3$  или  $d_\gamma$ , а по Малликену [24]  $e_g$ . Наоборот, в эквивалентных состояниях, описываемых функциями  $\psi_1(d), \psi_2(d)$  и  $\psi_3(d)$  — «лепестки» плотности направлены не в сторону лигандных ионов. Это, согласно табл. 10.3, трехкратно вырожденное состояние симметрии  $\Gamma_5$  (по Бете  $\gamma_5$  или  $d_g$ , по Малликену  $t_{2g}$ ). Поэтому при октаэдрической симметрии электроны магнитно активного иона в случае  $\gamma_3(d_\gamma$  или  $e_g)$  на орбитах симметрии  $\Gamma_3$  испытывают более сильное электростатическое отталкивание от отрицательно заряженного аниона лиганда (к которому направлены «лепестки» электронной плотности), чем в случае  $\gamma_5(d_g$  или  $t_{2g})$ . Таким образом, уровень типа  $\Gamma_3$  лежит выше уровня типа  $\Gamma_5$ ; величину энергетического расщепления между этими уровнями в октаэдре принято обозначать через  $\Delta_{кр} = 10Dq$  (см. [6]); это расщепление показано на рис. 10.6.

Рис. 10.5. Расположение лигандных ионов по отношению к магнитному иону для различных значений координационного числа. а)  $z_1 = 4$ ; б)  $z_1 = 6$ ; в)  $z_1 = 8$ ; г)  $z_1 = 12$ . Черный кружок — магнитный ион, светлые кружки — лигандные ионы.

Физически легко понять, почему тригональное или тетрагональное искажение приводит к дальнейшему снятию вырождения. Действительно, например, появление тетрагональной симметрии можно представить себе как следствие небольшого смещения лигандных ионов, расположенных вдоль оси  $z$ , соответственно на некоторые малые расстояния  $\pm a$ . При этом вклад в энергию состояний типа  $\Gamma_5$  с волновыми функциями  $\psi_3(d) \approx zx$  и  $\psi_2(d) \approx yz$  от взаимодействия с кристаллическим полем будет одинаков, но отличен от вклада в энергию от состояния  $\psi_1(d) \approx xy$ .

Поэтому ранее (до искажения кубического поля!) трехкратно вырожденный уровень  $\Gamma_5$  расщепляется в тетрагональном поле на двукратно вырожденный уровень  $\Gamma_{t5}$  и однократно вырожденный уровень  $\Gamma_{t4}$  (см. рис. 10.3 и 10.6, б). Что касается состояний типа  $\Gamma_3$ , описываемых функциями  $\psi_4(d)$  и  $\psi_5(d)$ , то они обе различно относятся к расположению лигандов вдоль оси  $z$ ; поэтому при тетрагональном искажении здесь также произойдет расщепление ранее двукратно вырожденного уровня на два невырожденных (см. рис. 10.3 и 10.6, б)  $\Gamma_{t1}$  и  $\Gamma_{t2}$ . В тригональном поле уровень  $\Gamma_3$  не расщепляется (см. рис. 10.3).

В связи с проведенным наглядным объяснением расщепления уровней типа  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_3$  следует помнить, что оно основано на приближенной ионной модели точечных зарядов лигандных ионов.

Клайнер [25] сделал попытку учесть протяженность электронного заряда лигандных ионов кислорода и получил обратное расположение уровней типа  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$  в кубическом поле для хромовых квасцов (он получил  $Dq = -550 \text{ см}^{-1}$ , а опыт дает  $Dq = +1750 \text{ см}^{-1}$ ). Танабе и Сугано [26] учли обменное взаимодействие  $3d$ -электронов парамагнитного иона с электронами лигандных ионов и эффект деформации электронных орбит и тех и других ионов. Они получили  $Dq = +4750 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, эти два эффекта в определенной степени могут компенсировать друг друга, поэтому модель точечных лигандных ионов часто и дает неплохие результаты. Однако для точного теоретического определения величины  $\Delta_{\text{кр}}$  следует учитывать, кроме этих эффектов, также влияние «примеси» ковалентных связей, которая присутствует даже в чисто ионных соединениях. Обобщение теории кристаллического поля на случай учета ковалентности химических связей проведено в работах Ван-Флека [27], Сугано и Шульмана [28], Сугано и Танабе [29], Маршалла [30] и других [подробнее см. по этому вопросу книгу Бальхаузена (1964), а также работы [31—43]].

До сих пор мы рассматривали ион с конфигурацией  $d^1$  (например, ионы  $\text{Sc}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ), т. е. с одним  $d$ -электроном. Электронная конфигурация  $d^6$  (например, ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) отличается от  $d^1$  добавлением пяти электронов. По правилу Хунда (гл. 2) они занимают все пять  $d$ -орбит, и поэтому возникает состояние  ${}^6S$  (ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Ионы с наполовину заполненным  $3d$ -слоем ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), с полностью пустым ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ) или с целиком заполненным ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) имеют основное  $S$ -состояние с  $L = 0$  ( ${}^6S_{1/2}$ ). В случае редкоземельных металлов это будут ионы  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  с основным состоянием  ${}^8S_{7/2}$ . Поэтому магнетизм этих ионов обусловлен в первом приближении только спином. Кристаллическое поле не должно также расщеплять основной уровень этих ионов. Однако на опыте небольшое расщепление наблюдается. Оно объясняется более сложными эффектами возмущения высших порядков.

Все пять спинов в состоянии  ${}^6S$  параллельны, и результирующее спиновое квантовое число равно  $S = 5/2$ . В первом приближении внутрикри-

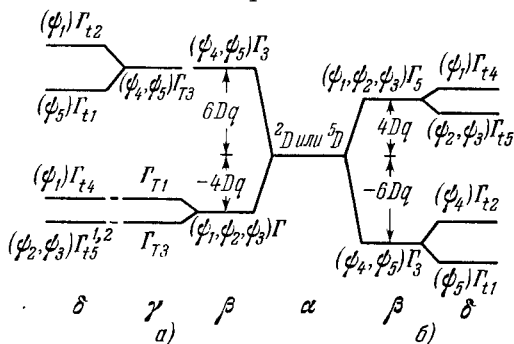


Рис. 10.6. Расщепление  $d$ -уровня катиона в внутрикристаллических полях различной симметрии.  $\alpha$  — свободный ион,  $\beta$  — ион в поле кубической симметрии,  $\gamma$  — ион в поле тригональной симметрии,  $\delta$  — ион в поле тетрагональной симметрии. а) Случай с координационным числом  $z_1 = 6$  (см. рис. 10.5, б), катион с конфигурацией  $d^1$  (терм  ${}^2D$ ) или  $d^9$  (терм  ${}^6D$ ), а также с  $z_1 = 4$ , или 8, или 12 (см. рис. 10.5, а,  $\sigma_1, \sigma_2$ ), катион с конфигурацией  $d^4$  (терм  ${}^3D$ ) или  $d^8$  (терм  ${}^3D$ ). б) Случай с координационными числами  $z_1 = 4$ , или 8, или 12 (см. рис. 10.5, а,  $\sigma_1, \sigma_2$ ), катион с конфигурацией  $d^1$  (терм  ${}^2D$ ) или  $d^9$  (терм  ${}^6D$ ), а также с  $z_1 = 6$  (см. рис. 10.5, б), катион с конфигурацией  $d^4$  (терм  ${}^3D$ ) или  $d^8$  (терм  ${}^3D$ ). (У каждого уровня указано его неприводимое представление  $\Gamma_i$ ;  $\Gamma_{ti}$  или  $\Gamma_{\tau i}$  и соответствующие ему волновые функции  $\psi_i$ ;  $i = 1, 2, 3, 4, 5$ .)

сталлическое поле не снимает шестикратного спинового вырождения. Наблюдаемое на опыте слабое расщепление спинового мультиплетта теоретически может быть получено лишь в высших приближениях. Поэтому характер расщепления, вызванного лигандным полем, для конфигураций  $d^1$  и  $d^6$  (соответственно состояний  ${}^2D$  и  ${}^5D$ ) будет одинаковый \*) (см. рис. 10.6). Далее, конфигурацию  $d^9$  можно представить себе как заполненный  $d$ -слой с одной дыркой (эффективным положительным зарядом  $+\frac{1}{2}e$ ). В таком же соотношении находятся конфигурации  $d^4$  и  $d^6$ . Поэтому характер расщепления для конфигураций  $d^9$ ,  $d^4$  будет с обратной последовательностью уровней энергии, чем в случае  $d^1$ ,  $d^6$  (см. рис. 10.6, б). Схемы расщепления уровней, приведенные на рис. 10.6, а, б, имеют место и в тех случаях, когда магнитный  $d$ -ион окружен четырьмя, восьмью или двенадцатью лигандными ионами; в этом случае последовательность уровней изменится на обратную соответственно для конфигураций  $d^1$ ,  $d^6$  и  $d^4$ ,  $d^9$ ; это легко понять, если опять сравнить распределение электронной плотности  $d$ -иона и расположение лигандных ионов (см. рис. 10.5, а и б) \*\*).

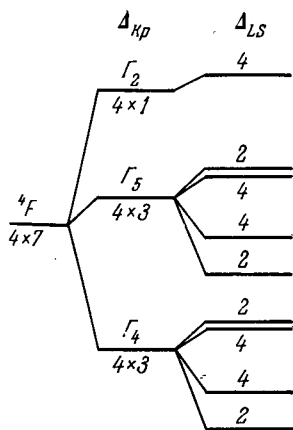


Рис. 10.7. Расщепление уровней магнитного катиона с конфигурацией  $d^n$  (терм  ${}^4F$ ) внутри кристаллическим полем и под влиянием спин-орбитального взаимодействия (при условии  $\Delta_{KP} \gg \Delta_{LS}$ ). Цифры указывают полную кратность вырождения. Окружение лигандов октаэдрическое. Масштаб расщеплений произвольный.

Нам осталось еще рассмотреть конфигурации  $d^2$ ,  $d^8$  и  $d^3$ ,  $d^7$ , которым соответствуют состояния  ${}^3F$  (например, ионы  $Ti^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) и  ${}^4F$  ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Co^{2+}$ ). Здесь мы имеем дело с многоэлектронной задачей (два или три электрона в конфигурациях  $d^2$  и  $d^3$  или две или три дырки в конфигурациях  $d^8$  и  $d^7$ ). Более про-

стым являлся бы случай одного  $f$ -электрона (например, редкоземельный ион с конфигурацией  $4f^1$ ). По аналогии с (10.12)—(10.15) угловые части семи водородных волновых функций  $\psi_i(f)$   $f$ -состояния имеют вид

$$\left. \begin{aligned} G_2 &\rightarrow \psi_1(f) \approx xyz, \\ G_5 &\rightarrow \psi_2(f) \approx x(y^2 - z^2), \quad \psi_3(f) \approx y(z^2 - x^2), \quad \psi_4(f) \approx z(x^2 - y^2), \\ G_4 &\rightarrow \psi_5(f) \approx x(2x^2 - 3y^2 - 3z^2), \quad \psi_6(f) \approx y(2y^2 - 3z^2 - 3x^2), \\ &\quad \psi_7(f) \approx z(2z^2 - 3x^2 - 3y^2). \end{aligned} \right\} (10.23)$$

Из самого вида трех функций во второй и третьей строчке (10.23) опять видно, что они взаимно переходят друг в друга при циклических перестановках координат  $x, y, z$ . Поэтому в случае октаэдрического расположения лигандных ионов семикратно вырожденный  $F$ -терм расщепляется на три термина: однократный типа  $G_2$  и два трехкратно вырожденные типа  $G_5$  и  $G_4$ . Из электростатических соображений можно опять выяснить, что в случае конфигураций  $d^3$  и  $d^8$  нижним орбитальным уровнем будет синглет  $G_2$ , затем триплет  $G_5$  и, наконец, триплет  $G_4$ . Для конфигураций  $d^7$  и  $d^2$  будет обратная последовательность уровней (рис. 10.7). Строго говоря, например, в двухэлектронной системе с конфигурацией  $d^2$  максимальное суммарное орбитальное квантовое число  $L$  равно 4, поэтому возможны состояния с  $L = 0, 1, 2, 3$  и 4, т. е. состояния  ${}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F$  и  ${}^1G$ . Эти 5 термов имеют соответственно кратности вырождения 1, 9, 5, 21, 9. Та-

\*) Когда говорят об одинаковом характере расщепления в конфигурациях  $d^n$  и  $d^{n+5}$ , то следует помнить, что речь идет только об основном терме конфигурации ( $d^1$  и  $d^6 \rightarrow D$ -терм;  $d^2$  и  $d^7 \rightarrow F$ -терм;  $d^3$  и  $d^8 \rightarrow F$ -терм;  $d^4$  и  $d^9 \rightarrow D$ -терм), поскольку возбужденные термы (проявляющиеся в оптических спектрах) у  $d^n$  и  $d^{n+5}$  различны.

\*\*) Здесь мы имеем пример реализации правила Хунда (гл. 2), согласно которому ионы с конфигурациями  $nd^1, nd^4, nd^6$  и  $nd^9$  ( $n = 3, 4, 5$ ) все находятся в  $D$ -состояниях.



ким образом, уровень конфигурации  $d^2$  ( $d^8$ ) имеет кратность вырождения  $1 + 9 + 5 + 21 + 9 = 45$ , т. е. кратность вырождения равна числу распределений двух электронов по десяти состояниям с учетом принципа Паули:  $C_{10}^2 = 10 \cdot 9 / 1 \cdot 2 = 45$ . По первому правилу Хунда в свободном ионе триплетные состояния  ${}^3P$  и  ${}^3F$  будут более устойчивы, чем синглеты  ${}^1S$ ,  ${}^1D$  и  ${}^1G$ . Из этих двух состояний по тому же правилу наиболее устойчивым будет состояние  ${}^3F$ . Поэтому лигандное поле  $V_{кр}$  кубической симметрии расщепляет 25-кратно вырожденный (только орбитальный) уровень конфигураций  $d^2$ ,  $d^8$  на одиннадцать уровней (см. рис. 10.7). Точно так же можно рассмотреть в многоэлектронном изложении расщепление уровней для конфигураций  $d^3$ ,  $d^7$ . В этом случае в свободном ионе уровень с минимальной энергией соответствует состоянию  ${}^4F$ .

## § 7. Влияние спина и «замораживание» орбитальных моментов

До сих пор мы совершенно не учитывали спин электрона. Благодаря наличию спина каждый электронный орбитальный уровень двукратно вырожден. Для описания электронных состояний в нулевом приближении, т. е. без учета магнитных спиновых взаимодействий, но с учетом этого вырождения, необходимо образовать произведения орбитальных волновых функций [например, в случае  $d$ -состояния взять функции (10.14) и (10.15)] на спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$ , соответствующие двум возможным значениям проекции спина ( $\langle s_z \rangle = \pm 1/2$ ). Таким образом, вместо (10.14) и (10.15) будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(d) \cdot \alpha &= R_2^{(1)} xy \cdot \alpha, & \psi_1(d) \cdot \beta &= R_2^{(1)} xy \cdot \beta, \\ \psi_2(d) \cdot \alpha &= R_2^{(1)} yz \cdot \alpha, & \psi_2(d) \cdot \beta &= R_2^{(1)} yz \cdot \beta, \\ \psi_3(d) \cdot \alpha &= R_2^{(1)} zx \cdot \alpha, & \psi_3(d) \cdot \beta &= R_2^{(1)} zx \cdot \beta, \\ \psi_4(d) \cdot \alpha &= R_2^{(2)} (x^2 - y^2) \cdot \alpha, & \psi_4(d) \cdot \beta &= R_2^{(2)} (x^2 - y^2) \cdot \beta, \\ \psi_5(d) \cdot \alpha &= R_2^{(2)} (2z^2 - r^2) \cdot \alpha, & \psi_5(d) \cdot \beta &= R_2^{(2)} (2z^2 - r^2) \cdot \beta. \end{aligned} \right\} \quad (10.24)$$

Оператор энергии спин-орбитального взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$  из (10.2) в приближении рессел-саундеровской связи можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{LS} = \lambda (\hat{L} \cdot \hat{S}) = \lambda \left[ \hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} (\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+) \right], \quad (10.25)$$

где  $\hat{L}^\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ ,  $\hat{S}^\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ , а  $\lambda$  — энергетический параметр спин-орбитального взаимодействия (этот параметр положителен, если  $3d$ -слой заполнен более чем наполовину). Если рассмотреть, например, состояния  ${}^2D$  или  ${}^5D$  (см. рис. 10.6, а), то учет возмущения спин-орбитальной связью (10.25) в первом приближении не изменит энергию орбитально невырожденных уровней  $\Gamma_{t1}$ ,  $\Gamma_{t3}$  и  $\Gamma_{t4}$  \*). Это обусловлено тем, что все диагональные матричные элементы оператора орбитального момента  $\hat{L}$  равны нулю \*\*). Это легко показать в общем виде. Дело в том, что операторы  $\hat{L}$  и  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  чисто мнимые [например,  $\hat{L}_z = i \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$ ], а нулевые орбитальные волновые функции (10.24) вещественные. Поэтому, если обозначить эти функции через  $\psi_0$ , то диагональный матричный элемент

$$\langle 0 | \hat{L}_z | 0 \rangle = \int \psi_0 \hat{L}_z \psi_0 dt$$

\*) Мы не учитываем здесь их двукратного спинового вырождения, которое может быть снято, например, внешним магнитным полем.

\*\*) Действительно, по теории возмущений поправка первого приближения к энергии для невырожденного уровня равна диагональному матричному элементу оператора возмущения (10.25).

будет чисто мнимым числом. Тоже можно сказать и о диагональных матричных элементах операторов  $L_x$  и  $L_y$ . Следовательно, и диагональный матричный элемент оператора (10.25), т. е.  $\langle 0|\lambda|(\hat{L}\cdot\hat{S})|0\rangle$ , тоже чисто мнимое число. Но по своему физическому смыслу это должно быть поправкой к энергии, т. е. вещественной наблюдаемой величиной. Для разрешения этого противоречия остается единственная возможность, а именно считать, что этот матричный элемент равен нулю.

В связи с полученным выводом следует напомнить общую теорему квантовой механики: существование отличного от нуля среднего значения магнитного момента атома или молекулы в отсутствие внешнего магнитного поля  $H$  предполагает наличие по крайней мере двукратного вырождения их состояния. Если вырождение полностью снимается, то волновые функции с необходимостью вещественны (при  $H = 0$ ), и мы получаем приведенный выше результат. Действительно, например, для оператора  $\hat{L}_z$  диагональный матричный элемент будет содержать сомножителями интегралы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial y} dy \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial x} dx.$$

Если учесть, что в силу вещественности функций  $\psi_0^* \equiv \psi_0$  и  $\psi_0$  исчезает на бесконечности, то после интегрирования по частям получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial y} dy = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial y} dy \equiv 0 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x} dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x} dx.$$

Этот факт означает не только исчезновение в первом приближении поправки к энергии от спин-орбитального взаимодействия, но также и исчезновение в нулевом приближении, т. е. при учете кристаллического поля, но в пренебрежении спин-орбитальной связью ( $\langle \hat{\mathcal{H}}_{LS} \rangle = 0$ ), орбитального магнитного момента. Действительно, магнитный момент атомной системы в стационарном состоянии равен среднему значению оператора  $\mu_B (\hat{L} + 2\hat{S})$  в этом состоянии. Если внешнее магнитное поле  $H$  направлено, например, вдоль оси  $z$ , то орбитальная часть магнитного момента определяется средним значением оператора  $\hat{L}_z$ . Поскольку в кристаллическом поле это среднее значение равно нулю, то, следовательно, отсутствует и орбитальный магнетизм (в данном приближении, конечно). Это и объясняет явление *замораживания* орбитальных моментов в кристаллическом поле, о котором шла речь в гл. 9. Как мы увидим ниже, спин-орбитальное взаимодействие, возмущая движение электронов, находящихся в сильном, замораживающем орбиту кристаллическом поле, может частично «размораживать» орбитальное движение. Если знак спин-орбитального взаимодействия способствует параллельной ориентации орбитальных и спиновых магнитных моментов, то  $g$ -фактор будет несколько больше 2 (т. е. больше чисто спинового значения). В противном случае будет  $g \lesssim 2$ .

Рассмотрим подробнее вопрос о явлении замораживания орбитальных моментов. В частности, если мы имеем дело с «широким» мультиплетом ( $h\nu > kT$ ) и асимметричное внутреннее поле кристалла полностью снимает вырождение по  $M_L$ , то внешнее магнитное поле уже не может привести к перераспределению электронов по состояниям с различными  $M_L$ , и поэтому магнитная восприимчивость будет равна нулю. Спиновое вырождение при этом сохраняется, так как расщепление уровней, связанное с эффектом Штарка в лигандном поле, не зависит непосредственно от направления спина относительно магнитного поля. Поэтому кристаллическое поле практически не оказывает никакого влияния на ионы, находящиеся в  $S$ -состояниях, например на ион  $Gd^{3+}$  ( ${}^8S_{7/2}$ ).

Потенциальная энергия  $V(r)$  электрона в ионе, вызванная полем окружающих ионов решетки, может быть выражена в виде степенного ряда координат электронов иона. Если учесть исчезающие члены этого ряда с наименьшими степенями, то будем иметь

$$\hat{V} = A \sum_q x_q^2 + B \sum_q y_q^2 + C \sum_q z_q^2, \quad (10.26)$$

где суммирование распространяется по всем электронам данного иона. Линейные члены и член с произведениями  $x_q y_q$  и т. п. в (10.26) исчезают в силу соображений симметрии. Члены более высокого порядка, как правило, будут меньше (10.26). В общем случае эффектами членов высших порядков пренебрегать нельзя, но для качественных рассмотрений [см. Ван-Флек (1932)] можно ограничиться выражением (10.26). Если  $A = B = C$ , то кристаллическое поле центрально-симметрично и ионы твердого тела в магнитном отношении столь же свободны, как и в газе (см. гл. 9). Если  $A = B \neq C$ , то ось  $z$  является осью симметрии и постоянной движения будет только  $z$ -я слагающая орбитального момента (для слагающих  $x$  и  $y$  отличны от нуля только недиагональные матричные элементы с правилом отбора  $\Delta M_L = \pm 1$ ). Если эффект кристаллического поля велик ( $|A - C| \sum_q x_q^2 \gg kT$ ), то уровни энергии, соответствующие различным  $L_z$ , будут далеко отстоять друг от друга; если наименьшее состояние при этом соответствует  $L_z = L$  с  $M_L = \pm L$ , то магнитная восприимчивость будет определяться, согласно (9.20), только низкочастотной частью. Таким образом, в случае  $A = B \neq C$  вырождение не снимается только для  $z$ -й слагающей орбитального момента, которая и участвует в восприимчивости. Если коэффициенты  $A, B, C$  все не равны между собой, то не существует оси, относительно которой орбитальный момент сохраняется, и поэтому вырождение полностью снимается. Тогда орбитальные моменты будут участвовать только в высокочастотной части (9.21) восприимчивости, и если расстояние между энергетическими уровнями  $h\nu(n, n')$  велико по сравнению с  $kT$  (например, больше  $10^3 \text{ см}^{-1}$  при комнатных температурах), то орбитальные моменты практически полностью «заморожены». При нарушении условия  $h\nu(n, n') \gg kT$  орбиты начинают постепенно «размораживаться» и принимать участие в парамагнитной восприимчивости. Условия, необходимые для того, чтобы явление замораживания орбитальных моментов хотя бы приближенно имело место, могут быть легко получены в предельном случае  $h\nu(J, J') \ll kT$  (см. гл. 9). Обозначим расщепление энергетических уровней, вызванное асимметричным кристаллическим полем, через  $h\nu_{\text{кр}} (= \Delta_{\text{кр}})$ ; тогда эффект замораживания орбитального момента будет иметь место при условии

$$h\nu_{\text{кр}} \gg kT.$$

При нарушении условия  $h\nu(J, J') \ll kT$ , т. е. когда мультиплетная структура достаточно широка ( $kT = 205 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 293^\circ \text{ K}$ , а  $h\nu(J, J')$  может достигать в ряде случаев величин  $2000 \text{ см}^{-1}$ ), приходится пользоваться более общей формулой (9.38) и учет эффекта замораживания орбиты становится более трудным.

Мы видели уже, что симметрия кристаллического поля вокруг каждого данного иона может и не совпадать с симметрией кристалла в целом. В случае квасцов, где парамагнитный ион окружен шестью молекулами воды, кристалл в целом имеет кубическую симметрию, а относительное расположение парамагнитных ионов имеет тригональную симметрию. В жидких растворах коэффициенты  $A, B, C$  в (10.26) можно считать различными из-за беспорядка в расположении атомов. Однако в случае ассоциации полярных молекул растворителя с парамагнитным ионом может возникнуть местное асимметричное электрическое поле, снимающее орбитальное вырождение.

В качестве наглядной иллюстрации рассмотрим еще упрощенный конкретный пример расчета замораживания орбитальных моментов в случае катиона с одним электроном в  $p$ -состоянии ( $L = 1$ ), находящимся в лигандном поле ромбической симметрии с потенциалом вида (10.26). Основное состояние свободного иона с  $L = 1$  трехкратно вырождено. Поэтому состояния с различными  $M_L$  ( $+1, -1, 0$ ) имеют одинаковую энергию. Во внешнем магнитном поле в свободном ионе возникает зеемановское расщепление уровня, полностью снимающее вырождение по  $M_L$ ; в основном состоянии проекция  $M_L$  вдоль поля будет максимальной, что и приводит к парамагнетизму атома. В сильном кристаллическом поле (10.26) будет наблюдаться совершенно иная картина. Обозначим комплексные водородоподобные  $p$ -функции через  $p_{+1}$ ,  $p_0$  и  $p_{-1}$ , соответствующие значениям  $M_L = +1, 0, -1$ . Из них можно образовать три вещественные линейные комбинации (10.13). Можно показать, что все недиагональные матричные элементы оператора  $\hat{V}$  (10.26) равны нулю. Действительно, если, например, рассмотреть матричный элемент

$$\int \psi_1(p) \hat{V} \psi_2(p) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} [R_1(r)]^2 xy (Ax^2 + By^2 + Cz^2) dx dy dz,$$

то сразу видно, что из-за нечетности подинтегральной функции относительно перемещенной  $x$  этот элемент тождественно равен нулю. Поэтому расщепление уровня под действием потенциала возмущения (10.26) будет в первом приближении определяться диагональными матричными элементами  $\int |\psi_i(p)|^2 \hat{V} d\tau$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Эти поправки равны

$$\mathcal{E}_1 = AP_1 + (B + C) P_2,$$

$$\mathcal{E}_2 = BP_1 + (A + C) P_2,$$

$$\mathcal{E}_3 = CP_1 + (A + B) P_2,$$

где величины  $P_1$  и  $P_2$  имеют вид

$$P_1 = \int x^4 [R_1(r)]^2 d\tau = \int y^4 [R_1(r)]^2 d\tau = \int z^2 [R_1(r)]^2 d\tau,$$

$$P_2 = \int x^2 y^2 [R_1(r)]^2 d\tau = \int x^2 z^2 [R_1(r)]^2 d\tau = \int z^2 y^2 [R_1(r)]^2 d\tau.$$

Разности  $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_2$  и дают штарковское расщепление  $\Delta_{\text{кр}}$ , о котором шла речь выше. В данном случае, поскольку недиагональные элементы оператора (10.26) равны нулю, то волновые функции (10.13) являются собственными функциями возмущенной задачи с гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}$ . С другой стороны, как показано выше, средние значения операторов  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$ , вычисленные с помощью вещественных функций (10.13), равны нулю, и поэтому равен нулю орбитальный магнитный момент. Обращаем внимание, что последнее непосредственно следует из того, что состояния  $\psi_1(p)$  и  $\psi_2(p)$  из (10.13) являются суперпозициями состояний с  $M_L = +1$  и  $M_L = -1$ .

Иное влияние спин-орбитальное взаимодействие оказывает на уровни орбитально вырожденных состояний. Для вырожденного нулевого уровня поправки от возмущения к энергии в первом приближении определяются также и недиагональными матричными элементами оператора энергии возмущения. Поэтому, например, уровень  ${}^5F$  будет уже в первом приближении расщепляться под влиянием спин-орбитального взаимодействия.

В рассматриваемом здесь случае солей  $d$ -элементов расщепление в кубическом лигандном поле обычно больше, чем спин-орбитальное расщепление ( $\Delta_{\text{кр}} \gg \Delta_{LS}$ ). Именно поэтому сначала следует найти расщепление от  $\hat{V}_{\text{кр}}$ , а затем уже искать добавочное расщепление от  $\hat{\mathcal{H}}_{LS}$ . Следует

отметить, что часто  $\Delta_{LS}$  может быть больше, чем расщепление от искажений кубического лигандного поля  $\Delta_t$ , т. е.  $\Delta_{LS} \gg \Delta_t$ . Можно ожидать [см., например, Гудинаф (1963)], что для магнитных  $d$ -катионов с конфигурациями  $d^3, d^4, d^5, d^8, d^9$  в октаэдрическом лигандном поле и  $d$ -катионов с конфигурациями  $d^1, d^2, d^5, d^6, d^7$  в тетраэдрическом окружении имеет место неравенство  $\Delta_t > \Delta_{LS}$ . В противоположном случае, наоборот,  $\Delta_t < \Delta_{LS}$ .

### § 8. Теоретико-групповая трактовка спин-орбитального расщепления

Теоретико-групповое исследование задачи, когда волновыми функциями являются не скалярные функции, а спиноры, значительно более сложно. Дело заключается в том, что теперь одному и тому же преобразованию (вращению) в координатном пространстве соответствует два различных квантомеханических оператора. Для полного группового анализа задачи требуется определить неприводимые представления этой новой группы операторов, а не группы геометрических преобразований. Возникающая «двузначность» имеет далеко идущие следствия\*). Мы не станем углубляться в существо данного вопроса, а укажем непосредственно на те изменения в формальной схеме расчетов, которые необходимо сделать, чтобы решить задачу о расщеплении термов при наличии спина.

Во-первых, формула (10.19) для вычисления характеров неприводимых представлений группы вращений остается в силе, если заменить  $l$  на  $j$ , где  $j = 1/2, 3/2, \dots$ . Заметим, что согласно этой формуле характер поворота на  $0^\circ$  (единичное преобразование), как и раньше, равен  $+(2j + 1)$ , однако поворот на  $360^\circ$  уже не равноправен с поворотом на  $0^\circ$  и имеет характер  $-(2j + 1)$ . (Вот она двузначность!)

Во-вторых, основная формула (10.20) для определения расщепления также остается в силе, однако  $g$ -порядок группы симметрии следует заменить на  $2g$  (для кубической группы это равно 48). Величины  $h_k$  и  $X_k^{(i)}$  нужно брать из соответствующих таблиц характеров двузначных неприводимых представлений точечной группы симметрии (для кубической группы из табл. 10.7\*\*), а значения  $X_k(j)$  вычисляются с помощью формулы (10.19) с заменой  $l$  на  $j$  (соответствующие значения для кубической группы приведены в табл. 10.8).

Таблица 10.7

Характеры двузначных неприводимых представлений кубической группы  $O'$

Классы сопряженных элементов		Представления								
		$E$	$Q$	$4C_3$ $4C_3^2Q$	$4C_3^2$ $4C_3Q$	$3C_4$ $3C_4^3Q$	$3C_3$ $3C_3^2Q$	$3C_2$ $3C_2^2Q$	$6C_2$ $6C_2Q$	
по Маллинену	по Бете									
$E'_2$	$\Gamma_6$	2	-2	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	
$E'_3$	$\Gamma_7$	2	-2	1	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	
$G'$	$\Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	

Здесь для получения двузначных представлений использован, по Бете [3], математический прием, согласно которому предполагается, что кристалл переходит в самого себя не при вращении на угол  $360^\circ$  вокруг соответствующей оси, а только при вращении на  $720^\circ$ . Тем самым определяется новый элемент группы  $Q$ —вращение на угол  $4\pi$ , — и поэтому, кроме элементов однозначной группы, появляется еще столько же элементов в результате умножения на  $Q$ . Таким образом, двойная группа содержит больше классов, чем простая, но не вдвое больше, ибо все классы, содержащие вращение на угол  $\pi$ , не удваиваются (например,  $3C_2$  и  $6C_2$  в случае данной группы). Смысл обозначений классов пояснен в тексте, относящемся к табл. 10.3 и 10.4.

Окончательные результаты расчета суммированы в табл. 10.9.

Естественно, что методы теории групп в случае задачи спин-орбитального расщепления, так же как и в случае лигандного расщепления, не дают возможности

\*) Термин «двузначность» возник в связи с тем, что матрицы представления указанных выше пар операторов отличаются друг от друга только знаками.

\*\*) В табл. 10.7 и 10.8 преобразование  $Q$  формально означает поворот на угол  $360^\circ$ .

Таблица 10.8

Характеры двузначных представлений кубической группы  $O'$ , полученных с помощью представлений группы вращений

Классы сопряженных элементов $j$	$E$	$Q$	${}^4C_3$ ${}^4C_3^2Q$	${}^4C_3^2$ ${}^4C_3^2Q$	${}^3C_4$ ${}^3C_3^2Q$	${}^3C_4^3$ ${}^3C_4Q$	${}^3C_4^3$ ${}^3C_4^2Q$	${}^6C_7$ ${}^6C_2Q$
	$\frac{1}{2}$	2	-2	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\frac{3}{2}$	4	-4	-1	1	0	0	0	0
$\frac{5}{2}$	6	-6	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0
$\frac{7}{2}$	8	-8	1	-1	0	0	0	0

Смысл обозначений классов пояснен в тексте, относящемся к табл. 10.3 и 10.7.

Таблица 10.9

Расщепление атомных термов с различными квантовыми числами в поле кубической симметрии

Представления $j$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	Число термов
0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
$\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	1	0	0	1
1	0	0	0	1	0	0	0	0	1
$\frac{3}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	1	1
2	0	0	1	0	1	0	0	0	2
$\frac{5}{2}$	0	0	0	0	0	0	1	1	2
3	0	1	0	1	1	0	0	0	3
$\frac{7}{2}$	0	0	0	0	0	1	1	1	3

В каждой клетке таблицы приведены значения коэффициентов  $a$ , рассчитанных по формуле (10.20), в которой  $g$  заменяется на  $2g$ , индекс суммирования  $j$  заменен на  $k$ , величины  $h_k$  и  $X^{(k)}$  берутся из табл. 10.7, а величины  $X_k(j)$  вычисляются по формуле (10.19) с заменой  $l$  на  $j$  (см. табл. 10.8).

предсказать порядок величин расщеплений  $\Delta_{KR}$  и  $\Delta_{LS}$ . Это приходится делать с помощью расчетов по теории возмущений с гамильтонианом (10.1)–(10.5).

Прежде чем обратиться к этой задаче, остановимся еще на двух важных вопросах для всей проблемы магнетизма кристаллов, а именно на теореме Крамера [5] и эффекте Яна — Теллера [9] [см. также Ландау и Лифшиц (1963) и Гудинаф (1969)].

## § 9. Теорема Крамерса

Теорема Крамерса утверждает, что в случае, если система содержит нечетное число электронов, электрическое поле любой симметрии не может полностью снять вырождение энергетического уровня. Всегда существует по крайней мере двукратное (крамерсовское) вырождение, которое может быть снято лишь внешним магнитным полем. Как впервые показал Вигнер [44] [см. также Вигнер (1961)], крамерсовское вырождение тесно связано с инвариантностью физических систем относительно изменения знака времени. Не останавливаясь подробно на этой интересной проблеме, дадим несколько упрощенный вариант доказательства теоремы Крамерса [см. Лоу (1962)]. В отсутствие внешних магнитных полей оператор Гамильтона электронной системы содержит только четные степени импульсов и моментов количества движения. Это имеет место для оператора кинетической энергии  $\hat{p}^2/2m$ , а также для операторов спин-орбитальной ( $\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$ ) и спин-спиновой энергии ( $\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$ ). Поскольку при замене  $t \rightarrow -t$   $\hat{p} \rightarrow -\hat{p}$ ,  $\hat{l} \rightarrow -\hat{l}$ ,  $\hat{s} \rightarrow -\hat{s}$ , то и  $\mathcal{H}(\hat{p}, \hat{l}, \hat{s}) = \mathcal{H}(-\hat{p}, -\hat{l}, -\hat{s})$ , т. е. он инвариантен к преобразованию  $t \rightarrow -t$ . Заметим, что хотя спин-орбитальную связь и можно рассматривать как результат взаимодействия момента спина с внутренним орбитальным магнитным полем системы, но при замене  $t$  на  $-t$  это поле тоже меняет знак вместе со спином, и поэтому спин-орбитальная энергия инвариантна по отношению к преобразованию  $t \rightarrow -t$ . Оператор же взаимодействия с внешним магнитным полем  $\mathbf{H} \cdot (\hat{l} + 2\hat{s})$  не инвариантен по отношению к замене  $t \rightarrow -t$ , так как он линеен по отношению к  $\hat{l}$  и  $\hat{s}$ . Обозначим через  $\hat{R}$  оператор обращения времени, т. е.

$$\hat{R} \cdot \mathcal{H}(r, \hat{p}, \hat{l}, \hat{s}) \cdot \hat{R}^{-1} = \mathcal{H}(r, -\hat{p}, -\hat{l}, -\hat{s}) = \mathcal{H}'. \quad (10.27)$$

В самом общем виде оператор  $\mathcal{H}'$  одноэлектронной системы (при наличии электростатического и спин-орбитального взаимодействия) можно представить в виде

$$\mathcal{H}(r, \hat{p}, \hat{s}) = \mathcal{H}_0(r, \hat{p}) + \mathcal{H}_x(r, \hat{p}) \cdot \hat{s}_x + \mathcal{H}_y(r, \hat{p}) \cdot \hat{s}_y + \mathcal{H}_z(r, \hat{p}) \cdot \hat{s}_z, \quad (10.28)$$

где компоненты оператора вектора спина определяются двухрядными матрицами Паули

$$\hat{s}_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \quad (10.29)$$

Нетрудно показать, что оператору  $\hat{R}$  можно придать вид  $\hat{R} = i\hat{s}_y \hat{C}$ , где  $\hat{C}$  — оператор, который при действии на комплексную функцию  $\varphi$  превращает ее в комплексно сопряженную  $\varphi^*$ , т. е.  $\hat{C}\varphi = \varphi^*$ . Оператор  $\hat{C}$  перестановочен (коммутирует) с  $i\hat{s}_y$ , т. е.  $\hat{C}i\hat{s}_y = i\hat{s}_y\hat{C}$ , и, кроме того, обратный оператор  $\hat{C}^{-1}$  (определяемый равенством  $\hat{C}\hat{C}^{-1} = \hat{C}^{-1}\hat{C} = 1$ ) равен исходному, т. е.  $\hat{C}^{-1} = \hat{C}$ . Отсюда следует, во-первых, что

$$\hat{C} \mathcal{H} \hat{C}^{-1} = \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0(r, -\hat{p}) + \mathcal{H}_x(r, -\hat{p}) \cdot \hat{s}_x - \mathcal{H}_y(r, -\hat{p}) \cdot \hat{s}_y + \mathcal{H}_z(r, -\hat{p}) \cdot \hat{s}_z,$$

и, во-вторых \*),

$$\hat{R} \mathcal{H} \hat{R}^{-1} = (i\hat{s}_y \hat{C}) \mathcal{H} (\hat{C}^{-1} (i\hat{s}_y)^{-1}) = \\ = \mathcal{H}_0(r, -\hat{p}) - \mathcal{H}_x(r, -\hat{p}) \cdot \hat{s}_x - \mathcal{H}_y(r, -\hat{p}) \cdot \hat{s}_y - \mathcal{H}_z(r, -\hat{p}) \cdot \hat{s}_z = \mathcal{H}'. \quad (10.30)$$

Таким образом, оператор  $i\hat{s}_y \hat{C}$  действительно совпадает с  $\hat{R}$ . Для системы  $n$  электронов легко показать, что  $\hat{R} = (i)^n \hat{s}_{y_1} \dots \hat{s}_{y_n} \hat{C}$ . Если две волновые функции  $\psi$  и  $\hat{R}\psi$ , соответствующие  $\mathcal{H}(r, \hat{p}, \hat{s})$  и  $\mathcal{H}(r, -\hat{p}, \hat{s})$ , линейно независимы, то энергетические уровни системы вырождены. Выясним, в каких случаях они могут быть линейно зависимы (т. е. вырождение может отсутствовать). Итак, допустим, что  $\psi$  и  $\hat{R}\psi$  линейно зависимы, т. е.  $\hat{R}\psi = a\psi$ , где  $a$  в общем случае — какое-то комплексное число. В таком случае

$$\hat{R}^2\psi = \hat{R}(\hat{R}\psi) = \hat{R}a\psi = a^* \hat{R}\psi = |a|^2 \psi.$$

Но, с другой стороны,

$$\hat{R}^2 = [(i)^n \hat{s}_{y_1} \dots \hat{s}_{y_n}]^2 = (i)^{2n} \cdot 1 = (-1)^n,$$

и поэтому

$$|a|^2 = (-1)^n. \quad (10.31)$$

Поскольку  $|a|^2 > 0$ , т. е. квадрат модуля комплексного числа — величина существенно положительная, то равенство (10.31) может выполняться только для четных  $n$ . Для

\*) Здесь использованы обычные правила умножения матриц (10.29) и также тот факт, что  $\hat{s}_y^{-1} = \hat{s}_y$ ,  $i^{-1} = -i$ .

нечетных  $l$ , т. е. для систем с нечетным числом электронов, функции  $\psi$  и  $\hat{H}\psi$  всегда линейно независимы, и поэтому уровни вырождены, что и доказывает теорему Крамерса. Снять крамерсовское вырождение может только присутствие внешнего поля, о чем уже говорилось выше.

### § 10. Эффект Яна — Теллера

Рассмотрим теперь эффект Яна — Теллера [9, 45—48]. Он был установлен при выяснении условий устойчивости симметричных конфигураций атомных ядер многоатомных молекул. Исследуя все возможные типы симметричных расположений ядер, они показали, что при вырожденном электронном состоянии всякое симметричное расположение ядер (исключая расположение по одной прямой — линейные молекулы) неустойчиво. Для доказательства использовались общие методы теории групп. Поэтому ядра смещаются так, чтобы симметрия их расположения нарушалась настолько, чтобы вырождение полностью снялось (за исключением, конечно, крамерсовского); основной терм нелинейной молекулы вследствие этой деформации может быть только невырожденным.

Физическая суть этого явления очень проста. Энергетический центр тяжести уровней при расщеплении остается таким же, как и до него (т. е. при отсутствии возмущения). Это означает, что один из уровней, появившихся при снятии вырождения, обязательно должен иметь меньшую энергию, чем имел наинизший уровень до расщепления, что и обеспечивает более низкую энергию молекулы в результате ее «самодеформации».

В этом и заключается эффект Яна — Теллера для молекул. На случай кристаллов теорему Яна — Теллера обобщил Ван-Флек [46] (см. также [49—61]). Пока еще нет полной уверенности в том, что в кристалле этот эффект имеет такой же простой смысл, как и в случае свободных молекул [см., например, Лоу (1962)]. В табл. 10.10 дана сводка типов расщеплений  $(2N + 1)$ -кратно вырожденных уровней в кристаллических полях различной симметрии.

Видно, что для полуцелых значений  $N$  минимальное вырождение равно двум (теорема Крамерса).

Т а б л и ц а 10.10

Расщепление вырожденного уровня кратности  $(2N + 1)$  кристаллическими полями различной симметрии

$N$ ( $=S, L, J$ )	$(2N+1)$	Кубическая	Тетрагональная	Тригональная	Ромбическая
0	1	1	1	1	1
$\frac{1}{2}$	2	2	2	2	2
1	3	3	1, 2	1, 2	1, 1, 1
$\frac{3}{2}$	4	4	2, 2	2, 2	2, 2
2	5	2, 3	1, 1, 1, 2	1, 2, 2	1, 1, 1, 1, 1
$\frac{5}{2}$	6	2, 4	2, 2, 2	2, 2, 2	2, 2, 2
3	7	1, 3, 3	1, 1, 1, 2, 2	1, 1, 1, 2, 2	1, 1, 1, 1, 1, 1
$\frac{7}{2}$	8	2, 2, 4	2, 2, 2, 2	2, 2, 2, 2	2, 2, 2, 2

В первом столбце указаны в возрастающем порядке квантовые числа, определяющие мультиплетность ( $N=S$ , или  $L$ , или  $J$ ); во втором столбце показана кратность вырождения соответствующего энергетического уровня свободного иона; в последующих столбцах каждая цифра означает кратность уровня в кристаллическом поле соответствующей симметрии, число цифр в каждой клетке таблицы в этих столбцах означает число уровней, на которое данный уровень будет расщеплен в поле данной симметрии, а значение цифры указывает кратность вырождения расщепленных уровней (например, в строке для  $N=3$  для поля ромбической симметрии приведено семь единиц — это означает, что семикратно вырожденный уровень в поле ромбической симметрии расщепляется на семь невырожденных уровней (с точностью до крамерсовского вырождения).



## § 11. Оценки величин расщеплений

Методы теории групп не позволяют определить величину расщеплений  $\Delta_{кр}$  или  $\Delta_{LS}$ . Для этой цели необходимо воспользоваться конкретным видом гамильтониана и теорией возмущений. При этом в теории кристаллического поля, как уже отмечалось выше, пользуются приближением, в котором лигандные ионы рассматриваются как точечные заряды.

В этом приближении предполагается, что химическая связь в парамагнитных кристаллах носит чисто ионный характер. Однако есть все основания считать, что эта связь имеет более сложный характер. Фактически в реальных кристаллах имеет место смесь (гибридизация) связей различного типа (ионной, ковалентной, ван-дер-ваальсовской и т. п.). Именно поэтому расчеты, основанные на чисто «ионном» приближении, не имеют строгого физического обоснования, хотя иногда и приводят к удовлетворительным результатам при сравнении с опытом. Что касается теоретико-группового аспекта теории лигандов, то он сохраняет свою силу при любой количественной трактовке.

Полуэмпирический вариант теории внутрикристаллического поля, в котором основные параметры теории рассматриваются как эмпирические, по-видимому, может быть обоснован в более общей теории, поскольку зависимость собственных значений энергии кристалла от этих параметров определяется в основном симметрией задачи. Например, в более общей теории молекулярных орбит вместо орбиталей, составленных из чистых  $d$ - или  $f$ -функций магнитного иона, появятся аналогичные орбитали, содержащие не только орбитали магнитного иона, но и орбитали окружающих лигандных ионов. Существенно, однако, что симметрия орбит  $\gamma_3$  и  $\gamma_5$  при этом сохраняется [см. Бальхаузен (1964)]. Это и заставляет предполагать, что все качественные результаты теории кристаллического поля (число и типы термов, параметрические зависимости собственных значений энергии) сохраняют свою силу и в более общих теориях.

В приближении точечных зарядов потенциал  $V_{кр}(r)$  удовлетворяет уравнению Лапласа  $\Delta V_{кр} = 0$ , решения которого имеют вид

$$V_{кр} = \sum_n \sum_{m=-n}^{-n} A_n^m r^n Y_n^m(\vartheta, \varphi) = \sum_{n,m} V_n^m, \quad (10.32)$$

где  $r$ ,  $\vartheta$ ,  $\varphi$  — обычные сферические координаты, а нормированная поверхностная сферическая функция имеет вид

$$Y_n^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^n \left[ \frac{1}{4\pi} \frac{(2n+1)(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \right]^{1/2} P_n^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}; \quad (10.33)$$

$P_n^{|m|}$  — присоединенные полиномы Лежандра, а вещественность  $V_{кр}$  дает, что  $A_n^m = (A_n^{-m})^*$ . Используя свойства симметрии кристаллов, можно значительно упростить (10.32). В самом деле, для магнитных ионов с незаполненными  $d$ - и  $f$ -слоями в сумме по  $n$  в (10.32) следует отбросить соответственно члены с  $n > 4$  и  $n > 6$  \*). Кроме того, члены с нечетными  $n$  в матричных элементах  $V_{кр}$  также дадут нуль в силу инвариантности по отношению к преобразованию инверсии \*\*) (для кристаллов с центром симметрии, каковыми и являются все изученные до сих пор парамагнитные соединения). Наконец, член с  $n = 0$  дает несущественную постоянную\*\*\*).

\*) Это обусловлено тем, что  $d$ - и  $f$ -волновые функции электронов также можно разложить по сферическим функциям [см., например, (10.12)], а матричные элементы суть интегралы от произведений  $\psi_{d,f}^* \hat{V}_{кр} \psi_{d,f}$ . Из теории сферических функций следует, что интегралы от таких произведений равны нулю для всех членов разложения (10.32), для которых  $n > 2l$  (где  $l = 2$  для  $d$ - и  $l = 3$  соответственно для  $f$ -функций).

\*\*) При преобразовании инверсии  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$ ,  $z \rightarrow -z$  функции  $\psi_d$  не меняются, а  $V' = \sum_{n',m} V_{n',m} \rightarrow -V'$ , где  $n' = 2p + 1$  (нечетное число).

\*\*\*) Она не играет роли в магнитных расчетах, поскольку дает общий сдвиг всех уровней энергии системы, но важна при расчете сил связи, теплоты растворения и т. п.

Далее, учет симметрии кристалла позволяет продолжить упрощение выражения (10.32). Читатель может найти подробные выражения для  $V_{\text{кр}}$  в кристаллах различной симметрии в обзоре [62] и в монографиях Лоу (1962), Альтшулера, Козырева (1961). Обычно от угловых координат  $\vartheta, \varphi$  переходят к декартовым:  $x, y, z$ . Тогда, например, для кубического кристалла имеем

$$V_{\text{кр}}^{\text{куб}} = \frac{15}{4} \sqrt{\frac{13}{\pi}} A_4^0 \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) + \\ + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{13}{\pi}} A_6^0 [2(x^6 + y^6 + z^6) - 15(x^4y^2 + y^4x^2 + z^4x^2 + x^4z^2 + \\ + z^4y^2 + y^4z^2) + 180x^2y^2z^2]. \quad (10.34)$$

Если лигандные ионы расположены по углам октаэдра с координатами  $x, y, z = \pm a$ , то для коэффициентов  $A_4^0$  и  $A_6^0$  в (10.34) имеем

$$A_4^0 = \left( \frac{35}{4} \right) \frac{e^2 Z}{a^5} \quad \text{и} \quad A_6^0 = \left( \frac{21}{2} \right) \frac{e^2 Z}{a^7}.$$

При практическом вычислении матричных элементов операторов типа (10.34) обычно пользуются методом эквивалентных операторов, предложенным Стивенсом [63] и другими [64, 65], который заключается в том, что координаты  $x, y, z$  в (10.34) заменяются операторами проекций момента  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  с учетом их перестановочных соотношений. Так, например,  $(x^2 - y^2) \rightarrow \hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2$ ;  $(3z^2 - r^2) \rightarrow 3\hat{J}_z^2 - \hat{J}(\hat{J} + 1)$ , а  $xy \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{J}_x\hat{J}_y + \hat{J}_y\hat{J}_x)$ . Доказательство такой замены основывается на теории групп.

Существует также более общий метод вычисления матричных элементов симметричных операторов, развитый в работах Вигнера (1961), Рака [66], Костера [67], Юциса, Левинсона, Вакагаса (1960), Юциса и Бандзайтиса (1965). Этот метод позволяет проводить более полные расчеты, например, с учетом «взаимодействия термов» как внутри, так и между конфигурациями. Он был использован также в работах [68—75].

## § 12. Эффект «размораживания» орбитальных моментов

Выясним теперь, как производится расчет спин-орбитального расщепления и его эффекта «размораживания» орбитальных моментов. Мы уже видели, что спин-орбитальное взаимодействие в первом приближении теории возмущений не может влиять на энергию невырожденного орбитального состояния. Однако в этом приближении это взаимодействие уже меняет волновые функции. Обозначим энергию основного состояния через  $\mathcal{E}_0^0$ , а энергии возбужденных состояний (без учета спин-орбитального взаимодействия) через  $\mathcal{E}_n^0$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ); волновые функции основного состояния по (10.24) будут  $\psi_0\alpha$  и  $\psi_0\beta$ , а возбужденных состояний  $\psi_n^{(0)}\alpha$ ,  $\psi_n^{(0)}\beta$ . Допустим, что включено также внешнее магнитное поле, оператор энергии которого (10.4) можно в первом приближении (без учета диамагнитного эффекта) записать в виде

$$\mu_B H (\hat{L} + 2\hat{S}). \quad (10.35)$$

Это возмущение полностью снимает вырождение (по спинам). Спин-орбитальная связь в первом приближении меняет волновые функции по известной формуле теории возмущений

$$\psi_\alpha^{(1)} = \psi_0 + \sum_n' \frac{\langle n, \alpha | \lambda (\hat{L} \cdot \hat{S}) | 0, \alpha \rangle}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_0^0} \psi_n^{(0)} \quad (10.36)$$

(штрих у знака суммы означает, что при суммировании по  $n$  надо исключить член с  $n = 0$ ). Для  $\psi^{(1)}\beta$  надо заменить  $\langle n, \alpha | \lambda (\hat{L} \cdot \hat{S}) | 0, \alpha \rangle$  на  $\langle n, \beta | \lambda (\hat{L} \cdot \hat{S}) | 0, \beta \rangle$ . Поправочный член в (10.36) по порядку величины равен  $\lambda/\Delta_{эл}$ . Для  $3d$ -ионов  $\lambda \approx 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$ , а  $\Delta_{эл} \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$ , поэтому  $\lambda/\Delta_{эл} \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ . При наличии магнитного поля  $H$ , направленного вдоль оси  $z$  (оси тетрагональной симметрии иона, находящегося в состоянии  ${}^2D$ ; этот случай мы здесь и рассматриваем), функции  $\psi^{(1)}\alpha$  и  $\psi^{(1)}\beta$  суть собственные функции возмущенного гамильтониана (10.35), и поэтому отличны от нуля только диагональные элементы, которые и дают энергию возмущения (10.35) в первом приближении:

$$\langle \psi^{(1)}\alpha | \mu_B \langle H \cdot (\hat{L} + 2\hat{S}) | \psi^{(1)}\alpha \rangle = \\ = \mu_B H \langle \psi^{(1)}\alpha | \hat{L}_z | \psi^{(1)}\alpha \rangle + 2\mu_B H \langle \psi^{(1)}\alpha | \hat{S}_z | \psi^{(1)}\alpha \rangle. \quad (10.37)$$

Подставляя функции (10.36) в выражение для матричного элемента оператора  $\hat{L}_z$  из (10.37), находим в первом приближении

$$\langle \psi^{(1)}\alpha | \hat{L}_z | \psi^{(1)}\alpha \rangle = \langle \psi_0 | \hat{L}_z | \psi_0 \rangle - \\ - \sum_n' \left\{ \frac{\langle \psi_0 | \hat{L}_z | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)}\alpha | \lambda (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) | \psi_0\alpha \rangle}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_0^0} + \text{компл. сопр.} \right\}. \quad (10.38)$$

Первый член в правой части (10.38) равен нулю (эффект замораживания орбитальных моментов в лигандном поле). Далее, по (10.14) и рис. 10.5 имеем

$$\hat{L}_z \psi_0 \approx i \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{\sqrt{15}}{2} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} = 2i \sqrt{15} \frac{xy}{r^2} = 2i\psi_2^{(0)}. \quad (10.39)$$

Поэтому в сумме в (10.38) сохраняется лишь член с  $n = 2$ . Кроме того, легко показать, что

$$\langle \psi_2^{(0)} | \hat{L}_z | \psi_0 \rangle = 2i; \quad \langle \psi_2^{(0)} | \hat{L}_x | \psi_0 \rangle = \langle \psi_2^{(0)} | \hat{L}_y | \psi_0 \rangle = 0; \quad S'_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha \quad (10.40)$$

и, следовательно,

$$\langle \psi^{(1)}\alpha | L_z | \psi^{(1)}\alpha \rangle = - \frac{4\lambda}{\mathcal{E}_2^0 - \mathcal{E}_0^0}. \quad (10.41)$$

Формула (10.41) показывает, что под влиянием спин-орбитального взаимодействия ( $\lambda \neq 0$ ) возникает «размораживание» орбитальных моментов. Относительное участие орбитального магнетизма в общем магнитном моменте определяется отношением  $4\lambda/\Delta_{кр}$ , т. е. величинами порядка  $4 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-2}$ . В этом легко убедиться, если в (10.37) вычислить еще спиновую часть момента. В силу того, что

$$\langle \psi_0\alpha | \hat{S}_z | \psi_n^{(0)}\alpha \rangle = \frac{1}{2} \delta_{n,0}$$

(где  $\delta_{n,0}$  — символ Кронекера), в выражении  $\langle \psi^{(1)}\alpha | \hat{S}_z | \psi^{(1)}\alpha \rangle$  пропадает вклад от члена, аналогичного сумме, стоящей в правой части (10.38), и поэтому

$$\langle \psi^{(1)}\alpha | \hat{S}_z | \psi^{(1)}\alpha \rangle = \langle \psi_0\alpha | \hat{S}_z | \psi_0\alpha \rangle = \frac{1}{2}. \quad (10.42)$$

Подставляя (10.41) и (10.42) в (10.37), имеем для зеемановского сдвига энергии\*)

$$\left. \begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_\alpha &= \mu_B \left( 1 - \frac{4\lambda}{\Delta_{кр}} \right), \\ \Delta \mathcal{E}_\beta &= -\mu_B \left( 1 - \frac{4\lambda}{\Delta_{кр}} \right); \end{aligned} \right\} \quad (10.43)$$

\*) Здесь мы, как обычно, пренебрегаем квантовоэлектродинамической аномалией электронного спинового  $g$ -фактора (см. гл. 2).

записывая зеемановское расщепление в обычной форме

$$\Delta\mathcal{E}_{\text{зеем}} = \Delta\mathcal{E}_\alpha + \Delta\mathcal{E}_\beta = g_{\parallel}\mu_B H,$$

находим для эффективного  $g$ -фактора, или фактора спектроскопического расщепления в кристалле с частично замороженными орбитами,

$$g_{\parallel} = 2 \left( 1 - \frac{4\lambda}{\Delta_{\text{кр}}} \right). \quad (10.44)$$

Например, для соединений с парамагнитным ионом  $\text{Cu}^{2+}$  опыт дает  $g_{\parallel} = 2,4 = 2(1 + 0,4)$ , т. е.  $\lambda/\Delta_{\text{кр}} \approx 0,1$ .

Если магнитное поле  $H$  перпендикулярно к оси симметрии кристалла, например, параллельно оси  $x$ , то волновые функции  $\psi^{(1)\alpha}$  и  $\psi^{(1)\beta}$  уже не являются собственными функциями оператора (10.26). Поэтому энергия возмущения определяется из секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \Delta\mathcal{E} - \langle \psi^{(1)\alpha} | \mu_B H (\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) | \psi^{(1)\alpha} \rangle & \langle \psi^{(1)\alpha} | \mu_B H (\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) | \psi^{(1)\beta} \rangle \\ \langle \psi^{(1)\beta} | \mu_B H (\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) | \psi^{(1)\alpha} \rangle & \Delta\mathcal{E} - \langle \psi^{(1)\beta} | \mu_B H (\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) | \psi^{(1)\beta} \rangle \end{vmatrix} = 0. \quad (10.45)$$

Пользуясь теми же приемами вычисления матричных элементов, можно легко показать, что в данном случае диагональные матричные элементы равны нулю.

Это также следует из простых соображений симметрии. Поворот на угол  $180^\circ$  вокруг оси  $z$  не влияет на орбитальные волновые функции [см. (10.14)], но вызывает появление множителей  $+i$  у спиновой функции  $\alpha$  и  $-i$  у  $\beta$ . Поэтому диагональные матричные элементы не будут изменяться, поскольку оператор  $\hat{L}_x + 2\hat{S}_x$  изменит знак и матричный элемент в итоге сохранит знак ( $-i \cdot i = 1$ ). Но по физическим соображениям среднее значение проекции момента должно изменить знак при повороте на угол  $180^\circ$  вокруг оси  $z$ . Чтобы разрешить это противоречие, остается предположить, что эти диагональные элементы равны нулю.

Вычислим теперь недиагональные элементы. Поскольку  $\langle \psi_0\alpha | \hat{L}_x | \psi_0\beta \rangle = 0$  (из-за ортогональности спиновых функций), то по аналогии с (10.38) имеем

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(1)\alpha} | \hat{L}_x | \psi^{(1)\beta} \rangle &= \\ &= - \left\{ \sum_n' \frac{\langle \psi_0\alpha | \hat{L}_x | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | \lambda(L \cdot S) | \psi_0\beta \rangle}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_0^0} + \text{компл. сопр.} \right\}. \end{aligned} \quad (10.46)$$

По аналогии с (10.39) легко показать, что  $\hat{L}_x \psi_0 = -i\psi_3^{(0)}$ , и поэтому

$$\langle \psi^{(1)\alpha} | \hat{L}_x | \psi^{(1)\beta} \rangle = -\frac{\lambda}{\mathcal{E}_3^0 - \mathcal{E}_0^0}. \quad (10.47)$$

Далее имеем  $\langle \psi^{(1)\alpha} | \hat{S}_x | \psi^{(1)\beta} \rangle$  и, кроме того, используя эрмитовость матрицы оператора (10.35), находим для (10.45)

$$\begin{vmatrix} \Delta\mathcal{E} & \mu_B H \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_{\text{кр}}} \right) \\ \mu_B H \left( 1 + \frac{\lambda}{\Delta_{\text{кр}}} \right) & \Delta\mathcal{E} \end{vmatrix} = 0. \quad (10.48)$$

Отсюда находим, что  $(\Delta\mathcal{E}_{\text{зеем}})^\perp = g_\perp \mu_B H$ , где

$$g_\perp = 2 \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_{\text{кр}}} \right). \quad (10.49)$$

Например, в случае тех же соединений с  $\text{Cu}^{2+}$  опыт дает  $g_\perp = 2,08$ . Для поля  $H$ , направленного вдоль оси  $y$ , получаем тот же результат. Из полученных результатов видно, что следствием анизотропии кристалла является анизотропия его магнитных свойств.

При произвольном направлении поля, в силу линейности матриц для определения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , мы их можем представить в виде суммарной матрицы:

$$\begin{pmatrix} \Delta\mathcal{E} - \mu_B g_{\parallel} H_z & \mu_B g_{\perp} (H_x - iH_y) \\ \mu_B g_{\perp} (H_x + iH_y) & \Delta\mathcal{E} + \mu_B g_{\parallel} H_z \end{pmatrix}, \quad (10.50)$$

и, вводя некоторый фиктивный спин  $S'$  с компонентами

$$S'_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S'_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S'_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (10.51)$$

можно ввести спиновый гамильтониан

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = \mu_B [g_{\parallel} H_z \hat{S}'_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}'_x + H_y \hat{S}'_y)]. \quad (10.52)$$

Таким образом, задача об определении энергии возмущения в магнитном поле, произвольно направленном в кристалле, сводится к нахождению собственных значений спинового гамильтониана типа (10.52). Если поле составляет угол  $\vartheta$  с осью  $z$ , то собственные значения (10.52), в силу (10.50), можно записать в виде

$$\Delta\mathcal{E} = \pm \mu_B H (g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2} = \pm \frac{1}{2} \mu_B g_{\vartheta} H, \quad (10.53)$$

где

$$g_{\vartheta} = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2}. \quad (10.54)$$

По теории спин-орбитальной связи в парамагнитных кристаллах и измерениям магнитной анизотропии см. [72—75].

### § 13. Метод спин-гамильтониана

Только что рассмотренный пример является частным случаем весьма общего метода спин-гамильтониана, впервые предложенного Прайсом [76] и затем разработанного Абрагамом и Прайсом [77]. Описание этого метода можно найти также в ряде книг и обзоров [см., например, [62, 78—82]; Альтшулер и Козырев (1964); Лоу (1962); Хейне (1963); Пейк (1965)].

Используя теорию возмущений для орбитальных состояний, получаем обычно во втором приближении (а в некоторых случаях в более высоких приближениях) выражение для гамильтониана, содержащего лишь спиновые операторы. В общем случае эти операторы относятся не к истинному спину  $S$  свободного магнитного иона, а к некоторому фиктивному спину  $S'$ , который дает наблюдаемый на опыте зеемановский мультиплет с  $2S' + 1$  составляющими.

В достаточно сильных кристаллических полях ( $\Delta_{\text{кр}} \geq \Delta_{\text{эл}}$ ) возникает эффект взаимодействия термов. Такое взаимодействие может, в частности, приводить к смешиванию состояний основного терма с состояниями возбужденных (оптических) термов и к разрыву рессел-саундерсовской связи в магнитном поле. Учет этих эффектов в работах [83, 84] приводит лишь к изменению констант спинового гамильтониана, сохраняя неизменной его общую форму.

Метод спин-гамильтониана модифицировали Костер и Статц [85]. Их метод применим к любым состояниям ионов (в том числе и к  $S$ -состояниям) и является более общим. Однако в обычно используемой области частот первоначальный метод спин-гамильтониана является практически достаточным (см. [86]).

Величина  $S'$  может как совпадать, так и не совпадать с истинным спиновым квантовым числом  $S$ . Эффективный же магнитный момент этого состояния определяется эффективным  $g$ -фактором, в общем случае тензором, могущим сильно отличаться от обычного фактора Ланде. Таким образом, метод спин-гамильтониана дает феноменологическое описание

влияния разнообразных связей на структуры нижних энергетических уровней магнитных ионов в кристалле. Последние описываются всего лишь одним квантовым числом  $S'$ , хотя фактически квантовые состояния ионов в кристалле являются сложной суперпозицией спиновых и орбитальных состояний изолированного иона.

Не останавливаясь на детальном выводе спин-гамильтониана, рассмотрим один простой пример. Пусть основное состояние является орбитальным синглетом, а оператор энергии возмущения включает только спин-орбитальную энергию  $\lambda (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$  и энергию во внешнем поле  $\mu_B (\mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}))$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} = \lambda (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + \mu_B (\mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})). \quad (10.55)$$

Поправку от (10.55) в первом приближении

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} | 0 \rangle = \lambda \langle 0 | (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) | 0 \rangle + \mu_B (\mathbf{H} \cdot \langle 0 | \hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} | 0 \rangle).$$

В члене  $2\mu_B (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S})$  нет операторов, действующих на орбитальные функции, и поскольку последние нормированы (т. е.  $\langle 0 | 0 \rangle = 1$ ), то поправка первого приближения для (10.55)

$$\langle 0 | \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} | 0 \rangle = 2\mu_B (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}). \quad (10.56)$$

Член

$$\langle 0 | \mu_B (\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{L}}) + \lambda (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) | 0 \rangle = \sum_{i=(x,y,z)} (\mu_B H_i + \lambda S_i) \langle 0 | L_i | 0 \rangle = 0,$$

ибо  $\langle 0 | L_i | 0 \rangle = 0$  в силу синглетности основного орбитального состояния. Поправка от (10.55) во втором приближении равна

$$- \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \mu_B (\mathbf{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})) + \lambda (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) | n \rangle|^2}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_0^0}. \quad (10.57)$$

Члены, не содержащие оператора  $\hat{\mathbf{L}}$ , дадут нуль в силу ортогональности орбитальных функций (т. е.  $\langle 0 | n \rangle = 0$  при  $n \neq 0$ ). Отличными от нуля будут матричные элементы типа  $\langle 0 | L_i | n \rangle$  ( $i = x, y, z$ ), конкретный вид которых определяется в каждом случае особо. Здесь важно лишь отметить, что в (10.57) сохраняются члены, квадратичные по  $H$  и  $S$ . Поэтому поправки первого приближения (10.56) и второго приближения (10.57) в сумме имеют следующий общий вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}} = \mu_B 2 (\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) H_i S_j - \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j - \lambda^2 \Lambda_{ij} S_i S_j, \quad (10.58)$$

где  $i, j = x, y, z$ , по дважды встречающимся индексам  $i, j$  предполагается суммирование и вещественный симметричный и положительно определенный тензор  $\Lambda_{ij}$  имеет вид\*)

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{\mathcal{E}_n^0 - \mathcal{E}_0^0}. \quad (10.59)$$

Величина

$$g_{ij} = 2 (\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) \quad (10.60)$$

является упоминавшимся выше тензором эффективного фактора спектроскопического расщепления.

Для магнитного момента мы получаем из (10.58)

$$\mu_i = - \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}}{\partial H_i} = 2\mu_B (\hat{S}_i - \lambda \Lambda_{ij} \hat{S}_j) + 2\mu_B^2 \Lambda_{ij} H_j. \quad (10.61)$$

\*) В рассмотренном выше частном примере спин-гамильтониана для иона  $\text{Cu}^{2+}$  мы имели

$$\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \frac{1}{\mathcal{E}_2^0 - \mathcal{E}_0^0} \quad \text{и} \quad \Lambda_{zz} = \frac{4}{\mathcal{E}_2^0 - \mathcal{E}_0^0}.$$

Первый член в правой части (10.61) дает собственный эффективный момент, слагаемое  $-2\mu_B\lambda\Lambda_{ij}\hat{S}_j$  соответствует орбитальному вкладу в момент, обусловленному эффектом размораживания орбит под действием спин-орбитальной связи ионов в кристалле, существующей и без внешнего поля. Второй член в правой части (10.61) дает индуцированный парамагнитный момент (создающий ванфлековский парамагнетизм!).

В общем случае спин-гамильтониан имеет гораздо более сложный вид, поскольку кроме спин-орбитального взаимодействия должна еще учитываться электронная спин-спиновая связь, взаимодействие между магнитным моментом ядра и магнитным полем, создаваемым орбитальным движением и спином электрона [взаимодействие приводящее к сверхтонкой структуре (СТС)]. Далее следует еще учитывать электростатическое взаимодействие с квадрупольным моментом ядра и, наконец, взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем. Кроме того, нужно также учитывать диамагнетизм иона. Все это приводит к более сложному выражению для спин-гамильтониана. Не приводя подробного вывода последнего [см., например, Лоу (1962)], выпишем окончательный результат:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = \mu_B g_{ij} H_i \hat{S}_j - D_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + A_{ij} \hat{S}_i \hat{I}_j + Q'_{ij} \hat{I}_i \hat{I}_j - (\gamma\mu_{\text{яд}} + R_{ij}) H_i \hat{I}_j + \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j + \frac{e^2}{8mc^2} \left[ H^2 \sum_k \langle r_k^2 \rangle - H_i H_j \sum_k \langle r_k^{(i)} r_k^{(j)} \rangle \right], \quad (10.62)$$

где

$$D_{ij} = -\lambda^2 \Lambda_{ij} - \rho l_{ij},$$

$$l_{ij} = \frac{1}{2} \langle 0 | \hat{L}_i \hat{L}_j + \hat{L}_j \hat{L}_i | 0 \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{ij} \quad (i, j = x, y, z),$$

$A_{ij}$  и  $R_{ij}$  — тензоры, определяемые через тензор  $l_{ij}$  и параметры взаимодействия (СТС),  $Q'_{ij}$  — тензор, связанный с квадрупольным моментом ядра,  $\hat{I}$  — спин ядра; последний член в (10.62) дает диамагнитный вклад иона. Входящая в  $D_{ij}$  величина  $\rho$  есть параметр спин-спинового взаимодействия, общее выражение для которого имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{SS} = -\rho \left[ (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})^2 + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) - \frac{1}{3} L(L+1) S(S+1) \right].$$

Спин-гамильтониан (10.62) можно легко упростить для каждого конкретного случая симметрии кристалла. Например, в случае тетрагональной или тригональной симметрии (10.62) примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп}} = D\hat{S}_z^2 + \mu_B [g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] + A_1 \hat{I}_z \hat{S}_z + A_2 (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y) + Q' \hat{I}_z^2 + R_{\parallel} \hat{I}_z H_z - R_{\perp} (\hat{I}_x H_x + \hat{I}_y H_y) - \gamma\mu_{\text{яд}} (\hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{H}) - \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j. \quad (10.63)$$

Первый член описывает поведение уровней в нулевом магнитном поле в отсутствие взаимодействия СТС при учете лигандного поля, спин-орбитальной и спин-спиновой связи. Второй член, содержащий  $H_i$  и  $\hat{S}_i$ , указывает на анизотропию магнитного момента. Члены, содержащие  $\hat{S}_i$  и  $\hat{I}_i$ , описывают анизотропию взаимодействия СТС, а член с  $Q'$  — анизотропию квадрупольного взаимодействия; смысл остальных членов очевиден.

На примере (10.63) видно, что метод спин-гамильтониана дает возможность описать спектр магнитных ионов в кристаллах с помощью небольшого числа постоянных:  $D$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  и т. д.

Результаты опытной проверки всех вышеприведенных теоретических выводов, по существу, уже были рассмотрены в гл. 9. Эти выводы лишь подтверждают изложенные в гл. 9 качественные физические соображения, положенные в основу теории парамагнетизма.

Изложенная здесь теория внутрикристаллического поля, спин-гамильтониана и т. п. имеет также большое значение для обширной области электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Эти вопросы будут рассмотрены в гл. 13. Проблемы спин-гамильтониана рассмотрены также в работах [87—96].

#### § 14. Учет магнитного взаимодействия ионов

При исследовании свойств парамагнитных кристаллов в ряде случаев необходимо учитывать и магнитное взаимодействие между ионами. Учет этого взаимодействия в первом приближении может быть сделан и чисто макроскопическим путем. Прежде всего, это может быть выполнено с помощью введения размагничивающего поля, которое учитывает эффект поверхностей образца, где имеются магнитные заряды ( $\text{Div } \mathbf{I} \neq 0$ ). Следующая поправка была внесена Лорентцем (1934) введением так называемого локально (действующего в данном месте) магнитного (или электрического) поля  $H_{\text{л}}$ :

$$H_{\text{л}} = H + \frac{4\pi}{3} \mathbf{I}, \quad (10.64)$$

где  $H$  — внешнее поле с учетом размагничивающего эффекта поверхности. Лорентцевская поправка  $4\pi\mathbf{I}/3$  является законным приближением, если элементарные магнитные моменты расположены вокруг каждого данного магнетика изотропно или в узлах решетки кубической симметрии, а также если относительная ориентация элементарных магнитных моментов статистически одна и та же по всему объему образца (пренебрежение «ближним порядком»). Более точное определение локального поля было сделано Онзагером [97] чисто макроскопическим путем, а также Ван-Флекком [98], который развил квантовомеханическую теорию магнитного взаимодействия в кристалле. За подробностями отсылаем читателя к оригинальным работам, а также к монографии Зейтца (1949).

При повышении концентрации магнитных ионов в диамагнетике могут возникнуть обменносвязанные пары и более сложные комплексы магнитных ионов. Это должно влиять на магнитные, оптические, микроволновые и другие физические свойства кристаллов. Изучению этого влияния посвящено много работ. В частности, по влиянию на оптические свойства см. работы [99—105]. Влияние пар на ЭПР рассмотрено в работах [106—112]. По влиянию пар на сверхпроводимость см. работу Вонсовского и Свирского [113].

#### § 15. Гиромагнитное отношение ионов в парамагнитных кристаллах

Гиромагнитное отношение  $\bar{g}$  для парамагнетиков было экспериментально исследовано Сексмитом [114] для ряда веществ (соли металлов группы железа и редкоземельных металлов). В табл. 10.11 приведены данные этих измерений, а также теоретические значения.

В случае ионов редкоземельных элементов для определения гиромагнитного отношения  $\bar{g}$  можно воспользоваться формулой (9.38). Заметим при этом, что средний момент количества движения вычисляется по аналогичной формуле без множителя  $\mu_B^2$ , а также без высокочастотного слагаемого  $\alpha_J$ , которое следует отбросить, так как перпендикулярная слагающая момента по отношению к полю не рассматривается. Таким образом, для  $\bar{g}$  (при  $H = 0$ ) будем иметь

$$\bar{g} = \frac{\sum_J [g_J^2 J(J+1) + 3kT\alpha_J\mu_B^2] (2J+1) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_J^0}{kT}\right)}{\sum_J g_J J(J+1) (2J+1) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_J^0}{kT}\right)}; \quad (10.65)$$



Гиромагнитное отношение для ионов  $3d$ - и  $4f$ - элементов  
в парамагнитных солях

Ион	Вещество	$\bar{g}_{\text{опыт}}$	$\bar{g}_{\text{теор}}$	$p_{\text{эфф}}$
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrCl}_3$	1,95	0,40—1,38	$3,9 \pm 0,2$
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnCO}_3$ $\text{MnSO}_4$	1,98	2,00	$5,9 \pm 0,2$
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeSO}_4$	1,89	1,50—1,67	$5,0 \pm 0,2$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoSO}_4$ $\text{CoCl}_2$	1,54	1,33—1,39	$4,6 \pm 0,3$
$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,78	0,73—0,76	—
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	4,5	6,56	—
$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	2,12	2,00	—
$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	1,36	1,33	—

причем  $\bar{g}$  равно  $g_J$ , если рассматривать одно-единственное  $J$ -состояние и принять, что  $\alpha_J = 0$ . Вычисленные по формуле (10.65) значения  $\bar{g}$  приведены в предпоследнем столбце табл. 10.11.

Теоретическое значение  $\bar{g}$  в случае широких мультиплетов  $h\nu (J, J') \gg kT$  соответствует просто  $g$ -фактору для энергетически наинизшего состояния [см. (9.6)]. Для узких мультиплетов, т. е. когда  $h\nu (J, J') \ll kT$ , в силу (9.29) имеем

$$\bar{g} = \frac{4S(S+1) + L(L+1)}{2S(S+1) + L(L+1)}. \quad (10.66)$$

В случае полного выключения орбитального момента благодаря эффекту «замораживания» (см. выше § 7) вместо (10.66) имели бы

$$\bar{g} = 2. \quad (10.67)$$

Для иона марганца  $\text{Mn}^{2+}$ , который находится в  $S$ -состоянии ( $L = 0$ ), опыт дает  $\bar{g} = 1,98$ , что очень близко к теоретическому значению (10.67) для свободного спина. В случае ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  опытное значение также близко к двум. У ионов железа и кобальта, по-видимому, орбитальные моменты заморожены лишь частично. Стонер [115] ввел в (10.66) множитель  $\beta$ , характеризующий эффективную свободу орбитального момента, т. е.

$$\bar{g} = \frac{4S(S+1) + \beta L(L+1)}{2S(S+1) + \beta L(L+1)}.$$

Согласно (9.30)

$$p_{\text{эфф}}^3 = 4S(S+1) + \beta L(L+1).$$

Из этих выражений можно определить эффективное число магнетонов  $p_{\text{эфф}}$  через опытное значение гиромагнитного отношения  $\bar{g}$ , а именно:

$$p_{\text{эфф}} = \{[2S(S+1) + \beta L(L+1)] \bar{g}\}^{1/2}. \quad (10.68)$$

Вычисленные по (10.68) значения  $p_{\text{эфф}}$  для измеренных значений ионов  $3d$ -металлов приведены в последнем столбце табл. 10.11, и они находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными (см. табл. 9.1).

Обращаем внимание читателя на работу Гортера и Кана [116], в которой наиболее строго рассмотрен вопрос о гиромагнитном эффекте в парамагнетиках с точки зрения квантовой механики. В связи с определением

$g$ -фактора из гиромангнитных опытов Сексмита [114] необходимо указать на определение  $g$ -фактора спектроскопического расщепления. Этот вопрос более подробно будет рассмотрен в связи с проблемой ферромагнитного резонанса (см. гл. 24).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 10

1. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. **127**, 2058 (1962).
2. B. R. Judd, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, Phys. Rev. **169**, 130 (1968).
3. H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929).
4. H. Bethe, Zs. Phys. **60**, 218 (1930).
5. H. A. Kramers, Proc. Amster. Acad. **32**, 1176 (1929).
6. W. G. Penney, R. Schlapp, Phys. Rev. **41**, 194; **42**, 666 (1932); **43**, 485 (1933).
7. J. S. Griffith, L. E. Orgel, Quart. Rev. **11**, 381 (1957).
8. Я. К. Сыркин, Усп. химии **28**, 903 (1959).
9. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937).
10. A. Bose, Indian J. Phys. **22**, 74, 195, 276, 483 (1948).
11. B. C. Guha, Nature **184**, 50 (1959).
12. L. C. Jackson, Phil. Mag. **4**, 269 (1958).
13. A. Bose, S. C. Mitra, S. K. Datta, Proc. Roy. Soc. **A248**, 153 (1958).
14. A. Bose, A. S. Chakravarty, R. Chatterjee, Proc. Roy. Soc. **A261**, 207 (1961).
15. A. Bose, S. C. Mitra, R. Rai, Indian J. Phys. **39**, 357 (1965).
16. T. Haseda, H. Robayashi, M. Date, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1724 (1959).
17. H. W. De Wijn, J. C. M. Henning, Physica **28**, 592 (1962).
18. D. V. G. L. Narasimha Rao, A. Narasimhamurti, Phys. Rev. **132**, 961 (1963).
19. M. T. Hutchings, W. P. Wolf, Phys. Rev. Lett. **11**, 187 (1963).
20. G. G. Hall, A. Hardisson, Proc. Roy. Soc. **A278**, 129 (1964).
21. B. N. Figgis, M. Gerloch, R. Mason, Proc. Roy. Soc. **A279**, 210 (1964).
22. А. В. Соколов, В. П. Широковский, УФН **60**, 617 (1956).
23. А. В. Соколов, В. П. Широковский, УФН **71**, 485 (1960).
24. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **3**, 375 (1935).
25. W. H. Kleiner, J. Chem. Phys. **20**, 1784 (1952).
26. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **11**, 864 (1956).
27. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **3**, 803, 807 (1935).
28. S. Sugano, R. G. Shulman, Phys. Rev. **130**, 517 (1963).
29. S. Sugano, Y. Tanabe, J. Phys. Soc. Japan **29**, 1155 (1965).
30. W. Marshall, Phys. Rev. **123**, 2048 (1961).
31. Ch. M. Herzfeld, P. H. E. Meijer, Solid State Physics, vol 12, Acad. press, N. Y. 1961. p. 1.
32. V. J. Folen, J. Appl. Phys. **33**, 1084 S (1962).
33. А. М. Леушин, ФТТ **5**, 3373 (1963).
34. T. P. Das, Phys. Rev. **140**, A1957 (1965).
35. A. Bose, S. Lahiry, U. S. Ghosh, J. Phys. Chem. Sol. **26**, 1747 (1965).
36. J. M. Winter, J. de phys. **26**, 41, 44 (1965).
37. J. Margerie, J. de phys. **26**, 268 (1965).
38. P. Junod, A. Menth, O. Vogt, Phys. Lett. **23**, 626 (1966).
39. J. H. Van Vleck, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1047 (1966).
40. Sci. Sinica **15**, 610 (1966).
41. M. Vegsle, B. Dreyfus, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 499 (1967).
42. M. Kibler, Cahiers Phys. **21**, 141 (1967).
43. F. Calendini, G. Mesnard, Cahiers Phys. **21**, 149 (1967).
44. E. Wigner, Nachr. Acad. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. **11a**, 546 (1932).
45. H. A. Jahn, Proc. Roy. Soc. **A164**, 117 (1938).
46. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 72 (1939).
47. U. Öpic, U.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. **A238**, 425 (1957).
48. H. C. Lonquet, U. Öpic, M. H.L. Pryce, R. A. Sack, Proc. Roy. Soc. **A244**, 1 (1958).
49. U. Öpic, M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. **A65**, 667 (1952).
50. A. D. Liehr, W. Moffitt, J. Chem. Phys. **25**, 1074 (1956).
51. W. Moffitt, A. D. Liehr, Phys. Rev. **108**, 1195 (1957).
52. W. Moffitt, W. Thorson, Phys. Rev. **108**, 1251 (1957).
53. В. И. Аввакумов, ЖЭТФ **37**, 1015 (1959).
54. J. C. Slonczewski, Phys. Rev. **131**, 1596 (1963).
55. F. S. Ham, Phys. Rev. **138**, A1727 (1965); **166**, 307 (1968).
56. K. W.H. Stevens, F. Persico, Nuov. cim. **41**, 837 (1966).
57. R. M. Macfarlane, J. V. Wong, Phys. Rev. **166**, 250 (1968).
58. W. Thorson, W. Moffitt, Phys. Rev. **168**, 362 (1968).

59. R. Englman, J. Appl. Phys. 39, 680 (1968).
60. H. Kamimura, S. Mizuhashi, J. Appl. Phys. 39, 684 (1968).
61. J. Kanamori, M. Kataoka, Y. Itoh, J. Appl. Phys. 39, 688, (1968).
62. B. B. Bleaney, K. W. H. Stevens, Re. Progr. Phys. 16, 108 (1953).
63. K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A6, 209 (1952).
64. R. J. Elliott, K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. A218, 553 (1953).
65. B. R. Judd, Proc. Roy. Soc. A227, 552 (1955).
66. G. Rasah, Phys. Rev. 61, 186 (1941); 62, 438 (1942), 63, 307 (1943); 76, 1352 (1949).
67. G. F. Koster, Phys. Rev. 109, 227 (1958).
68. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 9, 753, 766 (1954); 13, 394 (1958).
69. W. Low, Advances in Quantum Electronics, New York, 1961 p. 138, (см. перевод в сб. «Лазеры», ИЛ, М, 1963).
70. В. В. Дружинин, В. И. Черепанов, ФТТ 6, 2547 (1964).
71. В. В. Дружинин, В. И. Черепанов, ФТТ 7, 2513, 3490 (1965).
72. R. J. Elliott, K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A65, 205 (1951).
73. H. H. Schmidtke, Zs. Naturforschg. 18a, 276 (1963); Fortschritte d. Phys. 13, 241 (1965).
74. A. A. Misetich, T. Buch, J. Chem. Phys. 41, 2524 (1964).
75. B. D. Bhattacharyya, Indian J. Phys. 38, 331 (1964).
76. M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. A63, 25 (1950).
77. A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951).
78. M.H.L. Pryce, Nuovo cim., Suppl. 6, № 3, 817 (1957).
79. K. D. Bowers, J. Owen, Rep. Progr. Phys. (London) 18, 304 (1955).
80. B. Bleaney, Phil. Mag. 42, 441 (1951).
81. W. A. Nierenberg, Ann. Rev. Nucl. Sci., vol. 7, Palo Alto (1957).
82. K. W. H. Stevens, в книге «Magnetism», ed. G. T. Rado, H. Suhl, vol. 1, New York, 1963.
83. А. Н. Мень, Ф. И. Муфтахова, А. П. Николаев, В. И. Черепанов, ФТТ 7, 2180 (1965).
84. В. В. Дружинин, А. Казаков, ФТТ 8, 2228 (1966).
85. G. F. Koster, H. Statz, Phys. Rev. 113, 445 (1959); 115, 1568 (1959).
86. А. М. Леушин, в сб. «Парамагнитный резонанс», изд. Казанского гос. ун-та, Казань, 1964, стр. 42.
87. K. Sugihara, J. Phys. Soc. Japan, 14, 1231 (1959).
88. F. S. Ham, G. W. Ludwig, G. D. Watkins, H. H. Woodbury, Phys. Rev. Lett. 5, 468 (1960).
89. А. К. Морочин, ЖЭТФ 43, 1804 (1962).
90. F. E. Williams, H. Gutowsky, J. Appl. Phys. 33, 251S (1962).
91. W. J. Nicholson, G. Burns, Phys. Rev. 129, 2490 (1963).
92. W. J. Grant, M.W.P. Strandberg, Phys. Rev. 135, A715 (1964).
93. T. Ray, Proc. Roy. Soc. A277, 76 (1964).
94. Huang Wu-Han, Lin Fu-Cheng, Proc. Phys. Soc. 84, 661 (1964).
95. B. H. Flowers, S. Szpikowski, Proc. Phys. Soc. 84, 673 (1964).
96. T. Ray, D. K. Ray, Phys. Rev. 164, 420 (1967).
97. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936).
98. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 5, 320 (1937).
99. Y. Tanabe, S. Sugano, в книге «Magnetism», ed. G. T. Rado, H. Suhe, vol. 1, New York, 1963.
100. A. L. Shawlow, D. L. Wood, A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. 3, 271 (1959).
101. P. Kislin, A. L. Shawlow, M. D. Sturge, Quantum Electronics, Third Symposium, Columbia Univ., New York, 1964, p. 725.
102. А. А. Каплянский, А. К. Пржевусский, ДАН СССР 142, 313 (1962).
103. А. Е. Никифоров, А. Н. Мень, В. И. Черепанов, ФТТ 6, 3288 (1965).
104. А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов, Phys. stat. sol. 14, 391 (1966).
105. А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов, А. Н. Мень, в сб. «Спектроскопия кристаллов», изд-во «Наука», М., 1966, стр. 47.
106. H. Statz L. Rimai, M.J. Weber, G. A. de Mars, G. F. Koster, J. Appl. Phys. 32, Suppl. 218 (1961).
107. J. Owen, J. Appl. Phys. 32, 213 S (1961); 33, 355 S (1962).
108. С. А. Альшuler, Р. М. Валишев, ЖЭТФ 48, 464 (1965).
109. И. Д. Маш, М. И. Родак, ФТТ 7, 717 (1965).
110. А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов, ФТТ 7, 1162, 3431 (1965).
111. С. В. Вонсовский, В. И. Черепанов, А. Н. Мень, А. Е. Никифоров, ДАН СССР 170, 1288 (1966).
112. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, ДАН СССР 180, 843 (1968).
113. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, Phys. stat. sol. 10, 113 (1965).
114. W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. A128, 276 (1931); A133, 179 (1931); A135, 276 (1932).
115. E. Stoner, Proc. Leeds Phil. Soc. 2, 309 (1932).
116. C. J. Gorter, B. Kahn, Physica 7, 753 (1940).

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ, НЕ ОБЛАДАЮЩИХ АТОМНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

### А. МЕТАЛЛЫ НОРМАЛЬНЫХ ГРУПП

#### § 1. Введение

Все металлы и металлические сплавы обладают магнитными свойствами, т. е. являются магнетиками. В соответствии с общей классификацией (см. гл. 6) их можно разбить на два больших класса: 1) металлы и сплавы, в которых ни при каких условиях не возникают состояния с атомным магнитным порядком, и 2) металлы и сплавы, где такие состояния наблюдаются в определенных интервалах температур. Здесь мы рассмотрим только первый класс — диа- и парамагнитные металлы, которые можно назвать *слабомагнитными металлами*.

Начнем с рассмотрения чистых элементов. Среди металлических элементов можно выделить две группы — нормальные и переходные металлы. Кристалл нормального металла представляет собой сложную систему, состоящую из коллективизированных электронов проводимости и ионной кристаллической решетки диамагнитных ионных остовов с замкнутой электронной оболочкой. В части I табл. 11.1 приведены значения магнитной восприимчивости «слабомагнитных» нормальных металлов. Из этих данных видно, что все щелочные металлы парамагнитны, а их восприимчивость мала по величине ( $\chi_{\text{пл}} \approx 10^{-6}$ ); отметим, что она практически не зависит от температуры. То же можно сказать и о нормальных металлах второй группы таблицы Менделеева, т. е. о щелочноземельных металлах. Исключением здесь является бериллий ( $Z = 4$ ), обладающий заметным диамагнетизмом\*). Среди элементов третьей и четвертой групп только алюминий ( $Z = 13$ ) и белое олово ( $Z = 50$ ) в  $\beta$ -модификации оказываются парамагнетиками. Все остальные нормальные металлы (около 20 элементов) — диамагнетики. Среди них особенно яркими диамагнитными свойствами обладает висмут ( $Z = 83$ ). В части II табл. 11.1 приведены значения восприимчивости слабомагнитных переходных металлов. Отличие их электронной структуры по сравнению с нормальными металлами заключается в существовании внутренних незаполненных  $d$ - или  $f$ -слоев электронной оболочки их ионов. Здесь во всех случаях наблюдается только парамагнетизм. Абсолютная величина их магнитной восприимчивости оказывается заметно выше, чем у нормальных металлов (на один-два порядка), а также обладает хотя и слабой, но более заметной температурной зависимостью, чем у нормальных парамагнитных металлов.

Что касается магнитных свойств слабых *металлических сплавов* как без участия, так и с участием переходных элементов, то пока здесь проведено очень мало систематических измерений, чтобы можно было вывести общие физические закономерности.

Следует отметить, что в силу малости восприимчивости многих парамагнитных и диамагнитных металлов присутствие в них даже ничтожных ферромагнитных примесей может полностью исказить истинную картину магнитных свойств. Одним из способов исключения влияния ферромагнитных примесей является предложенный Хонда [2] и Оуэном [1] метод измерения  $\chi$  при различных величинах внешнего магнитного поля. В частности, если производить измерения в очень сильных полях (когда ферромагнитная примесь находится в состоянии насыщения), то можно приближенно пользоваться формулой  $\chi - \chi_{\infty} = a/H$ , где  $\chi$  — измеренная восприимчивость,  $a$  — постоянная, зависящая от величины магнитного насыщения примеси, а  $\chi_{\infty}$  — восприимчивость чистого парамагнитного металла. Однако ферромагнитные примеси могут находиться в толще слабомагнитного металла не в виде изолированных частиц, а могут сильно взаимодействовать с окружающими атомами основного кристалла. Это взаимодействие может зависеть от термической и механической обработки металла. Последнее обстоятельство дает возможность использовать такое поведение примесей для изучения макро- и микроструктуры слабомагнитного металла [подробнее см. [3, 4] и Стонер (1934)], а также для изучения магнитных свойств малых ферромагнитных включений.

Постараемся теперь выяснить те специфические особенности магнитных свойств, которые являются прямым следствием металлического состояния вещества. Еще до появления современной квантовой теории металлов Дорфман [5] обратил внимание

\* Отметим, что измерения восприимчивости бериллия проводились очень давно (Оуэн [1]), поэтому нуждаются в более тщательном контроле.

Атомные ( $\chi_A$ ) и объемные ( $\chi$ ) магнитные восприимчивости слабомагнитных (диа- и парамагнитных) металлов при комнатных температурах ( $T \approx 300^\circ \text{K}$ )

## I. Нормальные металлы

Элемент	Атомный номер Z	Атомный вес A	Плотность $\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$\chi_A \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$
Li	3	6,940	0,534	+24,6	+1,89
Na	11	22,9838	0,9725	+16,1	+0,68
K	19	39,100	0,862	+21,35	+0,47
Rb	37	85,47	1,532	+18,2	+0,33
Cs	55	132,905	1,90	+29,9	+0,42
Cu	29	63,54	8,96	-5,41	-0,76
Ag	47	107,870	10,5034	-21,5	-2,1
Au	79	197,2	19,32	-29,59	-2,9
Be	4	9,013	1,8477	-9,02	-1,83
Mg	12	24,32	1,74	+13,25	+0,95
Ca	20	40,08	1,54	+44,0	+1,7
Sr	38	87,62	2,63	+91,2	+2,65
Ba	56	137,36	3,65	+20,4	+0,56
Zn	30	65,37	7,131	-11,40	-1,24
Cd	48	112,41	8,65	-19,7	-1,52
Hg	80	200,59	13,6902	-33,3	-2,25
Al	13	26,98	2,70	+16,7	+1,67
Ga	31	69,72	5,91	-21,7	-1,84
In	49	114,82	7,31	-12,6	-0,8
$\alpha$ -Tl	81	204,37	11,85	-58,0	-3,37
Sn { белое серое	50	118,69	7,2984	+4,5	+0,276
			5,8466	-3,7	-0,184
Pb	82	207,19	11,3415	-24,86	-1,36
As	33	74,9216	5,72	-5,5	-0,42
Sb	51	121,75	6,6909	-107,0	-5,9
Te	52	127,60	6,25	-40,8	-2,0
Bi	83	209,0	9,80	-284,0	-13,0

## II. Переходные металлы

Sc	21	45,10	2,99	19,0	19,0
Ti	22	47,90	4,51	161,0	14,4
V	23	50,95	6,11	296,0	28,5
Y	39	88,92	4,472	196,0	8,17
Zr	40	91,22	6,45	121,0	8,40
Nb	41	92,906	8,57	212,0	18,9
Mo	42	95,94	10,2	82,5	8,5
Tc	43	99,0	11,487	270,0	2,5
Ru	44	101,07	12,2	44,0	5,18
Rh	45	102,905	12,41	101,0	12,4
Pd	46	106,4	12,02	558,0	63,5
La	57	138,92	6,162	112,0	4,93
Yb	70	173,04	6,959	250,0	7,95
Lu	71	174,99	9,849	336,0	18,7
Hf	72	178,6	13,09	70,0	4,6
Ta	73	180,948	16,6	152,0	13,9
W	74	183,92	19,3	55,0	5,6
Re	75	186,2	21,02	65,0	7,33
Os	76	190,2	22,5	9,5	0,11
Ir	77	192,2	22,41	35,0	4,06
Pt	78	195,09	21,447	189,0	20,8
Th	90	232,05	11,55	132,0	6,44
U	92	238,07	18,7	414,0	52,8
Pu	94	239,0	19,816	627,0	51,91

Численные значения для атомных весов и плотности взяты из соответствующих статей Физического энциклопедического словаря (изд-во «Советск. энциклопедия», М., 1960—1966), магнитные восприимчивости нормальных металлов взяты из того же источника, а для переходных металлов литературные источники см. в табл. 11.3.

на следующий факт. Если сравнить наблюдаемую восприимчивость нормальных диамагнитных металлов с диамагнитной восприимчивостью их ионов, полученной, например, из измерений на солях, содержащих эти ионы, или их растворах, то всегда  $|\chi_{\text{Амет}}^{\text{DM}}| < |\chi_{\text{Аион}}^{\text{DM}}|$ . Так, например, для меди  $\chi_{\text{Амет}}^{\text{DM}} = -5,4 \cdot 10^{-6}$ , а ионная восприимчивость меди  $\text{Cu}^+$  равна  $\chi_{\text{Аион}}^{\text{DM}} = -18,0 \cdot 10^{-6}$ ; для золота и серебра соответственно имеем  $\chi_{\text{Амет}}^{\text{DM}} = -29,59 \cdot 10^{-6}$  и  $-21,56 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{\text{Аион}}^{\text{DM}} = -45,8 \cdot 10^{-6}$  и  $-31,0 \cdot 10^{-6}$ . Исходя из этого факта было высказано предположение [5], что электроны проводимости обладают парамагнитным эффектом и что именно он ответствен за уменьшение абсолютной величины восприимчивости при переходе от ионов к металлам.

Поскольку восприимчивость диамагнитных металлов, как правило, не зависит от температуры, то, по Дорфману, не должен зависеть от температуры и парамагнетизм электронов проводимости. Это предположение полностью подтвердилось дальнейшим развитием квантовой теории металлов [см., например, формулу (11.11)].

Итак, для большинства парамагнитных металлов характерно то, что их магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры (наиболее яркий случай — щелочные металлы). Количественное объяснение этого важного опытного факта оказалось возможным лишь после появления квантовой механики. Если бы электроны проводимости в металлах подчинялись законам классической физики, то парамагнетизм металлов был бы в основном аналогичен парамагнетизму газов, т. е. восприимчивость должна была бы резко зависеть от температуры по закону Кюри (6.5), чего в действительности не наблюдается. В рамках классической механики проблема не зависящего от температуры парамагнетизма металлов, таким образом, оставалась неразрешимой. Более того, это явление стало одним из убедительных доказательств неприменимости законов классической физики к электронам в металлах. Именно работы по объяснению температурно не зависящего парамагнетизма металлов (Паули [6], Френкель [7], Дорфман [8]) вместе с работой Ландау [9] по диамагнетизму электронов проводимости положили начало не только квантовой теории магнитных свойств металлов, но и вообще всей современной квантовой (электронной) теории твердого тела.

## § 2. Основные свойства идеального ферми-газа. Поверхность Ферми

Принципиальное объяснение особых магнитных свойств металлов можно получить на основании представления, что они обусловлены бывшими валентными электронами атомов, образующих кристаллы металлических элементов. При этом следует учитывать, что эти электроны не локализованы у отдельных атомов, а могут свободно передвигаться по всему объему металла, образуя коллективизированную систему электронов проводимости. Если для описания системы коллективизированных электронов металла ограничиться приближением «идеального газа», пренебрегая учетом межэлектронного взаимодействия и взаимодействия электронов проводимости с ионными остовами, то задача сводится к отысканию волновых функций и энергетических уровней электрона, движущегося в потенциальном «ящике» (предполагаем, что образец металла имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами  $L_x, L_y, L_z$  и объемом  $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ ). В общем случае волновая функция  $\psi(x, y, z)$  и соответствующая энергия  $\epsilon$  определяются из уравнения Шредингера для стационарных состояний

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z). \quad (11.1)$$

Поскольку в модели идеального газа можно принять, что потенциальная энергия равна нулю:  $U(x, y, z) = 0$ , а на границах металла имеется бесконечно высокий потенциальный барьер ( $U \rightarrow \infty$  при  $x = 0, L_x, y = 0, L_y$  и  $z = 0, L_z$ ), то решение уравнения (11.1) будет иметь вид

$$\psi(x, y, z) = (A_1 e^{ik_x x} + B_1 e^{-ik_x x}) (A_2 e^{ik_y y} + B_2 e^{-ik_y y}) (A_3 e^{ik_z z} + B_3 e^{-ik_z z}).$$

Граничные условия требуют, чтобы волновая функция на поверхности образца обращалась в нуль:  $\psi = 0$  при  $x = 0, L_x; y = 0, L_y$  и  $z = 0, L_z$ . Из первых условий следует, что  $A_\alpha = -B_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ), а из вторых, что  $\sin k_j L_j = 0$  ( $j = x, y, z$ ). Отсюда находим для слагающих волнового вектора  $\mathbf{k}$ :  $k_j = \pi n_j / L_j$ , где  $n_j = 1, 2, 3, \dots$ . Таким образом, волновые функции электрона в потенциальном ящике имеют вид стоячих волн:

$$\psi(x, y, z) = C \sin \frac{\pi n_x}{L_x} \sin \frac{\pi n_y}{L_y} \sin \frac{\pi n_z}{L_z}. \quad (11.2)$$

Подставляя (11.2) в уравнение (11.1), находим для энергии  $\epsilon$ :

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{\pi n_x}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{\pi n_y}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{\pi n_z}{L_z} \right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (11.3)$$

т. е. для идеального электронного газа имеет место *квадратичный закон дисперсии*. Если образец имеет форму куба ( $L_x = L_y = L_z = L$ ), то

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi n}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (11.4)$$

Для импульса электрона проводимости имеем  $p = \hbar k$ , и поэтому (11.4) запишется в виде

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2); \quad (11.5)$$

здесь принято

$$k_j = \frac{\pi n_j}{L_j} = \frac{p_j}{\hbar} \quad (j = x, y, z). \quad (11.6)$$

Рассматриваемая задача обладает высокой степенью вырождения, поскольку энергия электрона зависит от квадрата модуля волнового вектора  $k$  (или импульса  $p$ ), а ей соответствует множество различных волновых функций (11.2) для всевозможных ориентаций вектора  $k$  в пространстве. Величина  $\Delta\varepsilon = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$  дает энергетическую разность между соседними энергетическими уровнями (11.4). В реальных случаях, когда, например,  $L \approx 1$  см, имеем  $\Delta\varepsilon \approx 10^{-16}$  эв, т. е. энергетический спектр электрона проводимости в металле практически можно считать квазинепрерывным. На первый взгляд может показаться, что мы получили классический результат. Однако это не так, ибо основное отличие квантовой теории электронного газа от классической заключается в том, что электронный газ подчиняется не классической статистике Максвелла — Больцмана, как это предполагалось в теории Ланжевена [10], а квантовой статистике Ферми — Дирака (поэтому электроны проводимости называют также фермичастицами или фермионами).

В основе статистики Ферми — Дирака лежит принцип Паули, которому должен подчиняться квантовый коллектив электронов даже при пренебрежении в нем всеми динамическими взаимодействиями. В применении к газу «свободных» электронов принцип Паули утверждает, что в «фазовой» ячейке не может быть больше двух электронов с противоположно направленными спинами. При температуре  $0^\circ$  К, т. е. в основном состоянии, электронный газ должен обладать наименьшей энергией. По классической статистике это означало бы, что все частицы собрались в фазовой ячейке с минимальной энергией, т. е. когда в (11.3)  $n_x = n_y = n_z = 1$ . Однако это для электронов как раз и запрещено принципом Паули. Последний допускает, что при  $0^\circ$  К электроны по одному наиболее плотно заполняют лишь ячейки с наименьшими значениями энергии. Заполненный таким образом в фазовом пространстве объем в случае квадратичного закона дисперсии (11.3) или (11.4) имеет вид сферы (рис. 11.1), изоэнергетическая поверхность которой соответствует граничной максимальной энергии  $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\Phi} = \zeta_0$ . Эту поверхность принято называть поверхностью Ферми, а  $\varepsilon_{\Phi}$  или  $\zeta_0$  — энергией Ферми. Между  $\zeta_0$  и числом электронов в единице объема, т. е. их концентрацией  $n$ , имеется простая связь. Объем сферы Ферми, занятой  $N$  электронами в фазовом пространстве при  $0^\circ$  К, равен  $4\pi r_{\Phi}^3 / 3$ . Здесь

$$r_{\Phi} = (2m\varepsilon_{\Phi})^{1/2} = (2m\zeta_0)^{1/2}, \quad (11.7)$$

наибольший импульс электрона при  $0^\circ$  К, — импульс Ферми;  $v_{\Phi}^3 = p_{\Phi}^3 / m$  — скорость Ферми. Объем фазовой ячейки, согласно соотношениям неопределенностей квантовой механики, приблизительно равен  $\hbar^3 / V$ , где  $V$  — геометрический объем металла. Поэтому для концентрации электронов имеем

$$n = \frac{N}{V} = 2 \frac{4\pi}{3\hbar^3} p_{\Phi}^3$$

(множитель 2 учитывает две возможные проекции спина электрона в каждом состоянии с данным  $p$ ); отсюда находим

$$p_{\Phi} = mv_{\Phi} = \hbar \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (11.7a)$$

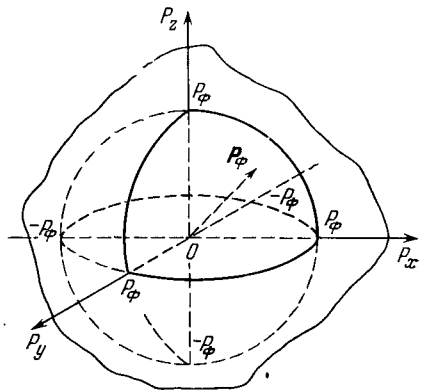


Рис. 11.1 Изоэнергетическая поверхность Ферми [ $\varepsilon(p) = \varepsilon_{\Phi} = \zeta_0$ ] для электронов в импульсном пространстве в случае квадратичного закона дисперсии  $\varepsilon(p) = p^2/2m$ . Поверхность имеет форму сферы с радиусом  $r_{\Phi}$ .

Из (11.7) и (11.7а) получаем

$$n = \frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3h^3} \zeta_0^{3/2}, \text{ или } \zeta_0 = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (11.8)$$

Из (11.8) следует, что при обычных концентрациях электронов проводимости в металлах ( $n = 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ) энергия Ферми оказывается порядка  $10^{-11} - 10^{-12} \text{ эрг}$  ( $10 \text{ эВ}$ ), или в единицах эффективной температуры ( $\Theta_{\text{эл}} \approx \zeta_0/k$ ) порядка  $10\,000^\circ \text{ К}$ . Газ, подчиняющийся статистике Ферми — Дирака, называют вырожденным газом (в отличие от классического газа, подчиняющегося статистике Максвелла — Больцмана). Условие сильного вырождения обычно записывают в таком виде:

$$\frac{kT}{\zeta_0} \ll 1,$$

а температура  $\Theta_{\text{эл}}$  называется температурой вырождения электронного газа.

Из (11.7а) следует, что число состояний для электронов в шаровом слое между бесконечно близкими изоэнергетическими сферами радиусов  $p$  и  $p + dp$  в единицах объема металла с учетом спинового вырождения дается формулой

$$\frac{8\pi p^2}{h^3} dp.$$

Отсюда ясно, что число электронов в единице объема, обладающих энергией в пределах от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ , равно по (11.5)

$$\frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Множитель перед  $d\varepsilon$  определяет функцию плотности состояний электронов для единицы объема металла:

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} = A\varepsilon^{1/2}. \quad (11.9)$$

Такая «параболическая» зависимость для функции  $g(\varepsilon)$  характерна именно для квадратичного закона дисперсии (11.5). В случае произвольного закона дисперсии (см. § 5) функция  $g(\varepsilon)$  может сильно отличаться от (11.9).

### § 3. Паулиевский парамагнетизм электронов проводимости

В отсутствие внешнего магнитного поля  $H$  результирующий магнитный момент газа электронов при  $0^\circ \text{ К}$  равен нулю из-за полной компенсации орбитальных и спиновых моментов всех электронов. Этот факт является одним из примеров того, что принцип Паули в системе фермионов приводит к существенной зависимости их энергии от магнитного момента, даже в том случае, когда не учитывается магнитное взаимодействие фермионов. С аналогичным обстоятельством мы столкнемся, когда речь будет идти о ферромагнетизме (гл. 19—22), где учет электростатического взаимодействия приводит к очень сильной зависимости энергии от результирующего магнитного момента кристалла, хотя магнитное взаимодействие при этом не учитывается.

Если включить поле  $H$ , то для того, чтобы хотя бы у одного электрона проекция спина из антипараллельной полю  $H$  стала направленной вдоль поля, последнее должно совершить работу, которая идет на «вытаскивание» электрона через поверхность Ферми в свободные ячейки фазового пространства. До включения магнитного поля функция плотности состояний  $g_+(\varepsilon)$  электронов с параллельными («правыми») и  $g_-(\varepsilon)$  антипараллельными полю («левыми») проекциями спина\* имеет [согласно (11.3)] вид одинаковых парабол (рис. 11.2а, а'). Заметим, что

$$g_+(\varepsilon) = g_-(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon).$$

\* Ниже для краткости будем говорить просто о «правых» и «левых» спинах, либо соответственно о  $+$  и  $-$  спинах. Иногда в том же смысле говорят о спинах, направленных «вверх» или «вниз».



После включения поля энергетическая «подполоса» электронов с «правыми» спинами сместится вдоль оси  $\epsilon$  вниз на величину  $\mu_B H$ , а «подполоса» электронов с «левыми» спинами сместится вверх на величину  $\mu_B H$ . Таким образом, обе полосы сместятся друг относительно друга на величину  $2\mu_B H$  (см. рис. 11.2а, а''). Это смещение нарушает энергетическую равноправность обеих ориентаций спинов. Одинаковое заполнение энергетических подполос уже не соответствует минимуму энергии системы. Требование термодинамического равновесия заставит перейти часть электронов из подполосы «левых» спинов в подполосу правых (рис. 11.2а, а'''). Минимуму

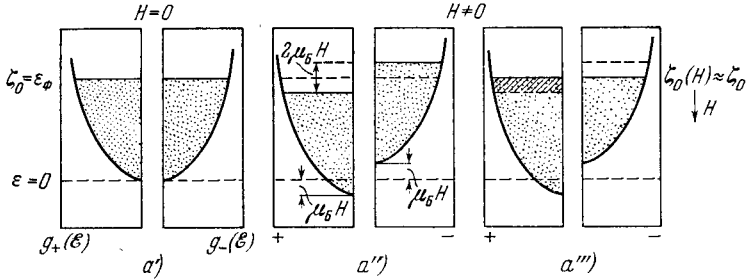


Рис. 11.2а. Функции плотности состояний  $g(\epsilon)$  электронов проводимости. Левые части графиков а, а'', а''' относятся к функции  $g_+(\epsilon)$ , описывающей разрешенные уровни подполосы для электронов с проекцией спина вдоль внешнего магнитного поля  $H$  («правые» или  $+$  спины); правые части графиков для функции  $g_-(\epsilon)$  для электронов с проекцией спина против поля («левые», или  $-$  спины). а') Заполненные уровни в отсутствие поля ( $H = 0$ ). Подполосы энергии для «правых» и «левых» спинов не смещены друг относительно друга.  $\zeta_0$  — уровень Ферми. а'') Включено магнитное поле ( $H \neq 0$ ); равновесие нарушено. Подполоса «правых» спинов сместилась по шкале энергии вниз на величину  $\mu_B H$ , а «левых» спинов на ту же величину вниз. Относительное смещение подполос равно  $2\mu_B H$ . В результате граничной верхний уровень «правой» подполосы стал ниже первоначального уровня Ферми  $\zeta_0$  на  $\mu_B H$ , а «левой» подполосы — на столько же выше. Число электронов, занимающих в «левой» подполосе уровни выше  $\zeta_0$  приблизительно равно  $\delta n_- \approx g_-(\zeta_0)\mu_B H$ , а число пустых мест в «правой» подполосе ниже  $\zeta_0$ , составляет  $\delta n_+ \approx g_+(\zeta_0)\mu_B H$ . Приблизительно можно считать  $\delta n_- \approx \delta n_+$ . а'''). Новое равновесное состояние устанавливается путем перехода электронов с «левыми» спинами из «левой» подполосы с уровнем выше  $\zeta_0$  на свободные уровни «правой» подполосы, лежащие ниже  $\zeta_0$ . Новый равновесный уровень Ферми  $\zeta(H)$  очень мало отличается от  $\zeta_0$  (при  $H = 0$ ) при условии  $\mu_B H \ll \zeta_0$ .

энергии в новом состоянии будет уже соответствовать намагниченное состояние. Это и будет так называемый паулиевский парамагнетизм электронов проводимости. Пренебрежем изменением функции  $g(\epsilon)$  в интервале  $\mu_B H$ . Это законно даже для магнитных полей порядка  $10^4$  э, так как энергия  $\mu_B H$  для полей не выше  $10^3 - 10^4$  э равна  $10^{-7} - 10^{-16}$  эрг и, следовательно, при этом в  $10^5$  раз меньше энергии Ферми  $\zeta_0$  в металле, равной  $10^{-11} - 10^{-12}$  эрг. Тогда изменение концентрации электронов с «правыми» спинами равно

$$\delta n_+ \approx g_+(\zeta_0) \mu_B H,$$

а с «левыми» спинами

$$\delta n_- \approx -g_-(\zeta_0) \mu_B H.$$

Если приближенно считать, что  $g_+(\epsilon) \approx g_-(\epsilon) \approx 1/2 g(\epsilon)$ , то для намагниченности, созданной полем  $H$ , получим

$$I = (\delta n_+ - \delta n_-) \mu_B = [g_+(\zeta_0) + g_-(\zeta_0)] \mu_B^2 H \approx g(\zeta_0) \mu_B^2 H. \quad (11.10)$$

Используя (11.9) и (11.8), получим парамагнитную восприимчивость электронного газа\*):

$$\chi_{эл}^{пм} = g(\zeta_0) \mu_B^2 = \frac{12m\mu_B^2}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} n^{1/3} = \frac{3n\mu_B^2}{2\zeta_0} \approx \frac{3n\mu_B^2}{2k\Theta_{эл}}. \quad (11.11)$$

\*) Эта формула была впервые получена Паули [6]. Именно поэтому величину  $\chi_{эл}^{пм}$  называют паулиевской парамагнитной восприимчивостью металлов. Заметим, что из (11.11) следует, во-первых, что паулиевская восприимчивость электронного газа определяется целиком функцией плотности состояний у поверхности Ферми  $g(\zeta_0)$ , а, во-вторых, из (11.11) и (11.8) видно, что она обратно пропорциональна  $\zeta_0^{1/3}$ .

В силу того, что температура вырождения электронного газа  $\Theta_{эл}$ , равная по определению

$$\Theta_{эл} = \frac{\zeta_0}{k} = \frac{h^2}{2mk} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (11.12)$$

велика ( $\Theta_{эл} \gg \Theta_{пл}$ , где  $\Theta_{пл}$  — обычная температура плавления, т. е. верхнего предела существования твердого состояния металла), тепловое движение слабо влияет на распределение электронов в фазовом пространстве. Поэтому величина  $\chi_{эл}^{пм}$  (11.11) должна очень слабо зависеть от температуры, что и подтверждается опытом.

Этот результат является, в сущности, простым следствием того факта, что электронный газ в реальном металле сильно вырожден. Как уже отмечалось, для металла в твердом состоянии любые температуры  $T \ll \Theta_{эл}$ ; поэтому электроны, «затронуты» тепловым движением и перешедшие в верхние свободные фазовые ячейки, находятся в узкой зоне размытости у «ступеньки Ферми», шириной порядка  $kT$ , и составляют небольшую долю от полного числа электронов, пропорциональную отноше-

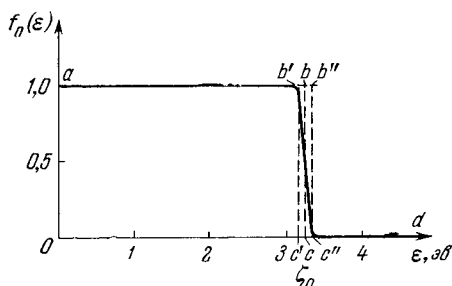


Рис. 11.2<sup>б</sup>. Функция распределения Ферми — Дирака  $f_0(\epsilon)$ . При  $T = 0^\circ \text{K}$  функция  $f''(\epsilon)$  имеет вид «ступень Ферми»  $abcd$ . При  $T > 0^\circ \text{K}$  в области «разрыва»  $bc$  (при  $\epsilon = \zeta_0$ , где  $\zeta_0$  — энергия Ферми) появляется «максвелловский хвост»  $b'c''$  с эффективной шириной  $c'c'' \approx kT \ll \zeta_0$ . На графике область теплового размытия показана в увеличенном масштабе, если ее относить к комнатным температурам ( $T \approx 300^\circ \text{K}$ ), поскольку в типичных металлах  $\zeta_0 = k\Theta_{эл} \approx 3 \text{ эв}$  и, следовательно,  $\Theta_{эл} \approx 10\,000 - 100\,000^\circ \text{K}$ .

нию  $T/\Theta_{эл}$  (рис. 11.2б). Таким образом, концентрация этих термически активных электронов равна  $n_T = n (T/\Theta_{эл})$ . Эти электроны ведут себя как классический газ. Поэтому при наличии внешнего магнитного поля магнитная восприимчивость на один электрон, согласно (9.3), равна  $\mu_B^2/kT$ , а суммарная электронная восприимчивость единицы объема металла не будет зависеть от температуры \*) и по величине будет равна

$$\chi_{эл}^{пм} = n_T \frac{\mu_B^2}{kT} = \frac{n\mu_B^2}{k\Theta_{эл}} = \frac{n\mu_B^2}{\zeta_0}, \quad (11.11a)$$

что в силу (11.12) и (11.8), с точностью до численного множителя порядка единицы ( $=3/2$ ), совпадает с (11.11). При очень высоких температурах ( $T \gg \Theta_{эл}$ ) газ свободных электронов перестает быть вырожденным и ведет себя подобно классическому газу магнитных стрелок. Однако поскольку температура вырождения  $\Theta_{эл}$ , как правило, выше, чем температура плавления и даже испарения металлов, то наблюдать такое «классическое» поведение электрона в твердом и даже жидком металле практически невозможно. (Исключением может служить лишь небольшое число «плохих» металлов и среди них в первую очередь висмут.)

Проведем теперь более точный расчет  $\chi_{эл}^{пм}$ , исходя из общей статистической формулы для намагниченности. Вместо (11.10) получим при этом

$$I = \mu_B \int [f(\epsilon - \mu_B H) - f(\epsilon + \mu_B H)] \frac{g(\epsilon)}{2} d\epsilon, \quad (11.13)$$

где  $f(\epsilon)$  — функция распределения Ферми — Дирака, определяющая статистическое распределение ферми-частиц (т. е. вероятность того, что

\*) При более точном расчете в выражении для  $\chi_{эл}^{пм}$  появляется небольшой добавочный член, зависящий от температуры, как  $(T/\Theta_{эл})^2$  [см. формулу (11.20)].

состояние с энергией  $\varepsilon$  занято электроном) при  $T > 0^\circ \text{K}$ , равная\*)

$$f(\varepsilon) = \left[ \exp \frac{(\varepsilon - \zeta)}{kT} + 1 \right]^{-1}, \quad (11.14)$$

а  $g(\varepsilon)$  — по-прежнему полная функция плотности состояний в спектре энергии электронов. Следует учесть, что величина  $\zeta$  в (11.14) (которая, в отличие от энергии Ферми  $\zeta_0$ , не имеет индекса «0») представляет собой химический потенциал газа электронов проводимости. Химический потенциал  $\zeta$  зависит от температуры  $T$  [из анализа формулы (11.14) легко показать, что при  $T = 0^\circ \text{K}$  химический потенциал равен энергии Ферми,  $\zeta(0) = \zeta_0$ ] и определяется из условия постоянства полного числа электронов в металле или их концентрации, т. е. из равенства

$$n = \int [f(\varepsilon - \mu_B H) + f(\varepsilon + \mu_B H)] \frac{g(\varepsilon)}{2} d\varepsilon, \quad (11.15)$$

и, следовательно, в данном случае он зависит также и от магнитного поля  $H$ . Если учесть, что в реальных случаях  $\mu_B H \ll \zeta_0$ , то (11.15) можно разложить в ряд по степеням малого безразмерного параметра  $\mu_B H / \zeta_0$ . Из вида этого разложения следует, что зависимость  $n$  от магнитного поля определяется лишь членами второго порядка малости, т. е. содержащими множитель  $(\mu_B H / \zeta_0)^2$ :

$$n = \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon + O(H^2). \quad (11.16)$$

В силу (11.8) можно сказать, что и  $\zeta$  также зависит от  $H$ . Этой «слабой» квадратичной зависимостью  $\zeta$  от  $H$  можно пренебречь, поскольку мы интересуемся лишь линейной зависимостью намагниченности от  $H$ . Разложим теперь в (11.13) функцию распределения (считая  $\partial \zeta / \partial H = 0$ ) в ряд по  $H$  и ограничимся членами не выше первой степени. Тогда вместо (11.10), имея в виду, что  $\partial f / \partial \varepsilon = -\partial f / \partial \zeta$ , получаем

$$\begin{aligned} I &= -H \mu_B^2 \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon + O(H^2) \approx H \mu_B^2 \int \frac{\partial f}{\partial \zeta} g(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= H \mu_B^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = H \mu_B^2 \frac{\partial n}{\partial \zeta}. \end{aligned} \quad (11.17)$$

Поскольку производная  $\partial f / \partial \varepsilon$  близка к  $\delta$ -функции, всюду, кроме узко-области значений  $\varepsilon$  шириной  $kT$ , производная  $\partial f / \partial \varepsilon \approx 0$ ; вблизи точки  $\varepsilon = \zeta$  она имеет резкий максимум, а при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$   $\partial f / \partial \varepsilon \rightarrow -\infty$  (см. рис. 11.26). Интеграл (11.17) можно вычислить\*\*) в виде ряда по степеням малого параметра  $(kT / \zeta_0)$ ; это дает

$$I = H \mu_B^2 \left[ g(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \frac{d^2 g(\zeta)}{d\zeta^2} \right]. \quad (11.18)$$

\*) Из (11.14) сразу видно, что при  $T = 0^\circ \text{K}$  функция  $f_0 = 1$  при  $\varepsilon \leq \zeta_0$  и  $f_0 = 0$  при  $\varepsilon > \zeta_0$ , т. е. на поверхности Ферми функция испытывает скачок [графически функция  $f(\varepsilon)$  имеет вид так называемой «ступеньки Ферми» (см. рис. 11.26)]. При  $T > 0$  разрывность функции  $f(\varepsilon)$  исчезает и появляется так называемый максвелловский хвост, эффективная ширина которого и дает нам введенную выше концентрацию  $n_T$  термически активных электронов вырожденного ферми-газа.

\*\*) С более подробным расчетом можно познакомиться, например, в монографии Зейтца (1949) или Займана (1966). Заметим здесь только, что дело сводится к вычислению интеграла типа

$$\int_0^\infty \varphi(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \varphi(\varepsilon) + 2 \sum_{n=1}^\infty C_{2n} (kT)^{2n} \frac{d^{2n} \varphi(\varepsilon)}{d\zeta^{2n}},$$

где  $C_{2n} = \sum_{s=1}^\infty (-1)^{s+1} / s^{2n}$  и, например,  $C_2 = \pi^2 / 12$ ;  $\varphi(\varepsilon)$  обычно имеет вид степенной функции от  $\varepsilon$ .

Отсюда в первом приближении получаем уже известную формулу (11.10), а во втором приближении, если еще учесть зависимость  $\zeta$  от  $T$ :

$$\zeta = \zeta_0 - \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \frac{1}{g(\zeta)} \frac{dg(\zeta)}{d\zeta}, \quad (11.19)$$

и произвести замену  $g(\zeta) = g(\zeta_0) + (\zeta - \zeta_0) \left( \frac{dg}{d\zeta} \right)_{\zeta=\zeta_0}$ , то с точностью до членов порядка  $T^2$  находим из (11.18)

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} = \mu_{\text{Б}}^2 g(\zeta_0) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \left[ \frac{1}{g(\varepsilon)} \frac{d^2 g}{d\varepsilon^2} - \left( \frac{1}{g(\varepsilon)} \frac{dg}{d\varepsilon} \right)^2 \right]_{\varepsilon=\zeta_0} \right\}. \quad (11.20)$$

Из (11.20) видно, что до тех пор, пока мы не знаем вида функции  $g(\varepsilon)$ , нельзя получить явный вид для восприимчивости электронного газа. В случае свободного ферми-газа эта функция известна; она дается формулой (11.9). Тогда, с точностью до членов порядка  $H^2$ , используя (11.17), для намагниченности и восприимчивости соответственно получаем \*)

$$I = H \mu_{\text{Б}}^2 \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \zeta} d\varepsilon = \frac{n H \mu_{\text{Б}}^2 F'_{1/2}(\xi)}{k T F_{1/2}(\xi)}; \quad \chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} = n \mu_{\text{Б}}^2 \frac{F'_{1/2}(\xi)}{k T F_{1/2}(\xi)}, \quad (11.21)$$

где введены сокращенные обозначения  $\xi = \zeta/kT$  и

$$F_{\alpha}(y) = \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha} dx}{\exp(x-y)+1} \quad \left( x = \frac{\varepsilon}{kT}, y = \frac{\zeta}{kT} \right); \quad F'_{\alpha}(y) = \frac{\partial F_{\alpha}(y)}{\partial y}. \quad (11.22)$$

В классическом пределе очень высоких температур ( $kT \gg \zeta_0$ ) имеем  $F_{1/2}(\xi) = \Gamma(3/2) e^{\xi}$ , где  $\Gamma(\beta)$  — гамма-функция, и, следовательно, (11.21) переходит в закон Кюри

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} \approx \frac{n \mu_{\text{Б}}^2}{kT} \quad (kT \gg \zeta_0). \quad (11.23)$$

Отсутствие множителя  $1/3$  в (11.23) связано с тем, что электронный спин может иметь только две проекции на направление поля, а не все возможные, как это допускалось классической механикой.

В противоположном предельном случае сильного вырождения ( $\zeta_0 \gg kT$ ) из (11.19) и (11.21) легко получить

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} \approx \frac{3n \mu_{\text{Б}}^2}{2\zeta_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\zeta_0} \right)^2 \right] = \frac{12n \mu_{\text{Б}}^2}{h^2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} n^{1/3} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\zeta_0} \right)^2 \right], \quad (11.24)$$

что согласуется при  $T = 0^\circ \text{K}$  с (11.11). В промежуточной области температур приходится пользоваться численным интегрированием, используя таблицы, полученные Стонером и др. [11—15]. В приближении эффективной массы в (11.24) можно  $m$  заменить на  $m^*$ , но при этом следует помнить, что эту замену нужно сделать и в выражении для  $\zeta_0$ . Можно исследовать также зависимость  $\chi$  от  $H$  при нарушении условия  $H \ll \zeta_0$  (см. § 5, п. 6в). О сравнении с опытом см. § 5, п. 6б.

\*) При выводе этой формулы использованы следующие соотношения:

$$n = A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon - \zeta}{kT} + 1} = A (kT)^{3/2} F_{1/2}(\xi) = A \int_0^{\xi_0} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} A \zeta_0^{3/2},$$

где  $A$  — постоянная из (11.9); отсюда следует, что  $F_{1/2}(\xi) = \frac{2}{3} \left( \frac{\zeta_0}{kT} \right)^{3/2}$ ; эта формула дает зависимость  $\zeta$  от  $T$  [см. (11.19)].

## § 4. Диамагнетизм электронов проводимости

1. **Уровни Ландау.** Проведенное выше рассмотрение неполно, потому что электроны проводимости обладают не только парамагнетизмом, но также и диамагнетизмом\*). По общей теореме классической статистики Ван-Леевен — Терлецкого (см. гл. 6) диамагнитная восприимчивость электронного газа должна была бы равняться нулю. Согласно Бору [17], в случае металлического образца конечных размеров исчезновение диамагнитного эффекта наглядно объясняется тем, что наведенный во внешнем поле диамагнитный момент электронов внутри металла полностью компенсируется обратным моментом «ломаной траектории» электронов, испытывающих отражение от граничных поверхностей образца (рис. 11.3). Этот же вывод следует из энергетических соображений. Магнитное поле, изменяя направление движения электронов и искривляя их траекторию, не изменяет, однако, абсолютную величину их скорости. Поэтому кинетическая энергия электронов остается неизменной при включении поля. Ландау [9] открыл замечательный факт, что трансляционное движение свободных электронов обладает отличным от нуля диамагнитным эффектом.

Если мы рассматриваем действие магнитного поля на классический газ свободных электронов, то можно сказать, что благодаря искривлению траекторий электронов в поле проекция их движения на плоскость, перпендикулярную к направлению магнитного поля, имеет в квазиклассическом приближении вид замкнутых траекторий (орбит), т. е. движение носит периодический характер. Учет квантовых свойств электрона приводит к тому, что всякое классически периодическое движение «квантуется», и поэтому при включении магнитного поля энергия электронов будет изменяться и возникает диамагнитный эффект.

Пусть поле  $H$  направлено вдоль оси  $z$ . Согласно классической теории ларморовская круговая частота связанного электрона в атоме по (2.38) или (7.3) равна  $\omega_L = |e|H/2mc$ . В случае же свободного электрона соответствующая частота оказывается в два раза меньшей по абсолютной величине и ее обычно называют циклотронной частотой

$$|\omega_H| = \frac{|e|H}{mc}. \quad (11.25)$$

Покажем это в рамках полуклассической теории атома Бора. Движение электрона по круговой орбите в кулоновском поле ядра заряда  $e$  описывается уравнением

$$m\omega_0^2 r = \frac{e^2}{r^2},$$

где  $\omega_0 = (e^2/mr^3)^{1/2}$  — собственная угловая скорость (круговая частота) электрона в атоме,  $r$  — радиус орбиты. Если атом поместить в постоянное

\*) При обычных измерениях магнитной восприимчивости парамагнитных металлов фактически измеряется алгебраическая сумма паулиевской парамагнитной восприимчивости (11.24), и диамагнитной восприимчивости как электронного газа, так и ионных остовов. Однако с помощью методов парамагнитного резонанса можно выделить одну парамагнитную восприимчивость, поскольку линии парамагнитного поглощения (см. гл. 13) обусловлены только спиновым магнитным моментом электронов проводимости. Эта процедура измерения была предложена и использована в работах Шумахера и др. [14—16]. Парамагнитную восприимчивость можно также выделить с помощью измерения смещения Найта. Подробнее об этих способах см. § 5, п. 66, а также гл. 13.

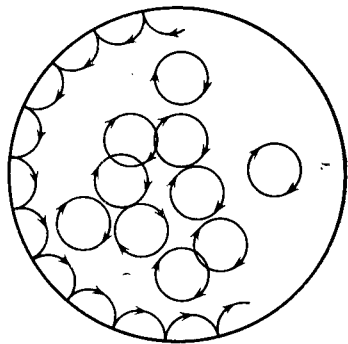


Рис. 11.3. К «классическому» доказательству исчезновения диамагнетизма электронов проводимости (по Бору [17]).

однородное магнитное поле, то, кроме кулоновской силы  $e^2/r^2$ , на электрон будет действовать еще сила Лоренца

$$-\frac{e}{c}[\mathbf{v}\mathbf{H}],$$

где  $v = \omega r$  — линейная скорость электрона на орбите. Если поле направлено перпендикулярно к плоскости орбиты, то уравнение движения примет вид

$$m\omega^2 r = \frac{e^2}{r} - \frac{e}{c} r\omega H$$

и, следовательно,

$$\omega = -\frac{|e|H}{2mc} \pm \left[ \omega_0^2 + \left( \frac{|e|H}{2mc} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

В случае слабых полей [ $(|e|H/2mc) \ll \omega_0$ ] имеем

$$\omega \approx \omega_0 - \frac{|e|H}{2mc},$$

где  $|e|H/2mc = \omega_L$  и есть ларморовская частота (2.38) электрона в атоме. Для свободной частицы радиус орбиты  $r \rightarrow \infty$ , т. е.  $\omega_0 \rightarrow 0$ , и поэтому

$$\omega = -\frac{|e|H}{2mc} \pm \frac{|e|H}{2mc},$$

откуда сразу следует формула (11.25).

Круговое прецессионное движение вокруг оси  $z$  можно разложить на сумму двух взаимно перпендикулярных периодических движений

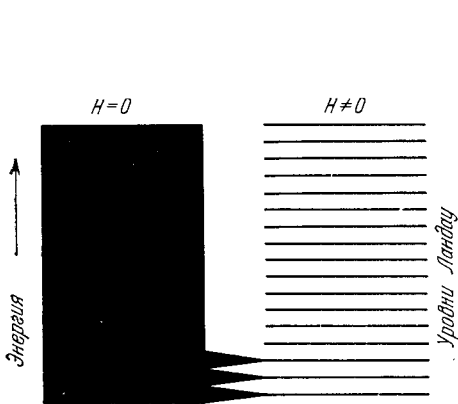


Рис. 11.4а. Расщепление квазинепрерывного (при отсутствии внешнего поля,  $H = 0$ , см. левую часть графика) энергетического спектра электронов проводимости во внешнем магнитном поле ( $H \neq 0$ , правая часть графика), когда появляется система дискретных эквидистантных уровней Ландау.

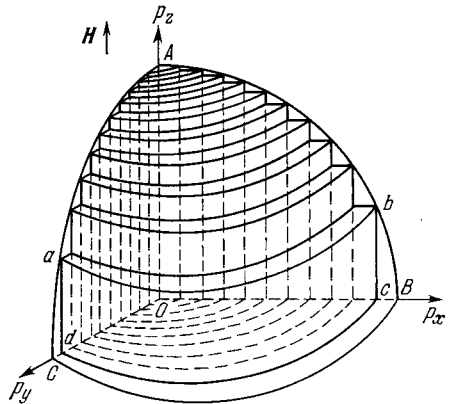


Рис. 11.4б. Картина расщепления квазинепрерывного спектра электронного газа во внешнем магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ . Слагающая импульса  $p_z$  остается непрерывной и в поле  $H$ , а возможные значения слагающих  $p_x$  и  $p_y$  квантуются по условию  $(p_x^2 + p_y^2) (2m)^{-1} = (2n + 1)\mu_B H$ . Поэтому возможные значения  $p_x, p_y, p_z$  внутри сферы Ферми (один октант  $OABC$  которой показан на графике) будут заполнять поверхности концентрических цилиндров (например,  $abcd$ ) с радиусами  $p_{\perp} = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2} = [(2n + 1) \times 2m\mu_B H]^{1/2}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ), вписанных в сферу Ферми.

вдоль осей  $x$  и  $y$ . Квантовомеханическое рассмотрение приводит к тому, что в этом случае мы имеем дело с линейным гармоническим осциллятором [см., например, Блохинцев (1961)] с дискретным спектром энергий

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_H = 2\mu_B H \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (11.25a)$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  — квантовое число осциллятора и использована формула (2.4). Движение электрона вдоль оси  $z$  не изменяется магнитным полем, остается свободным и не квантуется, соответствующая энергия равна  $p_z^2/2m$ , где  $p_z$  — слагающая импульса электрона вдоль оси  $z$ .

Полная энергия электрона

$$\varepsilon(n, p_z) = \frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_B H \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (11.256)$$

Характер такого «частичного квантования» энергии свободных электронов в магнитном поле можно наглядно представить себе следующим образом. В отсутствие магнитного поля энергетический спектр, отвечающий слагающей движения свободного электрона в плоскости  $(x, y)$ , — квазинепрерывный [энергия этого движения равна  $(p_x^2 + p_y^2)/2m$ ], что изображено сплошной полосой в левой части рис. 11.4а. При наличии же внешнего магнитного поля весь спектр разбивается на отдельные узкие полоски шириной

$$\Delta\varepsilon = 2\mu_B H \left[ \left( n + 1 + \frac{1}{2} \right) - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] = 2\mu_B H, \quad (11.26)$$

каждая из которых превращается («сжимается») в один дискретный уровень (уровень Ландау), соответствующий середине полоски в квазинепрерывном спектре (правая часть рис. 11.4а). Таким образом, степень вырождения каждого дискретного уровня Ландау равна  $2\mu_B H$ .

Картину появления энергетических уровней Ландау для газа электронов проводимости в магнитном поле можно изобразить и в  $p$ -пространстве. На рис. 11.4б изображен один октант сферы Ферми. Появление уровней Ландау сводится к тому, что «сплошная» сфера (при  $H = 0$ ) заменяется набором вписанных в поверхность Ферми концентрических цилиндров с общей осью  $z$  и с расстоянием между соседними цилиндрами, равным  $2\mu_B H$ .

**2. Элементарная теория диамагнитной восприимчивости.** Для определения диамагнитной восприимчивости электронного газа нам надо найти соответствующую намагниченность. Для этого необходимо вычислить статистическую сумму  $Z$  [см. (5.24)]. Найдем сначала статистические веса  $g_n$  состояний, т. е. иными словами, число состояний в объеме фазового пространства в виде цилиндрического кольца высотой  $dp_z$ , радиусом  $p_\perp = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$  и шириной  $dp_\perp$ . Объем этого кольца равен  $2\pi p_\perp dp_\perp dp_z$  (см. рис. 11.4б). Согласно (11.256) в квантовой механике

$$\frac{p_\perp^2}{2m} \rightarrow \varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} = 2\mu_B H \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

$$p_\perp dp_\perp \rightarrow 2m\mu_B H \Delta n = 2m\mu_B H.$$

Если еще вспомнить, что величина элементарной ячейки в фазовом пространстве равна  $h^3/V$ , где  $V$  — объем металла, и учесть спин электрона, то в результате, заменяя  $\mu_B$  по (2.4), для статистического веса будем иметь

$$g_n = 2\pi p_\perp dp_\perp dp_z \frac{2V}{h^3} = \frac{2|e|VH}{h^2c} dp_z. \quad (11.27)$$

Подставляя (11.27) и (11.25) в формулу (5.21) для статистической суммы, находим \*)

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{2|e|VH}{h^2c} \exp \left\{ - \left[ \mu_B H (2n+1) + \frac{p_z^2}{2m} \right] (kT)^{-1} \right\} = \\ &= \frac{|e|VH}{h^2c} \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{\text{sh} \frac{\mu_B H}{kT}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\frac{\mu_B H}{kT}}{\text{sh} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right)}. \end{aligned} \quad (11.28)$$

\*) Здесь использовано, что сумма

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ - \frac{(2n+1)\mu_B H}{kT} \right] = e^{-x} (1 + e^{-2x} + e^{-4x} + \dots) = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-2x}} = \frac{1}{e^x - e^{-x}} = (2 \text{sh } x)^{-1},$$

где  $x = \mu_B H/kT$ .

По (5.19) и (5.20) для намагниченности получаем \*)

$$I = NkT \frac{d \ln Z}{dH} = -N\mu_B \left[ \operatorname{cth} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_B H} \right] = -N\mu_B L \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right), \quad (11.29)$$

где  $L(x)$  — уже известная функция Ланжевена (9.2).

В случае слабых полей и не очень низких температур, т. е. при условии  $H\mu_B \ll kT$ , выражение (11.25) принимает более простой вид ( $L(x) \approx x/3 - x^3/45 + \dots$ ) и для диамагнитной восприимчивости электронного газа получаем

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{дм}} = -\frac{1}{3} \frac{N\mu_B^2}{VkT} = -\frac{1}{3} \frac{n\mu_B^2}{kT}. \quad (11.30)$$

Из формулы (11.30) следует, что в «классическом» случае диамагнитная восприимчивость электронного идеального газа по абсолютной величине равна одной трети парамагнитной восприимчивости, даваемой формулой (11.23).

Следует заметить, что при выводе (11.30) мы допустили существенную неточность, так как считали, что электронный газ подчиняется классической статистике, в то время как он подчиняется статистике Ферми-Дирака. Однако из (11.30) можно получить правильное выражение для  $\chi_{\text{эл}}^{\text{дм}}$  элементарным путем, не производя заново статистического расчета, как это было сделано выше при получении выражения (11.11а) для  $\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}}$ . Подставляя снова число термически активных электронов  $n_T = nT/\Theta_{\text{эл}}$  вместо  $n$  в (11.30), используя (11.12) и учитывая еще множитель  $3/2$ , появляющийся при переходе от приближенной формулы (11.11а) к точной (11.11), находим для диамагнитной восприимчивости

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{дм}} = -\frac{4m\mu_B^2}{h^2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} n^{1/3}, \quad (11.31)$$

т. е. выражение, которое получил Ландау [9]. Формула (11.31) показывает, что квантовый газ свободных электронов обладает диамагнетизмом, который также нельзя непосредственно наблюдать, так как он перекрывается в три раза более сильным положительным паулиевским спиновым парамагнетизмом (11.11).

**3. Термодинамический потенциал системы фермионов.** Приведенный выше расчет магнитной восприимчивости для модели свободных электронов был совсем элементарным. При этом был упущен ряд эффектов, которые могут быть учтены лишь при более точных статистико-термодинамических расчетах. Из статистической физики известно [см., например, Ландау и Лифшиц (1964)], что термодинамический потенциал  $\Omega$  связан со свободной энергией  $F$  из (5.2) соотношением

$$\Omega = F - n\zeta,$$

где  $\zeta$  — химический потенциал,  $n$  — концентрация частиц системы. В случае совокупности свободных частиц, находящихся в квантовых состояниях  $j$  с энергией  $\varepsilon_j$ , для  $\Omega$  имеем

$$\Omega_j = -kT \ln \sum_{n_j} \left( \exp \frac{\zeta - \varepsilon_j}{kT} \right)^{n_j}. \quad (11.32)$$

Здесь  $n_j$  — число частиц в состоянии  $j$  (число заполнения), а  $n_j \varepsilon_j$  — энергия всех частиц, находящихся в состоянии  $j$ . Поскольку для свободных

\*) Из (11.29) видно, что в пределе при  $\hbar \rightarrow 0$ , т. е. при  $\mu_B \rightarrow 0$ , каждое из двух слагаемых в квадратных скобках стремится к бесконечности, а сумма их — к нулю; это и означает взаимную компенсацию «внутренней» и «пограничной» частей диамагнитного момента в классическом случае [17].



фермионов имеет место принцип Паули и числа заполнения  $n_j$  могут принимать только два значения: 0 и 1, то (11.32) примет вид

$$\Omega_j^\Phi = -kT \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\zeta - \varepsilon_j}{kT} \right) \right]. \quad (11.33)$$

Отсюда можно сразу получить формулу для среднего числа частиц (фермионов) в состоянии  $j$ , т. е. функцию распределения Ферми — Дирака (11.14), которая равна взятой со знаком минус производной термодинамического потенциала (11.33) по химическому потенциалу  $\zeta$ . Из (11.33) находим

$$f(\varepsilon_j) = -\frac{\partial \Omega_j^\Phi}{\partial \zeta} = \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon_j - \zeta}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}. \quad (11.14a)$$

Термодинамический потенциал газа фермионов с учетом всех квантовых состояний равен сумме выражений (11.33) по всем возможным  $j$ :

$$\Omega^\Phi = -2kT \sum_j \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\zeta - \varepsilon_j}{kT} \right) \right] = \sum_j \varphi(\varepsilon_j), \quad (11.34)$$

где

$$\varphi(\varepsilon) = -2kT \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\zeta - \varepsilon}{kT} \right) \right]. \quad (11.35)$$

Двойка в (11.34) учитывает спиновое вырождение. Формула (11.34) и является исходным пунктом для статистических вычислений магнитной восприимчивости электронного газа. Определив потенциал (11.34) как функцию внешнего магнитного поля  $H$ , мы найдем магнитную восприимчивость по формулам типа (5.29). Магнитное поле входит в (11.34) через энергии  $\varepsilon_j$  и химический потенциал  $\zeta$ . Согласно (11.256), а также с учетом энергии электронного спина в поле  $H$  энергия  $\varepsilon_j(H)$  равна

$$\varepsilon_j(H) = \frac{p_z^2}{2m} + \mu_B H (2n + 1) \pm \mu_B H = \varepsilon(n, p_z). \quad (11.36)$$

Два знака в последнем слагаемом в (11.36) соответствуют двум возможным проекциям спина вдоль поля  $H$ .

**4. Осцилляционный эффект.** Подстановка (11.36) в (11.34) позволяет в принципе вычислить магнитную восприимчивость электронного газа без разделения ее на диа- и парамагнитную части, как это мы делали выше, а также более точно учесть все особенности влияния статистики Ферми — Дирака на магнитные свойства газа фермионов. К сожалению, эти вычисления довольно громоздки. Поэтому мы остановимся здесь на элементарном способе выяснения некоторых особенностей в поведении магнитной восприимчивости электронного газа. В связи с этим следует напомнить, что еще в 1931 г. де Гааз и ван Альфен [18] обнаружили в висмуте на опыте периодические изменения диамагнитного момента при изменении напряженности магнитного поля в области низких температур. Это явление можно количественно объяснить, если отказаться от ограничения, накладываемого неравенством  $\mu_B H \ll kT$ , которое лежит в основе всех предыдущих вычислений, и провести более строгий расчет, пользуясь выражением для термодинамического потенциала в форме (11.34). Качественно это можно понять, если обратиться к рис. 11.4а, а также к элементарному выводу в п. 2, из которого видно, что степень вырождения дискретных уровней определяется величиной магнитного поля по формуле (11.27). Если это число больше, чем полное число электронов  $N$ , то они все «уместятся» на одном уровне с  $n = 0$ ; с уменьшением поля число мест на уровне уменьшается и может стать меньше  $N$ ; тогда электроны начнут «перебираться» на следующий уровень с  $n = 1$  и т. д. Поэтому магнитные и вообще все свойства электронов должны периодически изменяться с изменением

величины магнитного поля, причем восприимчивость будет изменять не только величину, но и знак, что и наблюдается на опыте [18].

Пользуясь рис. 11.4а, легко получить простую оценку для «периода» этих изменений по обратной величине магнитного поля. Обозначим этот период через  $\Delta (1/H)$ . Для этого рассмотрим два значения поля  $H_1$  и  $H_2$  ( $H_1 > H_2$ ), для которых число уровней Ландау с энергиями, меньшими или равными  $\xi_0$ , соответственно равно  $N'$  и  $N' + 1$ . Тогда будем иметь

$$\frac{\xi_0}{2\mu_B H_1} = N', \quad \frac{\xi_0}{2\mu_B H_2} = N' + 1.$$

Вычитая почленно из второго равенства первое, получим

$$\frac{\xi_0}{2\mu_B} \left( \frac{1}{H_2} - \frac{1}{H_1} \right) = \frac{\xi_0}{2\mu_B} \Delta \left( \frac{1}{H} \right) = 1,$$

откуда для периода осцилляций получаем

$$\Delta \left( \frac{1}{H} \right) = \frac{2\mu_B}{\xi_0}. \quad (11.37)$$

Следуя Зейтцу (1949), можно проиллюстрировать этот результат на простой двумерной модели этого явления. Согласно (11.25) уровни энергии электрона в присутствии поля (без учета движения вдоль поля и энергии ориентации спина в поле) определяются уравнением

$$\varepsilon = \mu_B H (2n + 1).$$

В двумерном случае ( $V \rightarrow S$ , где  $S$  — площадь двумерной системы) для степени вырождения по (11.27) имеем

$$g' = \frac{2eH}{ch} S = \beta H \quad \left( \beta = \frac{2eS}{ch} \right).$$

Если  $g'$  становится больше полного числа электронов  $N$ , то все они занимают состояние с  $n = 0$  и полная энергия

$$\mathcal{E} = N\mu_B H;$$

ей соответствует, по (5.39), постоянный магнитный момент  $M = -N\mu_B$  и нулевая восприимчивость. По мере уменьшения магнитного поля  $H$  уменьшается и полная энергия  $\mathcal{E}$  до тех пор, пока  $g'$  не станет меньше, чем  $N$ ; тогда часть электронов в силу принципа Паули должна перейти на уровни с  $n = 1$ , и, следовательно, с уменьшением поля энергия увеличивается, т. е. система становится парамагнитной. Легко найти общее выражение полной энергии для интервала значений поля, заданных неравенством

$$n\beta H < N < (n + 1)\beta H$$

или

$$\frac{N}{n+1} < \frac{2eS}{ch} H < \frac{N}{n}. \quad (11.38)$$

Очевидно, что при этом условии  $n$  уровней заполнены целиком, а  $(n + 1)$ -й — лишь частично. Напоминаем, что  $n$  принимает значения  $0, 1, 2, 3, \dots$ ; поэтому уровню  $n$ -го номера в формуле для энергии соответствует квантовое число  $n - 1$  и т. п. Энергия электронов, заполняющих  $n$  первых уровней, равна

$$\beta H \sum_{n=0}^{n-1} \mu_B H (2n + 1) = \beta \mu_B H^2 n^2. \quad (11.39)$$

Энергия  $(N - n\beta H)$  электронов, частично заполняющих  $(n + 1)$ -й уровень, равна

$$(N - n\beta H) \mu_B H (2n + 1). \quad (11.40)$$

Полная энергия дается суммой выражений (11.39) и (11.40) и равна

$$\mathcal{E}(H) = N\mu_B (2n + 1) H - n(n + 1)\mu_B \beta H^2.$$

Следовательно, в интервалах значений поля, определяемых неравенством (11.38), магнитный момент системы электронов

$$M = -\frac{\partial \mathcal{E}(H, n)}{\partial H} = -N\mu_B(2n+1) + 2\frac{eS}{ch}\mu_B n(n+1)H. \quad (11.41)$$

Магнитный момент как функция целочисленного параметра  $n$  является дискретной функцией  $H$ . Из (11.41) снова видно, что при  $\beta H/N \geq 1$  магнитный момент  $M = -N\mu_B$  и не зависит от  $H$ . При  $1/2 \leq \beta H/N \leq 1$  электроны переходят на уровень с квантовым числом  $n = 1$ . Магнитный момент при  $\beta H/N = 1$  и  $n = 1$  скачком изменяется до  $M = +N\mu_B$  и дальше линейно изменяется с полем до  $M = -N\mu_B$ , когда  $\beta H/N = 1/2$ . При дальнейшем уменьшении поля электроны начинают переходить на уровень с квантовым числом  $n = 2$ . Здесь опять при  $\beta H/N = 1/2$  и  $n = 2$  происходит скачок момента  $M$  к значению  $M = +N\mu_B$ , а затем идет линейное изменение до  $M = -N\mu_B$  при  $\beta H/N = 1/3$  и т. д. Таким образом по мере уменьшения магнитного поля  $M$  через определенные интервалы значений  $H$  меняет знак и при значениях  $H$ , для которых  $2eSH/ch = \beta H = N/n$ , испытывает разрывы (рис. 11.5). Из (11.25) следует, что реальный трехмерный энергетический спектр непрерывный, поэтому для него разрывов в величине намагниченности не должно быть. Пайерлс [19] (см. также Вильсон [20]) показал, вычислив (11.34), что в этом случае функция  $M(H)$  действительно не имеет разрывов, но изменения знака

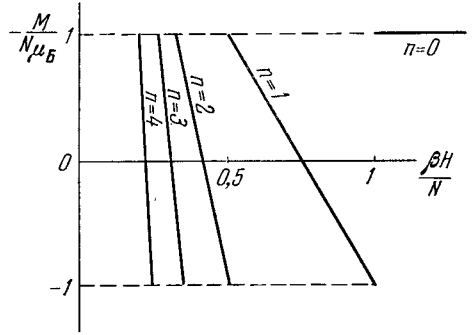


Рис. 11.5. Осцилляции магнитного момента  $M$  двумерного электронного газа при  $T = 0^\circ\text{K}$  в зависимости от изменения напряженности магнитного поля  $H$ . По осям отложены безразмерные величины:  $M/N\mu_B$ , где  $N$  — число электронов в газе, и  $\beta H/N$ , где  $\beta = 2eS/ch$  и  $S$  — площадь, занятая газом. Каждый непрерывный участок разрывной функции  $M(H)$  отвечает определенному числу  $n$  уровней Ландау, находящихся ниже энергии Ферми  $\xi_0$  в данном интервале изменения поля  $H$  (эти числа указаны около каждого участка кривой).

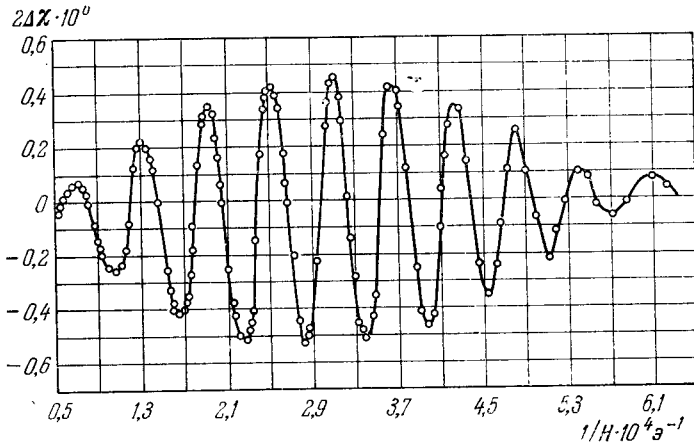


Рис. 11.6. Типичная экспериментальная кривая зависимости магнитной восприимчивости от значений обратного магнитного поля ( $Zn$ ,  $T = 4,2^\circ\text{K}$ , по работе [21]). По осям отложены: разность восприимчивостей для двух главных осей в монокристалле цинка  $\Delta\chi = \chi_z - \chi_x$  (или  $\chi_z - \chi_y$ ) и обратная величина магнитного поля  $H^{-1}$  в э $^{-1}$ .

сохраняются. На рис. 11.6 для иллюстрации приведена опытная кривая для значений магнитной восприимчивости цинка по данным Веркина и Дмитренко [21]. Кривая имеет явный «колебательный» характер.

Теория эффекта де Гааза — ван Альфена разрабатывалась многими авторами [19, 20, 22—27], а также изложена в работе Шенберга [28].

Особенно ценным вкладом в развитие теории эффекта де Гааза — ван Альфена явились работы И. М. Лифшица и Косевича [29, 30], построивших наиболее строгую теорию осцилляционных эффектов в металлах (подробнее см. §§ 5 и 6). Экспериментальные исследования эффекта де Гааза — ван Альфена получили также широкое развитие. Упомянем в первую очередь работы Лазарева, Веркина и их сотрудников [21, 31—35]. В этих работах впервые было показано, что эффект де Гааза — ван Альфена при низких температурах (т. е. при  $\mu_B H > kT$ ) наблюдается не только в висмуте, но также и в других нормальных металлах — цинке, олове, бериллии, магнии, индии, кадмии, галлии, графите. Таким образом, это явление следует рассматривать не как аномальный эффект для висмута, а как универсальное свойство металлического состояния вещества.

**5. Расчет магнитной восприимчивости ферми-газа. а. Идеальный газ.** Для того чтобы стал более понятным универсальный характер осцилляционный электронных явлений в металлах, а также важность их изучения для квантовой теории металлов, необходимо хотя бы вкратце ознакомиться с современными направлениями в этой теории. Однако прежде чем сделать это, мы приведем количественный расчет в рамках модели свободных электронов [Вильсон (1953)].

Расчет магнитной восприимчивости можно выполнить и автоматически, если известна зависимость термодинамического потенциала (11.34) от магнитного поля  $H$  и температуры  $T$ :  $\Omega^\Phi(H, T)$ , поскольку согласно (5.29)  $\chi = -(1/H)(\partial\Omega^\Phi/\partial H)$ . Для вычисления функции  $\Omega^\Phi(H, T)$  в правую часть формулы (11.34) надо подставить в экспоненту выражение для энергии электрона в магнитном поле (11.36) и провести суммирование. Это суммирование в случае энергетического спектра (11.36) можно провести аналитически. Однако вычисления оказываются весьма громоздкими. Не вдаваясь во все подробности этого расчета, укажем все же общую его схему. Здесь обычно используют различные формальные математические приемы. Например, можно для проведения суммирования ввести две вспомогательные функции: во-первых, функцию  $z(\epsilon)$ , связанную с классической статистической суммой  $Z(\gamma)$  (здесь  $\gamma = 1/kT$ ), и, во-вторых, функцию  $\Phi(\gamma)$ , связанную с функцией  $\phi(\epsilon)$  из (11.35), в следующей форме:

$$\frac{Z(\gamma)}{\gamma^2} = \int_0^\infty z(\epsilon) \exp(-\gamma\epsilon) d\epsilon, \quad \Phi(\gamma) = \int_0^\infty \phi(\epsilon) \exp(-\gamma\epsilon) d\epsilon.$$

Пользуясь теорией преобразования Лапласа [см., например, Снеддон (1955)], эти формулы можно обратить при  $\epsilon > 0$ . Это дает

$$z(\epsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{Z(s)}{s^2} \exp(\epsilon s) ds, \quad \phi(\epsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Phi(s) \exp(\epsilon s) ds; \quad (11.42)$$

при этом постоянная  $c$  выбирается так, чтобы все особые точки подынтегральных выражений лежали слева от контура интегрирования. Подставляя второе из выражений (11.42) в (11.34) и используя первое соотношение (11.42), а также определение статистической суммы (5.21):  $Z(s) = \sum \exp(-\epsilon_j s)$ , находим

$$\begin{aligned} \Omega^\Phi &= \sum_j \phi(\epsilon_j) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \sum_j \Phi(s) \exp(\epsilon_j s) ds = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{Z(-s)}{s^2} s^2 \Phi(s) ds. \end{aligned}$$

В последнем интеграле выражение  $s^2 \Phi(s)$  имеет трансформату Лапласа  $\partial^2 \phi / \partial \epsilon^2$ , и поэтому в силу (11.42) имеем

$$\Omega^\Phi = \int_0^\infty \frac{\partial^2 \phi}{\partial \epsilon^2} \left[ \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{Z(-s)}{s^2} \exp(-\epsilon s) ds \right] d\epsilon = \int_0^\infty z(\epsilon) \frac{\partial^2 \phi}{\partial \epsilon^2} d\epsilon. \quad (11.43)$$

Из (11.35) следует, что  $\partial^2 \phi / \partial \epsilon^2 = 2\partial f / \partial \epsilon$ , где  $f$  — функция распределения Ферми — Дирака (11.14), и, следовательно,

$$\Omega^\Phi = 2 \int_0^\infty z(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (11.44)$$

Таким образом, вычисление потенциала  $\Omega\Phi$  сводится к определению функции  $z(\varepsilon)$  и взятию интеграла в (11.44).

Для вычисления  $z(\varepsilon)$  подставим в первый интеграл (11.42) классическую статистическую сумму (11.28). Это дает после замены

$$\text{sh } \mu_B H s = \exp(\mu_B H s) [1 - \exp(-2\mu_B H s)]$$

и некоторых простых преобразований

$$\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (\mu_B H)^{7/2}} z(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{2 \exp(\varepsilon s - \mu_B H s)}{(\mu_B H s)^{5/2} [1 - \exp(-2\mu_B H s)]} ds \quad (11.45)$$

Подынтегральная функция в (11.45) имеет полюсы в точках по мнимой оси  $\mu_B H s = \pm r\pi i$  ( $r = 1, 2, \dots$ ), а также точку ветвления в начале координат. Если бы полюсов не было, то функция  $z(\varepsilon)$  была бы монотонной функцией  $H$ , а наличие полюсов, как будет показано ниже, обуславливает появление в  $z(\varepsilon)$  слагаемого с периодической зависимостью от  $H^{-1}$ , что и приводит к осцилляционному эффекту де Гааза — ван Альфена. Физической же причиной его появления является квантование орбит свободного электрона в магнитном поле, которое приводит к квазипериодическому изменению плотности состояний как функции энергии.

Чтобы вычислить  $z(\varepsilon)$  в вещественной форме, рассмотрим интеграл в (11.45) по замкнутому контуру (рис. 11.7)  $ABCDEF$ , состоящему из разреза  $CDEF$  вдоль отрицательной вещественной оси и дуг окружности  $BC$  и  $FA$  круга радиуса  $\mu_B H$  ( $|s| = (N + 1/2)\pi$ , где  $N$  — большое число. При таком выборе контура интеграл однозначен и контур не проходит ни через один полюс подынтегральной функции. При  $N \rightarrow \infty$  интегралы по участкам окружности  $BC$  и  $FA$  стремятся к нулю. Поэтому интеграл по  $AB$  можно заменить интегралом по петле  $FEDC$  (когда точки  $F$  и  $C \rightarrow \infty$ ) плюс  $2\pi i$ , умноженное на сумму всех вычетов  $R(r\pi i)$ . Это дает

$$\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (\mu_B H)^{7/2}} z(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{(0+)} \frac{2 \exp(\varepsilon s - \mu_B H s) ds}{(\mu_B H s)^{5/2} [1 - \exp(-2\mu_B H s)]} + \sum_{r=1}^{\infty} [R(r\pi i) + R(-r\pi i)]. \quad (11.46)$$

Вклад от вычета  $R(r\pi i)$  полюса  $\mu_B H s = r\pi i$  равен

$$-(\mu_B H)^{-1} (r\pi)^{-5/2} \exp \left[ \left( \frac{r\pi\varepsilon}{\mu_B H} - r\pi - \frac{\pi}{4} \right) i \right],$$

поэтому

$$R(r\pi i) + R(-r\pi i) = (-1)^{r+1} (\mu_B H)^{-1} (r\pi)^{5/2} 2 \cos \left( \frac{r\pi\varepsilon}{\mu_B H} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (11.47)$$

Из (11.47) и видна уже периодическая зависимость потенциала (11.44) от  $H^{-1}$ . Контурный интеграл в (11.46) можно преобразовать в вещественный интеграл следующим образом:

$$\int_{-\infty}^{(0+)} \frac{\exp(\varepsilon s) ds}{(\mu_B H s)^{5/2} \text{sh}(\mu_B H s)} = \int_{-\infty}^{(0+)} \left[ \frac{1}{(\mu_B H s)^{7/2}} - \frac{1}{6(\mu_B H s)^{3/2}} \right] \exp(\varepsilon s) ds - \int_{-\infty}^{(0+)} \left[ \frac{1}{(\mu_B H s)^{7/2}} - \frac{1}{6(\mu_B H s)^{3/2}} - \frac{1}{(\mu_B H s)^{5/2} \text{sh}(\mu_B H s)} \right] \exp(\varepsilon s) ds.$$

Первый интеграл в этой формуле определяется через гамма-функции по формуле

$$\Gamma^{(-1)}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{(0+)} t^{-z} \exp(t) dt, \text{ а второй можно преобразовать в интеграл от } 0 \text{ до } \infty$$

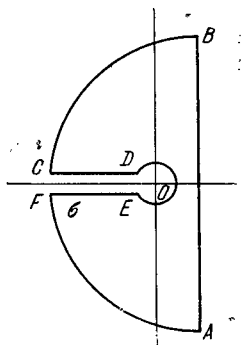


Рис. 11.7. Контур интегрирования  $ABCDEF$ , по которому ведется интегрирование при вычислении функции  $z(\varepsilon)$  по формуле (11.45).

по вещественной оси, умноженный на  $2i \sin^{3/2} \pi = -2i$ , поскольку подынтегральная функция вблизи начала координат ведет себя как  $s^{1/2}$  \*). В итоге, собирая все члены в (11.46), находим \*\*)

$$z(\varepsilon) = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \left[ \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \varepsilon^{5/2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} (\mu_B H)^2 \varepsilon^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\pi} (\mu_B H)^{5/2} \int_0^\infty (y^{-7/2} - 6^{-1} y^{-3/2} - y^{-5/2} (\operatorname{sh} y)^{-1}) \exp\left(-\frac{y\varepsilon}{\mu_B H}\right) dy - \right. \\ \left. - 2 (\mu_B H)^{5/2} \sum_{r=1}^\infty \frac{(-1)^r}{(r\pi)^{5/2}} \cos\left(\frac{r\pi\varepsilon}{\mu_B H} - \frac{\pi}{4}\right) \right]. \quad (11.48)$$

Отсюда по (11.44) можно найти  $\Omega^\Phi$  в случае сильного вырождения  $kT \ll \zeta_0$ , используя уже встречавшиеся асимптотические выражения для интегралов статистики Ферми — Дирака. Однако интегралы от тригонометрических функций из (11.48) следует вычислять более точно, чем остальные члены, поскольку эти подынтегральные выражения являются быстроменяющимися функциями  $\varepsilon$ . Воспользуемся тождеством

$$\cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{r\pi\varepsilon}{\mu_B H}\right) = \operatorname{Re} \left[ \exp\left(-\frac{\pi i}{4} + \frac{r\pi\varepsilon i}{\mu_B H}\right) \exp\left\{\frac{r\pi(\varepsilon - \zeta) i}{\mu_B H}\right\} \right],$$

где  $\operatorname{Re}$  означает взятие вещественной части от выражения, стоящего вправо от этого символа, и рассмотрим интеграл

$$\int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \exp\left[\frac{r\pi(\varepsilon - \zeta) i}{\mu_B H}\right] d\varepsilon.$$

Вводя новую переменную  $\eta = (\varepsilon - \zeta)/kT$  и заменяя, как обычно при сильном вырождении, нижний предел интегрирования  $-(\zeta/kT)$  на  $-\infty$  [что вносит ошибку порядка  $\exp(-\zeta/kT)$ ], получаем выражение

$$-\frac{1}{4} \int_{-\infty}^\infty \frac{\exp\left(\frac{r\pi kT \eta}{\mu_B H}\right) i}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{\eta}{2}\right)} d\eta,$$

которое можно вычислить интегрированием по контуру; в результате получим \*\*\*)

$$-\frac{r\pi^2 kT}{\mu_B H \operatorname{sh}(r\pi^2 kT/\mu_B H)}.$$

В итоге по (11.48) для  $\Omega^\Phi$  находим

$$\Omega^\Phi = \frac{2(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \left[ \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \varepsilon^{5/2} - \frac{1}{3\sqrt{\pi}} (\mu_B H)^2 \varepsilon^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\pi} (\mu_B H)^{5/2} \int_0^\infty \left( \frac{1}{y^{7/2}} - \frac{1}{6y^{3/2}} - \frac{1}{y^{5/2} \operatorname{sh} y} \right) \exp\left(-\frac{y\varepsilon}{\mu_B H}\right) dy \right] \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \\ + \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} kT (\mu_B H)^{3/2} \sum_{r=1}^\infty \frac{(-1)^r \cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{r\pi\varepsilon}{\mu_B H}\right)}{r^{3/2} \operatorname{sh} \frac{r\pi^2 kT}{\mu_B H}}. \quad (11.49)$$

\*) Действительно,

$$\left( \frac{1}{y^{7/2}} - \frac{1}{6y^{3/2}} - \frac{1}{y^{5/2} \operatorname{sh} y} \right)_{y \rightarrow 0} \rightarrow \frac{1}{y^{7/2}} - \frac{1}{6y^{3/2}} - \frac{1}{y^{5/2} \left( y + \frac{1}{3!} y^2 + \frac{1}{5!} y^5 + \dots \right)} \approx \\ \approx y^{-7/2} - 6^{-1} y^{-3/2} y^{-7/2} + 6^{-1} y^{-3/2} + (120)^{-1} y^{1/2} \approx \frac{y^{1/2}}{120}.$$

\*\*) Напоминаем, что

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \text{ и } \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

\*\*\*) При вычислении интеграла с осциллирующей функцией  $H^{-1}$  пользуемся нулевым приближением, заменяя производную  $\partial f/\partial \varepsilon$  дельта-функцией  $-\delta(\varepsilon - \zeta)$ .

Нормальный (не осциллирующий) диамагнетизм дает первый (интегральный) член в (11.49), а второй член дает магнитные осцилляции. Если мы пренебрежем зависимостью диамагнитной восприимчивости от магнитного поля  $H$ , то для неосциллирующей части по (5,29) получим

$$\chi_{эл}^{DM} = -\frac{1}{H} \frac{\partial \Omega^{\Phi}}{\partial H} = \frac{4(2\pi m)^{3/2} \mu_B^2}{3 \sqrt{\pi} h^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (11.50)$$

или, используя обозначения (11.22),

$$\chi_{эл}^{DM} = -\frac{n\mu_B^2}{3kT} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)}. \quad (11.51)$$

Таким образом, и из более строгого расчета видно, что диамагнитная восприимчивость электронного идеального газа по абсолютной величине точно равна одной трети его парамагнитной восприимчивости (11.24) при всех значениях температуры. Для классического предела это уже было показано при выводе формул (11.30) и (11.34).

Если мы хотим учесть, вообще говоря, очень слабую зависимость нормальной (не осциллирующей) части  $\chi_{эл}^{DM}$  от  $H$ , т. е. член, получающийся от интегрального слагаемого в квадратных скобках правой части (11.49), необходимо с самого начала одновременно учитывать пара- и диамагнитные эффекты. Это вызвано тем, что спин свободного электрона и его орбитальное движение дают аддитивные вклады в магнитную восприимчивость только с точностью до членов, линейных по  $H$ ; при учете членов более высокого порядка относительно  $H$  такой аддитивности уже нет. Поэтому классическую статистическую сумму  $Z$  из (11.28) необходимо уточнить, домножив правую часть на  $\text{sh}(\mu_B H/kT)$ . Это дает

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{2} \left[ \exp \frac{\mu_B H}{kT} + \exp \left( -\frac{\mu_B H}{kT} \right) \right] \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\frac{\mu_B H}{kT}}{\text{sh} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right)} = \\ &= \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\mu_B H}{kT} \text{cth} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right). \end{aligned} \quad (11.52)$$

Заменим, далее,  $\text{cth} x$  по формуле

$$\text{cth} x = \frac{1}{x} + 2x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \pi^2 + x^2}$$

и запишем

$$\begin{aligned} \frac{1}{x^{5/2}} \text{cth} x &= \frac{1}{x^{7/2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \pi^2} \left( \frac{1}{x^{3/2}} - \frac{x^{1/2}}{n^2 \pi^2 + x^2} \right) = \\ &= \frac{1}{x^{7/2}} + \frac{1}{3x^{3/2}} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{1/2}}{n^2 \pi^2 (n^2 \pi^2 + x^2)}. \end{aligned}$$

Если теперь снова повторить приведенный выше расчет  $\Omega^{\Phi}$  с функцией распределения (11.52), то для неосциллирующей части  $\Omega^{\Phi}$  вместо интегрального члена в (11.49) получим

$$\begin{aligned} \Omega^{\Phi} &= \frac{2(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \left[ \frac{8}{15 \sqrt{\pi}} \varepsilon^{5/2} + \frac{2}{3 \sqrt{\pi}} (\mu_B H)^2 \varepsilon^{1/2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\pi} (\mu_B H)^{5/2} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{n^2 \pi^2 (n^2 \pi^2 - x^2)} \exp \left( -\frac{x\varepsilon}{\mu_B H} \right) dx \right] \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (11.53)$$

Дальнейшее решение задачи по нахождению  $\chi(H)$  сводится к вычислению интегралов, входящих в (11.53), — численному или приближенному аналитическому (см. работы [271—283]).

**6. Взаимодействие с ионной решеткой.** Более интересным является анализ влияния на аддитивную часть магнитных восприимчивостей (11.24) и (11.51) взаимодействия электронов проводимости металла с его ионной кристаллической решеткой.

При вычислении диамагнитной восприимчивости электронов проводимости мы считали, что они образуют газ свободных частиц, и, следовательно, не учитывали, что электроны в металле находятся как под сильным воздействием потенциала ионной

решетки, так и взаимодействуют друг с другом. Более точный расчет Пайерлс [19], Вильсон [20], см. также Зейтц (1949), Вильсон (1953)] (который здесь не приводим из-за его сложности \*) показывает, что диамагнитная восприимчивость, как и следовало ожидать, состоит из двух основных частей:  $\chi_1^{\text{DM}}$ , обусловленной диамагнетизмом ионов,  $\chi_2^{\text{DM}}$ , обусловленной электронами проводимости; эта часть в пределе слабой связи переходит в (11.31) или (11.50). Однако появляется также третья часть  $\chi_3^{\text{DM}}$ , целиком связанная с взаимодействием электронов проводимости с ионными остовами. В предельных случаях слабой и сильной связи  $\chi_3^{\text{DM}}$  обращается в нуль.

Для второй, наиболее интересной части диамагнитной восприимчивости теория дает следующее выражение:

$$\chi_2^{\text{DM}} = \frac{e^2}{12\pi\hbar^2 c^2} \int \left[ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x^2} \cdot \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y^2} - \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] \frac{df}{d\epsilon} dk; \quad (11.54)$$

здесь интеграл распространяется по объему, заполненному электронами, в пространстве квазиимпульсов (или волновых векторов  $k_x, k_y, k_z, p = \hbar k$ ); ось  $z$  параллельна внешнему магнитному полю. Из (11.54) легко видеть, что для свободных электронов, когда  $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ , или для связанных электронов в приближении эффективной массы  $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , в нулевом порядке по параметру малости  $kT/\zeta_0$  выражение (11.54) сводится к формуле Ландау (11.31) соответственно с  $m$  или  $m^2/m^*$ . Из (11.54) также видно, что в общем случае  $\chi_2^{\text{DM}}$  определяется кривизной ферми-поверхности (выражение в квадратных скобках, стоящее под интегралом). Поскольку поверхность Ферми может иметь сложную форму (см. § 5),  $\chi_2^{\text{DM}}$  может быть как отрицательной, так и положительной величиной, но для почти пустой или почти заполненной энергетической полосы (когда справедливо приближение эффективной массы) величина  $\chi_2^{\text{DM}}$  всегда отрицательна. Из (11.54) следует, что большой диамагнитной восприимчивостью должны обладать, например, щелочноземельные металлы и висмут (см. табл. 11.1), которые имеют почти заполненные энергетические полосы с большой отрицательной кривизной поверхности Ферми. Кристаллическая решетка висмута не типична для подавляющего большинства металлов. Это, по-видимому, объясняет и температурную зависимость диамагнетизма висмута \*\*). Однако, поскольку одноэлектронное приближение является весьма грубым, вряд ли можно рассчитывать на получение численных значений диамагнитной восприимчивости.

Как только что указывалось при анализе формулы (11.54), выражение (11.51) в приближении эффективной массы будет отличаться лишь тем, что в выражении для  $\mu_B^{\frac{1}{2}}$  следует заменить массу свободного электрона на его эффективную массу в решетке  $m^*$ . Таким образом, вместо (11.51) будем иметь

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}} = - \frac{n\mu_B^{\frac{1}{2}}}{3kT} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)} \left( \frac{m}{m^*} \right)^2. \quad (11.55)$$

Полная восприимчивость  $\chi_{\text{эл}}$  электронного газа равна сумме парамагнитной (11.21) [см. также (11.17)] и диамагнитной восприимчивости (11.55), т. е. \*\*\*)

$$\chi_{\text{эл}} \approx \chi_{\text{эл}}^{\text{PM}} + \chi_{\text{эл}}^{\text{DM}} = \frac{n\mu_B^{\frac{1}{2}}}{kT} \frac{F'_{1/2}(\xi)}{F_{1/2}(\xi)} \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{m}{m^*} \right)^2 \right] = \mu_B^{\frac{1}{2}} \frac{\partial n}{\partial \xi} \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{m}{m^*} \right) \right]. \quad (11.56)$$

Из (11.56) видно, что случай свободного газа, когда  $\chi_{\text{эл}} = \frac{2}{3} \chi_{\text{эл}}^{\text{PM}}$ , имеет место только при  $m^* = m$ . Если  $m^* < m/\sqrt{3}$ , то результирующая восприимчивость отрицательна и система электронов ведет себя как диамагнетик. Наоборот, при  $m^* > m/\sqrt{3}$  система в целом парамагнитна. Большая диамагнитная восприимчивость возможна поэтому только при малой эффективной массе электронов, а это означает, что поверхность Ферми лежит в тех областях пространства квазиимпульсов, где изоэнергетические поверхности  $[\epsilon(k) = \text{const}]$  имеют большую кривизну, как это и следует из формулы (11.54).

Величина  $\chi_3^{\text{DM}}$  не имеет столь простого аналога, как первые две части, и зависит от характера и величины связи электронов в кристаллической решетке.

\*) Есть еще одна причина. Результаты расчета [19, 20] практически пока невозможно сопоставить с экспериментальными данными.

\*\*\*) Диамагнетизм висмута в рамках одноэлектронной теории теоретически исследовал Блекман [22]. В последнее время проблема металлов типа висмута с учетом межэлектронного взаимодействия была рассмотрена Абрикосовым и Фальковским [36].

\*\*\*\*) Подчеркнем, что замена  $m$  на  $m^*$  производится в выражении для  $\mu_B$  только в формуле для диамагнитной восприимчивости, поскольку в ней  $\mu_B$  появляется просто как замена определенной группы констант. В формуле для  $\chi_{\text{эл}}^{\text{PM}}$  спиновый момент равен  $\mu_B$  независимо от того, свободен электрон или связан, и поэтому эффективная масса не должна входить в выражение для  $\mu_B$ , по крайней мере в нерелятивистском приближении.



При более точном расчете магнитной восприимчивости металла необходимо учитывать: 1) электростатическое, т. е. обменное, и кулоновское взаимодействие валентных электронов, 2) их магнитное взаимодействие, 3) парамагнетизм по Дорфману — Паули одновременно с диамагнетизмом по Ландау, 4) диамагнетизм ионных остовов. Теоретические значения восприимчивости для ряда металлов вообще достаточно удивлительно согласуются с опытными данными. Например, в случае натрия для спинового парамагнетизма теория дает  $+1,11 \cdot 10^{-6}$ , для диамагнетизма Ландау  $-0,23 \cdot 10^{-6}$ , для диамагнетизма ионных остовов  $-0,18 \cdot 10^{-6}$  (см. [37]). Таким образом, полная восприимчивость равна  $0,70 \cdot 10^{-6}$ , в то время как опыт [38] дает величину  $0,63 \cdot 10^{-6}$ . Расчет пара- и диамагнитных свойств «свободного» электронного газа произвели Ахиезер [23], Румер [24, 25] и Зильберман [26, 27].

Расчеты по влиянию магнитного поля на электрон на основе зонной модели проводились за последнее время рядом авторов [39—41]. Наиболее подробный расчет, с учетом нескольких энергетических полос и магнитного (релятивистского) спин-орбитального взаимодействия, проведен в работе Рот [42]. Однако полученные ею выражения сложны и не позволяют сравнить их с опытом (см. также [274—283] и [288]).

## § 5. Основы электронной теории (слабого) магнетизма металлов с произвольным законом дисперсии

1. Введение. Недосток всех упоминавшихся выше теоретических работ по объяснению магнитных свойств слабомагнитных металлов заключается в том, что в используемой в них модели свободных электронов полностью игнорируется сильное динамическое взаимодействие (кулоновское отталкивание) между электронами, а учитывается лишь статистическое взаимодействие (принцип Паули). Попытки учесть динамическое межэлектронное взаимодействие наталкиваются на большие математические трудности, которые практически до сих пор не дают возможности построить последовательную многоэлектронную теорию твердого тела, в том числе и металлов. Построение такой многоэлектронной теории необходимо, поскольку многие физические свойства, и, в частности, важнейшие, магнитные свойства металлов — ферро- и антиферромагнетизм — не могут быть в принципе объяснены без учета межэлектронного взаимодействия в системе коллективизированных электронов в кристалле. Вместе с тем из приведенных выше примеров использования одноэлектронной зонной теории для объяснения магнитных свойств металлов видно, что, по крайней мере качественно, она хорошо согласуется с опытом. Это указывает на то, что, по-видимому, ряд общих положений этой теории, не связанных с конкретными грубомодельными предположениями, выходят, по существу, за рамки одноэлектронного подхода и имеют более универсальное значение, будучи связанными с общими свойствами реальной электронной системы металлических кристаллов. В силу указанного совершенно естественно в качестве предварительного этапа в построении строгой теории была развита феноменологическая трактовка для объяснения физических свойств системы электронов в кристалле. В ней постулируется само существование межэлектронного взаимодействия и общие статистические и теоретико-групповые свойства ферми-систем, но вместе с тем не делается никаких модельных предположений. Последнее является наиболее сильной стороной этой трактовки, в которой оказалось возможным получить много интересных результатов и в первую очередь в области магнетизма слабомагнитных металлов. При этом теоретические выводы нашли весьма убедительное количественное подтверждение на опыте. Начало этому новому направлению в квантовой теории металлов было положено работами И. М. Лифшица с сотрудниками [43—46], см. также [47, 48]. С некоторыми аспектами этого направления, имеющими важное значение для теории магнетизма, мы сейчас кратко познакомимся.

Только что отмечалось, что успехи в применении модели свободных электронов для описания электронных свойств металлов позволяют высказать интуитивное предположение о том, что динамике системы взаимодействующих фермионов в металле можно с известным основанием аппроксимировать динамикой отдельных практически невзаимодействующих квазичастиц. При этом закон дисперсии  $\epsilon(p)$  (т. е. зависимость энергии  $\epsilon$  от квазиимпульса  $p$  или волнового вектора  $k$ ) для этих квазичастиц, конечно, будет в общем случае более сложным и отнюдь не обязательно похожим на квадратичный закон дисперсии (11.5) свободных электронов.

Между электронами в металле действует сильное кулоновское отталкивание, описываемое дальнедействующим потенциалом  $e^2/r$ , сравнительно слабо спадающим с ростом  $r$ . Правда, в реальных кристаллах электронный заряд в среднем нейтрализуется положительными зарядами ионных остовов решетки. Однако при хаотическом движении электронов в кристалле могут возникать локальные флуктуации электрического заряда, которые будут создавать очень сильные электромагнитные поля. Бом и Пайнс [см. Пайнс (1955, 1963), Бом (1964)] сделали попытку учесть эффект этих флуктуаций электронного заряда в металле введением коллективных колебаний системы электронов. Этот прием они заимствовали из дебаевской теории теплоемкости ионных кристаллов, в которой сложное движение сильно связанных ионов в решетке описывается системой независимых осцилляторов — *фононов*. Точно так же в электронной системе, в которой действует кулоновское отталкивание между частицами, оказывается

возможным часть степеней свободы системы описать специфическими осцилляторами — плазмонами (плазменными колебаниями), образующими идеальный газ (гармоническое приближение). В отличие от фононов, энергия которых непрерывно изменяется, начиная с нулевого значения, для плазмонов электронной системы существует минимальная плазменная частота  $\omega_{\text{плаз}} = (4\pi ne^2/m)^{1/2}$ . При обычных концентрациях электронов проводимости в металлах ( $n \approx 10^{22}$ )  $\omega_{\text{плаз}} \approx 10^{16}$  сек<sup>-1</sup>. Следовательно, величина минимального кванта энергии этих колебаний  $\hbar\omega_{\text{плаз}}$  порядка  $10^{-11}$  эрг (10 эв). Иными словами, в электронном энергетическом спектре коллективных плазменных колебаний в металле имеется большая энергетическая щель  $\Delta\epsilon_{\text{плаз}} = \hbar\omega_{\text{плаз}}$ . Отсюда видно, что при обычных температурах ( $kT \ll \hbar\omega_{\text{плаз}}$ ) плазменные колебания в металле не возбуждаются. При этих условиях реализуются другие степени свободы электронов — не коллективные, а индивидуальные, которые благодаря кулоновскому взаимодействию и малой массе электрона (по сравнению с массой иона) носят своеобразный характер, отличный от индивидуальных (диффузионных) движений тяжелых ионов, которые имеют место при высоких температурах в твердых телах. Электроны благодаря своей большой подвижности (по сравнению с ионами) перераспределяются в пространстве так, чтобы несколько заэкранировать кулоновское взаимодействие. Поэтому фактически потенциал взаимодействия описывается не обычным кулоновским потенциалом  $e^2/r$ , а экранированным потенциалом  $(e^2/r) \exp[-r/\lambda_D]$  [см. Пайнс (1963), Бом (1964)]. Здесь  $\lambda_D$  — характерная длина системы взаимодействующих электронов — так называемая *дебаевская длина волны (радиус экранировки)*, равная  $\lambda_D = (m \langle v^2 \rangle / 12\pi ne^2)^{1/2}$ , где  $n$  — концентрация, а  $\langle v^2 \rangle$  — средняя квадратичная скорость частиц. В обычных металлах  $n \approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, и поэтому, заменяя  $\langle v^2 \rangle$  по (11.7), находим  $\lambda_D \approx 10^{-8}$  см, т. е. величину порядка параметра решетки.

Итак, в системе взаимодействующих электронов можно выделить две группы степеней свободы: 1) коллективные плазменные колебания с высокой энергией возбуждения и 2) индивидуальные движения квазичастиц, взаимодействие которых описывается экранированным потенциалом. Полное число плазменных степеней свободы в системе электронов мало по сравнению с полным числом исходных частиц. В этом смысле электронный коллектив существенно отличается от ионной решетки, где движение «тяжелых» ионов можно практически (в гармоническом приближении) целиком описать движением идеального бозе-газа фононов, совершенно отличным по своему характеру от движения отдельных ионов. Эта диффузия ионов в кристаллах при  $T \ll \Theta_{\text{пл}}$  не играет существенной роли. В электронной же системе «львиная доля» степеней свободы принадлежит индивидуальным движениям квазичастиц, которые поэтому можно рассматривать похожими на свободные электроны (с точностью до закона дисперсии и экранированного взаимодействия).

Здесь сразу же возникает вопрос: можно ли для этих частиц в какой-то мере сохранить представления модели свободного газа Ферми с характерной для него функцией распределения (11.14), а именно с ее резким спадом (ступенькой) при  $T = 0^\circ \text{K}$ , определяющим в пространстве квазимпульсов поверхность Ферми \*)? Этот вопрос до сих пор еще не нашел окончательного строгого решения. Однако можно привести некоторые общие качественные соображения, дающие положительный ответ на поставленный вопрос. Дело в том, что вид функции распределения (11.14) в статистике Ферми — Дирака является прямым следствием принципа Паули. И в случае системы взаимодействующих электронов этот принцип также имеет первостепенное значение в связи с ограничениями, накладываемыми им на влияние межэлектронного взаимодействия на свойства системы. Если поверхность Ферми сохраняет свой смысл и для системы взаимодействующих частиц, то квазичастицы для возбужденных состояний системы, близких к основному (при  $0^\circ \text{K}$ ), будут носить характер пар типа электрон — дырка, но с произвольным законом дисперсии  $\epsilon(p)$ . Если бы эти квазичастицы не подчинялись принципу Паули, т. е. были не фермионами, то их сечение рассеяния (благодаря экранированному кулоновскому отталкиванию) было бы таким, что средняя длина свободного пробега  $\bar{l}$  была бы порядка среднего расстояния между электронами (узлами решетки), т. е. порядка  $10^{-8}$  см. Среднее время свободного пробега при этом было бы  $\tau \approx \bar{l}/\langle v \rangle \approx 10^{-8} \cdot 10^{-8} \approx 10^{-16}$  сек. Тогда из соотношения неопределенности энергия — время  $\Delta\epsilon \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$  «ширина» уровня, т. е. точность определения энергии одночастичного возбужденного состояния (квазичастицы), была бы равна  $\Delta\epsilon \approx \hbar/\tau \approx 10^{-11}$  эрг (10 эв). Поэтому нельзя было бы вводить представления о квазичастицах

\*) Ландау [49] предложил более последовательную феноменологическую трактовку свойств системы квазичастиц — фермионов — теорию ферми-жидкости [см. также Абрикосов и Халатников (1958)]. Энергия жидкости не равна сумме энергий отдельных фермионов, а является функционалом от их функции распределения. Энергия же отдельных частиц определяется при этом вариационной производной от плотности полной энергии жидкости в импульсном пространстве. Силин [50] рассмотрел вопрос о распространении теории Ландау на случай электронов проводимости металла. Теория ферми-жидкости, как показали расчеты [см., например, Пайнс и Нозьер (1967)], подтвердила все статистические выводы теории «газа» фермионов, внеся в них, как правило, лишь малые поправки (исключая, конечно, случаи специфических «жидкостных» эффектов, см. [51]).

как устойчивых образованиях для всех процессов, в которых обмен энергией, приходящей на одну частицу, оказывался меньше или порядка  $10 \text{ эв}$ , т. е. практически для всех интересных нас явлений.

Однако если частицы подчиняются принципу Паули, то вся ситуация резко меняется, так как в этом случае рассеяние может произойти лишь при наличии свободных мест в пространстве квазиимпульсов, куда могут переходить обменявшиеся импульсами частицы после столкновения. А эти «свободные» места имеются только в области «размытия» функций распределения. Ширина этой области порядка  $kT$ . Напоминаем, что практически во всех нормальных металлах система электронов сильно вырождена и  $kT \ll \zeta_0$  (см. рис. 11.26). Поэтому квазичастица может сталкиваться не со всеми  $N$  электронами, а лишь с их частью порядка  $N(kT/\zeta_0)$ . Таким образом, длина свободного пробега будет больше параметра решетки в  $(\zeta_0/kT)^2$  раз, т. е. будет составлять примерно  $10^{-4} \text{ см}$  при комнатных температурах ( $T \approx 300^\circ \text{ К}$ ) и примерно  $10 \text{ см}$  при  $T \approx 10^\circ \text{ К}$ . Ширина энергетического уровня квазичастицы с таким пробегом очень мала, а именно в  $kT/\zeta_0$  раз уже, чем расширение уровня, обусловленное тепловым движением частиц. Такие квазичастицы достаточно устойчивы, чтобы их трактовать как квазинезависимые. Отсюда и следует, что функция распределения Ферми (11.14) сохраняется в какой-то мере и в системе взаимодействующих электронов.

2. Основные представления зонной теории при произвольном законе дисперсии. Несмотря на качественный характер приведенных соображений, они вполне строгие. В последнее время появилось довольно много теоретических работ, подтверждающих эти соображения с количественной стороны\*). Мы не имеем возможности на них останавливаться. Для наших целей будет достаточно принять, что система электронов проводимости в кристаллах достаточно хорошо аппроксимируется газом фермионов с произвольным законом дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{p})$ , что и представляет собой содержание феноменологического подхода в квантовой теории металлов по И. М. Лифшицу (см. выше п. 1). При этом мы будем пользоваться лишь общими свойствами произвольного закона дисперсии и волновой функции фермионов в кристалле, а также представлениями о поверхностях Ферми.

Волновая функция  $\psi_{k,s}(\mathbf{r})$  и закон дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{p})$  фермионов в самом общем случае должны отражать симметрию кристалла. Из свойств трансляционной симметрии кристаллической решетки сразу же следует\*\*), что волновая функция фермиона в периодическом потенциальном поле кристалла имеет вид плоской волны, модулированной в такт решетке (функция Блоха [53]):

$$\psi_{k,s}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{k,s}(\mathbf{r}), \quad (11.57)$$

и ей соответствует энергия

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}). \quad (11.58)$$

Здесь  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, определяющий квазиимпульс  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  фермиона,  $U_{k,s}(\mathbf{r})$  — модулирующий фактор, обладающий периодичностью решетки:

$$U_{k,s}(\mathbf{r}) = U_{k,s}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n), \quad (11.59)$$

где  $\mathbf{R}_n$  — любой вектор решетки, определяемый через основные векторы решетки  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  по формуле

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 — \text{целые числа, включая нуль}). \quad (11.60)$$

Волновой вектор  $\mathbf{k}$  и индекс  $s$  (о нем см. несколько ниже) играют роль квантовых чисел, нумерующих состояния фермионов. Вектор  $\mathbf{k}$  удобно выражать через основные векторы  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  и  $\mathbf{b}_3$  обратной решетки [см., например, Займан (1966)]. Эти векторы связаны с основными векторами «прямой» решетки условиями  $(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j) = 2\pi\delta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера), из которых следует:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi [\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3] \Omega^{-1}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi [\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1] \Omega^{-1}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi [\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2] \Omega^{-1}, \quad (11.61)$$

где  $\Omega = (\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3])$  — объем элементарной ячейки кристалла. Вектор

$$\boldsymbol{\tau}_m = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \quad (m_1, m_2, m_3 — \text{целые числа, включая нуль}) \quad (11.62)$$

по аналогии с (11.61) называется вектором обратной решетки. Из (11.61) и (11.62) следует, что  $(\boldsymbol{\tau}_m \cdot \mathbf{R}_n) = 2\pi(m_1n_1 + m_2n_2 + m_3n_3)$ , и поэтому

$$\exp[i(\boldsymbol{\tau}_m \cdot \mathbf{R}_n)] = 1. \quad (11.63)$$

\*) Библиографию по этим работам можно найти в ряде книг: Тер-Хаар (1961), Таулес (1963), Пайнс (1963), Бом (1964), Пайнс и Нозьер (1967).

\*\*) По основам зонной теории имеется весьма обширная литература; см., например, Беге и Зоммерфельд (1933), Мотт и Джонс (1936), Вильсон (1941, 1953), Зейтц (1949), Пайерлс (1956), Киттель (1963, 1967), Реймс (1963), Займан (1966) и [52], Харрисон (1968), Джонс (1963), Каллауэй (1970), И. М. Лифшиц и др. (1971).

Для волнового вектора  $k$  имеем [см. (11.3)]

$$k = \frac{l_1}{L_1} b_1 + \frac{l_2}{L_2} b_2 + \frac{l_3}{L_3} b_3, \quad (l_1, l_2, l_3 - \text{целые числа, включая нуль}). \quad (11.64)$$

Из сравнения (11.63) и (11.62) видно, что  $k$ -пространство — это пространство обратной решетки. Из (11.63) следует, что замена любого  $k$  на  $k + \tau_m$  не должно изменять волновую функцию (11.57), а следовательно, и энергию (11.58)\*. Поэтому имеет смысл выделить некоторую *основную область* в  $k$ -пространстве для совокупности значений  $k$ , которые обладают тем свойством, что ни один из них не может быть выражен через любой другой добавлением к нему какого-то вектора обратной решетки. Легко сообразить, что из-за совпадения  $k$ -пространства с пространством обратной решетки эта основная область является единичной ячейкой обратной решетки. В зонной теории доказывается, что уравнение Шредингера для электрона в кристалле при каждом значении  $k$  из основной области имеет бесконечное число состояний, которые и нумеруются квантовым числом  $s$ . При каждом данном значении  $s$  энергия  $\epsilon_s(k)$  является квазинепрерывной функцией волнового вектора  $k$ , которая, кроме того, является периодической функцией  $k$  с периодом обратной решетки. Таким образом, при каждом значении  $s$  мы имеем одну энергетическую полосу. На рис. 11.8 в качестве иллюстрации этих выводов зонной теории приведена картина полосчатого энергетического спектра электрона в одномерном кристалле, где показана периодичность и многозначность функции  $\epsilon_s(k)$ .

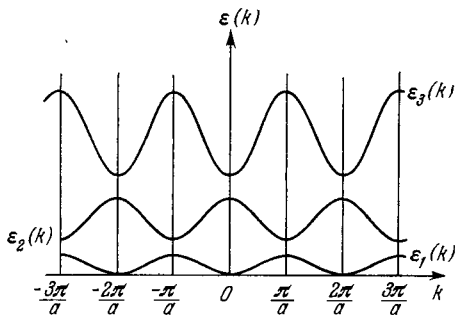


Рис. 11.8. Энергия электрона в одномерном кристалле в схеме расширенных зон: Из графика видно, что энергия  $\epsilon$  является периодической функцией волнового числа  $k$ , а также многозначной функцией, что учитывается индексом  $s$  (номером полосы):  $\epsilon_s(k)$ . Точки  $\pm(2n + 1)\pi/a$  (где  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) соответствуют границам зон Бриллюэна одномерного кристалла.

Основная область в  $k$ -пространстве, т. е. единичная ячейка обратной решетки, которая может выбираться многими способами и имеет обычно вид многогранника, носит название *зоны Бриллюэна*. Для построения такой зоны можно из узла обратной решетки с  $k = 0$  как начала координат провести векторы  $\tau_m$  во все другие узлы и провести плоскости, перпендикулярные к этим векторам и делящие их пополам. Тогда основной областью будет наименьшая, окружающая начало и ограниченная этими плоскостями. Как правило, это будут плоскости, которые делят пополам векторы  $\tau_m$ , идущие из начала к ближайшим соседним узлам и иногда к следующим за ближайшими.

В зоне Бриллюэна число орбитальных состояний [т. е. число векторов  $k$  (11.64)] равно числу единичных ячеек в кристалле.

Каждое такое состояние может быть занято двумя электронами с противоположными проекциями спина. Если кристалл имеет простую решетку Браве [см., например, Киттель (1963)], т. е. в единичной ячейке имеется по одному атому, то в зоне Бриллюэна может поместиться по два электрона на атом кристалла. Если число электронов на атом больше двух, то электроны будут распределяться по нескольким зонам.

Основная область в  $k$ -пространстве совпадает, таким образом, с *первой зоной Бриллюэна*, или, как ее называют, *приведенной зоной*. Ясно, что по рецепту, указанному выше, все  $k$ -пространство разбивается на зоны больших номеров — второго, третьего и т. д., окружающие первую. Эти зоны имеют более сложную геометрическую форму, образуя совокупность разъединенных многогранников (в одномерном случае это разъединенные отрезки оси  $k$ , см. рис. 11.8). Введение зон Бриллюэна высших номеров соответствует так называемой *схеме расширенных зон*, в которой энергию  $\epsilon(k)$  можно рассматривать как однозначную периодическую функцию  $k$ . Если же ограничиться только основной областью  $k$ -пространства, то мы будем иметь дело со *схемой приведенной зоны*. Обе эти схемы одинаково законны и в зависимости от необходимости могут быть с равным успехом использованы.

В литературе по квантовой теории твердого тела утвердилась не совсем точная терминология. Очень часто вместо термина «энергетическая полоса» [который правилен, поскольку он точно соответствует физической природе спектра электрона в периодическом потенциальном поле (им мы и будем пользоваться ниже)] пользуются неудачным термином «энергетическая зона». Термин «зона» следует сохранить лишь для «зон Бриллюэна». Кроме того, саму одноэлектронную теорию кристалла, в которой электронная система рассматривается как газ фермиевских квазичастиц, мы, как и повсюду в литературе на русском языке, будем называть *зонной теорией* (а не теорией полос — *band theory*, принятой на английском языке).

\*) То же самое можно сказать и о векторе  $p = \hbar k$ . Именно из-за этой своеобразной неоднозначности величина  $p$  для электрона в кристалле имеет смысл не импульса, а лишь квазиимпульса, который определяется с точностью до вектора обратной решетки  $\tau_m$ .

На рис. 11.9 в качестве примера приведены первые зоны Бриллюэна для кристаллов с простой кубической (ПК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и граничноцентрированной кубической (ГЦК) решетками.

При значениях  $k$ , лежащих на поверхностях, ограничивающих зоны Бриллюэна, энергия испытывает разрыв. В одномерном случае это приводит всегда к тому, что для каждого значения  $s$  мы имеем полосу энергии, которая не перекрывается с соседними полосами снизу и сверху. Однако в трехмерном случае из-за анизотропии энергетических щелей для различных направлений векторов  $k$  в кристалле, возможно и перекрывание полос. Для того чтобы наглядно проиллюстрировать это, приведем график функций  $\mathcal{E}_1(k)$  и  $\mathcal{E}_2(k)$  для двух направлений вектора  $k: k_1$  и  $k_2$ . На рис. 11.10, а приведен случай больших энергетических щелей, и поэтому, несмотря на анизотропию, перекрывания нет. На рис. 11.10 б показан случай малых щелей, когда происходит перекрывание.

Таким образом, если вспомнить основной вывод статистики Ферми — Дирака, что в основном состоянии (при  $T = 0^\circ\text{K}$ ) электроны занимают наименьшие возможные уровни энергии, то будут возможны следующие типы электронных энергетических спектров кристаллов.

Если полосы не перекрываются, то они либо целиком заполнены электронами, либо совершенно пусты, т. е. имеется энергетическая щель  $\Delta\mathcal{E}$  между основным состоянием и первым возбужденным, — это случай диэлектриков или

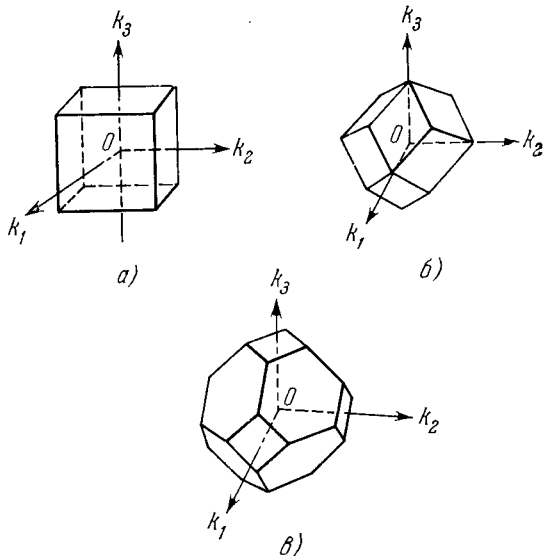


Рис. 11.9. Основные области — первые зоны Бриллюэна в  $k$ -пространстве для (а) ПК, (б) ОЦК и (в) ГЦК решеток.

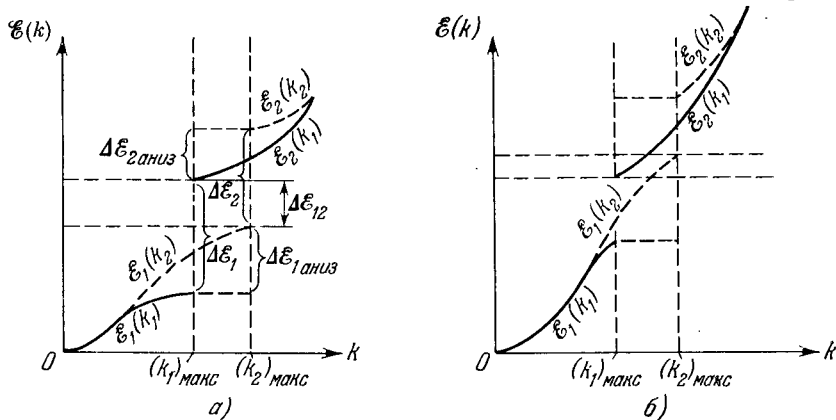


Рис. 11.10. Схематическое изображение неперекрывающихся (а) и перекрывающихся (б) энергетических полос для анизотропного трехмерного кристалла. На каждом графике показаны разрывы энергии на границах зоны Бриллюэна для двух направлений (1 и 2) в обратной решетке. Направление  $k_1$  соответствует наименьшее значение энергии на границе зоны Бриллюэна, а направлению  $k_2$  — наибольшее. В случае а) энергетические щели  $\Delta\mathcal{E}_1$  и  $\Delta\mathcal{E}_2$  велики по сравнению с анизотропией энергии  $\Delta\mathcal{E}_{1,2 \text{ аниз}}$  ( $\Delta\mathcal{E}_{1,2} > \Delta\mathcal{E}_{1,2 \text{ аниз}}$ ), и поэтому между первой и второй энергетическими полосами сохраняется щель,  $\Delta\mathcal{E}_{1,2} \neq 0$ . В случае б) имеем обратное соотношение  $\Delta\mathcal{E}_{1,2} \ll \Delta\mathcal{E}_{1,2 \text{ аниз}}$  и полосы перекрываются.

полупроводников (рис. 11.11, а). При этом возможен также случай, когда одна из полос (лежащая между целиком заполненными и пустыми) заполнена не целиком, — это случай металла (рис. 11.11, б). Если полосы перекрываются, то при любом их заполнении энергетическая щель отсутствует, и поэтому кристалл всегда относится к группе металлов. Именно этот последний случай и характерен для большинства реальных металлов, обладающих несколькими частично заполненными перекрывающимися энергетическими полосами.

3. Топологические свойства поверхностей Ферми. Как следует из рис. 11.11, б, в, в металле поверхность Ферми расположена внутри одной из энергетических полос. Поскольку во всех физических явлениях в металлах основную роль играют электроны с энергиями в интервале порядка  $kT \ll \zeta_0$ , то прежде всего важно выяснить некоторые

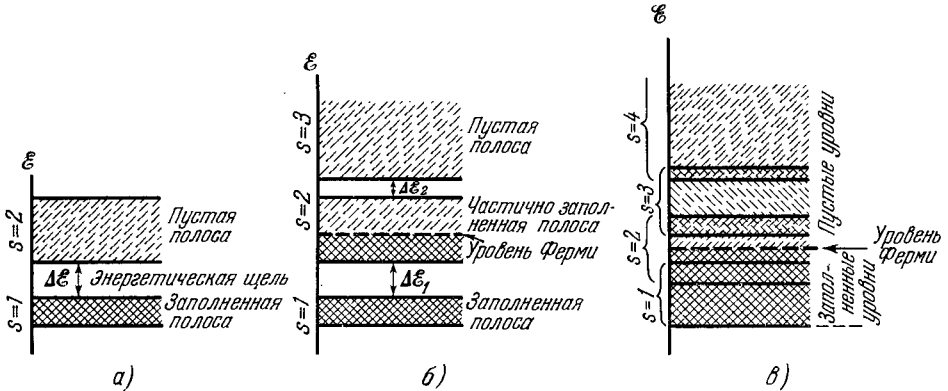


Рис. 11.11. Энергетический спектр электронов в кристалле. а) Неперекрывающиеся полосы (диэлектрик); б) неперекрывающиеся полосы (металл); в) перекрывающиеся полосы (металл).

общие топологические свойства изоэнергетических поверхностей  $\epsilon(\mathbf{p}) = \text{const}$  для фермионов в кристалле.

Внутри каждой полосы энергия фермионов при определенных значениях квазиимпульса  $p_{0 \text{ мин}}$  и  $p_{0 \text{ макс}}$  имеет соответственно минимальное и максимальное значение. Вблизи экстремальных значений энергию можно разложить в ряд по степеням  $(p_i - p_{0i})$ , где  $i = 1, 2, 3$ .

В отсутствие вырождения \*) имеем

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \epsilon(\mathbf{p}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij=(1, 2, 3)} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} (p_i - p_{0i})(p_j - p_{0j}). \quad (11.65)$$

Симметричный тензор второго ранга

$$\left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial p_i \partial p_j} \right)_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} = (m_{ij}^*)^{-1}, \quad (11.66)$$

имеющий размерность обратной массы ( $\epsilon^{-1}$ ), носит название тензора обратной эффективной массы фермиона. Если энергию отсчитывать от точки  $\mathbf{p}_0 \text{ мин}$ , то в силу (11.66) вблизи минимума изоэнергетические поверхности (в случае отсутствия вырождения) в координатной системе, совпадающей с их главными осями, будут иметь вид семейства эллипсоидов

$$\frac{p_1^2}{2m_1^* \epsilon} + \frac{p_2^2}{2m_2^* \epsilon} + \frac{p_3^2}{2m_3^* \epsilon} = 1. \quad (11.67)$$

Здесь принята система отсчета

$$\epsilon(\mathbf{p}_{0 \text{ мин}}) = \epsilon(0) = 0.$$

С ростом энергии  $\epsilon$  оси эллипсоида увеличиваются и вектор градиента  $\nabla_{\mathbf{p}} \epsilon = \mathbf{v}$ , равный квантовомеханической средней скорости фермиона, направлен по внешней нормали к изоэнергетическим поверхностям. Из-за периодической зависимости функции  $\epsilon(\mathbf{p})$  от  $\mathbf{p}$  с периодом  $\hbar \mathbf{b}$  семейство эллипсоидов (11.67) будет периодически повторяться в  $\mathbf{p}$ -пространстве, разбивающемся на элементарные ячейки — многогранники, вид которых определяется симметрией решетки [зоны Бриллюэна; см., например, Джонс (1968)].

Например, в случае ГЦК решетки эти ячейки являются усеченными октаэдрами (рис. 11.12, а, б, а также рис. 11.9, в) \*\*). В этом случае изоэнергетическая поверхность вблизи точки  $\mathbf{p}_{0 \text{ мин}} = 0$  представляет собой периодическую совокупность эллипсоидов типа (11.67), расположенных в центрах усеченных октаэдров (рис. 11.12, а). Максимумы энергии расположены в других точках  $\mathbf{p}$ -пространства, а именно в точках

\*) Вырождение, т. е. когда данному экстремальному значению  $\mathbf{p}$  соответствует больше одной волновой функции, также приводит к квадратичной зависимости энергии от модуля квазиимпульса  $|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0|^2$ , но к более сложной зависимости от углов. См., например, расчеты Дрессельхауза и др. [54] для случая кристаллов германия и кремния.

\*\*) Октаэдры на рис. 11.12, а, б надо представлять себе периодически повторяющимися и плотно заполняющими все  $\mathbf{p}$ -пространство (см. рис. 11.13, б).

$p_0$  макс. и при выборе системы отсчета  $\varepsilon(p_0 \text{ мин}) = 0$  имеем  $\varepsilon(p_0 \text{ макс}) = \varepsilon(p') = \varepsilon_1$ . Поэтому из (11.65) для семейства изоэнергетических эллипсоидальных поверхностей получаем уравнение

$$\frac{(p_1 - p'_1)^2}{2m_1^* (\varepsilon_1 - \varepsilon)} + \frac{(p_2 - p'_2)^2}{2m_2^* (\varepsilon_1 - \varepsilon)} + \frac{(p_3 - p'_3)^2}{2m_3^* (\varepsilon_1 - \varepsilon)} = 1. \quad (11.68)$$

В (11.68) оси эллипсоидов уменьшаются с ростом энергии  $\varepsilon$ , поэтому вектор  $\nabla_p \varepsilon = v$  направлен по «внутренней» нормали к изоэнергетической поверхности. Семейство этих

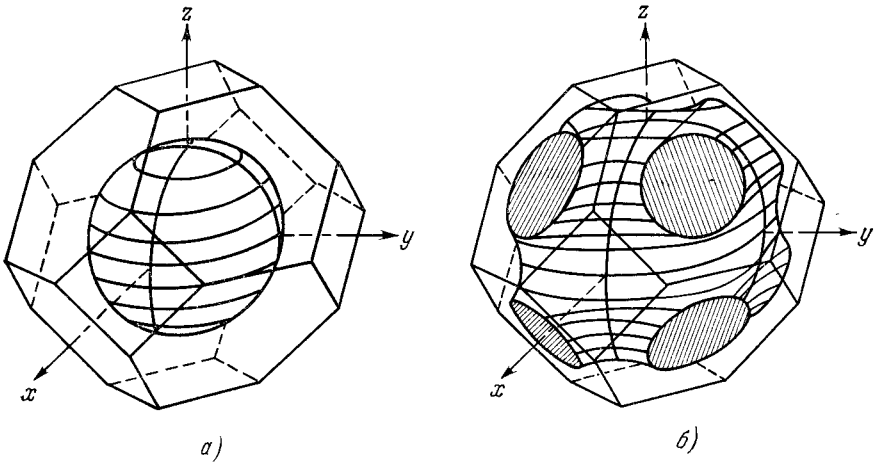


Рис. 11.12. Первая зона Бриллюэна и поверхности постоянной энергии в пространстве квазиимпульсов для электронов проводимости (случай ГЦК решетки). а) Случай, когда заполнено лишь «дно» полосы. б) Случай, когда полоса заполнена почти целиком.

эллипсоидов также может быть изображено на графиках, подобных графикам рис. 11.12, а (см. также рис. 11.9, а).

Оба класса изоэнергетических поверхностей (11.67) и (11.68) мы будем называть замкнутыми. Переход от эллипсоидов типа (11.67) к эллипсоидам (11.68) при непрерыв-

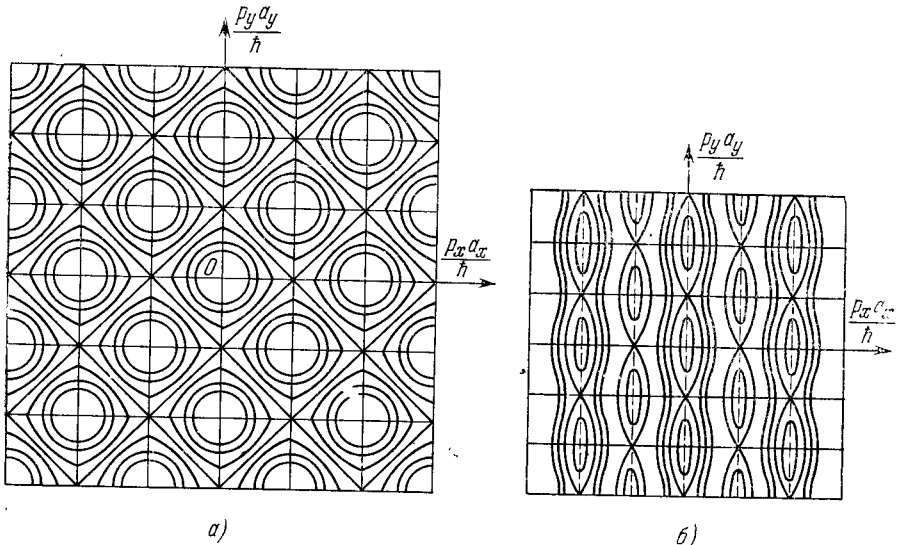


Рис. 11.13. Изоэнергетические «поверхности» (кривые) для двумерного случая с законом дисперсии  $\varepsilon_1 = A_1 \cos p_x a_x / \hbar + A_2 \cos p_y a_y / \hbar$ , где  $A_1$  и  $A_2$  — произвольные энергетические параметры,  $a_x$  и  $a_y$  — параметры плоской решетки. а) Случай  $A_1 = A_2$ ; наклонные прямые линии — открытые «поверхности». б) Случай  $A_1 \neq A_2$ ; между эллипсами — слои открытых «поверхностей» (Лифшиц и Раганов [45]).

ном изменении  $\varepsilon$  (внутри полосы) от  $\varepsilon = 0$  до  $\varepsilon = \varepsilon_1$  не может топологически произойти без того, чтобы при промежуточных значениях энергий  $0 < \varepsilon < \varepsilon_1$  простые эллипсоидальные замкнутые изоэнергетические поверхности не превратились бы в более сложные поверхности — самопересекающиеся и открытые, проходящие через все

пространство обратной решетки (рис. 11.13, а, б и рис. 11.14). Из-за сложности закона дисперсии изоэнергетические поверхности могут быть самых разнообразных типов (подробнее см. [45, 46, 52]). Нам будет интересно здесь не общая теория поверхностей Ферми, а лишь те явления, которые связаны с влиянием на состояния фермионов внешних магнитных полей, а также внутренних их взаимодействий, приводящих

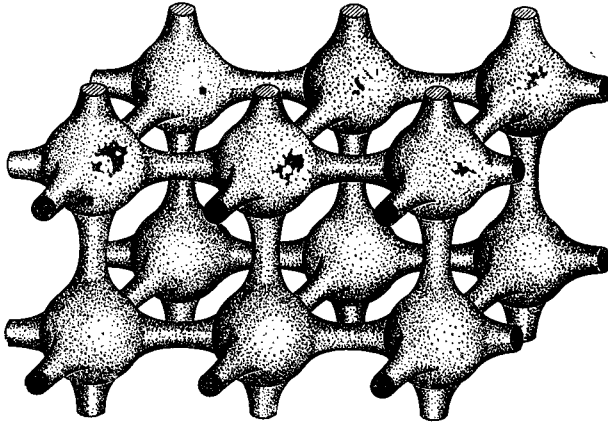


Рис. 11.14. Открытая изоэнергетическая поверхность для трехмерного случая с законом дисперсии типа

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \cos \frac{p_x a_x}{\hbar} + \cos \frac{p_y a_y}{\hbar} + \cos \frac{p_z a_z}{\hbar} \right) \right]$$

(ПК решетка) (Лифшиц и Каганов [45]).

к особенностям в их магнитных свойствах. Мы рассмотрим лишь влияние внешнего магнитного поля на электроны проводимости в нормальных и переходных металлах, не обладающих атомной магнитной структурой (см. работы [284, 285]).

4. Движение фермионов во внешнем магнитном поле. Прежде всего рассмотрим механику фермиона с произвольным законом дисперсии во внешнем магнитном поле. Ради упрощения изложения мы ограничимся исследованием частного случая, когда движение фермиона можно описывать уравнениями классической механики. При этом квантовые свойства электронов учитываются лишь тем, что статистика электронов не классическая, а квантовая Ферми — Дирака, и тем, что предполагается существование какой-то общей формы зависимости  $\varepsilon(p)$  (произвольный закон дисперсии). Для того чтобы такое описание было возможно, необходимо выполнение следующих трех условий.

1. Длина волны де Бройля фермиона  $\lambda_B = \hbar/p$  должна быть гораздо меньше характерной длины, входящей в теорию. Для задач о движении заряженных частиц в магнитном поле такой характерной длиной является радиус циклотронной орбиты. Его легко найти по формуле (11.25) для циклотронной частоты  $\omega_H$ . Действительно, для линейной скорости  $v$  электрона по общим формулам механики имеем  $v = \omega_H r_H$ , где  $r_H$  — радиус классической циклотронной орбиты свободного электрона. Используя выражение (11.25) для  $\omega_H$  и заменяя  $v$  на  $p/m$ , сразу находим

$$r_H = \frac{cp}{eH}. \quad (11.69)$$

Таким образом, первое условие гласит:  $\lambda_B \ll r_H$ , или

$$\frac{\hbar}{p} \ll \frac{cp}{eH}. \quad (11.70)$$

2.  $r_H \gg a$ . Радиус циклотронной орбиты  $r_H$  должен заметно превышать параметр решетки, или

$$a \ll \frac{cp}{eH}. \quad (11.71)$$

Тогда движение электрона в кристалле можно описывать волновой функцией, имеющей вид плоской волны \*).

3. Расстояние между квантованными энергетическими уровнями в магнитном поле  $\hbar\omega_H$  должно быть заметно меньше энергии фермиона  $\varepsilon$ , т. е.  $\hbar\omega_H \ll \varepsilon$ , или

$$\frac{\hbar eH}{mc} \ll \varepsilon. \quad (11.72)$$

\*) Условие 2 в силу (11.57) означает, в сущности, что мы можем пренебречь модулирующим множителем  $U_{ks}(r)$  в выражении для волновой функции.



Наибольший интерес для нас имеют электроны вблизи поверхности Ферми. В силу (11.7) их импульс  $p_{\Phi} \sim \sqrt[3]{n}$ , концентрация электронов  $n$  связана с параметром решетки  $a$  соотношением  $n \sim a^{-3}$ , поэтому

$$p_{\Phi} \sim \frac{\hbar}{a} \text{ и } \zeta_0 = \varepsilon_{\Phi} \approx \frac{p_{\Phi}^2}{m} = \frac{\hbar^2}{ma^2}. \quad (11.73)$$

Легко видеть, что в данном случае, в силу (11.73), все три условия: (11.70), (11.71) и (11.72) — сводятся к одному условию:  $a \ll r_H$ . Из него можно определить верхнюю границу магнитных полей, при которых это условие не нарушается:

$$H \ll \frac{c\hbar}{ea^2} \approx \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-27}}{4 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-16}} \approx 10^8 - 10^9 \text{ э.}$$

Любопытно отметить, что в правую часть этого неравенства для  $H$  не входит эффективная масса фермиона, что еще раз указывает на независимость этого критерия от вида закона дисперсии. Помимо приведенных условий, необходимо также в квазиклассическом приближении исключить из рассмотрения переходы между состояниями разных полос, которые представляют собой чисто квантовые эффекты (см. [45]). Итак, если критерий для  $H$  выполнен, то в случае *постоянного и однородного* внешнего магнитного поля  $H$  движение квазичастицы описывается классическим уравнением Лорентца

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}\mathbf{H}]. \quad (11.74)$$

Из (11.74) легко получить два основных закона сохранения для движения частицы в магнитном поле. Умножая обе части (11.74) скалярно на  $\mathbf{v}$ , получаем  $(\mathbf{v} \cdot d\mathbf{p}) = d\varepsilon = 0$ , т. е. закон сохранения энергии при движении в магнитном поле. А умножая (11.74) скалярно на  $\mathbf{H}$ , получаем  $(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{p}) = 0$ , т. е. в поле параллельная полю слагающая импульса также постоянна. Таким образом, если направить поле  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $z$ , законы сохранения примут вид

$$\varepsilon = \text{const}, \quad p_z = \text{const}. \quad (11.75)$$

Из (11.75) следует, что траектория частицы в пространстве импульсов в однородном постоянном магнитном поле  $H$  определяется плоскими сечениями изоэнергетических поверхностей  $\varepsilon = \varepsilon_0$  плоскостями  $p_z = p_z^0$ , т. е. изображается плоскими кривыми

$$\varepsilon(p_x, p_y, p_z^0) = \varepsilon_0. \quad (11.76)$$

Естественно, что эти траектории зависят от топологии изоэнергетических поверхностей, т. е. от того, замкнутые они или открытые. В случае замкнутых поверхностей сечения всегда будут иметь вид замкнутых кривых, описываемых уравнением (11.76) (финитное движение). Если же поверхность открытая, то могут быть два типа сечений (11.76): также замкнутые или незамкнутые, проходящие непрерывно через всю обратную решетку (инфинитное движение). Отсюда видно, что топология изоэнергетической поверхности и, в частности, поверхности Ферми может оказывать весьма существенное влияние на характер движения фермионов в магнитном поле. В силу (11.75) векторное уравнение (11.74) (при  $H_x = H_y = 0, H_z = H$ ) в составляющих будет иметь вид

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{eH}{c} v_y, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{eH}{c} v_x, \quad \frac{dp_z}{dt} = 0. \quad (11.77)$$

Возведя первые два уравнения (11.77) в квадрат, складывая и извлекая корень квадратный, находим

$$\frac{dp_{\perp}}{dt} = -\frac{eH}{c} v_{\perp}, \quad (11.78)$$

где  $dp_{\perp} = \sqrt{dp_x^2 + dp_y^2}$ ,  $v_{\perp} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ , а знак минус связан с тем, что заряд электрона  $e < 0$ . Геометрически  $dp_{\perp}$  в (11.78) определяет элемент дуги на траектории (11.76). Интегрирование (11.78) вдоль замкнутой кривой (11.76) дает для периода обращения

$$T_H = -\frac{c}{eH} \oint \frac{dp_{\perp}}{v_{\perp}}. \quad (11.79)$$

Интеграл в правой части (11.79) можно связать с площадью плоского сечения (11.75)  $S(\varepsilon_0, p_z^0)$ . Действительно, по определению

$$S(\varepsilon, p_z) = \int_{(S)} dp_x dp_y,$$

где двойной интеграл берется в пределах, ограниченных замкнутой траекторией типа (11.76). Можно эту же площадь вычислить в других координатах, разбив ее на

бесконечно узкие «колечки» толщиной  $d\varepsilon$  и длиной  $\oint dp_{\perp}$ , где интегралы берутся по замкнутым контурам для всех энергий от  $\varepsilon_{\min}$  до  $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0$ . Далее, используя соотношение  $v_{\perp} = d\varepsilon/dp_{\perp}$ , находим

$$S(\varepsilon_0, p_z^0) = \int d\varepsilon \oint \frac{dp_{\perp}}{v_{\perp}},$$

а отсюда сразу следует, что

$$\oint \frac{dp_{\perp}}{v_{\perp}} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (11.80)$$

Подставляя (11.80) в (11.79), находим (в случае замкнутых сечений)

$$T_H = -\frac{c}{eH} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (11.81)$$

Период обращения  $T_H$  по траектории (11.76) непосредственно связан с циклотронной частотой:  $\omega_H = 2\pi/T_H$ , поэтому из (11.81) находим

$$\omega_H = -\frac{2\pi eH}{c} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (11.82)$$

Эта формула является обобщением классической формулы (11.25) для циклотронной частоты «свободного» электрона на случай фермионов с произвольным законом дисперсии, который входит сюда через производную  $\partial S/\partial \varepsilon$ . В случае справедливости изотропного ( $m_1^* = m_2^* = m_3^* = m^*$ ) квадратичного закона дисперсии (11.65) выражение для  $\omega_H$  (11.82) совпадает по форме с классическим. Действительно, в данном случае

$$\varepsilon = \frac{1}{2m^*} (p_{\perp}^2 + p_z^2), \quad \frac{d\varepsilon}{dp_{\perp}} = \frac{p_{\perp}}{m^*} = v_{\perp} \quad \text{и} \quad \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \oint \frac{dp_{\perp} m^*}{p_{\perp}} = 2\pi m^*.$$

Подставляя выражение для производной  $\partial S/\partial \varepsilon$  в (11.82), находим

$$\omega_H = -\frac{eH}{cm^*}. \quad (11.83)$$

Сравнивая частную формулу (11.83) с общей (11.82), мы видим, что величина  $(1/2\pi)(\partial S/\partial \varepsilon)$  играет роль эффективной массы

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (11.84)$$

Существенно отметить, что эта величина — интеграл движения в магнитном поле, ибо она — функция только сохраняющихся величин ( $\varepsilon_0$  и  $p_z^0$ ). Поэтому такое «магнитное» определение эффективной массы фермионов с произвольным законом дисперсии гораздо физичнее, чем обычное определение тензора эффективной массы (11.66) для состояний, для которых значения  $p$  близки к экстремальным. Следует также помнить, что величина  $m^*$  из (11.84) различна для различных фермионов. Поэтому в газе фермионов с произвольным законом дисперсии частицы в постоянном магнитном поле «вращаются» с различными циклотронными частотами, а не с одной частотой, как это имело место в классическом случае. В случае открытых траекторий движение вообще не носит периодического характера — оно в этом случае инфинитно и  $m^* \rightarrow \infty$ . Из уравнения (11.78) можно видеть, что направление движения определяется знаком  $v_{\perp}$ , а следовательно, по (11.80) — знаком  $\partial S/\partial \varepsilon$ , т. е. знаком эффективной массы (11.84). Если  $m^* > 0$ , то движение происходит по левому венту, что соответствует отрицательному знаку заряда, как у электрона. Если же  $m^* < 0$ , то движение происходит по правому венту. Это соответствует движению положительного заряда (дырки). Именно это (зависимость направления вращения фермионов в поле от закона дисперсии), как известно, объясняет появление аномального знака эффекта Холла во многих металлических и полупроводниковых кристаллах.

Выше речь все время шла о движении фермионов (или их фазовых точек) в пространстве квазиимпульсов. Из уравнения Лорентца (11.74) можно легко установить характер движения фермионов и в обычном пространстве (в классическом пределе). Из уравнения (11.74) видно, что скорость  $v$  в обычном пространстве перпендикулярна к «скорости»  $dp/dt$  в пространстве квазиимпульсов. Таким образом, траектория в  $r$ -пространстве получается поворотом на угол  $90^\circ$  траектории в  $p$ -пространстве и изменением масштаба на множитель  $c/eH$ . Величина периода  $T_H$  и частота  $\omega_H$  остаются прежними. Кроме того, в обычном пространстве добавляется равномерное прямолинейное движение вдоль оси  $z$  ( $p_z^0 = \text{const}$ ). Поэтому траектория в  $r$ -пространстве имеет вид спирали с осью вдоль оси  $z$ .

5. Учет квантования энергии по Ландау; осцилляционные эффекты. Выше движение фермионов (с произвольным законом дисперсии) в магнитном поле рассматривалось чисто классически; при этом совершенно не учитывалось явление квантования энергии фермионов, открытое Ландау [9]. В случае свободного электрона его энергия в однородном магнитном поле (направленном вдоль оси  $z$ ) дается формулой (11.25а). Причиной квантования энергии в (11.25а) является финитный периодический характер движения электрона в плоскости  $(x, y)$ , перпендикулярной к  $\mathbf{H}$  (по циклотронной орбите). В п. 4 было показано, что такой характер движения сохраняется и для фермиона с произвольным законом дисперсии, если его траектория в пространстве квази-импульсов — замкнутая кривая. Решение квантовомеханической задачи по определению энергетического спектра электрона с произвольным законом дисперсии в общем виде оказывается практически невозможным (по этому вопросу см., например, [55, 56]). Однако, используя то обстоятельство, что нас интересует область, близкая к поверхности Ферми, т. е. электроны с энергиями вблизи  $\zeta_0 \approx 10^{-12}$  эрг, а энергия в поле  $H \approx 10^4$  э при этом равна  $\mu_B H \approx 10^{-16}$  эрг, квантование в магнитном поле можно описывать квазиклассически (по Бору — Зоммерфельду), что во многих случаях оказывается вполне достаточным. Согласно правилам квантования Бора имеем

$$\oint P_i dQ_i = n_i h, \quad (11.85)$$

где  $P_i$  и  $Q_i$  — соответственно сопряженные импульс и координата электрона ( $i = x, y, z$ ),  $n_i$  — целые числа. Будем определять уровни энергии для электрона с произвольным законом дисперсии  $\varepsilon = \varepsilon(p)$  в однородном магнитном поле  $\mathbf{H} (0, 0, H)$ , описываемым вектор-потенциалом  $A$ , выбираемым в виде

$$A_x = -H \cdot y, \quad A_y = A_z = 0. \quad (11.86)$$

Поскольку  $A$  зависит только от координаты  $y$ , то сохраняется не только слагающая  $P_z$ , но и  $P_x$ . Поэтому из (11.85) остается одно условие для движения вдоль оси  $y$ :

$$\oint P_y dy = nh, \quad (11.87)$$

где интегрирование ведется по классической траектории электрона, при этом  $P_y$  вычисляется как функция  $y$  при определенных значениях энергии  $\varepsilon$  и проекции импульса на направление поля  $P_z$ . Если (11.87) рассматривать как уравнение с неизвестной  $\varepsilon$ , то, решая его, можно найти квазиклассические уровни энергии электрона в магнитном поле. Прежде чем решать это уравнение, преобразуем его, введя кинетические импульсы  $p_x, p_y, p_z$  [см. (5.35) и (11.86)], которые в данном случае равны

$$p_x = P_x + \frac{e}{c} H \cdot y, \quad p_y = P_y, \quad p_z = P_z = \text{const}. \quad (11.88)$$

Поскольку  $P_x = \text{const}$  (см. выше), то из первого равенства (11.88) имеем  $dy = (c/eH) dp_x$ , и, следовательно, (11.87) примет вид

$$\oint p_y dp_x = \frac{eH}{c} nh, \quad (11.89)$$

где интегрирование ведется по траектории фермиона в  $p$ -пространстве. Легко видеть, что интеграл в левой части (11.89) равен площади  $S(\varepsilon, p_z)$  сечения изоэнергетической поверхности плоскостью, перпендикулярной к магнитному полю. Таким образом, мы можем записать уравнение для определения квазиклассических уровней энергии электрона с произвольным законом дисперсии в такой форме:

$$S(\varepsilon, p_z) = n \frac{eh}{c} H. \quad (11.90)$$

Строгий вывод выражения (11.90) впервые дал Лифшиц [43]. Он опубликован в работе Лифшица и Косевича [44] \*).

Легко видеть, что при квадратичном законе дисперсии (11.51) имеем  $S(\varepsilon, p_z) = \pi (2m^* \varepsilon - p_z^2)$  и формула (11.90) переходит в формулу Ландау (11.25а) с заменой  $(n + 1/2)$  на  $n$ . Эта замена связана с квазиклассичностью изложенного расчета энергетического спектра. Более точные значения энергии в (11.90) можно получить, если в исходном условии квантования (11.85) правую часть выбрать в виде  $(n + \gamma) h$ , где  $0 < \gamma < 1$  (см. [44, 45]). Для квадратичного закона дисперсии  $\gamma = 1/2$ , и тогда (11.90) дает точные значения энергии свободного электронного газа в магнитном поле.

\*) Качественные соображения по этому вопросу были независимо высказаны Онзагером [47]. Заметим, что уровни энергии не зависят от выбора вектор-потенциала в форме (11.86). Это ясно из того, что в уравнении (11.90) оси  $x$  и  $y$  никак специально не выделены.

Поскольку квазиклассическое приближение справедливо при больших квантовых числах ( $n \gg 1$ ), то можно ожидать, что расстояние между соседними уровнями  $\Delta\varepsilon$  будет малым ( $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon$ ). Поэтому из (11.90) находим (для  $\Delta n = 1$ )

$$S(\varepsilon_{n+1}, p_z) - S(\varepsilon_n, p_z) \approx \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \Delta\varepsilon = \frac{eh}{c} H \Delta n = 2\pi \frac{|e|}{c} \hbar H,$$

откуда получаем

$$\Delta\varepsilon = \frac{2\pi |e| \hbar H}{c \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}}. \quad (11.91)$$

Используя определение эффективной массы (11.84) или циклотронной частоты (11.82), можно (11.91) представить в виде

$$\Delta\varepsilon = \hbar \frac{|e| H}{cm^*} = \hbar \omega_H. \quad (11.92)$$

Внешне формула (11.92) как будто полностью совпадает с выражением для расстояния между соседними энергетическими уровнями в газе свободных электронов в магнитном поле (11.22). Однако здесь имеются и существенные различия. Во-первых, уровни энергии электрона проводимости с произвольным законом дисперсии в магнитном поле не эквидистантны, как это было в случае свободного электрона. Это видно из того, что эффективная масса  $m^*$  и циклотронная частота  $\omega_H$  зависят от энергии  $\varepsilon$  и значения  $p_z$  [через  $\partial S / (\varepsilon, p_z) / \partial \varepsilon$ ]. Во-вторых, различие становится особенно резким для открытых сечений ( $\partial S / \partial \varepsilon \rightarrow \infty$ ), когда, по крайней мере при квазиклассическом квантовании, энергия электрона проводимости не квантуется\*). Таким образом, возникновение или отсутствие дискретных уровней Ландау определяется при произвольном законе дисперсии не только поверхностью  $\varepsilon = \text{const}$ , на которой находится электрон, но и направлением вектора  $\mathbf{H}$ , а при фиксированном  $\mathbf{H}$  — величиной  $p_z$ .

Как отмечалось выше, в квазиклассическом решении имеется, кроме интегралов движения  $\varepsilon$  и  $p_z$ , еще один:  $P_x = \text{const}$ , однако в выражение для энергии входят только два квантовых числа:  $n$  и  $p_z$ . Таким образом, относительно  $P_x$  имеется бесконечно-кратное вырождение. Однако, как показал Зильберман [27, 57], для электрона в кристалле это вырождение снимается и уровни энергии, определяемые по (11.90), получают небольшое размытие за счет зависимости  $\varepsilon$  от  $P_x$ . Наглядно это вытекает из того обстоятельства, что  $P_x$  определяет положение траектории электрона в пространстве (центр циклотронной орбиты или иной физической характеристике металла в магнитном поле кристалла эта эквивалентность нарушается, что и приводит к снятию вырождения относительно  $P_x$ . (Более строгое решение этой задачи дал Азбель [61], см. также [62, 63].)

Из полученных результатов (11.90) и (11.91) можно ожидать, что для физического объяснения эффектов в магнитном поле в металле не обязательно знать явный вид закона дисперсии  $\varepsilon(n, p_z, \mathbf{H})$ , поскольку макроскопические характеристики металла в магнитном поле можно выразить через сечения  $S(\varepsilon, p_z)$  и их производные по энергии  $\partial S(\varepsilon, p_z) / \partial \varepsilon$ .

Как уже отмечалось в п. 4 § 4, квантование энергии электрона приводит к специфическим особенностям поведения металлов в магнитном поле. Как показывает опыт, все эти явления можно разбить на два основных класса.

1) *Осцилляционные* магнитные явления, для которых характерен немонотонный ход зависимости той или иной физической характеристики металла от магнитного поля. К этим явлениям относятся эффект де Гааза — ван Альфена (осцилляционная зависимость магнитной восприимчивости от  $H$ ), Шубникова — де Гааза (осцилляционная зависимость удельной электропроводности от  $H$ ), осцилляции с изменением  $H$  в поглощении металлом ультразвуковых колебаний и т. п.

2) *Резонансные* явления, связанные с квантовыми переходами электронов проводимости с одного уровня Ландау на другой, сопровождаемые поглощением квантов энергии внешнего поля.

Теория этих явлений носит не механический, а статистический характер, однако некоторые общие важные черты этих явлений могут быть предсказаны на основе одних только формул квантования (11.90) и (11.91). А именно осцилляции в магнитном поле ряда равновесных величин и кинетических коэффициентов металла связаны с тем, что число заселенных электронами уровней с энергией, меньшей энергии Ферми  $\zeta_0$ , изменяется, согласно (11.90), на единицу при изменении обратного значения магнитного поля  $\Delta(1/H)$  на величину  $|e| \hbar / c S(\zeta_0, p_z)$ . Зависимость величины этого периода от  $p_z$ , конечно, несколько сглаживает резкую зависимость от магнитного поля. Поэтому основную роль в осцилляционных явлениях должны играть электроны с теми значениями

\*) Более строгое квантовое рассмотрение (см. [45, 57, 60]) показывает, что благодаря периодическому характеру функции  $\varepsilon(p)$  и в случае открытых траекторий в квазинепрерывном спектре электрона проводимости возникают специфические разрывы.

ми  $p_z$ , для которых площадь сечения  $S(\zeta_0, p_z)$  экстремальна (рис. 11.15), поскольку для таких сечений период должен слабее всего зависеть от  $p_z$ , т. е.

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{|e|h}{cS_{\text{экстр}}(\zeta_0)}. \quad (11.93)$$

Легко видеть, что для случая квадратичного закона дисперсии  $S_{\text{экстр}}(\zeta_0) = 2\pi m^* \zeta_0$ , и, следовательно, (11.93) точно переходит в полученное выше выражение для периода (11.37).

Естественно, что осцилляционные эффекты, в частности явление де Гааза — ван Альфена, могут быть обнаружены, если выполнены условия

$$\omega_H \tau > 1, \quad (11.94a)$$

$$h\omega_H > kT, \quad (11.94b)$$

где  $\tau$  — среднее время свободного пробега электронов проводимости. Условие (11.94a) означает, что соударения электронов с фононами не нарушают их циклотронных «орбит» и их квантования, а условие (11.94b) означает, что расстояние между уровнями Ландау у поверхности Ферми не должно размываться за счет появления там максвелловского «хвоста» при  $T > 0^\circ \text{ К}$ .

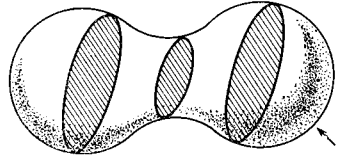


Рис. 11.15. Пример экстремальных сечений поверхности Ферми. Направление магнитного поля обозначено стрелкой [45].

**6. Пара- и диамагнетизм фермионов с произвольным законом дисперсии в металлах.** а. Слабые магнитные поля ( $\zeta_0 \gg \mu_B H \gg kT$ ). В случае свободного электронного газа этот вопрос был подробно рассмотрен в §§ 3 и 4. Для произвольного закона дисперсии (см. [45]) при определении магнитного момента металла следует учитывать вклад в диамагнитный момент не только электронов проводимости (т. е. электронов частично заполненных энергетических полос), но также электронов целиком заполненных полос\*. Как мы видели, расчет по модели свободных электронов (см. § 3) показывает, что при низких температурах ( $kT \ll \zeta_0$ )  $\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}}$  слабо зависит от температуры и определяется в первом приближении, согласно (11.11), числом электронов (на единичный интервал энергии) вблизи уровня Ферми, т. е.

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}} = \mu^2 g(\zeta_0). \quad (11.95)$$

При этом обычно принимается, что здесь магнитный момент  $\mu$  совпадает с  $\mu_B$ . Если же учесть, что фактически в металле находится не свободный электронный газ, а ферми-жидкость квазичастиц с произвольным законом дисперсии, то под  $\mu$  следует понимать некоторую эффективную величину, отличную от  $\mu_B$ . Эта перенормировка магнитного момента в какой-то мере и учитывает эффект межэлектронного взаимодействия [46]. Это затрудняет сколько-нибудь строгое количественное сравнение формулы (11.95) с опытом\*\*, поскольку здесь мы имеем дело с двумя неизвестными величинами  $\mu$  и  $g(\zeta_0)$ . Помимо этого имеются еще две причины, осложняющие такое сравнение.

*Во-первых*, как уже отмечалось выше, в ферми-газе парамагнетизм всегда сосуществует с диамагнетизмом, а соответствующие вклады в восприимчивости одного порядка величины (для свободного ферми-газа  $|\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}}| = 1/3 \chi_{\text{эл}}^{\text{PM}}$ , что является прямым следствием вырождения ферми-системы).

Поскольку в обычно используемых интервалах магнитных полей и температур  $\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}}$  и  $\chi_{\text{эл}}^{\text{PM}}$  практически не зависят от  $T$  и  $H$ , то их разделение весьма затруднительно. Фик и Микеска [64] обратили внимание на то, что при наложении высокочастотного магнитного поля можно поддерживать различные температуры спиновой  $T_s$  и орбитальной  $T_0$  подсистем. Расчет показывает, что в этом случае для свободного ферми-газа  $\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}}$  оказывается пропорциональной отношению  $T_0/T_s$ , в то время как  $\chi_{\text{эл}}^{\text{DM}}$  при выполнении условий

$$kT_0 \ll \zeta_0, \quad kT_0 \ll 2 \left| \frac{kT_s}{g\mu_B H} \right| \zeta_0 \quad \text{и} \quad \left( \frac{\mu_B H}{kT_0} \right)^2 \left( \frac{\zeta_0}{kT_0} \right)^{1/2} \ll 1$$

\*) Вклад в парамагнитный момент от электронов заполненных полос из-за отсутствия свободных состояний вблизи занятых приводит к экспоненциальной зависимости парамагнитного момента от температуры. Следовательно, парамагнетизм металла в основном определяется только электронами проводимости. Заметим, однако, что разделение магнитного момента кристалла на пара- и диамагнитный возможно только в «слабых» полях, когда магнитный момент линейно зависит от поля.

\*\*\*) Из (11.90) при  $\mu = \mu_B$  сразу вытекает исключительно простая корреляция между парамагнитной восприимчивостью вырожденного ферми-газа и его теплоемкостью (см. ниже раздел Б), используя которую и можно было бы проводить такое сравнение.

по-прежнему не зависит от температуры. Для суммарной восприимчивости получаем

$$\chi_{эл} = \chi_{эл}^{ПМ} + \chi_{эл}^{ДМ} = \frac{m\mu_B^2}{\pi^2\hbar^2} (3\pi^2n)^{1/3} \left[ \frac{T_0}{T_s} - \frac{1}{3} \right].$$

При  $T_s = T_0$  получаем обычный результат; при  $T_s = 3T_0$   $\chi_{эл} = 0$ ; при  $|T_s| > T_0$  и  $T_s < 0$  (отрицательные спиновые температуры!) всегда  $\chi_{эл} < 0$ . При насыщении ( $T_s = \infty$ ) приходим к случаю диамагнетизма Ландау. Естественно, что эти результаты могут измениться, если учесть взаимодействие электронов с кристаллической решеткой, а также межэлектронное взаимодействие.

*Во-вторых*, в ряде кристаллов может быть сильной спин-орбитальная связь. Это приводит к более сложной, чем в случае свободных электронов, структуре парамагнитных энергетических уровней, поскольку в данном случае квантовое состояние электрона в магнитном поле уже не может определяться спиновым квантовым числом (см. [42]).

*б. Перенормировка магнитного момента фермиона.* Покажем в несколько упрощенной форме, как взаимодействие между электронами может привести к необходимости заменить в (11.11) или (11.95)  $\mu_B$  на  $\mu$ . Полученные выше формулы для парамагнитной восприимчивости электронного ферми-газа [см. (11.11), (11.20) и (11.20)] выводились при полном игнорировании всех эффектов взаимодействия между электронами. Ряд исследователей делали неоднократные попытки учесть влияние этого взаимодействия на магнитные свойства электронов проводимости металлов [Пайнс (1955, 1963). Бом (1964) и [63—69)]. В случае электронного газа, когда взаимодействие между электронами учитывается в рамках самосогласованного поля, оператор энергии системы сводится к сумме операторов кинетических энергий  $p_i^2/2m$  и аддитивных потенциальных энергий  $V(r_i)$  отдельных частиц:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \left[ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(r_i) \right], \quad (11.96)$$

где  $r_i$  — радиус-вектор  $i$ -й частицы,  $p_i$  — оператор ее импульса,  $m$  — масса. В зонной теории предполагается, что в  $V(r_i)$  включены периодические потенциалы полной решетки и самосогласованный потенциал всех остальных электронов. Последнее требует, конечно, специального количественного обоснования. Строго говоря, к гамильтониану (11.96) нужно добавить еще энергию парного взаимодействия между электронами, т. е.

$$\hat{\mathcal{H}}_{вз} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (11.97)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между электронами  $i$  и  $j$ . В нулевом приближении каждый электрон описывается волновой функцией в виде плоской волны, умноженной на спиновую функцию  $c_\sigma(s)$ :

$$\psi_{k,\sigma}(r,s) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(k \cdot r)} c_\sigma(s). \quad (11.98)$$

Здесь  $\sigma$  — спиновое квантовое число, равное  $1/2$  или  $-1/2$ ;  $L$  — линейный размер кристалла. Волновая функция всего газа фермионов, в соответствии с требованиями квантовой механики тождественных ферми-частиц, равна антисимметризированной сумме произведений всех индивидуальных функций (11.98) (слэтеровский определитель):

$$\begin{aligned} & \psi_{k_1 \dots k_N \sigma_1 \dots \sigma_N}(r_1, \dots, r_N; s_1, \dots, s_N) = \\ & = \begin{vmatrix} \psi_{k_1 \sigma_1}(r_1, s_1) & \psi_{k_1 \sigma_1}(r_2, s_2) & \dots & \psi_{k_1 \sigma_1}(r_N, s_N) \\ \psi_{k_2 \sigma_2}(r_1, s_1) & \psi_{k_2 \sigma_2}(r_2, s_2) & \dots & \psi_{k_2 \sigma_2}(r_N, s_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{k_N \sigma_N}(r_1, s_1) & \psi_{k_N \sigma_N}(r_2, s_2) & \dots & \psi_{k_N \sigma_N}(r_N, s_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (11.99)$$

Если локальные потенциалы  $V(r_i)$  заменить потенциалом равномерно распределенного по объему положительного заряда ионов, то это обеспечит устойчивость системы и, кроме того, (11.99) будет собственной функцией оператора (11.96). Это дает возможность вычислить энергию ферми-газа. При больших концентрациях электронного газа  $n$  это основной вклад в энергию системы. Если (11.97) рассматривать как энергию возмущения, то, согласно теории возмущений поправка к энергии системы в первом приближении равна диагональному матричному элементу оператора  $\hat{\mathcal{H}}_{вз}$  вычисленному с помощью волновых функций (11.99). К сожалению, в силу дальнего действия характера кулоновского взаимодействия (т. е. его медленного спада с увеличением расстояния между электронами) обычная теория возмущения в данном случае неприменима из-за расходимостей, появляющихся во втором и более высоких приближениях. С по-

мощью обычной теории возмущения можно учесть в первом приближении (по степеням концентрации) лишь так называемую обменную энергию, которая определяется следующей двойной суммой:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{об} &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{k}', \mathbf{k} \right\rangle = \\ &= -\frac{1}{2L^6} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int \int e^{i((\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_1)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \cdot e^{i((\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (11.100)$$

Появление слагаемого (11.100) в выражении для энергии газа фермионов является следствием принципа Паули, так же как и появление большой (при больших концентрациях электронов) нулевой кинетической энергии  $\zeta_0$  [см. (11.8)] и установление корреляции во взаимном расположении спинов электронов (результатирующей спиновый момент равен нулю при  $H=0$  и  $T=0^\circ \text{K}$ ). В первом приближении, кроме обменной энергии (11.100), следует учитывать еще квазикулоновскую энергию взаимодействия электронов

$$\mathcal{E}_{кул} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} \int \int |\Psi_{\mathbf{k}, \sigma}(\mathbf{r}, s)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\Psi_{\mathbf{k}', \sigma'}(\mathbf{r}', s')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (11.101)$$

Ее также можно вычислить [см., например, Вильсон (1953)], и она равна

$$\mathcal{E}_{кул} = \frac{3e^2}{5} L^3 \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (11.102)$$

Эта энергия при всех магнитных расчетах входит в полную энергию газа как аддитивная константа, поскольку она зависит от полной концентрации электронов с обеими проекциями спинов, равной сумме концентраций для  $+$  и  $-$  спинов:  $n = n_+ + n_-$ .

В (11.100) интеграл

$$U(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} e^{i((\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_2$$

можно рассматривать как потенциал, создаваемый объемным зарядом с плотностью  $e^2 \exp[i((\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_2)]$ , который удовлетворяет уравнению Пуассона  $\Delta U(\mathbf{r}) + 4\pi e^2 \exp[i((\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r})] = 0$ , решение которого известно [см. Маделунг (1960)]:

$$U(\mathbf{r}) = 4\pi \frac{e^2 \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2}.$$

Подставляя это значение в матричный элемент (11.100), находим

$$\left\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{k}', \mathbf{k} \right\rangle = \frac{1}{L^6} \int \frac{4\pi e^2 d\mathbf{r}_1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \frac{4\pi e^2}{L^3 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}. \quad (11.103)$$

Сумму по  $\mathbf{k}$  от (11.103) можно заменить интегралом  $\frac{L^3}{(8\pi^3)} \int d\mathbf{k}$ :

$$\sum_{\mathbf{k}'}' \left\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \mathbf{k}', \mathbf{k} \right\rangle = \frac{e^2}{2\pi^2} \int \int \int \frac{dk'_x dk'_y dk'_z}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2}. \quad (11.104)$$

После введения полярных координат в  $\mathbf{k}'$ -пространстве  $k', \theta, \varphi$  тройной интеграл в (11.104) вычисляется элементарно:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_\Phi} k' dk' \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta} &= \frac{2\pi}{k} \int_0^{k_\Phi} k' dk' \cdot \ln \frac{k+k'}{|k-k'|} = \\ &= \pi \left( 2k_\Phi + \frac{k^2 - k_\Phi^2}{k} \ln \frac{|k_\Phi - k|}{k_\Phi + k} \right), \end{aligned} \quad (11.105)$$

где  $k_\Phi$  — волновое число на поверхности Ферми, и поэтому по (11.7)  $k_\Phi = (3\pi^2 n)^{1/3}$ . Подставляя (11.105) в (11.104) и затем в (11.100), после элементарного интегрирования находим

$$\mathcal{E}_{об} = -\frac{L^3 e^2 k_\Phi^4}{8\pi^3} = -\frac{3Ne^2}{8} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (N = L^3 n). \quad (11.106)$$

Это обменная энергия электронов с одной ориентацией спина, а поскольку в каждом состоянии с данным  $k$  имеется два электрона с противоположными спинами, то полный вклад от обменной энергии равен удвоенной величине (11.106). Если записать

полную энергию обмена при неравных  $n_+$  и  $n_-$ , то получим \*)

$$\mathcal{E}_{\text{об}}(n_+, n_-) = -\frac{L^3 e^2}{8\pi^3} [(6\pi^2 n_+)^{4/3} + (6\pi^2 n_-)^{4/3}]. \quad (11.107)$$

Для свободных электронов закон дисперсии и функция плотности состояний определяются выражениями (11.4) и (11.9). Тогда, зная функцию распределения Ферми—Дирака, легко вычислить также полную кинетическую энергию электронного газа, произведя интегрирование по частям:

$$\mathcal{E}_{\text{кин}} = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{16\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{5h^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{5/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

Заменяя в первом приближении  $\partial f/\partial \varepsilon$  дельта-функцией  $\delta(\varepsilon - \zeta_0)$ , находим, используя также (11.8),

$$\mathcal{E}_{\text{кин}} = \frac{16\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{5h^3} \varepsilon_{\Phi}^{5/2} = \frac{L^3 h^2}{80\pi^4 m} [(6\pi^2 n_+)^{5/3} + (6\pi^2 n_-)^{5/3}]. \quad (11.108)$$

Однако энергии (11.107) и (11.108) не являются единственными энергиями, которые зависят от «намагниченности» газа электронов, пропорциональной разности ( $n_+ - n_-$ ). Кроме того, существует еще энергия корреляции электронов с противоположными спинами. Это как раз та часть энергии, которую нельзя учесть в рамках простой теории возмущений. Ее обычно называют корреляционной энергией [см., например, Зейтц (1949), Бом (1964), Пайнс (1963)], и она формально определяется как разность истинной полной энергии электронного газа  $\mathcal{E}$  и суммы энергий (11.108), (11.107) и (11.102), т. е.

$$\mathcal{E}_{\text{корр}} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\text{кин}} - \mathcal{E}_{\text{об}} - \mathcal{E}_{\text{кул}}. \quad (11.109)$$

Вычисление  $\mathcal{E}_{\text{корр}}$  представляет собой весьма сложную проблему. Поэтому мы не имеем возможности останавливаться здесь на подробностях вывода зависимости  $\mathcal{E}_{\text{корр}}$  от концентрации электронного газа. С некоторыми аспектами этой проблемы читатель может ознакомиться в обзорах Пайнса (1955), а также в работах Хаббарда [69] и лекциях Пайнса (1963). Здесь мы лишь укажем, что эту энергию мы можем представить в виде

$$L^{-3} \mathcal{E}_{\text{корр}} \approx n_+ G(n_-) + n_- G(n_+), \quad (11.110)$$

где функции  $G(n)$  у различных авторов имеют различный вид. Например, Вигнер [66, 67] для обычных значений концентрации электронов в металле предложил интерполяционную формулу

$$G(n) \approx \frac{-0,58e^2}{10,3r_B + n^{-1/3}}, \quad (11.111)$$

где  $r_B = \hbar^2/m\varepsilon^2$  — боровский радиус. Таким образом, полная внутренняя энергия  $U$  единицы объема как функция  $n_+$  и  $n_-$  [без члена  $\mathcal{E}_{\text{кул}}(n)$ ] может быть записана в виде [[37], Вильсон (1953), Пайнс (1955)]

$$U = \frac{h^2}{80\pi^4 m} [(6\pi^2 n_+)^{5/3} + (6\pi^2 n_-)^{5/3}] + F(n_+) + \\ + F(n_-) + n_+ G(n_-) + n_- G(n_+) + \mu_B (n_+ - n_-) H. \quad (11.112)$$

Первые два члена дают кинетическую энергию Ферми (11.108), третий и четвертый — обменную энергию (11.107), пятый и шестой — корреляционную энергию (11.110), а последний член — энергию относительно внешнего поля  $H$ . Согласно (11.106) функция  $F(n)$  имеет вид

$$F(n) = -e^2 (6\pi^2 n)^{4/3} (8\pi^3)^{-1}. \quad (11.113)$$

Введем новые обозначения:  $n_+ = n/2 + M$ ,  $n_- = n/2 - M$  (здесь  $2M = n_+ - n_-$  — намагниченность электронного газа в единицах  $\mu_B$ ) — и вычислим  $U$  в (11.112) с точностью до членов порядка  $M^2$  (при малых  $M$ ), тогда получим

$$U(M) = U_0 - 2\mu_B M H + \alpha M^2. \quad (11.113a)$$

Здесь

$$\alpha = \frac{h^2}{2n} (3\pi^2 n)^{-1/3} + F''\left(\frac{n}{2}\right) - 2G'\left(\frac{n}{2}\right) + \frac{n}{2} G''\left(\frac{n}{2}\right) = \\ = \alpha_0 (1 + \alpha_1) = \alpha_0 + \alpha_{\text{об}} + \alpha_{\text{корр}(1)} + \alpha_{\text{корр}(2)}, \quad (11.114)$$

\*) Действительно, если  $n_+ = n_- = n/2$ , то из (11.107) получаем удвоенное выражение (11.106).



$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{-1/3}, & \alpha_{об} &= F'' \left( \frac{n}{2} \right), \\ \alpha_{корр(1)} &= -2G' \left( \frac{n}{2} \right), & \alpha_{корр(2)} &= \frac{n}{2} G'' \left( \frac{n}{2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (11.115)$$

и штрихи у  $F$  и  $G$  означают производные соответственно функций  $F(n/2 \pm M)$  из (11.113) и  $G(n/2 \pm M)$  из (11.110) при  $M = 0$ . Если  $\alpha < 0$ , то функция  $U(M)$  имеет максимум при  $M \neq 0$  (при  $H = 0$ ), а это означает, что имеется самопроизвольная намагниченность и металл ферромагнитен (см. ниже гл. 20, где более подробно рассмотрен вопрос об устойчивости паулиевского парамагнитного состояния электронного газа, см. также [70]). Здесь мы рассмотрим случай парамагнитного металла, тогда  $\alpha > 0$  и  $U(M)$  имеет минимум при  $M = \mu_B H/\alpha$ . Следовательно, для  $\chi_{эл}^{пм}$  при  $T = 0^\circ \text{ К}$  имеем

$$\chi_{эл}^{пм} = \frac{2\mu_B^2}{\alpha} = \frac{2\mu_B^2}{\alpha_0(1+\alpha_1)} = \frac{(\chi_{эл}^{пм})_0}{1+\alpha_1}. \quad (11.116)$$

Формула (11.116) переходит в (11.11) при  $G(n) = F(n) = 0$ , когда  $\alpha = \alpha_0$ . Формуле (11.114) можно придать вид (11.11), если произвести «перенормировку» магнитного момента

$$\mu_{эфф} = \mu_B (1 + \alpha_1)^{-1/2}. \quad (11.117)$$

Эта перенормировка и показывает влияние межэлектронного взаимодействия на эффективную величину магнитного момента, о котором шла речь выше при обсуждении формулы (11.95). В частном случае, когда для  $F(n)$  имеем выражение (11.113), а эффектом корреляции можно пренебречь [ $G(n) = 0$ ], получим

$$\chi_{эл}^{пм} = (\chi_{эл}^{пм})_0 \left[ 1 - \frac{4me^2}{\hbar^2} \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{1/3} \right]. \quad (11.118)$$

Из (11.118) видно, что обменное взаимодействие увеличивает паулиевскую восприимчивость (обменные силы «помогают» внешнему полю намагничивать электронный газ). Наоборот, корреляционные члены [при  $G(n) \neq 0$ ] уменьшают величину  $\chi_{эл}^{пм}$ . Об учете этих поправок см. также гл. 20. Для щелочных металлов Пайнс (1955) провел расчет по формуле (11.116) и сравнил с (11.11). Соответствующие значения приведены в табл. 11.2 вместе со значениями обменных и корреляционных параметров, входящих

Таблица 11.2

Значения обменных и корреляционных параметров, входящих в формулы (11.113) — (11.115) для внутренней энергии, а также парамагнитной (паулиевской) восприимчивости щелочных металлов \*)

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
$r_s$	3,22	3,96	4,87	5,18	5,57
$\frac{m^*}{m}$	1,45	0,98	0,93	0,89	0,83
$\alpha_0$	0,326	0,319	0,221	0,207	0,191
$\alpha_{об}$	-0,253	-0,206	-0,167	-0,157	-0,146
$\alpha_{корр(1)}$	0,013	0,015	0,017	0,018	0,019
$\alpha_{корр(2)}$	0,115	0,112	0,109	0,108	0,107
$\alpha_1$	0,201	0,240	0,180	0,176	0,171
$\chi_{эл}^{пм} \cdot 10^6 **$	1,90	0,85	0,60	0,52	0,43
$(\chi_{эл}^{пм})_{газ} \cdot 10^6$	1,17	0,64	0,48	0,44	0,38

\*) Из обзора Пайнса (1955).  
\*\*) Расчет по формуле (11.116).

в выражение для коэффициента  $\alpha$  в формуле для энергии (11.113). Здесь также введена величина  $r_s$  — среднее расстояние между электронами в единицах боровского радиуса  $r_B$ :  $n^{-1} = (4\pi/3) r_s^3 r_B^3$ , а энергии выражены в атомных единицах ридбергах:  $Ry = = me^4/2\hbar^2 = 13,55 \text{ эв}$ .

Из табл. 11.2 видно, что в величинах, составляющих  $\alpha$ , нет компенсации между эффектами обмена и корреляции, и поэтому  $\chi_{эл}^{пм} > (\chi_{эл}^{пм})_0$ . С ростом  $r_s$  эти эффекты начинают компенсировать друг друга, и можно ожидать, что при очень больших  $r_s$  компенсация становится полной. К сожалению, полученные теоретические значения нельзя сравнить с опытом, поскольку практически отсутствуют прямые измерения  $\chi_{эл}^{пм}$  (из-за участия  $\chi_{эл}^{дм}$  и  $\chi_{ион}$ ). Как уже отмечалось выше, только для Li [15] и Na [16] (см. также [71—73]) прямые измерения  $\chi_{эл}^{пм}$  были проведены (подробнее см. гл. 13). Для Li при комнатных температурах получена величина  $\chi_{эл}^{пм} = (2,08 \pm 1) \cdot 10^6$ ; соответствующее теоретическое значение с поправками на температурную зависимость равно  $1,87 \cdot 10^6$ , что показывает хорошее согласие. В случае Na опыт дает  $\chi_{эл}^{пм} = (1,09 \pm 0,08) \cdot 10^6$ , а теоретическое значение равно  $0,85 \cdot 10^6$ , т. е. согласие несколько худшее \*).

Учет влияния обменной и корреляционной энергии необходим также при расчете диамагнитной восприимчивости электронов проводимости. Этот вопрос рассмотрел также Пайнс (1955), который в основу расчета  $\chi_{эл}^{дм}$  взял формулу Пайерлса (11.54), подставляя в нее выражение для  $\xi(k)$ , взятое с учетом эффектов корреляции. Сравнение с опытом обнаружало заметное расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями, указывающее на приближенность исходной формулы Пайерлса (11.54).

Мы еще вернемся к рассмотрению вопроса о  $\chi_{эл}^{пм}$ , когда поведем речь о магнитных свойствах переходных металлов (см. также работу [287]).

в. *Сильные магнитные поля* ( $\mu_B H \gg \zeta_0$ ). Свирский [77] (см. также [78]) рассмотрел задачу о парамагнетизме электронного газа, не пользуясь условием  $\mu_B H \ll \zeta_0$ . При  $T = 0^\circ \text{K}$  эта задача (без учета диамагнетизма Ландау) может быть решена точно \*\*). Он показал, что магнитный момент зависит от внешнего поля нелинейно и при полях  $\mu_B H_k = 2^{-1/3} \zeta_0$  достигает насыщения. В обычных металлах  $\zeta_0 \approx 10^{-12}$  эрг и критическое поле оказывается порядка  $10^8$  э. В связи с развитием техники получения сильных магнитных полей появляется реальная возможность изучения магнитного насыщения в парамагнитных металлах и проверки теоретического нелинейного хода кривой  $\chi_{эл}^{пм}(H)$  в области насыщения

г. *Влияние изменения топологии поверхности Ферми*. При изменении топологии поверхности Ферми следует ожидать некоторых аномалий в спиновой парамагнитной восприимчивости [79, 46]. Эти изменения могут возникать, например, под действием внешнего всестороннего давления  $p$ . Рассмотрим, следуя [79], общий характер этих аномалий. Анализ общих свойств электронной системы в кристалле показывает, что аномалии магнитной восприимчивости и других термодинамических и кинетических характеристик металла связаны с особенностями энергетического спектра электронов проводимости в них, поскольку эти характеристики зависят от функции плотности энергетических состояний  $g(\epsilon)$  и от динамики электронов у поверхности Ферми. Если же энергия Ферми  $\zeta_0$  совпадает или близка к критическому значению энергии  $\epsilon_{кр}$ , при котором происходит изменение топологии изоэнергетических поверхностей,

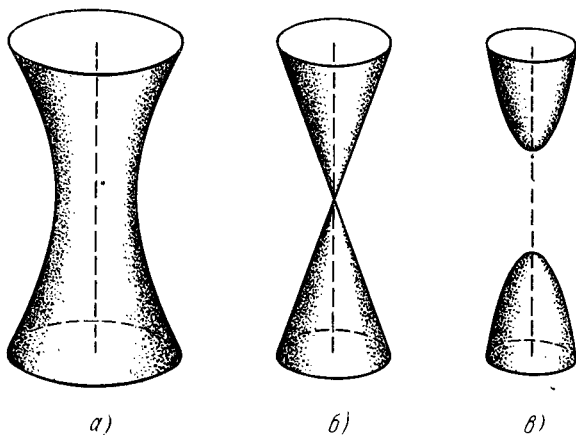


Рис. 11.16. Разрыв «перемычки» на изоэнергетической поверхности. Поверхность б) соответствует критической энергии  $\epsilon_{кр}$ . Поверхность а) соответствует энергии, большей или меньшей  $\epsilon_{кр}$ , а поверхность в) — соответственно меньшей или большей  $\epsilon_{кр}$ .

то это приводит к возникновению особенности в функции  $g(\epsilon)$ . Наиболее существенные изменения топологии изоэнергетических поверхностей  $\epsilon(p) = C$ , где  $C$  — постоянная (к таковым принадлежит и поверхность Ферми  $\epsilon(p) = \zeta_0$ ), могут иметь место, когда

\* ) В работе Абе [74] (см. также [75]) проведено дальнейшее исследование  $\chi_{эл}^{пм}$  на основе результатов, полученных Беллемансом и де Линером [76] для энергии электронного газа в решетке с учетом корреляции.

\*\* ) Аналогичную задачу в области очень высоких температур рассмотрел Румер [24].

при изменении величины постоянной  $C$  (или  $\zeta_0$ ) открытая поверхность переходит в закрытую путем разрыва «перемычки» (см., например, рис. 11.16, *a, б*) и когда, в силу особенностей вида функции  $\varepsilon(p)$ , изоэнергетическая поверхность  $\varepsilon(p) = C$  при некоторых значениях постоянной  $C$  состоит (в пределах даже одной зоны Бриллюэна) не из одной, а из двух или более не соприкасающихся между собой отдельных поверхностей. Поэтому при вариациях величины постоянной  $C$  в  $p$ -пространстве может происходить «отщепление» или «слипание» этих разъединенных поверхностей при каком-то критическом значении  $C = \varepsilon_{\text{кр}}$  (рис. 11.17). Поверхность Ферми в кристалле, конечно, не обязательно должна совпадать с критической поверхностью, т. е. энергия  $\zeta_0$  не должна быть равна  $\varepsilon_{\text{кр}}$ . Однако в принципе можно представить себе, что имеется некоторый физический параметр, с помощью которого можно изменять величину разности  $|\zeta_0 - \varepsilon_{\text{кр}}|$

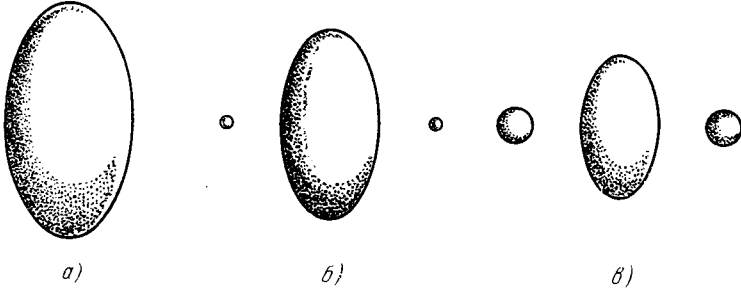


Рис. 11.17. Появление новой полости изоэнергетической поверхности. Поверхность б) соответствует критической энергии  $\varepsilon_{\text{кр}}$ , поверхность а) — энергии  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{кр}}$ , и поверхность е) — энергии  $\varepsilon > \varepsilon_{\text{кр}}$ .

и сделать ее равной нулю. В принципе, согласно формуле (11.8), наиболее простым способом изменения величины энергии Ферми было бы изменение концентрации электронов. Однако практически это можно сделать, лишь меняя химический состав металла (например, добавляя к нему какие-либо примеси с атомами большей или меньшей валентности, чем у основного металла). Однако при этом заметные изменения в величине  $\zeta_0$  требуют большого числа примесей, при котором уже может измениться сам закон дисперсии или даже вообще потерять свой смысл из-за резкого нарушения идеальности кристалла. Более реальным практическим приемом может быть деформация кристаллической решетки при всестороннем сжатии под действием высоких давлений, когда из-за уменьшения удельного объема кристалла растет концентрация электронов  $n$ , а следовательно, по формуле (11.8), растет и энергия Ферми  $\zeta_0$ . Кроме того, при этом, как известно из опыта, уменьшается анизотропия многих свойств кристалла, а это и можно объяснить соответствующими изменениями формы поверхности Ферми (например, поверхность Ферми типа «гофрированного цилиндра» может переходить в замкнутую поверхность, как это показано на рис. 11.16, б). При таком изменении топологии поверхности Ферми симметрия решетки не меняется.

Вблизи особых точек изоэнергетическую поверхность  $\varepsilon(p) = C$  можно аппроксимировать эллипсоидом или двухполым гиперболоидом\*). По аналогии с формулами (11.65) и (11.68) будем иметь

$$\varepsilon(p) = \varepsilon_{\text{кр}} \pm \frac{p_1'^2}{2m_1^*} \pm \frac{p_2'^2}{2m_2^*} \pm \frac{p_3'^2}{2m_3^*}, \quad (11.119)$$

где  $p' = p - p_{\text{кр}}$ . Если все знаки в правой части (11.119) одинаковые (все плюсы или все минусы), то в точке  $p = p_{\text{кр}}$  появляется новая поверхность (см. рис. 11.17); если эти знаки разные (поверхность — гиперболоид), то в критической точке происходит разрыв перемычки (см. рис. 11.16, б).

Для простого квадратичного закона дисперсии в *изотропном* случае (11.5) функция плотности состояний дается формулой (11.9). При *анизотропном* квадратичном законе (11.65) вместо (11.9) будем иметь

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/2} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{мин}})^{1/2}, \\ \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/2} (\varepsilon_{\text{макс}} - \varepsilon)^{1/2}. \end{cases} \quad (11.120)$$

Следовательно, вблизи экстремальных точек  $\varepsilon_{\text{мин}}$ ,  $\varepsilon_{\text{макс}}$  функция  $g(\varepsilon)$  имеет особенность типа  $(\varepsilon - \varepsilon_{\text{экстр}})^{1/2}$ ; она имеется и вблизи критических (не экстремальных) значений энергии. В этом случае при значениях  $\varepsilon$ , близких к  $\varepsilon_{\text{кр}}$ , функцию плотности состояний  $g(\varepsilon)$  можно представить в виде

$$g(\varepsilon) = g_0(\varepsilon) + \delta g(\varepsilon), \quad (11.121)$$

\*) Экстремальные точки  $\varepsilon_{\text{мин}}$  и  $\varepsilon_{\text{макс}}$  тоже можно рассматривать как особые точки, где соответственно возникает или исчезает замкнутая изоэнергетическая поверхность.

где  $g_0(\varepsilon)$  — гладкая функция энергии, а  $\delta g(\varepsilon)$  отлична от нуля с той стороны от критического значения  $\varepsilon_{\text{кр}}$ , где число отдельных изоэнергетических поверхностей с данным значением  $\varepsilon$  возрастает. Если число поверхностей растет с увеличением энергии, то по [79] имеем

$$\delta g(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & (\varepsilon < \varepsilon_{\text{кр}}), \\ \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/2} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{кр}})^{1/2} = \alpha (\varepsilon - \varepsilon_{\text{кр}})^{1/2} & (\varepsilon \geq \varepsilon_{\text{кр}}). \end{cases} \quad (11.122)$$

Аналогичное рассмотрение имеет место для случая разрыва «перемычки» (подробнее см. [46]).

Используем теперь полученные формулы для выяснения характера поведения паулиевского парамагнетизма при  $T = 0^\circ \text{K}$  вблизи критического состояния ( $\xi_0 = \varepsilon_{\text{кр}}$ ). Согласно (11.10) и с заменой  $\mu_B$  на  $\mu_{\text{эфф}}$  намагниченность электронного газа, созданная полем (без учета диамагнетизма), дается выражением

$$I = \frac{1}{2} \mu_{\text{эфф}} [g(\xi_0 + \mu_{\text{эфф}} H) - g(\xi_0 - \mu_{\text{эфф}} H)]. \quad (11.123)$$

Тогда ясно, что парамагнитная восприимчивость  $\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}}$  в критической области вблизи  $\varepsilon_{\text{кр}}$ , где справедлива формула (11.121), имеет вид

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} = (\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_0 + \frac{1}{2} \mu_{\text{эфф}}^2 [\delta g(\xi + \mu_{\text{эфф}} H) + \delta g(\xi - \mu_{\text{эфф}} H)], \quad (11.124)$$

где

$$(\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_0 = \frac{1}{2} \mu_{\text{эфф}}^2 [g(\xi + \mu_{\text{эфф}} H) + g(\xi - \mu_{\text{эфф}} H)] \quad (11.125)$$

— нормальная часть парамагнитной восприимчивости (11.10), а  $\delta g(\xi \pm \mu_{\text{эфф}} H)$  дается формулой (11.122). Таким образом, аномальная часть парамагнитной восприимчивости  $\delta \chi_{\text{эл}}^{\text{пм}}$  в критической области дается выражениями:

$$\left. \begin{aligned} 0 & \quad \text{при } z \pm \mu_{\text{эфф}} H < 0, \\ \frac{\alpha}{2} \mu_{\text{эфф}}^2 (z + \mu_{\text{эфф}} H)^{1/2} & \quad \text{при } z \pm \mu_{\text{эфф}} H \geq 0, \\ \frac{\alpha}{2} \mu_{\text{эфф}}^2 (z - \mu_{\text{эфф}} H)^{1/2} & \quad \text{при } z \pm \mu_{\text{эфф}} H \leq 0, \\ \frac{\alpha}{2} \mu_{\text{эфф}}^2 [(z + \mu_{\text{эфф}} H)^{1/2} + (z - \mu_{\text{эфф}} H)^{1/2}] & \quad \text{при } z \pm \mu_{\text{эфф}} H > 0, \end{aligned} \right\} \quad (11.126)$$

где  $z = (\xi_0 - \varepsilon_{\text{кр}})$ . Естественно, что картина аномалии  $\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}}$  в реальном металле будет несколько осложняться наложением диамагнетизма, поэтому приведенный расчет носит лишь качественный характер. Тем не менее вблизи критического давления, когда  $\xi_0 = \varepsilon_{\text{кр}}$ , следует ожидать резкую аномальную зависимость  $\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}}$  от магнитного поля \*).

д. *Температурная зависимость диамагнитной восприимчивости металлов.* Рассмотренный в п. г случай особенности парамагнитной восприимчивости металлов при высоких давлениях не исчерпывает всех аномалий в их магнитных свойствах (в области слабых полей), обусловленных спецификой их электронного энергетического спектра. В частности, эти аномалии проявляются в довольно существенной температурной зависимости наблюдаемой (суммарной) магнитной восприимчивости ряда металлов. Если мы обратимся опять ко всей совокупности нормальных металлов (см. табл. 11.1), то их можно разбить на диа- и парамагнитные, но при этом диамагнитные в свою очередь разбиваются на металлы, диамагнетизм которых не зависит от температуры (Cu, Ag, Au), и металлы, диамагнетизм которых зависит от температуры (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, C, Sn, Pb, As, Sb, Rh). Естественно предположить, что в первой группе основную роль играет диамагнетизм ионных остовов, который практически не зависит от температуры, а во второй — диамагнетизм электронов проводимости (Веркин [35]). Последний может существенно зависеть от температуры лишь при очень слабом или, наоборот, при очень сильном заполнении полос (когда поверхность Ферми лежит вблизи границ зон Бриллюэна) либо вблизи критических точек ( $\xi_0 \approx \varepsilon_{\text{кр}}$ ) (см. п. г), когда отщепляются отдельные участки от поверхности

\*) При  $T > 0^\circ \text{K}$  эти аномалии будут сглаживаться из-за «размытия» фермиевской ступеньки. Они будут заметными при  $kT \ll |\xi_0 - \varepsilon_{\text{кр}}|$ . Кроме того, в случае магнитных эффектов они будут разыгрываться лишь в узком интервале относительных давлений  $\Delta p / p_{\text{кр}}$ , определяемых относительным смещением подполос энергий для правых и левых спинов (см. рис. 11.2), т. е.  $\Delta p / p_{\text{кр}} \approx \mu_B H / \xi_0$ .

Ферми \*) или происходят разрывы поверхностей Ферми. Эти условия как раз и выполняются в случае указанной выше второй группы диамагнитных металлов. Именно в них также легче всего наблюдается эффект де Гааза — ван Альфена (см. ниже § 6, п. 3). Что же касается щелочных металлов, то у них  $m^* \approx m$ , закон дисперсии очень близок к квадратичному, и поэтому они являются хорошими представителями паулиевских парамагнетиков с  $\chi_{\text{полн}} = \frac{2}{3} \chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} - \chi_{\text{ион}}^{\text{дм}}$ ;  $\chi_{\text{ион}}^{\text{дм}}$  — восприимчивость ионных остовов — у них относительно мала, так как эти остовы по своей электронной структуре аналогичны плотноупакованной оболочке атомов инертных газов.

Более детальное исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости металлов указанной группы можно найти в работе Зильбермана и Ицковича [60].

Заметим, что в областях  $p$ -пространства с аномально малым числом электронов это число может существенно меняться с температурой [хотя общий химический потенциал в целом для всей поверхности Ферми, конечно, очень слабо зависит от температуры; см., например, (11.19)]. Именно это и может оказаться весьма важным, когда свойства металла в основном определяются этими малыми электронными группами. В частности, это имеет место для диамагнетизма висмута, сурьмы и подобных им металлов (см. [36, 46, 81]).

## § 6. Эффект де Гааза — ван Альфена при произвольном законе дисперсии

1. Введение. Выше рассматривались магнитные свойства металлов в основном в случае слабых полей ( $\mu_B H \ll kT$ ), когда в выражении для намагниченности можно было ограничиться лишь членами, линейными относительно поля  $H$ . Поэтому представляет интерес рассмотреть случай сильных магнитных полей. Это тем более важно, что, как будет показано, осцилляционные свойства (о которых выше уже упоминалось в § 4, п. 4) в основном определяются электронами с энергией, лежащей в узком (порядка  $kT$ ) интервале у поверхности Ферми, и поэтому для теоретической трактовки этих свойств достаточно пользоваться «газовой» моделью (с произвольным законом дисперсии). В качестве примера мы рассмотрим здесь наиболее хорошо изученный равновесный осцилляционный эффект де Гааза — ван Альфена в металлах в области сильных полей и низких температур ( $kT \lesssim \mu_B H$ ). Как уже отмечалось в § 4, п. 4. (см. также [48]), это явление носит вполне универсальный характер и оно наблюдалось для большого числа металлов. Качественная теория эффекта де Гааза — ван Альфена в рамках зонной теории была предложена Пайерлсом [49], количественная, более строгая — Ландау (ее изложение дано в работе [28]). Здесь мы остановимся на дальнейшем развитии теории этого эффекта, которое было дано в работах Лифшица и Косевича [29, 30] (см. также [46, 48]), на основе модели газа фермиевских квазичастиц с произвольным законом дисперсии и в квазиклассическом приближении \*\*). Его здесь законно применять, потому что, если магнитное поле не слишком велико, основной вклад в осциллирующую часть термодинамического потенциала вносят квазичастицы с большими квантовыми числами  $n$ , как это следует из (11.90):

$$\frac{cS}{chH} = n \gg 1. \quad (11.127)$$

Используя это уравнение, дающее неявную зависимость энергии фермиевской квазичастицы в магнитном поле от квантового числа  $n$  в квазиклассическом приближении, и учитывая зеемановское расщепление уровней в магнитном поле из-за существования спинового магнитного момента фермионов, имеем для энергетического спектра квазичастицы по (11.36)

$$\varepsilon_{\sigma}(p_z, n; H) = \varepsilon_n(p_z; H) + \sigma \mu H; \quad (11.128)$$

в случае заметной спин-орбитальной связи  $\mu$  может не совпадать с магнетоном Бора, и тогда вообще спиновое квантовое число не является хорошим квантовым числом.

Дальнейший расчет можно рассматривать как повторение «на более высоком уровне» аналогичного расчета для случая квадратичного закона дисперсии в модели свободного газа Ферми, начало которого изложено выше, в § 4, п. 5.

Напомним еще раз, что магнитный момент газа ферми-частиц определяется, согласно общим формулам (см. гл. 5), как производная по полю  $H$  от термодинамического

\*) При определенных, близких к  $\varepsilon_{\text{кр}}$  значениях энергии Ферми объем этих «новых», отщепившихся областей в  $p$ -пространстве очень мал по сравнению с основным объемом, ограниченным «старой» поверхностью Ферми. Число электронов, заполняющих эти малые объемы, мало по сравнению с полным числом в металле. Принято называть эти электроны *малыми электронными группами*.

\*\*) В работах [82, 46] показано, что теория эффекта де Гааза — ван Альфена, которая излагается ниже, сохраняет свою силу и в более общей модели ферми-жидкости по Ландау [49].

потенциала (11.34), где, вместо  $\varepsilon_j$ , следует взять выражение (11.128). Используя формулу для статистического веса (11.27) (без множителя 2, поскольку по спиновым проекциям  $\sigma$  проводится суммирование), находим для термодинамического потенциала (11.34)

$$\Omega = -\frac{VeHkT}{h^2c} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln \left[ 1 + \exp \frac{\zeta - \varepsilon_n(p_z; H) - \sigma\mu H}{kT} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi(n). \quad (11.129)$$

Здесь следует воспользоваться известной из теории рядов Фурье формулой Пуассона, которая имеет вид

$$\sum_{n=n_0}^{\infty} \varphi(n) = \int_a^{\infty} \varphi(n) dn + 2 \operatorname{Re} \sum_{l=1}^{\infty} \varphi(n) \exp(2\pi i l n) dn, \quad (11.130)$$

где  $\bar{n}_0 - 1 < a < n_0$ , а  $\operatorname{Re}$  означает, что от последующего комплексного выражения берется вещественная часть; поскольку в данном случае  $n_0 = 0$ , как это видно из (11.129), то удобно взять  $a = -1/2$ . Тогда (11.129) можно записать так:

$$\Omega = \int_{-1/2}^{\infty} \varphi(n) dn + 2 \operatorname{Re} \sum_{l=1}^{\infty} \int_{-1/2}^{\infty} \varphi(n) \exp(2\pi i l n) dn = \Omega_0 + \Omega_1. \quad (11.131)$$

Сейчас мы покажем, что  $\Omega_0$  монотонно зависит от  $H$  и дает вклад лишь в парамагнетизм, а слагаемое  $\Omega_1$  описывает диамагнетизм Ландау и осциллирующие члены.

2. Парамагнетизм. Введем временное обозначение

$$\zeta^* = \zeta - \sigma\mu H. \quad (11.132)$$

Тогда первое слагаемое правой части (11.131) будет иметь вид

$$\Omega_0 = -\frac{kT\varepsilon HV}{ch^2} \sum_{\sigma} \int_{-1/2}^{\infty} dn \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln \left[ 1 + \exp \frac{\zeta^* - \varepsilon_n(p_z, H)}{kT} \right]. \quad (11.133)$$

Перейдем в (11.133) от интегрирования по  $dn$  к интегрированию по  $d\varepsilon_n$ . Для этого воспользуемся формулами (11.90) и (11.82):

$$dn = \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} d\varepsilon_n = \frac{c}{ehH} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{cm^*}{\hbar eH} d\varepsilon_n = \frac{d\varepsilon_n}{\hbar\omega_H}. \quad (11.134)$$

Итак, вместо (11.133) будем иметь

$$\Omega_0 = -\frac{kTV}{h^3} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} d\varepsilon_n \int_{S(>0)} dp_z \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \ln \left[ 1 + \exp \frac{\zeta^* - \varepsilon_n(p_z, H)}{kT} \right]. \quad (11.135)$$

Напомним, что  $S = S(\varepsilon_n, p_z)$  — площадь сечения изоэнергетической поверхности  $\varepsilon = \text{const}$  плоскостью  $p_z = \text{const}$ . Формулу (11.135) можно переписать в виде, позволяющем произвести интегрирование по частям:

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= -\frac{kTV}{h^3} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} d\varepsilon_n \ln \left[ 1 + \exp \frac{\zeta^* - \varepsilon_n(p_z, H)}{kT} \right] \frac{d}{d\varepsilon_n} \int_{S(>0)} dp_z S(\varepsilon_n, p_z) = \\ &= -\frac{V}{h^3} \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon_n}{\exp \left[ \frac{\varepsilon_n(p_z, H) - \zeta^*}{kT} \right] + 1} \int_{S(>0)} S(\varepsilon_n, p_z) dp_z. \end{aligned} \quad (11.136)$$

Легко видеть, что интеграл по  $dp_z$  в (11.136) дает объем в  $p$ -пространстве  $U(\varepsilon_n)$ , ограниченный изоэнергетической поверхностью  $\varepsilon_n = \text{const}$ . Введя обозначение

$$W(\zeta^*) = \int_0^{\infty} U(\varepsilon_n) \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon_n - \zeta^*}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} d\varepsilon_n,$$

получим

$$\Omega_0 = -\frac{V}{h^3} \sum_{\sigma} W(\zeta^*). \quad (11.137)$$

Поскольку в рассматриваемом случае выполняется неравенство  $\mu H \ll \zeta$ , функцию  $W(\zeta^*)$  можно разложить в ряд по малому параметру  $\mu H/\zeta$ , ограничившись членами нулевого и второго порядка, как это обычно делается в статистике Ферми—Дирака. Тогда, произведя суммирование по двум возможным проекциям спина, получим для  $\Omega_0$

$$\Omega_0 = -\frac{V}{h^3} \left[ 2W(\zeta) + (\mu H)^2 \frac{\partial^2 W(\zeta)}{\partial \zeta^2} \right]. \quad (11.138)$$

Таким образом, магнитный момент будет равен

$$M_{\text{эл}}^{\text{пм}} = \frac{V\mu^2}{h^3} \frac{\partial^2 W(\zeta)}{\partial \zeta^2} H. \quad (11.139)$$

Легко видеть, что при  $kT \ll \zeta$  мы имеем

$$W(\zeta) \approx \int_0^{\zeta} U(\epsilon) d\epsilon$$

и, следовательно,  $\partial^2 W(\zeta)/\partial \zeta^2 \approx \partial U(\zeta)/\partial \zeta$ , поэтому величина  $(V/h^3) \partial U/\partial \zeta$ , входящая в (11.139), дает функцию плотности состояний  $g(\zeta)$  вблизи поверхности Ферми. В результате из (11.139) для магнитной восприимчивости имеем

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} = \mu^2 g(\zeta),$$

т. е., действительно, первое слагаемое  $\Omega_0$  в (11.131) описывает паулиевский парамагнетизм, и мы снова получили известную уже нам формулу (11.11) или (11.90) для паулиевской парамагнитной восприимчивости (с учетом, что величина момента  $\mu$  может отличаться от  $\mu_B$ ).

3. Диамагнетизм и эффект Де Гааза—ван Альфена. Перейдем теперь к анализу второго слагаемого в (11.131), т. е.  $\Omega_1$ , которое описывает диамагнетизм электронного газа и эффект де Гааза—ван Альфена:

$$\Omega_1 = 2 \operatorname{Re} \sum_{l=1}^{\infty} \int_{-1/2}^{\infty} \varphi(n) \exp(2\pi i l n) dn = -\frac{VeH}{ch^2} \sum_{\sigma} 2 \operatorname{Re} \sum_{l=1}^{\infty} I_l, \quad (11.140)$$

где

$$I_l = kT \int_{-1/2}^{\infty} dn \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln \left[ 1 + \exp \frac{\zeta^* - \epsilon_n(p_z, H)}{kT} \right] \exp(2\pi i l n). \quad (11.141)$$

Переходим в (11.141) от интегрирования по  $dn$  к интегрированию по  $d\epsilon_n$ , как это делалось в (11.133), используя соотношения (11.134), (11.82) и (11.90). Это дает

$$I_l = kT \int_0^{\infty} d\epsilon_n \ln \left[ 1 + \exp \frac{\zeta^* - \epsilon_n}{kT} \right] \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \frac{\partial n}{\partial \epsilon_n} \exp[2\pi i l n(\epsilon_n, p_z)]. \quad (11.142)$$

Интегрируя (11.142) по частям и замечая, что получающийся после этого внеинтегральный член равен нулю, и учитывая также (11.90), находим

$$\begin{aligned} I_l &= \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon_n}{\exp \frac{\epsilon_n - \zeta^*}{kT} + 1} \int_0^{\epsilon_n} d\mathcal{E} \int_{n>0} dp_z \frac{\partial n}{\partial \mathcal{E}} \exp[2\pi i l n(\mathcal{E}, p_z)] = \\ &= \frac{c}{ehH} \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon_n}{\exp \frac{\epsilon_n - \zeta^*}{kT} + 1} \int_0^{\epsilon_n} d\mathcal{E} \int_{S(>0)} dp_z \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \exp \left\{ 2\pi i l \left[ \frac{c}{ehH} S'(\mathcal{E}, p_z) - \gamma \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11.143)$$

Напомним, что мы используем квазиклассическое приближение (11.127). Кроме того, в выражении  $I_l$  все величины, за исключением  $(e \frac{\epsilon_n - \zeta^*}{kT} + 1)^{-1}$  и  $\exp(2\pi i l n)$ , медленно меняются с изменением  $\epsilon_n$  и  $p_z$ . Это позволяет для оценки интеграла (11.143) применить метод перевала, известный из теории функций комплексной переменной. При этом основной вклад в  $I_l$  дает интегрирование 1) по окрестности точки экстремума  $n(\mathcal{E}, p_z)$  или  $S(\mathcal{E}, p_z)$ , т. е. стационарной точки, в которой  $\partial n/\partial p_z = \partial S/\partial p_z = 0$  (случай экстремальных сечений — см. рис. 11.15), и 2) по окрестности вершин области

интегрирования, когда  $n = 0$ ,  $S = 0$ , т. е. когда сечения  $p_z = \text{const}$  касаются поверхности Ферми. Нас будут интересовать лишь стационарные точки, поскольку вклад в осциллирующую часть термодинамического потенциала (11.129), как показано в [46], дает интегрирование лишь вблизи этих точек. Интегрирование по окрестности вершин дает непериодическую часть  $\Omega$ , определяющую обычный диамагнетизм Ландау \*).

Итак, вблизи экстремальных сечений можно положить

$$\left. \begin{aligned} n(\mathcal{E}, p_z) &\approx n_m(\mathcal{E}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right)_m (p_z - p_z^{(m)})^2, \\ S(\mathcal{E}, p_z) &\approx S_m(\mathcal{E}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial p_z^2} \right)_m (p_z - p_z^{(m)})^2, \end{aligned} \right\} \quad (11.144)$$

где  $p_z^{(m)}$  соответствует стационарной точке.

Таким образом, первое интегрирование по  $dp_z$  в (11.141) дает

$$\sum_m \frac{\partial n_m(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \exp[2\pi i l n_m(\mathcal{E})] \int_{p_z^{(m)} - 0}^{p_z^{(m)} + 0} dp_z \exp \left[ 2\pi i l \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right)_m (p_z - p_z^{(m)})^2 \right], \quad (11.145)$$

где суммирование по  $m$  ведется по всем экстремальным точкам функции  $n(\mathcal{E}, p_z) = cS(\mathcal{E}, p_z)/ehH$  при фиксированном значении  $\mathcal{E}$ , точки с  $n_m = 0$  исключаются из суммы. Легко показать (см. [30]), что интеграл в (11.145) равен

$$\left[ l \left| \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right|_m \right]^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\mp i x^2) dx = \left[ l \left| \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right|_m \right]^{-1/2} \exp\left(\pm i \frac{\pi}{4}\right). \quad (11.146)$$

Фаза  $i\pi/4$  в (11.146) входит со знаком плюс, если сечение максимально ( $S_m = S_{\text{макс}}$ ), и со знаком минус, если оно минимально ( $S_m = S_{\text{мин}}$ ). При втором интегрировании по  $d\mathcal{E}$  в (11.143) следует учесть, что, как правило (за редким исключением самопересекающихся изоэнергетических поверхностей),  $\partial n_m / \partial \mathcal{E} \neq 0$ . Поэтому при интегрировании по  $d\mathcal{E}$  функции (11.145) [после подстановки туда выражения из (11.146)] в интервале значений  $\mathcal{E}$ , определяемом пределами интегрирования  $(0, \varepsilon_n)$ , нет стационарных точек, и, следовательно, основной вклад дают точки на самих пределах интегрирования ( $\mathcal{E} = 0$  и  $\mathcal{E} = \varepsilon_n$ ). При этом нижний предел ( $\mathcal{E} = 0$ ) нам неинтересен, так как он дает основной вклад в неосциллирующую часть  $\Omega_1$  [30]. Для верхнего предела разложим  $n_m(\mathcal{E})$  по степеням  $(\mathcal{E} - \varepsilon_n)$ :  $n_m(\mathcal{E}) \approx n_m(\varepsilon_n) + \frac{\partial n_m}{\partial \varepsilon_n}(\mathcal{E} - \varepsilon_n)$ . Таким образом, второе интегрирование по  $d\mathcal{E}$ , согласно (11.133) и (11.134), дает

$$\begin{aligned} \sum_m \int_{\varepsilon_n=0}^{\varepsilon_n} d\mathcal{E} \frac{\partial n_m(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n} \exp \left[ 2\pi i l n_m(\varepsilon_n) \left( l \left| \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right|_m \right)^{-1/2} \right] \times \\ \times \exp\left(\pm i \frac{\pi}{4}\right) \exp \left[ 2\pi i l \frac{\partial n_m}{\partial \varepsilon_n}(\mathcal{E} - \varepsilon_n) \right] = \\ = \frac{\exp\left(-i \frac{\pi}{2}\right)}{2\pi l^{3/2}} \sum_m \left| \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right|_m^{-1/2} \exp\left(\pm i \frac{\pi}{4}\right) \exp[2\pi i l n_m(\varepsilon_n)]. \end{aligned} \quad (11.147)$$

Подставляя (11.147) в (11.143), мы должны провести третье интегрирование по  $d\varepsilon_n$ :

$$I_l = \frac{\exp\left(-i \frac{\pi}{2}\right)}{2\pi l^{3/2}} \sum_m \exp\left(\pm i \frac{\pi}{4}\right) \int_0^{\infty} \frac{\exp[2\pi i l n_m(\varepsilon_n)] d\varepsilon_n}{\left( \exp \frac{\varepsilon_n - \zeta^*}{kT} + 1 \right) \left| \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right|_m^{1/2}}. \quad (11.148)$$

В подынтегральном выражении в (11.148) опять, как и в подынтегральном выражении (11.147), нет стационарных точек ( $\partial n_m / \partial \varepsilon_n \neq 0$ ). Однако мы здесь воспользуемся резким нестационарным характером функции распределения Ферми в точке  $\varepsilon_n = \zeta^*$ , интегрирование вблизи которой и дает основной вклад в интеграл (11.148). Используем

\*) Следует заметить, что окрестность точек с  $S(\mathcal{E}, p_z) = 0$  соответствует, по (11.90), малым квантовым числам  $n$ , для которых квазиклассическое приближение, вообще говоря, неприменимо. Поэтому вычисление соответствующего этим точкам вклада в интеграл  $I_l$  может дать правильное значение диамагнетизма Ландау только в частных случаях, когда квазиклассические уровни энергии совпадают с точными уровнями при всех  $n$ , как, например, в случае квадратичного закона дисперсии.



разложение

$$n_m(\varepsilon_n) = n_m(\zeta^*) + \left( \frac{\partial n_m}{\partial \varepsilon_n} \right)_{\varepsilon_n = \zeta^*} (\varepsilon_n - \zeta^*)$$

и получаем для (11.148)

$$I_l = \frac{\exp\left(-i \frac{\pi}{2}\right)}{2\pi l^{3/2}} \sum_m \exp\left[-2\pi i l n_m(\zeta^*) \pm i \frac{\pi}{4}\right] \left| \frac{\partial^2 n}{\partial p_z^2} \right|_{m; \varepsilon_n = \zeta^*} \times \\ \times \int_0^\infty \frac{\exp\left[2\pi i l \left( \frac{\partial n_m}{\partial \varepsilon_n} \right)_{\varepsilon_n = \zeta^*} (\varepsilon_n - \zeta^*) d\varepsilon_n\right]}{\exp \frac{\varepsilon_n - \zeta^*}{kT} + 1} = (2\pi)^{-1/2} \left( \frac{e\hbar H}{c} \right)^{3/2} \frac{(-1)^l}{l^{5/2}} \times \\ \times \frac{\Psi(l\lambda) \exp\left[i \frac{lc}{e\hbar H} S_m(\zeta^*) \mp i \frac{\pi}{4} - 2\pi i l \gamma\right]}{\left| \frac{\partial^2 S}{\partial p_z^2} \right|_{m; \zeta^*} \left( \frac{dS}{d\zeta^*} \right)_{m; \zeta^*}}, \quad (11.149)$$

где

$$\lambda = \frac{2\pi^2 kT}{\hbar \omega_H} \quad \text{и} \quad \Psi(l\lambda) = \frac{l\lambda}{\text{sh } l\lambda}. \quad (11.150)$$

При вычислении интеграла в (11.149) мы ввели новую переменную  $x = (\varepsilon_n - \zeta^*)/kT$  и, используя условие  $kT \ll \zeta^*$ , распространили пределы интегрирования от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Согласно (11.140), для того чтобы с помощью (11.149) найти термодинамический потенциал  $\Omega_l$  (его осциллирующую часть), нужно еще произвести суммирование по спиновым проекциям  $\sigma$  и по  $l$ . При суммировании по  $\sigma$  везде, кроме аргумента показательной функции, можно заменить  $\zeta^*$  на  $\zeta$ , так как  $\mu H \ll \zeta$ . Однако показатели у  $\exp S_m(\zeta^*)$  нужно разложить по степеням  $\mu H/\zeta$  и ограничиться первой степенью разложения

$$S_m(\zeta^*) = S_m(\zeta) \pm \mu H \frac{\partial S_m}{\partial \zeta}.$$

Учет этого небольшого изменения  $S_m(\zeta^*)$  необходим, поскольку из условия квазиклассичности задачи  $cS/e\hbar H \gg 1$  и небольшие изменения  $S_m$  приводят к существенным изменениям показателя в экспоненте в (11.149). Учет указанное обстоятельство. Затем произведем оба суммирования и возьмем вещественную часть от (11.140), используя для  $I_l$  выражение (11.149). В результате для осциллирующей части термодинамического потенциала находим

$$\tilde{\Omega}_l = - \frac{V}{\pi^2 (2\pi)^{1/2} \hbar^3} \left( \frac{e\hbar H}{c} \right)^{5/2} \sum_m \left| \frac{\partial^2 S(\varepsilon, p_z)}{\partial p_z^2} \right|_{m; \zeta}^{-1/2} \left( \frac{\partial S_m}{\partial \zeta} \right)^{-1} \times \\ \times \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^l \Psi(l\lambda)}{l^{5/2}} \cos \left\{ l \left[ \frac{c}{e\hbar H} S_m(\zeta) - 2\pi\gamma \right] \pm \frac{\pi}{4} \right\} \cos \left( \pi l \frac{m^*}{m} \right). \quad (11.151)$$

Осциллирующую часть магнитного момента можно найти путем дифференцирования (11.151) по полю  $H$ . При этом члены, зависящие от  $H$  в (11.151), кроме косинуса, медленно меняются с  $H$  и при дифференцировании их можно считать приближенно постоянными. Тогда для осциллирующей компоненты магнитного момента вдоль направления поля \*) получим

$$(M_{\text{осц}})_z \approx - \frac{V}{\pi^2 (2\pi)^{1/2} \hbar^3} \left( \frac{e\hbar}{c} \right)^{3/2} H^{1/2} \sum_m \frac{S_m(\zeta)}{\left| \frac{\partial^2 S}{\partial p_z^2} \right|_{m; \zeta}^{1/2} \left( \frac{\partial S_m}{\partial \zeta} \right)} \times \\ \times \sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^l \Psi(l\lambda)}{l^{3/2}} \sin \left[ l \left( \frac{c S_m(\zeta)}{e\hbar H} - 2\pi\gamma \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \cos \left( \pi l \frac{m^*}{m} \right). \quad (11.152)$$

Из (11.152) видно, что амплитуда и период осциллирующей магнитного момента целиком определяются экстремальной площадью сечения граничной поверхности Ферми

\*) Если нужно вычислить две другие компоненты  $\mathbf{M}$ , лежащие в плоскости, перпендикулярной к вектору  $\mathbf{H}$ , то при дифференцировании  $\tilde{\Omega}_l$  следует учесть зависимость сечения  $S_m$  и ее производных от направления магнитного поля в кристалле.

плоскостью  $(p \cdot H) = \text{const}$ , а также производными от этой площади в экстремальных точках. Заметим, что для квадратичного закона дисперсии  $\varepsilon = p^2/2m$  имеем

$$S(\varepsilon, p_z) = 2\pi m^* \left( \varepsilon - \frac{p_z^2}{2m^*} \right)$$

и

$$S_m(\varepsilon) = 2\pi m^* \varepsilon, \quad \frac{dS_m(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 2\pi m^*, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial p_z^2} \right|_{m; \zeta} = 2\pi \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{1}{2}.$$

Поэтому в данном случае (11.152) принимает вид

$$\begin{aligned} (M_{\text{осц}}^{(0)})_z \approx & -\frac{V}{2\pi^3 \hbar^3} \left( \frac{e\hbar}{c} \right)^{3/2} H^{1/2} \zeta \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} \Psi(l\lambda)}{l^{3/2}} \times \\ & \times \sin \left[ -l \frac{c2\pi m^* \zeta}{e\hbar H} + \frac{\pi}{4} \right] \cos \left( \pi l \frac{m^*}{m} \right), \end{aligned} \quad (11.153)$$

или, используя (11.150), находим для объемной восприимчивости \*

$$\begin{aligned} (\chi_{\text{осц}}^{(0)})_z = & -\frac{V}{\pi \hbar^3} \left( \frac{e\hbar}{c} \right)^{1/2} \frac{m^* k T \zeta}{H^{3/2}} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} l^{-1/2} \times \\ & \times \frac{\cos \left( \pi l \frac{m^*}{m} \right) \sin \left[ \frac{\pi}{4} - l\pi \frac{\zeta}{\mu_{\text{эфф}} H} \right]}{\text{sh} \left( \frac{l\pi^2 k T}{\mu_{\text{эфф}} H} \right)}. \end{aligned} \quad (11.154)$$

Выражение (11.154) является функцией двух параметров:  $\zeta/\mu_{\text{эфф}} H$  и  $kT/\mu_{\text{эфф}} H$ , где  $\mu_{\text{эфф}} = e\hbar/2m^*c$  — эффективный магнетон Бора. Для того чтобы осцилляции были заметны, необходимо, чтобы величина  $\pi^2 kT/\mu_{\text{эфф}} H$  была по крайней мере порядка единицы, т. е.  $H \approx 10^5 T \frac{m^*}{m}$ . Поэтому, если  $m^* \approx m$ , то эффект де Гааза — ван Альфена может наблюдаться лишь в полях  $10^5 - 10^6$  э (при  $T \approx 1^\circ \text{K}$ ). Фактически в тех металлах, где он наблюдается, применяются поля всего лишь порядка  $10^4$  э (при  $T \approx 4^\circ \text{K}$ ). Отсюда вытекает, что эффективные массы квазичастиц, участвующих в эффекте, малы, а именно  $m^*$  лежит в пределах от  $0,1m$  до  $0,01m$ . Далее, из (11.154) следует, что период осцилляций  $\Delta(1/H)$  при  $l=1$  равен  $(\pi \zeta/\mu_{\text{эфф}})^{-1}$ ; подставляя сюда известные выражения для  $\zeta$  из (11.8) и  $\mu_B$ , находим

$$\frac{\mu_{\text{эфф}}}{\pi \zeta} \approx \frac{2}{\pi} \left( \frac{e}{ch} \right) \left( \frac{\pi^2}{3n} \right)^{2/3}. \quad (11.155)$$

Из опыта известно, что периоды  $\Delta(1/H)$  во многих случаях действительно с большой точностью сохраняются постоянными с изменением поля и по величине оказываются порядка  $10^{-6}$  э $^{-1}$ . Но тогда из формулы (11.155) сразу следует (если подставить туда численные значения всех абсолютных констант и помнить, что период  $\Delta(1/H) \approx \mu_{\text{эфф}}/\pi \zeta$ ), что  $n$  должно быть порядка  $10^{18} - 10^{19}$  см $^{-3}$ , т. е. число эффективных для осцилляций магнитной восприимчивости электронов на узел решетки  $n/N$  оказывается порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$  (а иногда еще меньше). Очень малые значения  $n/N$  и  $m^*/m$ , требуемые для объяснения эффекта де Гааза — ван Альфена, сильно отличаются от значений этих же величин, получаемых из оценок величин других эффектов (например, работы выхода, электропроводности и т. п.), где эти отношения оказываются близкими к единице (кроме случая висмута). Только что указанный «парадокс», заключающийся в том, что из наблюдаемых осцилляций мы приходим к аномально малым значениям  $m^*/m$  и  $n/N$ , в принципе легко снимается, если исходить не из формулы (11.154); справедливой для квадратичного закона дисперсии, а из формулы (11.152) для произвольного закона дисперсии. В этом случае периоды осцилляций определяются формулой (11.93), т. е. экстремальными сечениями поверхности Ферми. Для квадратичного закона эти сечения равны

$$S_m^{(0)}(\zeta) \approx 2\pi m^* \zeta_0 = 2\pi m^* \frac{\hbar^2}{8m^*} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} = \pi \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \left( \frac{\hbar}{a} \right)^2 \approx 10^{-37} \text{СГС},$$

\* Это как раз та самая формула, которая получается из последнего слагаемого правой части выражения (11.49) в модели свободного электронного газа с заменой  $m$  на  $m^*$  и  $\mu_B$  на  $\mu_{\text{эфф}}$ .

если концентрацию электронов  $n_0$  заменить через  $a^{-3}$ , где  $a$  — постоянная решетки. Если же концентрация  $n$  не равна  $a^{-3}$ , то можно записать

$$S_m(\xi) = \left(\frac{n_0}{n}\right)^{-2/3} S_m^{(0)}(\xi) = 10^{-37} \left(\frac{n}{n_0}\right)^{2/3}.$$

Для периода имеем

$$\Delta \left(\frac{1}{H}\right)_{\text{теор}} = \frac{eh}{cS_m} = \frac{10^{-36}}{10^{10} \cdot 10^{-37}} \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-2/3} = 10^{-9} \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-2/3} \text{ э}^{-1}. \quad (11.156)$$

Эксперимент дает значение  $\Delta(1/H)_{\text{эксп}} \approx 10^{-6} \text{ э}^{-1}$ .

Сравнивая эти две величины, находим, что  $n/n_0 \approx 10^{-4} \div 10^{-5}$ . Таким образом, общая теория с произвольным законом дисперсии позволяет разрешить указанный выше «парадокс» и утверждать, что наблюдаемые в полях  $H \approx 10^4 \text{ э}$  (при  $T \approx 4^\circ \text{ К}$ ) осцилляции магнитной восприимчивости обусловлены аномально малыми экстремальными сечениями поверхности Ферми при произвольном законе дисперсии. Эти малые сечения могут соответствовать существованию отдельных малых замкнутых участков поверхности Ферми (см. рис. 11.17) или наличию небольших выпуклостей или вмятин на «большой» поверхности Ферми (см. Азбель [83]). Вообще по теории осцилляционных эффектов и в том числе по теории эффекта де Гааза — ван Альфена имеется довольно обширная литература (см., например, [84—96, 284]).

**4. Сравнение теории с опытом.** В опыте измерения обычно ведутся на монокристаллах с определенной ориентацией магнитного поля относительно кристаллографических осей. На рис. 11.6 в качестве примера приведены результаты исследований монокристаллов цинка, где измерялись разности восприимчивостей для главных осей кристалла  $\Delta\chi_{zx} = \chi_z - \chi_x$  или  $\Delta\chi_{zy} = \chi_z - \chi_y$  в зависимости от  $1/H$  (см. Веркин, Дмитренко [21]). На графиках показана типичная кривая зависимости разности магнитной

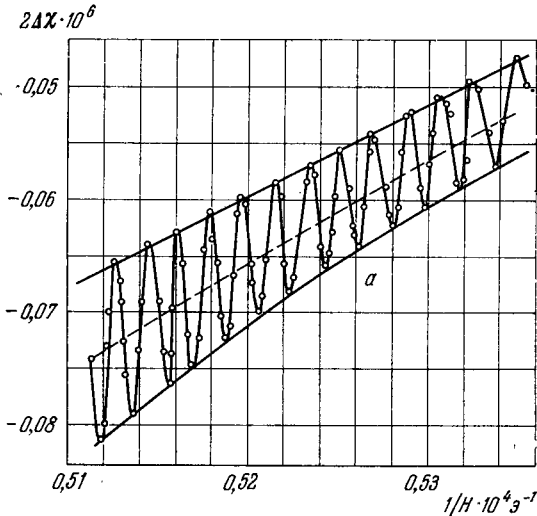


Рис. 11.18. Тонкая структура эффекта де Гааза — ван Альфена у кристалла Zn ( $T = 4,2^\circ \text{ К}$ ) (см. рис. 11.6).

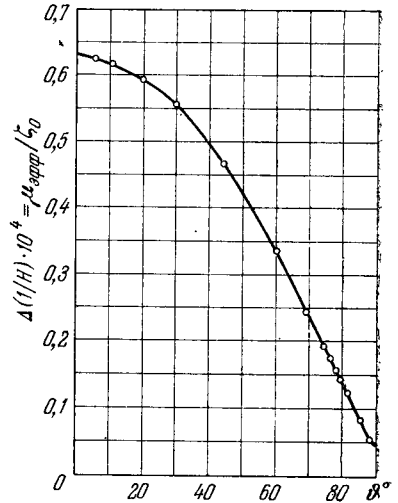


Рис. 11.19. Зависимости периода осциллирующей кривой де Гааза — ван Альфена от направления (угла  $\phi$  относительно гексагональной оси кристалла) магнитного поля по работе [21] для цинка.

восприимчивости от обратного значения магнитного поля для  $\Delta\chi_{zx}$  и при векторе  $\mathbf{H}$ , лежащем в плоскости  $xz$  под углом  $\phi = 25^\circ$  к оси  $z$  \*). Во многих случаях зависимость  $\chi(1/H)$  не ограничивается одной гармоникой, а представляет собой наложение многих. При этом, как правило, периоды этих гармоник резко различны. Это указывает на то, что у большинства металлов поверхность Ферми весьма сложная, что, конечно, затрудняет расшифровку экспериментальных кривых. Кроме того, сама кривая биения типа, изображенного на рис. 11.6, имеет еще тонкую структуру, показанную в виде быстро осциллирующей кривой  $a$  рис. 11.18, которая представляет собой в очень растянутом масштабе по обоим координатным осям маленький участок начала кривой на рис. 11.6.

\*) Биения осциллирующих кривых, которые видим на рис. 11.6 (где приведено одно такое биение), могут быть вызваны различными причинами, например расширением уровней Ландау в кристаллическом поле или наличием двух электронных групп, имеющих близкие параметры. Более подробно об этом можно узнать в работах Зильбермана [57, 58].

Однако использование широких интервалов полей при измерениях, а также тщательное изучение зависимости периодов осцилляций от ориентации магнитного поля в кристалле (см., например, рис. 11.19) позволяют не только расшифровать кривые  $\chi(1/H)$ , но и по измерениям периодов  $\Delta(1/H)$  восстановить форму поверхности Ферми в ряде металлов. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе Лифшица и Погорелова [97], а также в обзоре [46], к которым мы отсылаем читателей.

Шенберг [98], используя методику сверхсильных магнитных полей, сумел наблюдать эффект де Гааза — ван Альфена и для основных групп электронов даже в таких металлах, как медь, серебро и золото (см. также работы на этих металлах [99—102]). Также удалось наблюдать эффект в щелочных металлах [103, 104]. Щелочноземельные металлы (Be, Mg и Ca) исследовались в работах [105—110]; Zn, Cd и Hg — в работах [111—117]; Al, Ga, In и Tl — в работах [118—123], графит исследован в работах [124—126], As, Sb и Bi — в работах [127—131], некоторые разбавленные растворы — в работах [132—135] и, наконец, сплавы и твердые растворы — в работах [136—142].

Исследования эффекта де Гааза — ван Альфена ведутся весьма интенсивно. Исследуется не только «классический» тип эффекта, но также и его особые формы, например в случае тонких металлических пленок (см. [44, 98, 143]).

За последнее время появился ряд работ по измерению эффекта де Гааза — ван Альфена в переходных металлах (см. ниже раздел Б).

**5. Магнитный пробой.** В области сильных магнитных полей, когда справедливо квазиклассическое приближение, Коэн и Фаликов [144] предсказали возможность для электронов проводимости в металлах перескока с одной квазиклассической орбиты в  $p$ -пространстве на другую, соседнюю орбиту. При этом электрон должен преодолеть потенциальный барьер между этими орбитами путем квантового туннельного эффекта.

Этот процесс получил наименование «магнитного пробоя». Теория этого эффекта разрабатывалась в ряде работ [145—157]. Экспериментально он впервые был обнаружен в Mg [158, 159].

Для того чтобы понять физический механизм явления магнитного пробоя, рассмотрим очень простую двумерную модель (в плоскости  $xy$ ) зонной структуры металла. Пусть двумерное  $p$ - или  $k$ -пространство в схеме расширенных зон будет разделено на зоны Бриллюэна в виде прямоугольников с ребрами, равными  $2\pi/a < 2\pi/b$  (где  $a > b$  — параметры прямой решетки). Если вначале считать потенциал периодического поля очень малым, то траектории электрона в магнитном поле, направленном по оси  $z$ , будут иметь вид окружностей (рис. 11.20). Если орбита приближается к границе зоны Бриллюэна  $AB$  (или пересекает), то для электрона появляется возможность брэгговского отражения в

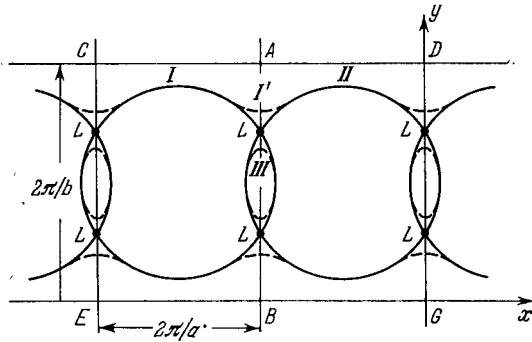


Рис. 11.20. Иллюстрация явления магнитного пробоя в пространстве обратной решетки на примере двумерного кристалла с зонами Бриллюэна в виде прямоугольников (АВЕС, АВGD, ...) с ребрами  $2\pi/a < 2\pi/b$  ( $a > b$  — параметры прямой решетки). Окружности I и II — орбиты свободного электрона в магнитном поле в соседних зонах. (Эти окружности одновременно являются изоэнергетическими «поверхностями».) Под влиянием возмущения периодического потенциала кристалла в точках пересечения  $L$  окружностей I и II происходит расщепление энергии и возникает открытая траектория  $I'$  и новая замкнутая траектория III. Возможность квантового туннельного перехода с орбиты  $I'$  на орбиту III и означает в данном случае явление магнитного пробоя.

т.е. в точке  $L$ . Он может не продолжать свое движение по окружности I в соседней зоне, а перейти с окружности I на окружность II. Если периодический потенциал будет увеличиваться, то в точке «пересечения» орбит произойдет расщепление по энергии, и мы будем иметь открытую траекторию  $I'$ , а части бывших окружностей, попадавшие в соседние зоны, образуют отдельные участки поверхности Ферми и соответственно отдельные замкнутые траектории III (могут быть и такие случаи, когда обе траектории будут замкнутыми, но иметь различные площади). В очень сильном магнитном поле электрон может двигаться не по открытой траектории  $I'$ , а «пробиться» через энергетическую щель, т. е. совершить туннельный переход через область, разделяющую орбиты I и II, и оказаться на орбите III.

Вероятность этого процесса может быть вычислена путем, аналогичным используемому в теории электрического пробоя в диэлектриках (Зинер [160]). Из этой теории следует, что электрическое поле напряженности  $E$  может вызвать заметный туннельный переход электронов через энергетическую щель  $\Delta\mathcal{E}$ , если выполняется условие

$$\frac{eEa\mathcal{E}_F}{(\Delta\mathcal{E})^2} > 1, \quad (11.157)$$

где  $\mathcal{E}_F$  — кинетическая энергия электрона (т. е. энергия Ферми  $\mathcal{E}_F$ ), а  $a$  — параметр кристаллической решетки. В магнитном случае надо величину  $E$  заменить эффективным

полем, создаваемым силой Лорентца в магнитном поле  $H$ :

$$E_{эфф} \approx \frac{v_{\Phi} H}{c},$$

где  $v_{\Phi}$  — скорость Ферми электрона в плоскости, перпендикулярной к  $H$ . Таким образом, условие (11.157) примет вид

$$\frac{ev_{\Phi} H a \xi_{\Phi}}{c (\Delta \xi)^2} \approx \frac{e \hbar}{m c} \frac{k_{\Phi} a \xi_{\Phi}}{(\Delta \xi)^2} > 1. \quad (11.158)$$

Или, вводя выражение для циклотронной частоты  $\omega_H$  по (11.25), получаем окончательно

$$\frac{\hbar \omega_H \xi_{\Phi}}{(\Delta \xi)^2} > 1. \quad (11.159)$$

Из формулы (11.159) видно, что магнитный пробой будет возникать гораздо чаще в случае узких щелей  $\Delta \xi$  (порядка  $10^{-3}$  эв), возникающих при расщеплении полос под влиянием спин-орбитального взаимодействия, начиная с полей  $H \approx 10$  э. В случае же щелей порядка 0,1 эв пробой может возникнуть лишь в полях порядка 100 килоэрстед.

Магнитный пробой вызывает, таким образом, появление новых орбит, с другими по сравнению с беспробоным режимом площадями, а также превращение уровней Ландау в узкие полосы (см. Зильберман [57]), и, наконец, могут возникнуть осцилляции в случае пробоя при изменении  $H$ . Все это может привести, например, к возникновению насыщения в магнетосопротивлении (см. гл. 14), к появлению новых периодов в эффекте де Гааза — ван Альфена [из-за изменения площади сечений поверхностей Ферми, см. формулу (11.156)], а также зависимости амплитуд осцилляций от величины магнитного поля.

В работе Пристли, Фаликова и Вейца [161] был исследован эффект де Гааза — ван Альфена. Из измерения периодов и амплитуд осцилляций были определены сечения с величиной площади, большей сечения зоны Бриллюэна и хорошо согласующейся с теоретическими оценками по теории магнитного пробоя. В работе [162] влияние пробоя на осцилляции де Гааза — ван Альфена было продемонстрировано на примере цинка и его разбавленного сплава с медью (0,14% Cu). Здесь также найдено хорошее согласие с теорией.

В работе [163] эффект магнитного пробоя исследован в переходном металле Сг. Работы [151, 164—168] посвящены изучению влияния магнитного пробоя на магнетосопротивление. В работе [169] рассмотренная связь пробоя с магнетоакустическим затуханием, в [170] — с циклотронным резонансом, а в [171] — с геликонами (см. гл. 14).

6. Заключение. Мы не имеем больше возможности останавливаться на описании других осцилляционных эффектов статистически равновесных величин, подобных магнитной восприимчивости. Отметим лишь еще раз, что все они определяются осцилляциями функции плотности состояний электронов у поверхности Ферми при изменении величины магнитного поля. В гл. 14 будут рассмотрены осцилляции некоторых кинетических коэффициентов металлов при изменении величины магнитного поля.

Недостатком феноменологической теории, которая использовалась выше, является пренебрежение межэлектронным взаимодействием. Поэтому эта теория не может в принципе учесть те эффекты, которые, по существу, определяются межэлектронной динамической корреляцией (например, ферми-жидкостные эффекты, ферро- и антиферромагнетизм, сверхпроводимость и т. п.). В настоящее время в теории существует единственный последовательный путь подхода к рассмотрению динамического взаимодействия электронов и его влияния на физические и, в частности, магнитные свойства твердого тела — с помощью методов квантовой статистики, заимствованных из квантовой теории поля. Это метод функций Грина, фейнмановская диаграммная техника и т. п. Мы не имеем возможности останавливаться здесь на изложении этих работ (см. гл. 20—22); ограничимся лишь упоминанием некоторых из них. В работах Маркса и Донована [172] и Флетчера и Ларсона [173] использован метод коллективных переменных по Бому и Пайнсу [см., например, Пайнс [174] (1963), Пайнс, Нозьер (1967), Бом (1964)] для учета влияния кулоновского взаимодействия на магнитную восприимчивость газа фермионов. При этом последовательно учтена перенормировка магнитного момента квазичастиц и т. п. Стефен [175] использовал для этой же цели метод функций Грина. Наконец, Ахизер и Пелетминский [176] исследовали методом квантовой теории поля влияние взаимодействия между фермионами на осцилляции магнитного момента системы и нашли изменение периода и амплитуды осцилляций магнитного момента, обусловленное взаимодействием между частицами. Можно также упомянуть работу Бракнера и Савады [177], в которой более точно рассчитывалась магнитная восприимчивость электронного газа высокой плотности; работу Вольфа [178], в которой использована диаграммная техника по Фейнману; работы Юнга [179], Бонч-Бруевича и Герценштейна [180] указали на необходимость учета вклада в магнитную восприимчивость плазменных колебаний в электронной системе металла; этот вклад может быть значительным, поскольку нулевая энергия плазменных колебаний (не возбуждаемых при

обычных колебаниях из-за большой ширины энергетической щели) зависит от магнитного поля. Полученные в цитированных работах численные оценки  $\chi_{эл}$  лучше согласуются с опытными данными, чем прежние расчеты.

Наконец, обращаем внимание на интересные работы по исследованию магнитных свойств ферми-жидкости типа гелия [3, 181], по расчету магнитных свойств релятивистского электронного газа [182], а также обзор Азбеля [284].

## Б. МЕТАЛЛЫ ПЕРЕХОДНЫХ ГРУПП

### § 7. Магнитные свойства переходных металлов

**1. Парамагнитная восприимчивость.** Рассмотрим некоторые особенности магнитных свойств металлов переходных групп, не обладающих атомной магнитной структурой во всей области температур.

К этой группе металлов относятся:

- 1)  $3d$ -металлы группы железа (исключая Cr, Mn, Fe, Co, Ni), т. е. Sc, V, Ti.
- 2) все  $4d$ -металлы группы палладия, т. е. Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rh, Pd, и
- 3) все  $5d$ -металлы группы платины, т. е. Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt \*).

Как уже упоминалось выше, все эти металлы являются резко выраженными парамагнетиками. Величина атомной восприимчивости при комнатной температуре (см. табл. 11.1) практически для всех этих металлов значительно превышает соответствующие величины для щелочных и щелочноземельных нормальных металлов, уступая лишь редкоземельным металлам (при  $T > \Theta$  или  $\Theta_N$ ). Весьма своеобразна температурная зависимость восприимчивости этих веществ \*\*). Закон Кюри — Вейсса (6.6) ни для одного из этих металлов не соблюдается. В одних  $d$ -металлах (V, Nb, Ta, Mn, Re, Pd, Pt)  $\chi_{эл}^{пм}$  убывает с повышением температуры, т. е.  $d\chi_{эл}^{пм}/dT < 0$ , а в других (Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir) — возрастает, т. е.  $d\chi_{эл}^{пм}/dT > 0$ . Характерным является также, что элементы разных  $d$ -рядов, но расположенные в одной вертикальной группе таблицы Менделеева имеют одинаковый характер температурной зависимости  $\chi_{эл}^{пм}(T)$  (например,  $d\chi_{эл}^{пм}/dT > 0$  для Ti, Zr, Hf или  $d\chi_{эл}^{пм}/dT < 0$  для V, Nb, Ta), а при переходе от одной группы к соседней имеет место, как правило, изменение знака производной  $d\chi_{эл}^{пм}/dT$  (например, при переходе от Zr к Nb и от Nb к Mo или от Hf к Ta и от Ta к W). Наблюдается также определенная корреляция в величинах восприимчивости  $\chi_{эл}^{пм}$  и перемене знака ее температурной производной  $d\chi_{эл}^{пм}/dT$  с величинами электронных теплоемкостей этих металлов, как это можно увидеть из табл. 11.3. В некоторых случаях на кривых  $\chi_{эл}^{пм}(T)$  наблюдаются максимумы (например, у Pd) или минимумы (у Zr и Nb \*\*\*)).

**2. Качественная теория парамагнитных свойств.** Постараемся дать хотя бы качественное объяснение изложенным выше фактам, полученным при измерениях величины и температурной зависимости  $\chi_{эл}^{пм}$  слабомагнитных переходных металлов. Прежде всего выясним, чем отличаются элек-

\*) Мы не рассматриваем здесь редкоземельные металлы, поскольку они все обладают атомным магнитным порядком, а также актиниды и трансурановые элементы, магнитные свойства которых мало исследованы. Наиболее исследованы некоторые урановые соединения с атомным магнитным порядком (см. обзор Тжебьятовского [183] и гл. 22; см. также [292—295]).

\*\*) Подробные ссылки на оригинальные работы и теоретический анализ их результатов можно найти в обзорной статье Криссмана и Каллена [184].

\*\*\*) Исследования магнитных свойств парамагнитных переходных металлов еще далеки от прецизионности, так как они проводились в разных условиях эксперимента, на материалах различного изготовления и качества и, как правило, не на монокристаллических образцах высшей чистоты. Не хватает также данных о результатах измерений  $\chi(T)$  в области низких и сверхнизких температур.

Атомная парамагнитная восприимчивость  $\chi_A^{\text{пм}}$ , знак ее температурной производной  $d\chi_A^{\text{пм}}/dT$  и температурный коэффициент  $\gamma$  электронной теплоемкости ( $C_{\text{эл}} = \gamma T$ ) переходных  $d$ -металлов

Металлы	$\chi_A^{\text{пм}} \cdot 10^6$	Знак $d\chi_A^{\text{пм}}/dT$	Литература	$\gamma \cdot 10^3$ , дж·моль <sup>-1</sup> ·град <sup>-2</sup>	Литература
Sc	286		[186]	{ 11,3 10,66	{ [187] [202]
Ti	161	+	[185]	3,3	[189]
V	296	-	[188]	9,1	[191]
Y	196		[186]	10,2	[187]
Zr	121	+	[185]	{ 2,8 2,9	{ [193] [200] [198]
Nb	212	-	[185]	7,8	[266]
Mo	82,5	+	{ [190] [192]	2,0	[267]
Tc	270	-	[195]	8,3	[196]
Ru	44	+	[197]	3,04	[194]
Rh	101	+	[199]	4,8	[198]
Pd	558	-	[199]	{ 10,7 10,5	{ Мендельсон (1963) [268]
Lu	336		[220]	11,27	[269]
Hf	70	+	[186]	2,16	[200]
Ta	152	-	{ [190] [199]	5,9	[201]
W	55	+	{ [190] [192]	{ 0,84 0,95	{ [270] [201]
Re	65	-	[185]	2,48	[267]
Os	9,5	+	[199]	2,3	[198]
Ir	35	+	[2, 194]	2,9	[198]
Pt	189	-	[199]	{ 6,9 6,7	{ [268] [194]

тронные структуры переходных  $d$ -металлов и нормальных. Особенности электронной структуры первых в конечном счете обусловлены специфическими особенностями структуры электронной оболочки изолированных атомов этих элементов, а именно наличием недостроенного внутреннего  $3d$ -,  $4d$ - или  $5d$ -слоя. Близость энергий этих слоев с энергиями валентных соответственно  $4s$ -,  $5s$ - и  $6s$ -слоев приводит к тому, что вблизи уровня Ферми системы электронов проводимости оказываются не только бывшие валентные  $s$ -электроны, но и внутренние электроны достраивающихся  $d$ -слоев. Однако «геометрия» пространственного распределения электронной плотности  $s$ - и  $d$ -электронов делает их участие в коллективизированной системе электронов проводимости различным. У  $s$ -слоев боровский диаметр орбиты заметно больше наименьшего параметра кристаллической решетки. Это приводит к сильному перекрытию волновых  $s$ -функций ближайших соседних узлов кристаллической решетки. А это в свою очередь приводит к образованию широкой энергетической  $s$ -полосы с небольшими значениями функции плотности состояний в ней  $g_s(\mathcal{E})$ . Наоборот, диаметр  $d$ -орбит заметно меньше. Следовательно, слабее перекрытие  $d$ -функций. Поэтому, если все же коллективизация  $d$ -электронов в кристалле заметная, то соответствующие энергетические  $d$ -полосы гораздо уже  $s$ -полос,

а значения функции плотности состояний в них  $g_d(\mathcal{E})$ , наоборот, значительно больше  $g_s(\mathcal{E})$ , что объясняется как самой узостью полосы, так и большим числом  $d$ -состояний на атом (всего 10 состояний)\*). Схематически такая картина перекрывающихся энергетических  $s$ - и  $d$ -полос в переходных  $d$ -металлах иллюстрируется графиками на рис. 11.21 и 11.22. На рис. 11.21 приведен график функции плотности состояний в  $s$ - и  $d$ -полосах для непереходного металла, например меди, серебра или золота, с заполненной  $d$ -полосой, лежащей ниже уровня Ферми. В переходных  $d$ -металлах уровень Ферми расположен ниже верхней границы  $d$ -полосы, которая только частично заполнена (см. рис. 11.22). Кривая

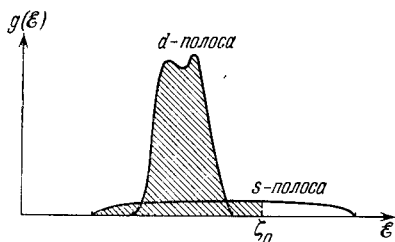


Рис. 11.21. Функция плотности состояний  $g(\mathcal{E})$  в нормальном металле типа Cu с заполненной  $3d$ -полосой по двухзонной модели Мотта [203].

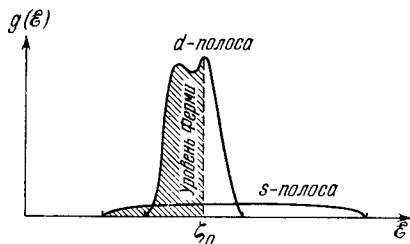


Рис. 11.22. Функция плотности состояний  $g(\mathcal{E})$  в переходном  $d$ -металле по двухзонной модели Мотта [203].

функции плотности состояний в  $d$ -полосе  $g_d(\mathcal{E})$ , изображенная на рис. 11.22 и 11.21, имеет вид «двугорбой» кривой. Это связано с тем, что кристаллы  $d$ -металлов имеют решетки кубической симметрии. Как мы видели в гл. 10, вырожденный  $d$ -уровень атома (иона) в кубическом поле лигандов расщепляется на два уровня  $t_{2g}$  и  $e_g$ , трехкратно и двукратно вырожденные. Дальнейшее их расщепление, благодаря межзонному взаимодействию, и приводит к указанной «двугорбости», изображенной на рис. 11.22 и 11.21. Таким образом, при сравнении коллективизированной электронной системы переходных  $d$ -металлов с такой же системой непереходных металлов следует ожидать, что в металлах будут более резкими те эффекты, которые определяются величиной функции плотности электронных энергетических состояний у поверхности Ферми. Это фактически и наблюдается прежде всего для электронной теплоемкости (см. [198, 204]). Из общей теории ферми-системы следует, что при сильном вырождении теплоемкость системы в широком интервале температур является линейной функцией температуры, т. е.

$$C_{эл} = \gamma T, \quad (11.160)$$

где коэффициент  $\gamma$  целиком определяется функцией плотности состояний у поверхности Ферми, а именно:

$$\gamma = \frac{\pi^2 k^2}{3} g(\zeta_0). \quad (11.161)$$

Опыт показывает, что у переходных  $d$ -металлов коэффициент  $\gamma$  заметно больше, чем у нормальных металлов. Это обычно и рассматривают как наиболее непосредственное и убедительное доказательство участия  $d$ -электронов переходных  $d$ -металлов в системе коллективизированных электронов проводимости. На рис. 11.23 приведены экспериментальные значения температурного коэффициента  $\gamma$  для  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -металлов, а на рис. 11.24 — значения функции  $g(\zeta_0)$  для них же, рассчитанные по формуле (11.161) и отложенные в зависимости от полного числа  $d$ - и  $s$ -электронов  $[nd + (n + 1)s]$ , приходящихся на один атом данного  $d$ -металла.

\*) Фактически в реальном кристалле  $d$ -металла картина электронных состояний более сложная из-за гибридизации  $d$ - и  $s$ -состояний (см. гл. 20).



Из вида зависимости  $g(\zeta_0)$  следует, во-первых, что существует определенная корреляция в величинах плотностей для элементов  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -металлов, расположенных в одной и той же вертикальной группе таблицы Менделеева, и, во-вторых, эта зависимость носит не монотонный характер, а имеет максимумы и минимумы. Все это, как уже отмечалось, находится в закономерной связи со сменой знаков производной  $d\chi_{эл}^{им}/dT$  и величиной самой восприимчивости  $\chi_{эл}^{им}$ . Весьма большой интерес представляют также исследования электронной теплоемкости в системе сплавов  $d$ -металлов ( $Ti - V$ ,  $V - Cr$ ,  $Cr - Fe$ ,  $Fe - Co$ ,  $V - Fe$ ,  $Cr - Mn$  и т. п.), которые могут внести большие уточнения в рассматриваемый вопрос о величине плотности электронных состояний  $d$ -металлов \*); см. [210—217].

Если считать, что в  $d$ -металлах внешние электроны образуют смесь двух ферми-жидкостей, а именно фермиевских квазичастиц  $d$ - и  $s$ -электронов, то из общей картины их энергетического спектра можно предполагать, что эффективная масса  $d$ -электронов гораздо больше эффективной массы  $s$ -электронов:  $m_d^* \gg m_s^*$ . Это видно, например, из рис. 11.22 при сравнении ширины  $d$ - и  $s$ -полосы. Тогда из выражения (11.56) сразу следует, что в переходных металлах диамагнетизм играет очень слабую роль. Поэтому переходные  $d$ -металлы должны быть сильными паулиевскими парамагнетиками. Данные, приведенные в табл. 11.1 и 11.3, подтверждают этот вывод. Отметим специальный случай палладия. В свободных атомах палладия внешние электроны имеют конфигурацию  $4d^{10}$ , и поэтому они магнитно нейтральны (основное состояние атома  $^1S_0$ ). Однако из табл. 11.1 видно, что парамагнитная восприимчивость металлического палладия очень велика. Это прямое следствие перекрытия энергетических полос  $4d$ - и  $5s$ -

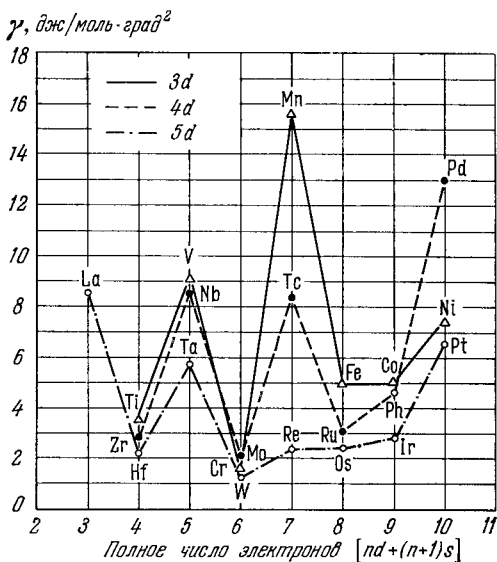


Рис. 11.23. Зависимость температурного коэффициента  $\gamma$  электронной теплоемкости ( $C_{эл} = \gamma T$ )  $3d$ -,  $4d$  и  $5d$ -переходных металлов от полного числа электронов  $nd$ - и  $(n + 1)$ - $s$ -слоев ( $n = 3, 4, 5$ ).

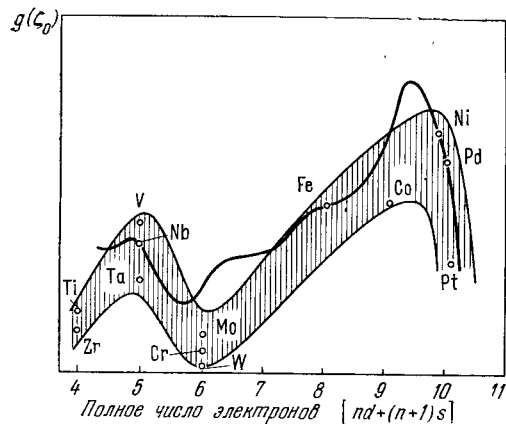


Рис. 11.24. Значения функции плотности состояний у поверхности Ферми  $g(\zeta_0)$ , вычисленные через измеренные температурные коэффициенты электронной теплоемкости  $\gamma$  (см. рис. 11.23) по формуле (11.161), как функции полного числа электронов  $nd$ - и  $(n + 1)$ - $s$ -слоев ( $n = 3, 4, 5$ ) переходных  $d$ -металлов. Эта зависимость для всех металлов  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -групп представлена заштрихованной двугорбой полосой.

ральны (основное состояние атома  $^1S_0$ ). Однако из табл. 11.1 видно, что парамагнитная восприимчивость металлического палладия очень велика. Это прямое следствие перекрытия энергетических полос  $4d$ - и  $5s$ -

\* Не менее важную информацию о  $g(\zeta)$  может дать изучение распределения интенсивностей в рентгеновских спектрах излучения и поглощения, связанных с переходами электронов в  $d$ -полосу или из  $d$ -полосы. Этот вопрос будет подробнее обсуждаться ниже в гл. 20, см. также обзор Вонсовского и Изюмова [207], а также [208, 209].

электронов в кристалле палладия. Согласно Вольфарту [218], в среднем около 0,6 электрона на атом переходят в 5s-полосу и оставляют столько же вакантных мест в 4d-полосе. Эти вакантные места — «дырки» — и вносят основной вклад в паулиевскую парамагнитную восприимчивость металлического палладия.

Выясним теперь, как скажется особый характер плотности состояний в *d*-металлах на температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Если пренебречь более слабым диамагнетизмом Ландау и считать, что диамагнетизм ионных остовов в кристаллической решетке также как-то учтен, то приближенное [с точностью до членов порядка  $(kT/\zeta_0)^2$ ] выражение для паулиевской парамагнитной восприимчивости дается формулой (11.20), которую мы еще раз приведем здесь:

$$\chi_{эл}^{пм} = \mu_{эфф}^2 g(\zeta_0) + \frac{\pi^2}{6} \mu_{эфф}^2 \left\{ g''(\zeta_0) - \frac{[g'(\zeta_0)]^2}{g(\zeta_0)} \right\} (kT)^2. \quad (11.162)$$

Выражение (11.162) практически совпадает с (11.20), с заменой  $\epsilon$  на  $\mathcal{E}$ ,  $\mu_B$  на  $\mu_{эфф}$ , а  $g''(\zeta_0)$  и  $g'(\zeta_0)$  означают производные  $\partial^2 g(\mathcal{E})/\partial \mathcal{E}^2$  и  $\partial g(\mathcal{E})/\partial \mathcal{E}$ , взятые при  $\mathcal{E} = \zeta_0$ , т. е. на поверхности Ферми. Таким образом, из (11.162) видно, что температурная зависимость  $\chi_{эл}^{пм}(T)$  определяется первой и второй производными функции  $g(\mathcal{E})$  на поверхности Ферми. При этом знак температурной производной зависит от соотношения величин и знаков слагаемых, стоящих в фигурных скобках в правой части (11.162). Вблизи минимума кривой  $g(\mathcal{E})$ , где  $g'(\mathcal{E}) = 0$ , а  $g''(\mathcal{E}) > 0$ , знак  $d\chi_{эл}^{пм}/dT$  всегда положителен. Поэтому, если граница Ферми проходит вблизи минимума кривой  $g(\mathcal{E})$ , то там  $d\chi_{эл}^{пм}/dT > 0$  и одновременно должна наблюдаться пониженная величина электронной теплоемкости. Это и наблюдается в действительности, например, для Cr, Mo, W — трех *d*-металлов, расположенных в одной вертикальной группе таблицы Менделеева. В случае же, когда знак  $d\chi_{эл}^{пм}/dT$  отрицателен, можно предположить, что уровень Ферми проходит во всяком случае вдали от минимума функции  $g(\mathcal{E})$ . Это, по-видимому, имеет место для V, Nb, Ta — других трех *d*-металлов, находящихся опять в одной вертикальной группе таблицы Менделеева, что также согласуется с наблюдаемыми повышенными значениями электронной теплоемкости (см. Вонсовский и Изюмов [207] и табл. 11.3).

Корреляцию между  $\chi_{эл}^{пм}$  и  $g(\zeta_0)$  можно также усмотреть при изучении зависимости  $\chi_{эл}^{пм}$  от концентрации в системах сплавов переходных парамагнитных металлов с непереходными диамагнитными металлами. Так, например, в сплавах типа замещения переходного металла палладия с непереходным металлом серебром наблюдается монотонный спад  $\chi_{эл}^{пм}$  с ростом концентрации серебра [219]. Примерно при 50% Ag величина  $\chi_{эл}^{пм} \rightarrow 0$ , и при дальнейшем росте содержания Ag в сплаве восприимчивость быстро достигает постоянного отрицательного значения, равного диамагнитной восприимчивости чистого серебра. Из этих данных можно заключить, что в палладии имеется в среднем по 0,5 «дырок» в 3d-полосе, которые и заполняются в сплаве при 50% Ag.

**3. Учет обменного взаимодействия.** Мы уже отмечали выше в связи с формулой (11.90) для паулиевской парамагнитной восприимчивости, что в нее входит не магнетон Бора  $\mu_B$ , как это обычно предполагалось в модели свободных электронов и зонной теории, а некоторое эффективное значение  $\mu_{эфф} \neq \mu_B$ , которое в какой-то мере учитывает неидеальность газа фермионов в металле. Если в обычную формулу зонной теории для  $\chi_{эл}^{пм} = \mu_B^2 g(\zeta_0)$  подставить значение  $g(\zeta_0)$ , определенное по теплоемкости с помощью формулы (11.161), то для  $\chi_{эл}^{пм}$  получаются значения *большие*, чем это следовало бы по элементарной теории. Можно качественно легко

показать \*), что уже примитивный учет, например, обменного взаимодействия в системе электронов проводимости может объяснить это «расхождение» обычной зонной теории и эксперимента, которое можно в среднем описать в виде неравенства  $\mu_{\text{эфф}} > \mu_{\text{Б}}$ . Действительно, следуя работе Фрэнкеля [7], где он впервые дал принципиальное объяснение ферромагнетизма металлов, можно получить указанное неравенство (см., например, Фридель и др. [224] и гл. 20). Обменное взаимодействие, подобно внешнему магнитному полю, стремится произвести «сдвиг» по энергии на величину  $\Delta\mathcal{E}$  подполос энергии для «правых» и «левых» спинов (см. рис. 11.2). В результате такого сдвига  $\nu$  электронов на атом перейдут из левой подполосы в правую подполосу. Это приведет к росту кинетической энергии на атом  $\nu\Delta\mathcal{E}$  (если считать, что число  $\nu \ll 1$  и  $\Delta\mathcal{E} \ll \zeta_0$ ). Обменная энергия газа фермионов определяется взаимодействием их пар, поэтому она пропорциональна квадрату числа  $d$ -электронов в каждой подполосе (т. е. между электронами с параллельными спинами). Обозначим через  $n_+$  и  $n_-$  числа электронов в правой и левой подполосах. В парамагнитном состоянии (когда смещение полос отсутствует)  $n_+ = n_- = n/2$ . Тогда изменение энергии системы на атом при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное равно

$$\begin{aligned} \nu \cdot \Delta\mathcal{E} + \frac{1}{n} \left[ 2 \left( \frac{n}{2} \right)^2 - \left( \frac{n}{2} + n\nu \right)^2 - \left( \frac{n}{2} - n\nu \right)^2 \right] \mathcal{E}_{\text{об}} = \\ = \nu \cdot \Delta\mathcal{E} - 2n\nu^2 \mathcal{E}_{\text{об}} = \nu \cdot \Delta\mathcal{E} \left( 1 - \frac{2n\nu \mathcal{E}_{\text{об}}}{\Delta\mathcal{E}} \right) = \nu \cdot \Delta\mathcal{E} (1 - \xi), \end{aligned} \quad (11.163)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{об}}$  — средняя обменная энергия, приходящаяся на пару электронов. Легко видеть, что плотность электронных состояний у поверхности Ферми приближенно связана с  $\nu$  и  $\Delta\mathcal{E}$  формулой

$$g(\zeta_0) \approx \frac{n\nu}{\Delta\mathcal{E}}. \quad (11.164)$$

Следовательно, безразмерный параметр  $\xi$  равен

$$\xi = \frac{2n\nu}{\Delta\mathcal{E}} \mathcal{E}_{\text{об}} \approx g(\zeta_0) \mathcal{E}_{\text{об}}. \quad (11.165)$$

Из (11.163) следует, что (а) если  $\xi > 1$ , то равновесным является намагниченное, т. е. ферромагнитное, состояние, и (б) если  $\xi < 1$ , то равновесно парамагнитное состояние. Здесь нас не интересует вопрос о критерии ферромагнетизма в металле, о котором речь будет идти ниже (см. гл. 20); мы тут покажем лишь, что обменное взаимодействие увеличивает парамагнитную восприимчивость электронного газа по сравнению с предсказанием теории, не учитывающей этого взаимодействия. Действительно, из (11.163) видно, что обменная энергия газа равна  $-2n^2\nu^2\mathcal{E}_{\text{об}}$ , т. е. она пропорциональна его намагниченности  $M = 2n\nu\mu_{\text{Б}}$ ; поэтому можно ввести эффективное (молекулярное) поле

$$H_m = - \frac{\partial \left[ -\frac{1}{2} M^2 \mathcal{E}_{\text{об}} / \mu_{\text{Б}}^2 \right]}{\partial M} = M \frac{\mathcal{E}_{\text{об}}}{\mu_{\text{Б}}^2} = \frac{2n\nu \mathcal{E}_{\text{об}}}{\mu_{\text{Б}}}.$$

Далее, по общему определению имеем  $\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} = M/H$  ( $H$  — внешнее магнитное поле), а восприимчивость по зонной модели равна

$$(\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_{\text{зон}} = \mu_{\text{Б}}^2 g(\zeta_0) \quad (11.166)$$

и, с другой стороны, по теории молекулярного поля

$$(\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_{\text{зон}} = \frac{2n\nu\mu_{\text{Б}}}{H + H_m}. \quad (11.167)$$

\*) Вывод, приведенный выше в § 5, п. 6б повторяется здесь в форме, более удобной при рассмотрении переходных  $d$ -металлов.

Из сравнения (11.166) и (11.167) находим, что  $H + H_m = nv/\mu_B g(\xi_0)$ . Кроме того, легко видеть, что  $(\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_{\text{зон}}(H + H_m) = \chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} H$ . Подставляя в это соотношение приведенные выше выражения для  $H + H_m$  и  $H_m$ , находим

$$(\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_{\text{зон}} \cdot \frac{2nv}{\mu_B g(\xi_0)} = \chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} \left( \frac{2nv}{\mu_B g(\xi_0)} - \frac{2nv\xi_{\text{об}}}{\mu_B} \right);$$

отсюда уже легко получить, что

$$\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}} = \frac{(\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}})_{\text{зон}}}{(1-\xi)} = \frac{2\mu_B^2 g(\xi_0)}{1-\xi}. \quad (11.168)$$

Если формуле (11.168) придать вид (11.95),<sup>\*</sup> то для эффективного магнитного момента при учете обменного взаимодействия получим \*)

$$\mu_{\text{эфф}} = \frac{\mu_B}{(1-\xi)^{1/2}}. \quad (11.169)$$

Экспериментально для поправочного множителя  $(1-\xi)^{-1}$  находят значение между двумя и тремя (см. [198, 204]); отсюда по (11.168) и (11.165) находим, что  $\xi_{\text{об}} \approx 0,3 \div 1,0$  эв, а это вполне разумные величины. Приведенный расчет следует, конечно, рассматривать как чисто качественный \*\*).

**4. Ванфлековский парамагнетизм и влияние спин-орбитальной связи.** К рассмотрению магнитных свойств переходных металлов мы еще вернемся в гл. 20 и 21, где будут рассмотрены случаи атомного магнитного порядка. Здесь же мы остановимся лишь на учете ванфлековского «высокочастотного» орбитального парамагнетизма (см. гл. 9) в металлах, в том числе особенно в переходных металлах. Даже в случае, если орбитальные моменты «заморожены», вклад ванфлековского парамагнетизма оказывается сравнимым с паулиевским парамагнетизмом. Это приводит также к тому, что гиромангнитное отношение в этих металлах меньше двух ( $g' < 2$ ). Физическая причина такой роли высокочастотного члена заключается в том, что в парамагнитных солях, где электроны локализованы, вклад от этого члена порядка  $\mu_B^2/\Delta$ , где  $\Delta$  — среднее расстояние (по энергии) между орбитальными уровнями [231]. Эта величина мала по сравнению со спиновым вкладом, который при комнатных температурах порядка  $\mu_B^2/kT$  (поскольку  $kT \ll \Delta$ ). Однако в случае металлов спиновый парамагнетизм порядка  $\mu_B^2/\xi_0$ , т. е. в  $kT/\xi_0$  раз меньше, чем в солях. Этот вопрос также рассматривается в работах Орделя [232], Денбига и Ломера [233]. В расчете последних авторов предполагается, что ванфлековский вклад в  $\chi_{\text{эл}}^{\text{пм}}$  возникает из-за понижения энергии занятых электронных уровней благодаря возмущающей энергии —  $\mu_B(\hat{l} \cdot \mathbf{H})$ , где  $\hat{l}$  — оператор орбитального момента. Ориентируя поле  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $z$ , этот оператор возмущения можно записать в виде  $\hat{V} = -\mu_B H \hat{l}_z$ . Тогда изменение энергии  $i$ -го состояния благодаря его связи (из-за возмущения) с  $j$ -м состоянием будет

$$\delta \mathcal{E}_i = \frac{|\langle j | \hat{V} | i \rangle|^2}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j} = \frac{\mu_B^2 H^2 |\langle j | \hat{l}_z | i \rangle|^2}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j} \delta_{s_i s_j}. \quad (11.170)$$

Здесь символ  $\delta_{s_i s_j}$  означает, что взаимодействуют только электроны с параллельными спинами. Энергия всей системы равна нулю, если состояния  $i$  и  $j$  оба заняты или пустые. Поэтому изменение полной энергии

\*) Формулы (11.168) и (11.169) находятся в прямой связи с формулами (11.116) — (11.118).

\*\*) В работе Оверхаузера [222] предложена совершенно новая концепция, что основному состоянию электронного газа соответствует не парамагнитное состояние, а состояние, которое он назвал стоячими волнами спиновой плотности. Этот вопрос будет подробнее рассмотрен в гл. 22. См. также п. 66 § 5 и работы [223—230].

равно сумме по всем занятым  $i$ -м состояниям и пустым  $j$ -м состояниям. В металле при  $0^\circ$  К каждое орбитальное состояние в полосе либо дважды занято, либо пустое. При этом не учитывается изменение гиромангнитного отношения из-за спин-орбитального взаимодействия. Таким образом, оператор  $\hat{l}_z$  может связывать только состояния с одним и тем же пригнанным волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Окончательно для изменения энергии металла получаем из (11.170)

$$\delta\mathcal{E} = 2\mu_B^2 H^2 \sum_{i,j} \int \frac{\alpha_i(1-\alpha_j)}{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j} |\langle \mathbf{k}, j | \hat{l}_z | \mathbf{k}, i \rangle|^2 d\mathbf{k}, \quad (11.171)$$

где состояние определяется волновым вектором  $\mathbf{k}$  и номером зоны  $i, j$ . Атомная восприимчивость равна

$$\chi_A = 4N\mu_B^2 \sum_{i,j} \alpha_i(1-\alpha_j) (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j)^{-1} |\langle \mathbf{k}, j | \hat{l}_z | \mathbf{k}, i \rangle|^2, \quad (11.172)$$

где  $N$  — число Авогадро, а число  $\alpha_i = 1$ , если состояние  $i$  занято, и  $\alpha_i = 0$ , если оно свободно, а черта означает усреднение по  $\mathbf{k}$ -пространству. Оценивая матричные элементы в (11.172), Денбиг и Ломер [233] с помощью приближенных функций Ванье для  $\chi_A$  получили значение порядка  $100 \cdot 10^{-6}$  СГСМ  $\cdot$  моль $^{-1}$ . Экспериментальные результаты, полученные в работе [234] для ванадия, показали, что вклад ванфлековского парамагнетизма оказался порядка  $200 \cdot 10^{-6}$  СГСМ  $\cdot$  моль $^{-1}$ . Ленгларт [235] подробно исследовал влияние спин-орбитальной связи на магнитную восприимчивость переходных металлов и на стабильность парамагнитного состояния (в рамках зонной теории в приближении сильной связи). Он показал, что спин-орбитальное взаимодействие заметно снижает поправки от обменной связи (см. п. 6б § 5) и поэтому делает парамагнитное состояние более устойчивым.

**5. Эффект де Гааза — ван Альфена.** Эффект де Гааза — ван Альфена в переходных металлах был исследован на рении [236—238], ниобии [236], тантале [236], цирконии [239], хrome [240, 241], палладии [242—244], никеле [245, 246], рутении [247], тории [248] и платине [249]. В этих работах была установлена зависимость осцилляций от величины магнитного поля при различных направлениях последнего в исследуемых кристаллах. По результатам опытов строились поверхности Ферми и сравнивались с расчетами этих поверхностей, проведенными в работах Голда [250] и Харрисона [251] в модели почти свободных электронов. Результаты этих сравнений показали заметное расхождение между теорией и экспериментом, что указывает на необходимость более точного теоретического анализа результатов наблюдений. Наблюдался [240] эффект де Гааза — ван Альфена в полях 18 кэ в переходных металлах группы хрома (Cr, Mo, W). Наряду с этими опытами для W и Mo экспериментально исследовались изменение электросопротивления в магнитном поле и аномальный скин-эффект [253], с помощью которых также делалась попытка восстановить поверхность Ферми этих металлов. Ломер [254] предложил теоретическую модель для поверхности Ферми этой группы переходных  $d$ -металлов. Однако опытные данные работы [240] только в случае Mo согласуются с моделью Ломера. К проблеме формы поверхности Ферми в переходных металлах и связи этой формы с их магнитными свойствами мы еще вернемся в гл. 20; см. также работы [255—261, 286].

**6. О магнитных свойствах металлических сплавов.** Мы совершенно не касались магнитных свойств слабомагнитных металлических сплавов. К сожалению, в этой области мы до сих пор еще не имеем сколько-нибудь систематических опытных данных (см. [262]). Теория этого вопроса также практически отсутствует. Лучше разработан вопрос о магнитных свойствах ферромагнитных сплавов, его мы подробно рассмотрим позже, в гл. 21. Рассматривая сплавы как твердые растворы замещения одного металла

другим или несколькими, обычно предполагали, что каждый вносимый в раствор атом металла отдает свои валентные электроны в общий «котел». Иногда такое объяснение хорошо подтверждалось опытом. Однако более тщательные измерения последних лет показали, что такая наивная точка зрения, по-видимому, слишком груба. Есть основания считать, что электроны растворенных атомов могут образовывать в решетке сплава локализованные состояния, энергия которых может быть как выше, так и ниже уровня Ферми (см. [263, 221, 265]). Эти системы сейчас являются предметом тщательных исследований в связи с изучением магнитных свойств сильно разбавленных растворов атомов переходных элементов в диа-парамагнитной матрице. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. 21.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 11

1. M. Owen, *Ann. d. Phys.* **37**, 657 (1912).
2. K. Honda, *Ann. d. Phys.* **32**, 1027 (1910).
3. L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. A114*, 181 (1927).
4. Р. И. Янус, В. И. Дрожжина, *Phys. Zs. UdSSR* **9**, 72 (1935).
5. Я. Г. Дорфман, Новые идеи в физике, изд-во «Образование», сб. № 11, Л. (1924).
6. W. Pauli, *Zs. Phys.* **41**, 81 (1927).
7. Я. И. Френкель, *Zs. Phys.* **49**, 31 (1928).
8. Я. Г. Дорфман, *Zs. Phys.* **23**, 286 (1924).
9. Л. Д. Ландау, *Zs. Phys.* **64**, 629 (1930).
10. P. Langevin, *J. de phys.* **4**, 678 (1905); *Ann. chim. et phys.* **5**, 70 (1905).
11. J. McDougall, E. C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc. A237*, 67 (1938).
12. P. Rhodes, *Proc. Roy. Soc. A204*, 396 (1950).
13. E. H. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. A203*, 75 (1950).
14. R. T. Schumacher, T. R. Carver, C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **95**, 1089 (1954).
15. R. T. Schumacher, C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **101**, 58 (1956).
16. R. T. Schumacher, W. E. Vehse, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, Suppl. B-1, 460 (1962); *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 297 (1963).
17. N. Bohr, *Dissertation*, Copenhagen, 1911.
18. W. J. de Haas, P. M. van Alphen, *Proc. Ac. Sci. Amsterdam* **34**, 1249 (1931).
19. R. Peierls, *Zs. Phys.* **80**, 763; **87**, 186 (1933).
20. A. H. Wilson, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **49**, 292 (1953).
21. Б. И. Веркин, И. М. Дмитриenko, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **19**, 409 (1955).
22. M. Blaskin, *Proc. Roy. Soc. A166*, 1 (1938).
23. А. И. Ахизер, *ДАН СССР* **23**, 872 (1939).
24. Ю. Б. Румер, *ЖЭТФ* **18**, 1081 (1948).
25. Ю. Б. Румер, *ЖЭТФ* **20**, 573 (1950).
26. Г. Е. Зильберман, *ЖЭТФ* **21**, 1209 (1951); **23**, 49 (1952); **25**, 713 (1953).
27. Г. Е. Зильберман, *ЖЭТФ* **30**, 1092 (1956).
28. D. Shoenberg, *Proc. Roy. Soc.* **170**, 341 (1939).
29. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, *ДАН СССР* **96**, 963 (1954).
30. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, *ЖЭТФ* **29**, 730 (1955).
31. Б. И. Веркин, В. Г. Лазарев, Н. С. Руденко, *ЖЭТФ* **20**, 93, 995 (1950); **21**, 658 (1951); *ДАН СССР* **80**, 45 (1951); сб. «Памяти С. И. Вавилова», Изд-во АН СССР, М., 1952.
32. Б. И. Веркин, *ДАН СССР* **81**, 525 (1951).
33. Б. И. Веркин, Докторская диссертация, Харьков, 1956.
34. Б. И. Веркин, И. Михайлов, *ЖЭТФ* **24**, 342; **25**, 471 (1953).
35. Б. И. Веркин, *ЖЭТФ* **32**, 156 (1957).
36. А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **43**, 1089 (1962).
37. I. B. Sampson, F. Seitz, *Phys. Rev.* **58**, 633 (1940).
38. D. Böhm, W. Klemm, *Zs. anorg. allg. Chem.* **243**, 69 (1939).
39. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **84**, 814 (1951).
40. E. N. Adams, *Phys. Rev.* **85**, 41 (1952).
41. W. Kohn, *Phys. Rev.* **115**, 1460 (1959).
42. L. M. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 433 (1962); *Phys. Rev.* **145**, 434 (1966).
43. И. М. Лифшиц, Доклад на сессии физ.-матем. отд. АН УССР, 1951.
44. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, *ДАН СССР* **91**, 795 (1953).
45. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, *УФН* **69**, 419 (1959).
46. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, *УФН* **78**, 411 (1962).
47. L. Onsager, *Phil. Mag.* **43**, 1006 (1952).
48. A. B. Pippard, *Reports on Progress in Physics*, vol. 23, London, 1960, p. 176.
49. Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **30**, 1058 (1956).
50. В. П. Силин, *ЖЭТФ* **33**, 495 (1956).

51. A. M. De Graaf, R. Luzzi, Phys. Lett. 16, 256 (1965).
52. Дж. Займан (J. M. Ziman) УФН 78, 291, 679 (1962); 79, 319; 80, 505 (1963).
53. F. Bloch, Zs. Phys. 52, 555 (1928).
54. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955).
55. E. N. Adams, Phys. Rev. 89, 633 (1953).
56. М. В. Ницович, ФММ 7, 644 (1959).
57. Г. Е. Зильберман, ЖЭТФ 32, 296 (1957).
58. Г. Е. Зильберман, ЖЭТФ 33, 387 (1957).
59. Г. Е. Зильберман, ЖЭТФ 34, 243 (1958); ФММ 7, 504 (1959).
60. Г. Е. Зильберман, Ф. И. Ицкович, ЖЭТФ 32, 158 (1957).
61. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 44, 980 (1963); 46, 929 (1964).
62. J. Zak, Phys. Rev. 136, A776 (1964).
63. L. C. Davis, S. H. Liu, Phys. Rev. 158, 689 (1967).
64. E. Fick, H. J. Mikessa, Zs. Naturforsch. 16a, 435 (1961).
65. F. Bloch, Zs. Phys. 57, 545 (1929).
66. E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
67. E. Wigner, Trans. Farad. Soc. 34, 678 (1938).
68. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 92, 609 (1953).
69. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A243, 336; A244, 199 (1958).
70. М. Я. Амуся, Phys. Lett. 16, 254 (1965).
71. R. Hecht, Phys. Rev. 132, 966 (1963).
72. J. E. Enderby, J. M. Titman, G. D. Wignall, Phil. Mag. 10, 633 (1964).
73. E. W. Collings, J. Phys. Chem. Solids 26, 949 (1965); Phil. Mag. 11, 617 (1965).
74. R. Abe, Prog. Theor. Phys. 29, 23 (1963).
75. M. Glasser, Prog. Theor. Phys. 31, 718 (1964).
76. A. Belleman, M. de Leener, Phys. Rev. Lett. 6, 603 (1961).
77. М. С. Свирский, ФММ 15, 635 (1963).
78. E. P. Wohlfarth, Phys. Lett. 22, 280 (1966).
79. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 38, 1569 (1960).
80. C. M. Hurd, J. Phys. Chem. Solids 27, 1371 (1966).
81. Л. А. Фальковский, ЖЭТФ 44, 1935 (1963).
82. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, ЖЭТФ 41, 1592 (1962).
83. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 39, 875 (1960).
84. D. Shoenberg, Proc. Phys. Soc. 79, 1 (1962).
85. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 45, 2022 (1963).
86. A. V. Pirrard, Proc. Roy. Soc. A272, 192 (1963).
87. А. Г. Самойлович, Е. Я. Рабинович, ФТТ 5, 778 (1963).
88. R. D. Plummer, W. L. Gordon, Phys. Rev. Lett. 13, 432 (1964).
89. E. A. Sziklas, Phys. Rev. 138, A1070 (1965).
90. M. L. Glasser, Phys. Lett. 15, 17 (1965); Phys. Rev. Lett. 16, 1159 (1966).
91. J. W. Wilkins, J. W. F. Woo, Phys. Lett. 17, 89 (1965).
92. M. Fowler, R. E. Prange, Physics 1, 315 (1965).
93. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 137, A1697 (1965).
94. L. M. Falicov, H. Stachwiazak, Phys. Rev. 147, 505 (1966).
95. F. M. Mueller, Phys. Rev. 148, 636 (1966).
96. J. H. Condon, Phys. Rev. 145, 526 (1966).
97. И. М. Лифшиц, А. В. Погорелов, ДАН СССР 96, 1143 (1954).
98. D. Shoenberg, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 787 (1957); Phil. Mag. 5, 105 (1960); Phil. Trans. Roy. Soc. 255, 85 (1962); Proc. Phys. Soc. 79, 1 (1962).
99. A. S. Joseph, A. C. Thorsen, Phys. Rev. 134, A979 (1964); 138, A1159 (1965); Phys. Rev. Lett. 13, 9 (1964).
100. A. S. Joseph, A. C. Thorsen, F. A. Blum, Phys. Rev. 140, A2046 (1965).
101. A. S. Joseph, A. C. Thorsen, E. Gertner, L. E. Valby, Phys. Rev. 148, 569 (1966).
102. J.-P. Jan, I. M. Templeton, Phys. Rev. 161, 556 (1967).
103. K. Okumura, I. M. Templeton, Phil. Mag. 7, 1239 (1962).
104. D. Shoenberg, P. J. Stiles, Proc. Roy. Soc. A281, 62 (1964).
105. L. M. Falicov, Phil. Trans. Roy. Soc. 255, № 1051, 55 (1962).
106. J. H. Condon, J. A. Marcus, Phys. Rev. 134, A446 (1964).
107. B. R. Walts, Proc. Roy. Soc. A282, 521 (1964).
108. T. L. Loucks, Phys. Rev. 134, A1618 (1964).
109. J. H. Terrell, Phys. Lett. 8, 149 (1964).
110. R. W. Stark, Phys. Rev. 162, 589 (1967).
111. F. T. Hedgcock, W. B. Muir, Phys. Rev. 129, 2045 (1963).
112. J. R. Bosnell, A. Nyers, Phys. Lett. 12, 297 (1964).
113. A. D. C. Grassie, Phil. Mag. 9, 847 (1964).
114. R. J. Higgins, J. A. Marcus, D. H. Whitmore, Phys. Rev. 137, A1172 (1965).
115. G. V. Brandt, J. A. Rayne, Phys. Lett. 15, 18 (1965); Phys. Rev. 148, 644 (1966).
116. W. J. O'Sullivan, J. E. Schirborg, Phys. Rev. 151, 484 (1966).

117. D. C. Tsui, R. W. Stark, Phys. Rev. Lett. 16, 19 (1966).
118. M. G. Priestley, Phil. Mag. 7, 1205 (1962); Phys. Rev. 148, 580 (1966).
119. А. А. Галкин, В. П. Набережных, В. А. Мельник, ЖЭТФ 44, 127 (1963).
120. G. B. Brandt, J. A. Rayne, Phys. Rev. 132, 1512 (1963); Phys. Lett. 12, 87 (1964).
121. N. W. Ashcroft, Phil. Mag. 8, 2055 (1963).
122. A. Goldstein, S. Foner, Phys. Rev. 146, 442 (1966).
123. C. O. Larson, W. L. Gordon, Phys. Rev. 156, 703 (1967).
124. J. W. McClure, IBM J. Res. developm. 8, 255 (1964).
125. M. S. Dresselhaus, J. G. Mavroides, IBM J. Res. developm. 8, 262 (1964).
126. S. J. Williamson, S. Foner, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. 140, A1429 (1965).
127. Н. Б. Брандт, Ю. П. Гайдуков, Е. С. Ицкевич, Н. Я. Минина, ЖЭТФ 47, 455 (1964).
128. Н. Б. Брандт, Н. Я. Минина, Чжу Чжень-ши, ЖЭТФ 51, 108 (1966).
129. L. R. Windmitler, Phys. Rev. 149, 472 (1966).
130. M. G. Priestley, L. R. Windmitler, J. B. Ketterson, I. Eckstein, Phys. Rev. 154, 671 (1967).
131. J. Vanderkooy, W. R. Datars, Phys. Rev. 156, 671 (1967).
132. P. E. King Smith, Phil. Mag. 12, 1123 (1965).
133. Д. Г. Долгополов, ФММ 22, 326 (1966).
134. R. J. Higgins, J. A. Marcus, Phys. Rev. 141, 553 (1966).
135. A. D. Brailsford, Phys. Rev. 149, 456 (1966).
136. Б. И. Веркин, И. В. Свечкарев, ЖЭТФ 47, 404 (1964).
137. J.-P. Jan, W. B. Pearson, M. Springford, Canad. J. Phys. 42, 2357 (1964).
138. Y. Saito, Sci. Rep. Tohoku Univ. 16, 42 (1964).
139. J.-P. Jan, W. B. Pearson, Y. Saito, M. Springford, I. M. Templeton, Phil. Mag. 12, 1271 (1965).
140. O. Y. Shapiro, S. J. Williamson, S. Fischler, Phys. Rev. 144, 715 (1966).
141. R. N. Bhargava, Phys. Rev. 156, 785 (1967).
142. J.-P. Jan, W. B. Pearson, Y. Saito, Proc. Roy. Soc. A297, 275 (1967).
143. А. М. Косевич, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 29, 743 (1955).
144. M. H. Cohen, L. M. Falicov, Phys. Rev. Lett. 7, 231 (1961).
145. W. A. Harrison, Phys. Rev. 126, 497 (1962).
146. E. I. Blount, Phys. Rev. 126, 1636 (1962).
147. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A270, 1 (1962); A282, 464 (1964); Phil. Trans. Roy. Soc. A256, 317 (1964).
148. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A287, 165 (1965).
149. J. R. Reitz, J. Phys. Chem. Solids 25, 53 (1964).
150. U. N. Upadhyaya, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 635 (1964).
151. L. M. Falicov, P. R. Sievert, Phys. Rev. 138, A88 (1965); Phys. Rev. Lett. 12, 558 (1964).
152. R. G. Chambers, Proc. Phys. Soc. 84, 181 (1964); Phys. Rev. 140, A135 (1965).
153. R. G. Chambers, Phys. Rev. 149, 493 (1966).
154. R. G. Chambers, Proc. Phys. Soc. 88, 701 (1966).
155. L. M. Falicov, H. Stachowiak, Phys. Rev. 147, A 505 (1966).
156. H. J. Fischbeck, Phys. stat. sol. 17, 197 (1966).
157. J. Ruvalds, J. W. McClure, J. Phys. Chem. Solids 28, 509 (1967).
158. R. W. Stark, T. G. Eck, W. L. Gordon, F. Moazed, Phys. Rev. Lett. 8, 360 (1962).
159. M. G. Priestley Thesis, Univ. of Cambridge, England (1961) (не опубликовано).
160. C. Zener, Proc. Roy. Soc. A145, 521 (1934).
161. M. G. Priestley, L. M. Falicov, G. Weisz, Phys. Rev. 131, 617 (1963).
162. R. J. Higgins, J. A. Marcus, Phys. Rev. 161, 589 (1967).
163. A. J. Arko, J. A. Marcus, W. A. Reed, Phys. Lett. 23, 617 (1966).
164. A. S. Joseph, A. C. Thorsen, Phys. Rev. Lett. 11, 67 (1963).
165. Н. Е. Алексеевский, В. С. Егоров, ЖЭТФ 46, 1205 (1964).
166. R. W. Stark, Phys. Rev. 135, A1698 (1964).
167. R. C. Young, Phys. Rev. Lett. 15, 202 (1965).
168. R. G. Chambers, Phys. Rev. 165, 799 (1968).
169. P. R. Sievert, Phys. Rev. 161, 637 (1967).
170. T. W. Moore, Phys. Rev. Lett. 18, 310 (1967).
171. D. A. Haas, W. L. McLean, Phys. Rev. 168, 755 (1968).
172. N. H. Marx, B. Donovan, Proc. Phys. Soc. A67, 464 (1954).
173. J. G. Fletcher, D. C. Larson, Phys. Rev. 111, 455 (1958).
174. D. Pines, Phys. Rev. 95, 1090 (1954).
175. M. J. Stephen, Proc. Roy. Soc. A265, 215 (1962).



176. А. И. Ахиезер, С. В. Пелетминский, ЖЭТФ 39, 1308 (1960).
177. К. А. Вруекнер, К. Sawada, Phys. Rev. 112, 328 (1958).
178. P. A. Wolff, Phys. Rev. 120, 814 (1960).
179. W. H. Young, Phys. Rev. 129, 2019 (1963).
180. В. Л. Бонч-Бруевич, М. Е. Герценштейн, ЖЭТФ 34, 261 (1958).
181. A. C. Anderson, W. Reese, J. C. Wheatloу, Phys. Rev. 127, 674 (1962).
182. S. Visvanathan, Phys. Fluids 5, 701 (1962).
183. W. Trzebiatowski, Magnetismus, Struktur and Eigenschaften magnetischen Festkörpers, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, p. 88, 1967.
184. С. J. Kriessman, Н. В. Callen, Phys. Rev. 94, 837 (1954).
185. Н. Kojime, R. S. Tebble, D. E. G. Williams, Proc. Roy. Soc. A260, 237 (1961).
186. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина, ФММ 18, 784 (1964), 20, 368 (1965).
187. H. Montgomery, G. P. Pells, Proc. Phys. Soc. 78, 622 (1961).
188. B. G. Childs, W. E. Gardner, J. Penfold, Phil. Mag. 4, 1126 (1952).
189. S. A. Friedberg, A. Estermann, J. Goldman, Phys. Rev. 87, 582 (1952).
190. С. J. Kriessman, Rev. Mod. Phys. 25, 122 (1953).
191. R. D. Worley, M. W. Zemansky, H. A. Boorse, Phys. Rev. 87, 1142 (1952).
192. W. J. de Haas, P. M. van Alphen, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 36, 263 (1933).
193. R. P. Gupta, Phys. stat. sol. 20, 291 (1967).
194. М. Horowitz, J. G. Daut, Phys. Rev. 91, 1099 (1953).
195. C. M. Nelson, Ph. D., Dissertation, Univ. Tenn, 1952.
196. J. G. Daut, J. W. Cobble, Phys. Rev. 92, 507 (1953).
197. A. N. Guthrie, L. T. Boursland, Phys. Rev. 37, 303 (1931).
198. D. H. Parkinson, Reports on Progress in Physics, vol. 21, London, 1958, p. 226.
199. F. E. Hoare, J. C. Walling, Proc. Phys. Soc. B64, 337 (1951).
200. G. D. Kneip, J. O. Betterton, J. O. Scarbrough, Phys. Rev. 130, 1687 (1963).
201. E. Bucher, F. Heiniger, J. Muller, Proc. IX Intern. Conf. Low Temp. Phys. Ohio (1964), NS 1965, p. 1059.
202. H. E. Floto, D. W. Osborne, Phys. Rev. 160, 467 (1967).
203. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).
204. J. G. Daut, Progress in Low Temperature Physics, vol. 1, North Holl. Publ. Co. Amsterdam, 1955, p. 202.
205. J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537, 931 (1936).
206. H. M. Krutter, Phys. Rev. 48, 66 (1935).
207. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН 77, 377 (1962).
208. С. А. Немновов, ФММ 19, 550 (1965).
209. F. Heiniger, E. Bucher, J. Muller, Phys. kondens. Materie 5, 243 (1966).
210. C. H. Cheng, C. T. Wei, P. A. Beck, Phys. Rev. 120, 426 (1960).
211. C. T. Wei, C. H. Cheng, Phys. Rev. 124, 722 (1961).
212. B. W. Veal, J. A. R. Aune, Phys. Rev. 135, A442 (1964).
213. A. F. G. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 13, 401 (1964).
214. K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck, J. Phys. Chem. Solids 25, 73 (1964).
215. N. Pessal, K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck, J. Phys. Chem. Solids 25, 993 (1964).
216. A. Katzuki, M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan 19, 1135, 1856 (1964); 21, 279 (1966).
217. A. I. Schindler, C. A. Macklitt, Phys. Rev. Lett. 20, 15 (1968).
218. E. P. Wohlfarth, Proc. Leeds Phil. Soc. 5, 89 (1949).
219. B. Svensson, Ann. d. Phys. 14, 699 (1932).
220. В. И. Чечерников, И. Поп, ЖЭТФ 46, 1226 (1964).
221. J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, J. Appl. Phys. 32, 325S (1961).
222. A. W. Overhauser, Phys. Rev. 128, 1437 (1962).
223. J. Callaway, D. M. Edwards, Phys. Rev. 136, A1333 (1964).
224. L. Hedin, Phys. Rev. 139, A796 (1965).
225. J. Zak, Phys. Rev. 139, A1159 (1965).
226. V. Celli, N. D. Mermin, Phys. Rev. 140, A839 (1965).
227. S. Nakajima, Phys. Lett. 17, 22 (1965).
228. T. M. Rice, Ann. of Phys. 31, 100 (1965).
229. S. Foner, E. J. McNiff, Jr., Phys. Rev. Lett. 19, 1438 (1967).
230. B. Johanson, K. F. Berggren, Nuov. cim. 50, B362 (1967).
231. R. Kubo, Y. Obata, J. Phys. Soc. Japan 11, 547 (1956).
232. L. E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids 21, 123 (1961).
233. J. S. Denbigh, W. M. Lomer, Proc. Phys. Soc. 82, 156 (1963).
234. A. M. Clogston, A. C. Gossard, V. Jaccarino, Y. Yafet, Phys. Rev. Lett. 9, 262 (1962).

235. P. Lenglar, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 2011 (1967).
236. A. C. Thorsen, T. G. Berlincourt, *Phys. Rev. Lett.* 7, 244 (1961).
237. A. S. Joseph, A. C. Thorsen, *Phys. Rev.* 133, A1546 (1964).
238. A. C. Thorsen, A. S. Joseph, L. E. Valby, *Phys. Rev.* 150, 523 (1966).
239. A. C. Thorsen, A. S. Joseph, *Phys. Rev.* 131, 2078 (1963).
240. G. B. Brandt, J. A. Rayne, *Phys. Rev.* 132, 1945 (1963).
241. B. R. Watts, *Phys. Lett.* 10, 275 (1964).
242. J. J. Vuillemin, M. G. Priestley, *Phys. Rev. Lett.* 14, 307 (1965).
243. J. J. Vuillemin, *Phys. Rev.* 144, 396 (1966).
244. F. M. Mueller, M. G. Priestley, *Phys. Rev.* 148, 638 (1966).
245. D. C. Tsui, R. W. Stark, *Phys. Rev. Lett.* 17, 871 (1966).
246. D. C. Tsui, *Phys. Rev.* 164, 669 (1967).
247. P. T. Coleridge, *Phys. Lett.* 22, 367 (1966).
248. A. C. Thorsen, A. S. Joseph, L. E. Vabley, *Phys. Rev.* 162, 574 (1967).
249. L. R. Windmiller, J. B. Ketterson, *Phys. Rev. Lett.* 20, 324 (1968).
250. A. V. Gold, *Phil. Trans. Roy. Soc. A251*, 85 (1958).
251. W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 118, 1190 (1960).
252. E. Fawcett, *Phys. Rev.* 128, 154 (1962).
253. E. Fawcett, D. Griffiths, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 1631 (1962).
254. W. M. Lomer, *Proc. Phys. Soc.* 80, 489 (1962); 84, 327 (1964).
255. Н. В. Волкешштейн, В. Н. Качинский, Л. С. Старостина, *ЖЭТФ* 45, 43 (1963).
256. J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 133, A1020 (1964).
257. S. L. Altmann, C. J. Bradley, *Phys. Rev.* 135, A1253 (1964).
258. T. L. Loucks, *Phys. Rev. Lett.* 14, 693, 1072 (1965); *Phys. Rev.* 139, A1181 (1965); 143, 506 (1966); 144, 504 (1966); 159, 544 (1967).
259. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* 139, 1893 (1965); 151, 450 (1966).
260. P. T. Coleridge, *Phys. Lett.* 15, 223 (1965).
261. D. M. Sparlin, J. A. Marcus, *Phys. Rev.* 144, 484 (1966).
262. J. G. Booth, *Phil. Mag.* 17, 205 (1968).
263. J. Friedel, *Adv. Phys.* 3, 446 (1954); *Canad. J. Phys.* 34, 1190 (1956); *J. phys. et radium* 19, 573 (1958).
264. A. Blandin, J. Friedel, *J. phys. et radium* 19, 573 (1958).
265. A. Blandin, J. Friedel, *J. phys. et radium*, 20, 160 (1959).
266. B. J. C. van der Hoeven, P. H. Keesom, *Phys. Rev.* 134, 1320 (1964).
267. F. J. Morin, J. P. Maita, *Phys. Rev.* 129, 1115 (1963).
268. J. Rayne, *Phys. Rev.* 95, 1428 (1954).
269. O. V. Lounasmaa, *Phys. Rev.* 133, 219 (1964).
270. T. H. Geballe, *Rev. Mod. Phys.* 36, 134 (1964).
271. H. F. Budd, *Phys. Rev. Lett.* 19, 1315 (1967).
272. P. G. Harper, *J. Phys. Chem. Sol.* 28, 495 (1967).
273. P. L. Taylor, *Canad. J. Phys.* 45, 2015 (1967).
274. Б. И. Веркин, Л. Б. Кузмичева, В. Свечкарев, *ЖЭТФ* 54, 74 (1968).
275. D. Childers, P. Pincus, *Phys. Rev.* 177, 1036 (1969).
276. P. K. Misra, L. M. Roth, *Phys. Rev.* 177, 1089 (1969).
277. D. Langbein, *Phys. Rev.* 180, 633 (1969).
278. S. P. Morris, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 1873 (1969).
279. M. E. Rensink, *Am. J. Phys.* 37, 900 (1969).
280. A. D. Jannussis, *Phys. stat. sol.* 36, K17 (1969).
281. B. Johanson, K. F. Brygren, *Nuovo Cim.* 50, B362 (1967).
282. V. Cruto, Hong-Yu Chin, *Phys. Rev.* 173, 1210, 1220, 1229 (1968).
283. М. Я. Амусья, *ФММ* 29, 3 (1970).
284. М. Я. Азбель, *УФН* 98, 601 (1969).
285. Ю. П. Гайдуков, *УФН* 100, 449 (1970).
286. С. В. Воусовский, В. В. Дякин, Р. Ф. Егоров, *Сб. «Некоторые вопросы магнетизма и прочности твердых тел», Изд-во АН СССР, Свердловск, 1968.*
287. W. W. Warren, Jr., et, al., *Sol. State Commun.* 6, 371 (1968).
288. V. K. Saxena, D. L. Bhattacharya, *Phys. Stat. Sol.* 27, 427 (1968).
289. K. S. Viswanathan, *Sol. Stat. Commun.* 8, 1031 (1970).
290. T. Schneider, *Sol. Stat. Commun.* 8, 279 (1970).
291. H. J. Fitchbeck, *Phys. stat. sol.* 38, 11 (1970).
292. K. M. Wunsch, W. D. Weiss, R. Kohlhaas, *Zs. Naturforsch.* 23a, 1402 (1968).
293. N. Mori, *J. Phys. Soc. Japan* 26, 926 (1969).
294. H. Fukuyama, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 27, 604 (1969).
295. S. Kirkpatrick, B. Velicky, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* B1, 3250 (1970).

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

## § 1. Электронная структура полупроводников

Магнитные свойства полупроводников, как и в случае металлов, обусловлены их электронной структурой. Однако, в отличие от металла, полупроводник в основном состоянии (при  $0^\circ \text{K}$ ) не имеет электронов проводимости. Они появляются лишь с повышением температуры, и число их растет по закону типа  $\text{ехр}(-\Delta\mathcal{E}/kT)$ , где  $\Delta\mathcal{E}$  — величина порядка «энергии активации», т. е. величины энергетической щели, отделяющей уровень энергии основного состояния от ближайшего возбужденного уровня, где появляются носители тока (электроны и «дырки»). Поэтому можно ожидать, что часть магнитной восприимчивости, обусловленная носителями тока, будет резко зависеть от температуры. Помимо этого, вклад в восприимчивость будет вноситься ионными остовами кристаллической решетки, а также различными дефектами кристалла, в первую очередь атомами примеси.

1. Валентная полоса, полоса проводимости, примесные уровни. Прежде чем перейти к рассмотрению различных составляющих магнитной восприимчивости полупроводника, напомним кратко основные положения теории энергетического спектра полупроводников [см. Иоффе (1957); Ансельм (1962); Данлэп (1959), Шокли (1953); Блекмор (1964)]. Как уже отмечалось в гл. 11, энергетический спектр электронов в кристалле имеет вид чередующихся разрешенных и запрещенных энергетических полос (см. рис. 11.11). В случае полупроводника при  $0^\circ \text{K}$  мы имеем целиком заполненные (нижние) полосы и полностью пустые (верхние) полосы. Энергетическая щель  $\Delta\mathcal{E}$  (запрещенная полоса) между верхним уровнем самой верхней из заполненных полос (так называемой *валентной полосы*) и нижним уровнем самой нижней из пустых полос (так называемой *полосы проводимости*) представляет собой энергию активации для возбужденных состояний полупроводника \*). С повышением температуры некоторое количество  $n$  электронов \*\*) из заполненной валентной полосы будет совершать квантовые переходы в пустую полосу проводимости, превращаясь там в электроны проводимости и оставляя после перехода  $p$  (=  $n$ ) дырок у верхнего уровня валентной полосы (рис. 12.1а). Эти носители заряда осуществляют так называемую *собственную* проводимость полупроводника. Поскольку  $\Delta\mathcal{E}$  в реальных полупроводниках оказывается порядка  $3 \text{ эв}$ , а числа  $n \approx p$  пропорциональны  $\text{ехр}[-\Delta\mathcal{E}/kT]$ , то собственная проводимость может играть существенную роль лишь при достаточно высоких температурах ( $T \approx 10^3^\circ \text{K}$ ). При низких температурах гораздо более активную роль в полупроводниках играют электроны проводимости или дырки, происхождение которых связано с наличием в кристалле атомов примесей. Различают два основных типа атомов примесей: *доноры* и *акцепторы*. При внедрении примесных атомов в кристалл полупроводника в запрещенной полосе возникают *примесные уровни*. При этом уровни донорных примесей  $\mathcal{E}_d$  лежат близко от «дна» полосы проводимости (рис. 12.1б), так что энергии активации для них гораздо меньше энергии активации для собственной проводимости, т. е.  $\Delta\mathcal{E}_d = |\mathcal{E}_{\text{провод}}^{\text{привод}} - \mathcal{E}_d| \approx 0,1 \div 0,01 \text{ эв} \ll \Delta\mathcal{E}$ . Наоборот, уровни атомов акцепторов  $\mathcal{E}_a$  лежат, как правило, близко от потолка валентной полосы (рис. 12.1в), и для них энергия активации  $\Delta\mathcal{E}_a = |\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_{\text{вал}}^{\text{вал}}| \approx 0,1 \div 0,01 \text{ эв} \ll \Delta\mathcal{E}$ . В основном состоянии

\*) Напоминаем еще раз (см. гл. 11), что вопреки традиции, укоренившейся в литературе по физике твердого тела и особенно полупроводников, области электронного энергетического спектра кристалла мы называем энергетическими *полосами* (разрешенными или соответственно запрещенными), не делая исключения и для полупроводников, при описании которых обычно употребляют термины не «полоса», а «зона проводимости» или «валентная зона» и т. п. Термин «зона» сохраняем лишь для зон Бриллюэна и зонной теории.

\*\*) Величины  $n$ ,  $p$ ,  $n_d$ ,  $p_a$  и (ниже)  $N_a$ ,  $N_d$  относятся к единице объема полупроводника, т. е. представляют собой концентрации соответственно носителей заряда и примесей. Подразумевается, если это не оговорено особо, что концентрации однородны по всему объему и соответствуют равновесному состоянию кристалла полупроводника. Для простоты предполагается также, что каждый донорный (акцепторный) атом имеет один «работающий» уровень.

(при  $0^\circ \text{K}$ ) уровни всех  $N_d$  доноров заняты электронами, при повышении температуры они легко ионизируются, при этом число ионизованных донорных уровней или равное им число электронов в полосе проводимости ( $N_d - n_d$ ) пропорционально  $\exp[-\Delta\mathcal{E}_d/kT]$ , где  $n_d$  — число неионизованных доноров. При  $0^\circ \text{K}$  все  $N_a$  атомов акцепторов нейтральны. С ростом температуры они начинают захватывать (на уровень, лежащий на величину  $\mathcal{E}_a$  выше  $\mathcal{E}_{\text{вал}}^{\text{вал}}$  и пустой при  $0^\circ \text{K}$ ) электроны из валентной полосы, образуя в ней дырки, и сами при этом превращаются в отрицательные ионы. Если число нейтральных акцепторов обозначить через  $p_a$ , то число акцепторов ионизованных, т. е. с занятыми уровнями  $\mathcal{E}_a$ , будет равно  $N_a - p_a$ , и оно будет меняться с температурой по закону  $(N_a - p_a) \sim \exp[-\Delta\mathcal{E}_a/kT]$ . Например, для типичного полупроводникового

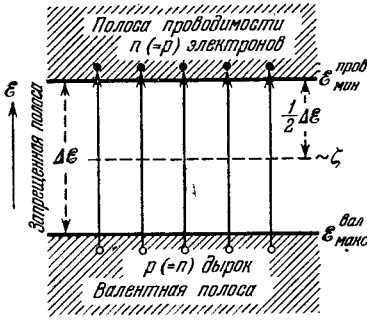


Рис. 12.1а. Электронный энергетический спектр собственного полупроводника.

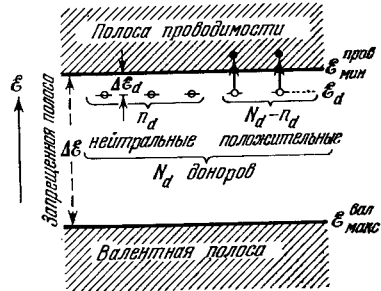


Рис. 12.1б. Электронный энергетический спектр примесного полупроводника n-типа.

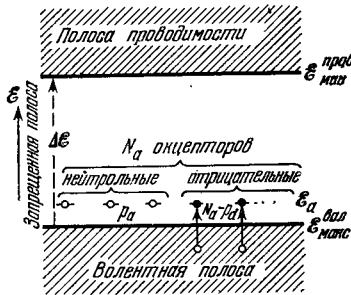


Рис. 12.1в. Электронный энергетический спектр примесного полупроводника p-типа.

элемента Ge донорными примесями могут служить, например, P, As, Sb, а акцепторными, — например, In и Ga. Вообще говоря, донорами могут быть как примесные атомы (замещения или внедрения), так и атомы электроположительной компоненты ионного полупроводникового соединения, избыточные по отношению к стехиометрическому составу (например, Mg в MgO и т. п.), а также другие дефекты кристаллической решетки. В случае, когда донором, например, в Ge является атом Sb или As, то у этих атомов имеется на один валентный электрон больше, чем у основного атома кристалла Ge. Этот электрон не участвует в образовании химических связей между соседними узлами решетки и занимает отдельный локализованный у атома примеси донорный уровень  $\mathcal{E}_d$ . Это состояние остается локализованным, если концентрация донорной примеси невелика, в противном случае из-за взаимодействия между соседними примесными атомами возникает узкая донорная энергетическая полоса. Аналогичное явление может иметь место и при акцепторных примесях. Образование примесных полос приводит к тому, что в полупроводнике примесного типа при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  сопротивление не стремится к бесконечности (как в собственном полупроводнике). В тех случаях, когда примесная полоса перекрывается с полосой проводимости и для электронов уже следует применять статистику Ферми, примесные полупроводники называют *вырожденными полупроводниками*, похожими по своим электрическим свойствам на *полуметаллы* \*). Перекрывание волновых функций примесей происходит тем легче, чем больше «диаметр» орбит их валентных электронов, т. е. чем больше диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^*$  раство-

\*) Строго говоря, полуметаллами называют кристаллы с удельной электропроводностью в  $10^2$ — $10^5$  раз меньшей, чем у обычных металлов. Столь низкая электропроводность обусловлена не структурными дефектами кристаллической решетки, а связана с особенностями ее электронного энергетического спектра. Характерным признаком

рителя и меньше эффективная масса электрона [см. ниже формулу (12.37)]. При возбуждении этот электрон переходит в полосу проводимости и легко перемещается по решетке (рис. 12.2).

2. Типы полупроводников. Полупроводник с донорными примесями называется *примесным полупроводником n-типа*:  $n\text{-Ge}$ ,  $n\text{-Si}$ , и т. п. (от слова «negative» — «отрицательный», поскольку носителями тока у них являются отрицательно заряженные электроны, перешедшие в полосу проводимости с донорных уровней при  $T > 0^\circ \text{K}$ ).

Все эти соображения применимы и к акцепторным примесям, только у них имеется по крайней мере на один валентный электрон меньше (Al, In, Tl), чем у атомов основной

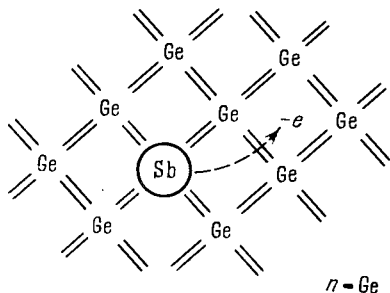


Рис. 12.2. Донорная примесь (Sb в Ge). Избыточный электрон ( $-e$ ) атома замещения (Sb) перемещается по решетке  $n\text{-Ge}$ . [Каждый узел основной решетки (типа алмаза) кристалла Ge связан с четырьмя ближайшими соседними узлами двухэлектронными насыщенными валентными связями.]

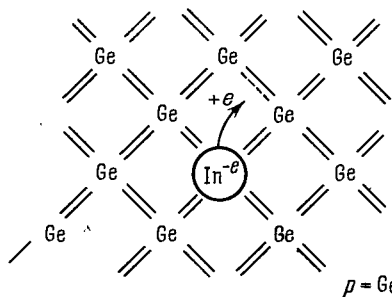


Рис. 12.3. Акцепторная примесь (In в Ge). Движение дырки ( $+e$ ) эквивалентно перемещению разорванной связи между атомами по решетке  $p\text{-Ge}$ . [Каждый узел основной решетки (типа алмаза) кристалла Ge связан с четырьмя ближайшими соседними узлами двухэлектронными насыщенными валентными связями.]

компоненты (Ge, Si). Поэтому валентных электронов примеси не хватает для образования насыщенных химических связей. Эти «недостающие» электроны и поступают из валентной полосы, в которой остается дырка, легко перемещающаяся по решетке (рис. 12.3). Полупроводники с акцепторными примесями называются *примесными полупроводниками p-типа*:  $p\text{-Ge}$ ,  $p\text{-Si}$  и т. п. (от слова «positive» — «положительный», поскольку носителями тока в них являются положительно заряженные дырки от электронов, ушедших из валентной полосы на пустые уровни акцепторов при  $T > 0^\circ \text{K}$ ). При наличии обоих типов примеси мы имеем дело с *примесными полупроводниками смешанного типа*.

Кроме того, полупроводники классифицируются по химическому составу и типу химических связей:

*атомные полупроводники* (чистые химические элементы): B, Ge, Si, Te, серое Sn и Se (иногда сюда же включают C — алмаз и графит);

*полупроводники с ионной решеткой* — галогениды щелочных металлов: NaCl, KBr и т. п.

*полупроводниковые соединения с валентной связью*:  $\text{Si}_3\text{C}$  (карбид кремния), InSb, GaAs и т. п.

## § 2. Условие нейтральности, химический потенциал

1. Общие положения. В полупроводнике при нормальных условиях должно выполняться *условие электрической нейтральности*, наглядно изображенное на рис. 12.1, которое сводится к требованию равенства числа отрицательно заряженных частиц [электронов в полосе проводимости ( $n$ ) и ионизованных акцепторов ( $N_a - p_a$ ), т. е. электронов на акцепторных уровнях], числу положительно заряженных частиц [дырок в валентной полосе ( $p$ ) и ионизованных доноров ( $N_d - n_d$ ), т. е.

полуметалла является очень слабое перекрытие полос (см. рис. 11.11). Концентрация электронов  $n$  в верхней из слабо перекрывающихся полос оказывается очень малой по сравнению с числом узлов решетки  $N$  ( $n/N \ll 1$ ), а поскольку электропроводность определяется величиной  $n$ , то, следовательно, и она оказывается малой (ρполумет порядка  $10^{-2} - 10^{-4}$  ом·см). К полуметаллам относятся, например, Bi, As, Sb. В случае вырожденных примесных полупроводников мы имеем примерно такие же значения ρ (если концентрация примесей в них порядка  $10^{18} - 10^{20}$  см $^{-3}$ ). Однако в этом случае электропроводность определяется электронами (дырками) атомов примеси, а в полуметаллах — электронами самого кристалла. Впрочем, иногда полуметаллами называют и вырожденные примесные полупроводники, когда примесная полоса соприкасается или перекрывается с валентной полосой или полосой проводимости основного кристалла [см. например, Блекмор (1964)].

свободных донорных уровней]:

$$n + \sum_{(a)} (N_a - p_a) = p + \sum_{(d)} (N_d - p_d), \quad (12.1)$$

где суммы берутся по всем акцепторным ( $a$ ) и донорным ( $d$ ) уровням (однократным).

В гл. 11 отмечалось, что коллективизированные электроны в кристалле подчиняются статистике Ферми — Дирака и при статистическом равновесии среднее число электронов в квантовом состоянии с энергией  $\varepsilon$  ( $k\varepsilon$ ) при температуре  $T$  дается функцией распределения  $f(\varepsilon)$  по (11.14). Число электронных квантовых состояний в единице объема и в интервале энергии  $d\varepsilon$  равно  $g(\varepsilon) d\varepsilon$ , где  $g(\varepsilon)$  — функция плотности состояний электронов в единице объема в случае квадратичного закона дисперсии. Даваемая формулой (11.8) с учетом вырождения по спину. Поэтому число электронов в  $1 \text{ см}^3$  с энергиями между  $\varepsilon$  и  $\varepsilon + d\varepsilon$  будет равно

$$g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (12.2)$$

Согласно формуле (11.3)

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} (m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2}, \quad (12.3)$$

где  $m^*$  — эффективная масса электронов. Поэтому концентрация электронов равна

$$n = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\sqrt{2} (m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}\right) + 1} = \frac{(2m^* kT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} F_{1/2}(z), \quad (12.4)$$

где  $z = \zeta/kT$ , а  $F_{1/2}(z)$  — интеграл, определяемый по (11.22). Мы уже знаем из гл. 11, что формулу (12.4) можно считать определением химического потенциала  $\zeta$  как функции  $n$ ,  $T$  и  $m^*$ . В случае сильно вырожденного газа ( $\zeta/kT \gg 1$ ) это приводило к формулам (11.8) при  $T = 0^\circ \text{ К}$  и (11.19) при  $T > 0^\circ \text{ К}$ . Однако в случае полупроводников условие сильного вырождения электронного газа часто не выполняется, поэтому целесообразно выяснить, к чему приводит вычисление интеграла (12.4) в противоположном предельном «классическом» случае, когда  $\exp(-\zeta/kT) \gg 1$ . В данном случае функция распределения (11.14) имеет вид

$$f(\varepsilon) = \left[ \exp\left(\varepsilon - \frac{\zeta}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \approx \exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = f_{\text{кл}}(\varepsilon). \quad (12.5)$$

Из (12.5) видно, что в классическом пределе мы получили функцию распределения Максвелла — Больцмана с нормирующим фактором  $A = \exp(\zeta/kT)$ . Таким образом, формула (12.4) для концентрации электронов в полосе проводимости в данном случае примет вид

$$n = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{\frac{\zeta}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{(2m^* kT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{\frac{\zeta}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} e^{\frac{\zeta}{kT}}, \quad (12.6)$$

ибо  $\int_0^{\infty} e^{-x} x^{1/2} dx = \sqrt{\pi}/2$ . Из (12.6) сразу получаем

$$A = \exp\left(\frac{\zeta}{kT}\right) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* kT)^{3/2}}; \quad \zeta = kT \ln \left[ \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* kT)^{3/2}} \right]. \quad (12.7)$$

Из (12.7) видно, что в классическом случае, в противоположность случаю вырождения (11.14), химический потенциал  $\zeta$  электронного газа более резко зависит от температуры. Из (12.7) и (12.5) находим функцию распределения в классическом пределе:

$$f_{\text{кл}}(\varepsilon) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (12.8)$$

критерием применимости которого является неравенство

$$A^{-1} = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n} \gg 1. \quad (12.9)$$

Из (12.9) видно, что этому критерию применимости классической статистики благоприятствует малая концентрация  $n$ , большая эффективная масса  $m^*$  и высокая температура  $T$ . Например, при  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $T \approx 100^\circ \text{ К}$ ,  $m^* \approx 10^{-27} \text{ г}$   $A^{-1} \approx 300 \gg 1$ . При  $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и тех же значениях  $T$  и  $m^*$  имеем  $A^{-1} \approx 1$ . Таким образом, при комнат-

ных температурах электронный газ с эффективной массой, близкой к массе свободного электрона, ведет себя классически при концентрациях  $n \ll 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В случае полупроводника приведенные формулы хотя и применимы, но не вполне удобны, поскольку плотность электронов в полосе проводимости является функцией температуры, так как эти электроны появляются в результате термического возбуждения. При этом в валентной зоне возникают положительные дырки. Кроме того, в примесных полупроводниках присутствуют еще электроны и дырки, связанные с донорными и акцепторными уровнями (рис. 12.1). Обычно в этом случае все энергии принято отсчитывать от общего нуля, совмещаемого с самым нижним уровнем (дном) полосы проводимости \*):  $\varepsilon_{\text{мин}}^{\text{провод}} = 0$ . Тогда энергию электронов у дна полосы проводимости можно записать в виде  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_n^*$ , энергию на донорном уровне — в виде  $\mathcal{E} = -\Delta\mathcal{E}_d = -\mathcal{E}_d$ , на акцепторном уровне — в виде  $\mathcal{E} = -(\Delta\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}_a)$  и энергию дырки в валентной зоне — в виде  $\varepsilon = -\Delta\mathcal{E} - \varepsilon' = -\Delta\mathcal{E} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_p^*}$ , где  $\varepsilon'$  — «кинетическая» энергия дырки. Если ввести химический потенциал дырки  $\zeta' = -\Delta\mathcal{E} - \zeta$ , то функцию распределения дырок можно записать в виде

$$f'(\varepsilon) = 1 - f(\varepsilon) = 1 - \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} = \left[ \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} = \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon' - \zeta'}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (12.10)$$

Условие нейтральности (12.1), из которого определяется химический потенциал полупроводника, теперь можно записать в такой общей форме:

$$\int_{\text{(п. п.)}} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}\right) + 1} + \sum_{(a)} \frac{1}{\exp\left(\frac{-(\Delta\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}_a) - \zeta}{kT}\right) + 1} = \int_{\text{(в. п.)}} \frac{g(\varepsilon') d\varepsilon'}{\exp\left(\frac{\zeta + \Delta\mathcal{E} + \varepsilon'}{kT}\right) + 1} + \sum_{(d)} \frac{1}{\exp\left(\frac{\zeta + \Delta\mathcal{E}_d}{kT}\right) + 1}, \quad (12.11)$$

где индексы у интегралов (п. п.) и (в. п.) означают, что интегрирование ведется соответственно по полосе проводимости и валентной полосе. Если выполняется критерий (12.9), то вырождение для электронов в полосе проводимости и дырок в валентной полосе отсутствует. Если также оба сорта этих частиц имеют квадратичный закон дисперсии соответственно с эффективными массами  $m_n^*$  и  $m_p^*$ , то интегралы в (12.11) аналогичны интегралу из (12.6), и поэтому будем иметь

$$\frac{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} A + \frac{N_a}{A^{-1} \exp\left[\frac{-(\Delta\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}_a)}{kT}\right] + 1} = \frac{(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT}\right) \frac{1}{A} + \frac{N_d}{\exp\left[\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{kT}\right] A + 1}. \quad (12.12)$$

Здесь  $N_a$  и  $N_d$  — концентрации акцепторов и доноров. Из (12.12) находим соответственно концентрации  $n$  и  $p$ :

$$n = \frac{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\zeta}{kT}\right), \quad (12.13)$$

$$p = \frac{(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left[-\frac{(\Delta\mathcal{E} + \zeta)}{kT}\right]. \quad (12.14)$$

Из условия нейтральности (12.12) в форме, справедливой в классическом пределе, можно найти химический потенциал  $\zeta = kT \ln A$  в общем случае как решение алгебраического уравнения четвертой степени. Это решение можно получить численным или графическими способами. Здесь мы рассмотрим два типичных случая, когда решение (12.12) относительно  $A$  элементарно.

2. Собственный полупроводник. В этом случае примесей нет и поэтому  $N_a = N_d = 0$ . Тогда из (12.12) сразу следует, что для  $A$  имеем

$$A = \left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT}\right],$$

\* ) Часто отсчет энергии производят также от квазиуровня Ферми, обычно расположенного примерно в середине запрещенной полосы.

откуда

$$\zeta = -\frac{\Delta\mathcal{E}}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right). \quad (12.15)$$

Если  $m_p^* = m_n^*$ , то  $\ln(m_p^*/m_n^*) = 0$  и  $\zeta$  лежит точно в середине запрещенной полосы энергий и не зависит от температуры. В более общем случае, когда  $m_p^* \neq m_n^*$ , но  $^{3/4} \ln(m_p^*/m_n^*) \approx 1$ , второе слагаемое в (12.15) будет порядка  $kT$ , и поэтому значение  $\zeta$  в собственном полупроводнике находится примерно (с точностью до  $kT$ ) в середине запрещенной полосы.

При этом мы не учитываем, что и сама величина  $\Delta\mathcal{E}$  изменяется с температурой. Это вызвано тем, что при нагревании кристалла изменяется постоянная решетки. Учет этих факторов позволил Фэну [1, 2] получить приближенную линейную зависимость энергии  $\Delta\mathcal{E}$  от температуры:

$$\Delta\mathcal{E} = (\Delta\mathcal{E})_0 - aT. \quad (12.16)$$

В собственном полупроводнике  $n_{\text{соб}} = p_{\text{соб}}$  и, следовательно,

$$n_{\text{соб}} = \frac{(2\pi \sqrt{m_p^* m_n^*} kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp \left[ -\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT} \right] = n_T^0 \exp \left[ -\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT} \right]. \quad (12.17)$$

Если  $m_p^* = m_n^* \approx 10^{-27}$  г и  $T \approx 300^\circ \text{K}$ , то  $n_T^0 \approx 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Из сравнения (12.17) с (12.13) и (12.14) получаем формулу, которую можно назвать «законом действующих масс» носителей тока в полупроводнике:

$$n \cdot p = \frac{(2\pi \sqrt{m_p^* m_n^*} kT)^3}{(4\pi^3 \hbar^3)^2} \exp \left[ -\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT} \right] = n_{\text{соб}}^2. \quad (12.17a)$$

**3. Примесный полупроводник  $n$ -типа.** В этом случае  $N_a = 0$ ; предположим также, что  $\Delta\mathcal{E} \gg \Delta\mathcal{E}_d$ . Тогда из (12.12) находим [считая, что можно пренебречь членом с  $\exp(-\Delta\mathcal{E}/kT)$ ]

$$\frac{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} A \left[ A \exp \left( \frac{\Delta\mathcal{E}_d}{kT} \right) + 1 \right] = N_d. \quad (12.18)$$

Здесь можно различать два подслучая:

а)  $A \exp(\Delta\mathcal{E}_d/kT) \gg 1$ . Поскольку мы рассматриваем классический предел, т. е.  $A \ll 1$ , то этот случай реализуется лишь при  $\Delta\mathcal{E}_d \gg kT$ . Тогда, пренебрегая единицей в скобках в левой части (12.18), находим

$$A = \exp \left( \frac{\zeta}{kT} \right) = \frac{(2\pi \hbar)^{3/2} N_d^{1/2}}{\sqrt{2} (2\pi m_n^* kT)^{3/4}} \exp \left( -\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{2kT} \right), \quad (12.19)$$

$$\zeta = -\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{(2\pi \hbar)^3 N_d}{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}. \quad (12.19a)$$

При  $N_d \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $m_n^* \approx 10^{-27}$  г и  $T \approx 300^\circ \text{K}$  логарифм в (12.19a) близок к 1 и, следовательно, в силу условия  $\Delta\mathcal{E}_d \gg kT$  химический потенциал лежит внутри запрещенной полосы между дном полосы проводимости и уровнем донора. Из (12.19) находим в этом случае для концентрации электронов проводимости

$$n = \frac{\sqrt{2} (2\pi m_n^* kT)^{3/4}}{(2\pi \hbar)^{3/2}} N_d^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{2kT} \right), \quad (12.20)$$

т. е.  $n$  пропорционально  $N_d^{1/2}$ .

б)  $A \exp(\Delta\mathcal{E}_d/kT) \ll 1$ . Поскольку  $A \ll 1$ , то для осуществления этого случая необходимо, чтобы  $kT \gg \Delta\mathcal{E}_d$ . Оставляя теперь в скобке в формуле (12.18) единицу, получим

$$A = \exp \left( \frac{\zeta}{kT} \right) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 N_d}{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}, \quad (12.21)$$

$$\zeta = kT \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 N_d}{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}. \quad (12.22)$$

Концентрация электронов проводимости, как следует из (12.21), равна

$$n = N_d, \quad (12.23)$$

т. е. все доноры ионизованы — имеет место явление насыщения.

Аналогично можно рассмотреть и случай примесного полупроводника  $p$ -типа ( $N_d = 0$ ), если в приведенных выше формулах для случая б) заменить  $N_d$ ,  $\Delta\mathcal{E}_d$  и  $m_n^*$



соответственно на  $N_a$ ,  $\Delta \xi_a$  и  $m_p^*$  и отсчитывать энергию от верхнего уровня валентной полосы.

В случае вырождения электронного или дырочного газа химический потенциал лежит близко к краю одной из полос или внутри полос. В этом случае для концентраций электронов и дырок, вместо классических формул (12.13) и (12.14), получаем более сложные формулы типа (12.4), в которых необходимо лишь условиться о выборе нуля для отсчета энергий электронов и дырок. Этот случай подробно исследован в работах Шифрина [3] и других (см., например, [4—6]).

### § 3. Различные составляющие магнитной восприимчивости

Перейдем теперь к рассмотрению магнитных свойств полупроводников. При вычислении магнитной восприимчивости полупроводника прежде всего необходимо указать различные типы атомных носителей магнитного момента в *электронной подсистеме* кристалла \*), а именно \*\*):

1) электроны *замкнутых оболочек ионных остовов* кристаллической решетки полупроводника (как основных компонент кристалла, так и атомов примесей);

2) *валентные электроны*, заполняющие валентную полосу энергий полупроводника и образующие насыщенные направленные химические связи в кристалле;

3) электроны *незаполненных внутренних d- и f-оболочек ионных остовов* решетки полупроводника — в случае, когда эти ионы относятся к переходным d- или f-элементам \*\*\*);

4) *электроны и дырки* — свободные носители тока, возникающие при возбуждении собственного или примесного полупроводника соответственно в полосе проводимости или валентной полосе;

5) *электроны и дырки*, находящиеся на локализованных уровнях атомов примеси или в добавочной примесной полосе, которые лежат в запрещенной энергетической области (между дном полосы проводимости и потолком валентной полосы);

6) *электроны и дырки*, локализующиеся на различных других дефектах решетки: дислокациях, границах блоков и зерен, на наружных поверхностях кристаллов, дефектах, возникающих при тепловых колебаниях решетки, и т. п.

В соответствии с таким подразделением электронных носителей магнетизма магнитную восприимчивость полупроводника, не обладающего атомным магнитным порядком,  $\chi_{п.п.}$ , можно приближенно представить в виде следующей суммы шести слагаемых:

$$\chi_{п.п.} = \chi_{A_1} + \chi_{A_2} + \chi_{d(f)} + \chi_L + \chi_S + \chi_T, \quad (12.24)$$

где  $\chi_{A_1}$  — атомная восприимчивость замкнутой электронной оболочки ионных остовов, а  $\chi_{A_2}$  — электронов валентной полосы,  $\chi_{d(f)}$  — магнитная восприимчивость незаполненных внутренних d- или f-оболочек ионных остовов атомов основной решетки и атомов примесей,  $\chi_L$  — магнитная восприимчивость свободных носителей заряда в полупроводнике,  $\chi_S$  — магнитная восприимчивость электронов (дырок) на локализованных уровнях атомов примесей,  $\chi_T$  — магнитная восприимчивость, обусловленная всеми другими дефектами решетки, помимо атомов примесей.

Рассмотрим более подробно характер каждого из этих шести слагаемых в (12.24).

1. **Атомные восприимчивости  $\chi_{A_1}$  и  $\chi_{A_2}$ .** Эти части восприимчивости обусловлены электронами, более или менее сильно связанными с узлами

\*) Магнетизмом атомных ядер в силу его малости будем опять пренебрегать (см. гл. 11).

\*\*\*) Впервые вопрос о магнитной восприимчивости полупроводника был подробно рассмотрен в работе Буша и Моозера [7].

\*\*\*\*) В этом случае возможно возникновение магнитно-упорядоченных состояний ферро-, антиферро- или ферримагнитного типа (см. гл. 19—22).

решетки. Число электронов заполненной внутренней оболочки ионных остовов не меняется, число же валентных электронов может меняться с температурой, поскольку происходят их переходы в полосу проводимости или на акцепторные уровни. Однако вплоть до самых высоких температур число таких термически активированных электронов составляет ничтожную долю от всех валентных электронов. Поэтому их число можно практически также считать постоянным и сумма  $\chi_{A_1} + \chi_{A_2}$  будет пропорциональна числу атомов полупроводника. Пусть в  $1 \text{ см}^3$  кристалла имеется  $N$  атомов основной компоненты и, кроме того, атомы различных примесей; если обозначить через  $N_{s_i}$  число их для  $i$ -й примеси, то для  $\chi_{A_1} + \chi_{A_2}$  можно записать

$$\chi_{A_1} + \chi_{A_2} = cN + \sum_{s_i} c_{s_i} N_{s_i};$$

здесь коэффициенты  $c$  и  $c_{s_i}$  зависят как от типа атомов полупроводника, так и от связей между ними. В общем случае  $c$  и  $c_{s_i}$  могут быть функциями температуры и магнитного поля. В типичных полупроводниковых элементах (Ge, Si,  $\alpha$ -Sn) атомы (ионы) ни в свободном состоянии, ни в кристалле не обладают собственными магнитными моментами. Поэтому идеальные кристаллы этого типа в пределе при  $T \rightarrow 0^\circ \text{ К}$  (когда можно пренебречь всеми остальными вкладами в  $\chi_{\text{п.п.}}$ , кроме  $\chi_{A_1}$  и  $\chi_{A_2}$ ) должны быть диамагнетиками, что и наблюдается в действительности. Опыт показывает, что в области низких температур магнитная удельная восприимчивость атомных полупроводников оказывается небольшой по абсолютной величине (меньше  $10^{-6} \text{ э}^{-1}$ ) и в общем не очень сильно зависящей от температуры (см. § 4). В гл. 7 уже отмечалось, что аддитивность диамагнитной восприимчивости для системы атомов (ионов) справедлива лишь для сферически-симметричных замкнутых электронных оболочек. В случае же алмазоподобных кристаллических решеток валентные электроны образуют на каждый атом по четыре гибридованных  $sp^3$  ковалентных направленных парных связей, для которых обычные предположения о сферической симметрии уже, строго говоря, неприменимы. Лишь приближенно можно считать, что суммарная атомная восприимчивость полупроводника  $\chi_A$  аддитивно складывается из восприимчивости  $\chi_{A_1}$  внутренних замкнутых слоев электронной оболочки ионного остова и восприимчивости  $\chi_{A_2}$  бывших валентных электронов, участвующих в кристалле в химической связи, т. е.

$$\chi_A = \chi_{A_1} + \chi_{A_2}. \quad (12.25)$$

Так, например, для удельной диамагнитной восприимчивости ионов  $\text{Sn}^{4+}$  имеем (см. Клемм [8])  $\chi_{A_1} = -1,35 \cdot 10^{-7}$ . Для расчета  $\chi_{A_2}$  можно воспользоваться классической формулой \*) (7.6), если, согласно Лонсдейл [9], взять в этой формуле для  $\langle r_i^2 \rangle$  эффективный радиус атомов, образующих тетраэдр в алмазоподобной решетке полупроводника. В случае олова  $(\langle r_i^2 \rangle)^{1/2} = 1,4 \text{ \AA}$ , и тогда по (7.6) находим  $\chi_{A_2} = -1,85 \cdot 10^{-7}$ . Следовательно, по (12,25) находим  $\chi_A = -3,2 \cdot 10^{-7}$ . Опыт дает [7] при экстраполяции на  $0^\circ \text{ К}$  для  $\alpha$ -Sn значение  $\chi_A^{\text{экср}} = -2,65 \cdot 10^{-7}$ , что находится в удовлетворительном согласии с теорией (см. § 4).

Восприимчивость  $\chi_A$ , которую часто называют также решеточной, можно разделить и по-другому, чем в формуле (12.25). А именно можно, во-первых, выделить диамагнитный вклад ионного остова  $\chi_{\text{дм}}$ , описываемый формулой типа (7.7). Этот вклад дается той частью электронной плотности, которая обладает сферической либо аксиальной симметрией (относительно оси, совпадающей с направлением магнитного поля). Во-вторых, можно

\*) Если в ней перейти от атомной восприимчивости к удельной, поделив  $N$  (число Авогадро) на атомный вес данного вещества.

выделить ванфлековский парамагнитный вклад  $\chi_{в.ф.}^{пм}$ , даваемый вторым слагаемым в формуле (7.8). Этот вклад существенно зависит от несферичности электронного облака ионов в решетке и тесно связан с природой химической связи в кристалле (см. ниже, в конце § 4).

**2. Восприимчивость  $\chi_{d(f)}$  незаполненных  $d$ - или  $f$ -слоев ионов основной и примесной компоненты полупроводника.** Этот вклад в  $\chi_{п.п}$  всегда носит парамагнитный характер. Для его расчета необходимо знать не только магнитные свойства соответствующих свободных ионов  $d$ - или  $f$ -металлов (см. гл. 9), но также и влияние на свойства незаполненных оболочек внутрикристаллического поля (см. гл. 10, а также [10]). За последнее время в связи с интересом к изучению различных физических свойств  $d$ - и  $f$ -слоев атомов, внедренных в диамагнитные кристаллы (этот интерес вызван, в частности, проблемой создания кристаллических лазеров), много внимания уделяется также изучению их магнитных свойств. Эти вопросы будут достаточно подробно рассмотрены в гл. 21. Здесь же мы будем интересоваться примесями атомов нормальных элементов, для которых вклад в восприимчивость  $\chi_{d(f)}$  отсутствует.

**3. Восприимчивость свободных носителей заряда  $\chi_L$ .** Эта часть восприимчивости обусловлена электронами в полосе проводимости и дырками в валентной полосе [7] и по своему характеру аналогична магнитной восприимчивости электронов проводимости металлов. В первом приближении величину удельной восприимчивости  $\chi_L$  можно считать аддитивно составленной из парамагнитной восприимчивости Паули  $\chi_{пм}$  и диамагнитной восприимчивости Ландау  $\chi_{лм}$ . Эта сумма, согласно формуле (11.56) [см. также (11.17)], в общем случае имеет вид

$$\chi_L \approx \chi_{пм} + \chi_{лм} = \frac{\mu_B^2}{\rho'} \frac{\partial n_0}{\partial \zeta} \left[ 1 - \frac{\overline{F^2}}{3} \right], \quad (12.26)$$

где  $n_0$  — концентрация свободных носителей заряда при  $H = 0$ , а  $\overline{F^2}$  — усредненное (по различным ориентациям кристаллитов в поликристалле) выражение комбинации компонент тензора обратной эффективной массы  $(m_{ij}^*)^{-1}$ ,  $\rho'$  — плотность полупроводника. В простейшем изотропном случае, когда тензор  $(m_{ij}^*)^{-1}$  сводится к скаляру  $(m^*)^{-1}$ , величина  $\overline{F^2} = (m/m^*)^2$ , как это и было принято в (11.56). В общем случае при выборе оси  $z$  вдоль направления магнитного поля

$$\overline{F^2} = f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2, \quad \text{где } f_{ij} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (i, j = x, y, z), \quad (12.27)$$

а  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — энергия носителя заряда как функция волнового вектора  $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$ . Формула (12.26) имеет место как для электронов в полосе проводимости  $(\chi_L)_n$ , так и для дырок в валентной полосе  $(\chi_L)_p$ . Если отсчет энергий вести от середины запрещенной полосы, т. е. энергию электронов  $\varepsilon_n$  считать положительной при отсчете «вверх» (см. рис. 12.1) и для дырок  $\varepsilon_p$  — положительной при отсчете «вниз», то химические потенциалы для электронов и дырок будут равны по величине и обратны по знаку:  $\zeta_n = -\zeta_p = \zeta$ . Таким образом,

$$(\chi_L)_n = \frac{\mu_B^2}{\rho'} \frac{\partial n_{0n}}{\partial \zeta} \left( 1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right), \quad (12.28a)$$

$$(\chi_L)_p = \frac{\mu_B^2}{\rho'} \frac{\partial n_{0p}}{\partial \zeta} \left( \frac{\overline{F_p^2}}{3} - 1 \right); \quad (12.28б)$$

$n_{0n}$ ,  $n_{0p}$  — концентрация электронов и дырок при  $H = 0$ , а

$$\overline{F_n^2} = \overline{(f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2)}_n, \quad \overline{F_p^2} = \overline{(f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2)}_p \quad (12.29)$$

— безразмерные величины, в основном представляющие собой среднюю кривизну сечения изоэнергетических поверхностей  $\varepsilon_n = \text{const}$  и  $\varepsilon_p = \text{const}$  плоскостями  $k_z = \text{const}$ . Усреднение производится по всем

состояниям  $(k_x, k_y, k_z)$ , занятым в полосе проводимости и валентной полосе, и по всем возможным ориентациям оси  $z$  относительно кристаллографических осей. При не очень высоких температурах все занятые состояния лежат вблизи краев полос  $\mathcal{E}_{\text{макс}}^{\text{вал}}$  и  $\mathcal{E}_{\text{мин}}^{\text{провод}}$  и имеют подобные изоэнергетические поверхности. Поэтому при этих температурах  $\overline{F}_n^2$  и  $\overline{F}_p^2$  лишь несущественно зависят от числа занятых состояний, т. е. от концентраций носителей заряда  $n_n$  и  $n_p$ .

Итак, для полной восприимчивости  $\chi_L$  имеем

$$\chi_L = (\chi_L)_n + (\chi_L)_p = \frac{\mu_B^2}{\rho'} \left\{ \frac{\partial n_{0n}}{\partial \xi} \left( 1 - \frac{\overline{F}_n^2}{3} \right) + \frac{\partial n_{0p}}{\partial \xi} \left( \frac{\overline{F}_p^2}{3} - 1 \right) \right\}. \quad (12.30)$$

Из (12.30) следует, что  $\chi_L$  зависит от  $\xi$ . Однако  $\xi$ , как мы видели выше, можно определить из условия нейтральности (12.11) или (12.12) и тем самым исключить эту зависимость из (12.30). Как и в случае металлов (см. § 3 гл. 11), слабой зависимостью  $\xi$  от магнитного поля можно пренебречь. В § 2 было показано, что в общем случае невозможно получить аналитическое выражение для  $\xi$ , поэтому, вообще говоря, приходится обращаться к графическим методам.

*а. Собственный полупроводник.* В случае невырожденного собственного полупроводника химический потенциал  $\xi$  определить легко. Действительно, в этом случае для концентраций можно воспользоваться формулами (12.13) и (12.14), переписав их для новой системы отсчета энергий:

$$n_{0n} = \frac{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp \left[ \frac{-(\mathcal{E}_{\text{мин}}^{\text{пров}} - \xi)}{kT} \right], \quad (12.31)$$

$$n_{0p} = \frac{(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp \left[ \frac{-\xi - \mathcal{E}_{\text{макс}}^{\text{вал}}}{kT} \right]. \quad (12.32)$$

Связь между  $m_n^*$ ,  $m_p^*$  и  $\overline{F}_n^2$ ,  $\overline{F}_p^2$  можно установить лишь при известных законах дисперсии  $\varepsilon_n(k)$  и  $\varepsilon_p(k)$ . Из (12.31) и (12.32) сразу следует:

$$\frac{\partial n_{0n}}{\partial \xi} = \frac{n_{0n}}{kT}, \quad \frac{\partial n_{0p}}{\partial \xi} = -\frac{n_{0p}}{kT}. \quad (12.33)$$

Кроме того, из условия нейтральности для собственного полупроводника следует, что  $n_{0n} = n_{0p}$  [см. (12.17)], а химический потенциал по (12.15) равен

$$\xi = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{\text{мин}}^{\text{пров}} - \mathcal{E}_{\text{макс}}^{\text{вал}}) + \frac{3kT}{4} \ln \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right). \quad (12.34)$$

Подставляя (12.34) в (12.31) и (12.32), а затем в (12.33) и в (12.30), находим выражение для магнитной восприимчивости невырожденного собственного полупроводника:

$$\begin{aligned} \chi_L &= \frac{n_{0n}}{\rho'} \frac{\mu_B^2}{kT} \left\{ \left( 1 - \frac{\overline{F}_n^2}{3} \right) + \left( 1 - \frac{\overline{F}_p^2}{3} \right) \right\} = \\ &= \frac{2}{\rho'} \left( \frac{2\pi}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ \left( 1 - \frac{\overline{F}_n^2}{3} \right) + \left( 1 - \frac{\overline{F}_p^2}{3} \right) \right] (m_n^* m_p^*)^{3/4} \mu_B^2 (kT)^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta \mathcal{E}}{2kT} \right). \end{aligned} \quad (12.35)$$

Следует иметь в виду, что характер структуры электронного энергетического спектра может существенно влиять на магнитную восприимчивость полупроводников. Примером этого может служить работа Бойко и Рашбы [11], в которой теоретически исследована магнитная восприимчивость полупроводников с особой структурой энергетических полос, когда экстремальные значения энергии носителей тока расположены вдоль окружности, охватывающей ось кристалла (петля экстремумов).

б. *Примесный полупроводник.* В этом случае  $\chi_L$  будет зависеть от концентраций атомов примеси ( $N_d$  или  $N_a$ ). Вообще говоря, число занятых акцепторных и свободных донорных уровней [см. (12.11)] будет зависеть от магнитного поля  $H$ . Однако в случае слабых полей,  $\mu_B H \ll kT$ , этой зависимостью можно пренебречь.

При наложении на полупроводник магнитного поля концентрация электронов в полосе проводимости меняется. Это явление существенно учитывать при анализе магнетосопротивления или зависимости постоянной Холла от магнитного поля. Строгое рассмотрение этой зависимости встречается с затруднениями, поскольку она обусловлена рядом эффектов: 1) зеемановским расщеплением уровней ( $\pm \mu_B H$ ) в полосе проводимости и примесных уровней в запрещенной полосе — парамагнитный эффект [12]; 2) квантованием орбит электронов собственного полупроводника и примесей [13] — диамагнитный эффект; 3) увеличением энергии активации примесей, обусловленным сжатием электронного облака вокруг атома примеси в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю (в области сильных полей). Теория этих эффектов рассмотрена в работе Яфета и др. [14], а экспериментально они исследованы в работе Кейеса и Сладека [15]. Парамагнитный эффект подробно исследовал Ландсберг [16].

Если ограничиться примесным полупроводником  $n$ -типа (см. § 2, п. 3б) с  $N_a = 0$  и  $\Delta \mathcal{E} \gg \Delta \mathcal{E}_d$ , то химический потенциал определяется формулой (12.18). Если еще принять, что  $\Delta \mathcal{E}_d \gg kT$ , то  $\zeta$  определяется из (12.19а), а для производной  $\partial n_{0n}/\partial \zeta$  по-прежнему имеем (12.33). Используя, далее, для  $n_{0n}$  формулу (12.20), находим  $(\chi_L)_n$  из (12.28а):

$$(\chi_L)_n = \frac{(2N_d)^{1/2}}{\rho'} \left( \frac{2\pi m_n^*}{h^2} \right)^{3/4} \left( 1 - \frac{F_n^2}{3} \right) \mu_B^2 \exp \left[ -\frac{\Delta \mathcal{E}_d}{2kT} \right]. \quad (12.36)$$

Аналогично можно рассмотреть случай примесных полупроводников  $p$ -типа и т. д.

4. **Восприимчивость примесных атомов  $\chi_s$**  [7, 17]. Эта часть магнитной восприимчивости существенно зависит от типа и концентрации примесных атомов в полупроводнике, а при неполной их ионизации и от температуры. Как мы уже видели, если речь идет о примесях замещения в алмазоподобной решетке атомных полупроводников четвертой группы элементов (Ge, Si,  $\alpha$ -Sn), атомами элементов третьей группы (Al, Ga, In, . . .) или пятой группы (P, As, Sb), то мы соответственно имеем донорные или акцепторные примеси. Связанные с этими центрами электрон (у доноров) или дырка (у акцепторов) движутся в поле положительного заряда с потенциалом  $V = e/\epsilon^* r$ , где  $\epsilon^*$  — диэлектрическая проницаемость атомного полупроводника, а  $r$  — расстояние от ядра атома примеси. Эта форма потенциала приводит к тому, что электрон или дырка у атома примеси находится в водородоподобном состоянии. Однако радиус орбиты оказывается в  $\epsilon^*$  раз больше, а энергия — в  $\epsilon^{*2}$  раз меньше соответствующих величин свободного атома водорода. А именно для примеси в основном состоянии радиус орбиты

$$r_0 = r_B \epsilon^* \frac{m}{m^*} = 0,53 \cdot 10^{-8} \epsilon^* \frac{m}{m^*} \text{ см}, \quad (12.37)$$

где  $r_B$  — боровский радиус основного состояния атома водорода, а  $m^*$  — эффективная масса электрона или дырки. Энергия же ионизации в электрон-вольтах равна

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{иониз}} = \mathcal{E}_H \left[ \epsilon^{*2} \frac{m}{m^*} \right]^{-1} = 13,5 \left[ \epsilon^{*2} \frac{m}{m^*} \right]^{-1}, \quad (12.38)$$

где  $\mathcal{E}_H = 13,5 \text{ эв}$  — энергия ионизации свободного атома водорода. Таким образом, между основным состоянием донора или акцептора и соответственно минимальным уровнем полосы проводимости или максимальным уровнем валентной полосы «вклинивается» водородоподобный энергетический спектр.

Если концентрация примеси не очень велика и поэтому волновые функции основного состояния электронов или дырок атомов примеси не перекрываются, то мы имеем случай невзаимодействующих примесей с локализованными дискретными уровнями. В рассматриваемом случае система ведет себя как газ водородоподобных атомов. Например, магнитная восприимчивость такого газа водородоподобных доноров, находящихся в основном состоянии, складывается, во-первых, из парамагнитной *спиновой* восприимчивости (если основное состояние  $^2S_{1/2}$ , то оно лишено орбитального момента) и, во-вторых, из слабой диамагнитной восприимчивости, обусловленной ларморовской добавкой к орбитальному движению. Спиновый парамагнитный момент определяется как разность между концентрацией  $n_+$  донорных электронов с положительным спином и концентрацией  $n_-$  электронов с отрицательным спином. Обозначая через  $n_0$  концентрацию доноров, лишенных электрона, имеем

$$N_d = n_0 + n_+ + n_- \quad (12.39)$$

Пусть  $\mathcal{E}_+$  и  $\mathcal{E}_-$  означают энергии электронов донорной примеси соответственно с положительными и отрицательными спинами. В отсутствие магнитного поля  $\mathcal{E}_+ = \mathcal{E}_- = \Delta\mathcal{E}_d$ , а при наличии магнитного поля  $\mathcal{E}_\pm = \Delta\mathcal{E}_d \mp \mu_B H$ . Для вычисления намагнитченности  $M = (n_+ - n_-) \mu_B$  надо вычислить распределение  $n_d = n_+ + n_-$  электронов по  $N_d$  донорным уровням. При тепловом равновесии химический потенциал  $\zeta$  находим с помощью свободной энергии всех электронов на примесях

$$F = n_+ (\Delta\mathcal{E}_d - \mu_B H) + n_- (\Delta\mathcal{E}_d + \mu_B H) - kT \ln \frac{N_d!}{n_+! n_-! n_0!}, \quad (12.40)$$

используя термодинамическое определение  $\zeta$ , т. е.  $\zeta = \partial F / \partial n_+ = \partial F / \partial n_-$ , а также приближенную формулу Стирлинга для  $\ln n! \approx n (\ln n - 1)$ . В итоге получаем

$$n_+ = n_0 \exp \left[ \frac{\zeta - (\Delta\mathcal{E}_d - \mu_B H)}{kT} \right], \quad (12.41)$$

$$n_- = n_0 \exp \left[ \frac{\zeta - (\Delta\mathcal{E}_d + \mu_B H)}{kT} \right]. \quad (12.42)$$

В отсутствие магнитного поля из (12.39), (12.41) и (12.42) находим

$$n_d^0 = n_+ + n_- = N_d \left\{ 1 + \frac{1}{2} \exp \left[ \frac{\Delta\mathcal{E}_d - \zeta}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (12.43)$$

При наличии магнитного поля из (12.42), (12.39) и (12.43) находим

$$n_+ - n_- = \frac{N_d \operatorname{sh} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right)}{\frac{1}{2} \exp \left( \frac{\Delta\mathcal{E}_d - \zeta}{kT} \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right)} \quad (12.44)$$

и для парамагнитной восприимчивости  $\chi_S^{\text{пм}} = M/H$  получим

$$\chi_S^{\text{пм}} = \frac{\mu_B}{H} \frac{N_d \operatorname{sh} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right)}{\frac{1}{2} \exp \left( \frac{\Delta\mathcal{E}_d - \zeta}{kT} \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{\mu_B H}{kT} \right)}. \quad (12.45)$$

В области слабых полей ( $\mu_B H \ll kT$  при  $H \lesssim 5 \cdot 10^4$  э и  $T \gtrsim 10^\circ \text{K}$ ) вместо (12.45) имеем более простую формулу:

$$\chi_S^{\text{пм}} \approx \frac{n_d^0 \mu_B^2}{kT}, \quad (12.46)$$

поскольку

$$\operatorname{ch} \frac{\mu_B H}{kT} \approx 1, \quad \operatorname{sh} \frac{\mu_B H}{kT} \approx \frac{\mu_B H}{kT};$$

здесь  $n_d^0$  дается формулой (12.43). Выражение (12.45) показывает, что парамагнетизм электронов изолированных доноров оказывается ланжевенновского типа. При достаточно низких температурах можно получить насыщение. Действительно, при  $\mu_B H \gg kT$  из (12.45) получаем

$$\chi_S^{\text{пм}} \approx \frac{N_d \mu_B}{H} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_d - \zeta - \mu_B H}{kT}\right)} = \frac{n_d \mu_B}{H}. \quad (12.47)$$

Поскольку условие  $\mu_B H \gg kT$  при экспериментально достижимых полях порядка  $10^5$  э или меньше реализуется при температурах менее  $1^\circ \text{K}$ , то (12.47) можно еще упростить. Так как при таких температурах  $\zeta \approx \Delta \mathcal{E}_d / 2$ , то при  $\mu_B H \gg kT$  экспонента в знаменателе (12.47) много меньше единицы, и поэтому (12.47) примет вид

$$\chi_S^{\text{пм}} = \frac{N_d \mu_B}{H}. \quad (12.48)$$

Кроме рассмотренного парамагнитного слагаемого в  $\chi_S$ , необходимо еще учесть индуцированный диамагнетизм, который дается формулой (7.7):

$$\chi_S^{\text{пм}} = -\frac{n_d^0 e^2}{6m^* c^2} \langle r^2 \rangle. \quad (12.49)$$

Полная магнитная восприимчивость донорных примесей при  $\mu_B H \ll kT$  в силу (12.49) и (12.46) будет равна

$$\chi_S = n_d^0 \left( \frac{\mu_B^2}{kT} - \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6m^* c^2} \right). \quad (12.50)$$

Можно попытаться произвести сравнительную оценку абсолютных величин парамагнитной и диамагнитной слагающих восприимчивости  $\chi_S$  [18]. Величины  $m^*$  и  $\langle r^2 \rangle$ , входящие в (12.49), трудно определить непосредственно. Однако водородоподобность донорного состояния позволяет вычислить  $\chi_S^{\text{пм}}$  по известной энергии ионизации донора и диэлектрической проницаемости чистого полупроводника Ge или Si. Из (12.38) видно, что в диэлектрической среде энергия ионизации пропорциональна  $m^*/\epsilon^{*2}$ , а радиус орбиты пропорционален  $\epsilon^*/m^*$  [см. (12.37)]. Произведя соответствующую замену в (12.49), находим для  $n$ -Si

$$\chi_S^{\text{пм}} = -\frac{n_d^0 \chi_H^{\text{пм}}}{N \rho'} \left( \frac{13,5 \text{ эв}}{\Delta \mathcal{E}_d} \right)^3 (\epsilon^*)^{-4} = -1,7 \cdot 10^{-27} n_d^0, \quad (12.51)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $\chi_H^{\text{пм}}$  — атомная диамагнитная восприимчивость водорода, равная  $-2,4 \cdot 10^{-6}$  (см. гл. 7),  $\Delta \mathcal{E}_d$  — энергия ионизации донора, равная  $0,05 \text{ эв}$ ,  $\rho'$  — плотность (для Si  $\rho' = 2,33$ ,  $\epsilon^* = 11,9$ ).

Для соответствующей парамагнитной слагающей имеем по (12.46)

$$\chi_S^{\text{пм}} = \frac{n_d^0 \mu_B^2}{\rho' kT} = 2,67 \cdot 10^{-25} T^{-1} n_d^0. \quad (12.52)$$

Из сравнения (12.51) с (12.52) видно, что при  $T = 10^\circ \text{K}$  диамагнитная слагающая  $\chi_S$  составляет примерно 6% от парамагнитной.

Гейст [19] обобщил этот расчет на случай атомов доноров (или акцепторов) с двумя электронами на локальном уровне, а также на случай нескольких различных сортов атомов примеси \*). Это обобщение весьма просто, поэтому мы не будем его здесь излагать.

\*) Этот вопрос также качественно рассмотрен в первоначальной работе Буша и Моозера [7] в разделе гелиноподобных и литиноподобных примесей.

**5. Восприимчивость примесных атомов при повышенных концентрациях.** Более интересным является расчет магнитной восприимчивости электронов примесей (доноров или акцепторов), когда при повышенной концентрации их нельзя считать изолированными, поскольку волновые функции внешних электронов примесных атомов существенно перекрываются. При теоретическом рассмотрении этой задачи были предложены две модели: а) модель примесной полосы [7, 20] и б) модель донорных молекул [18, 19, 22, 23]. Остановимся на кратком рассмотрении этих моделей.

*а. Модель примесной полосы.* Парамагнитные свойства электронов в донорной полосе такие же, как и для электронов в металле. Парамагнитная восприимчивость дается формулой (11.56), в которой концентрацию электронов проводимости следует заменить величиной  $n_d$ :

$$\chi_S^{\text{пм}} = \mu_B^2 \frac{\partial n_d}{\partial \zeta}. \quad (12.53)$$

Таким образом, задача сводится к определению зависимости  $n_d$  от  $\zeta$ . Если предположить, что к коллективизированным донорным электронам применим обычный зонный подход, то число мест в донорной полосе равно удвоенному числу доноров  $2N_d$ . Это, строго говоря, не так, так как донорные примеси распределены не в виде правильной решетки, а хаотически. Поэтому ситуация здесь больше напоминает кристалл неупорядоченного металлического сплава или жидкий металл (см., например, [24, 25, 27]). Если через  $g(\epsilon)$  обозначить функцию плотности состояний в донорной полосе, то

$$2N_d = \int_{\mathcal{E}_{d_1}}^{\mathcal{E}_{d_2}} g(\epsilon) d\epsilon, \quad (12.54)$$

где  $\mathcal{E}_{d_1}$  и  $\mathcal{E}_{d_2}$  — энергии двух крайних уровней полосы, а фактор 2 у интеграла отсутствует, поскольку в  $g(\epsilon)$  уже учтено спиновое вырождение. Число занятых состояний в рассматриваемом ферми-газе дается обычной формулой:

$$n_d = \int_{\mathcal{E}_{d_1}}^{\mathcal{E}_{d_2}} \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{1 + \exp\left[\frac{(\epsilon - \zeta)}{kT}\right]}. \quad (12.55)$$

В общем случае интеграл в (12.55) можно вычислить, если известна функция  $g(\epsilon)$ . Однако при *высоких температурах*, когда

$$\mathcal{E}_{d_2} - \mathcal{E}_{d_1} \ll kT, \quad (12.56)$$

интеграл вычисляется в (12.55) при произвольной функции  $g(\epsilon)$ . Действительно, при выполнении условия (12.56) функцию Ферми под знаком интеграла в (12.55) можно заменить ее значением для  $\bar{\mathcal{E}}_d = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{d_1} + \mathcal{E}_{d_2})$ , и поэтому

$$n_d = \left[1 + \exp\left(\frac{\bar{\mathcal{E}}_d - \zeta}{kT}\right)\right]^{-1} \int_{\mathcal{E}_{d_1}}^{\mathcal{E}_{d_2}} g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2N_d}{1 + \exp\left(\frac{\bar{\mathcal{E}}_d - \zeta}{kT}\right)} \quad (12.57)$$

и по (12.53) находим

$$\chi_S^{\text{пм}} = \frac{n_d \mu_B^2}{kT} \frac{\exp\left(\frac{\bar{\mathcal{E}}_d - \zeta}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\bar{\mathcal{E}}_d - \zeta}{kT}\right)}. \quad (12.58)$$



В случае *низких температур*, когда

$$\mathcal{E}_{d_2} - \mathcal{E}_{d_1} \gg kT, \quad (12.59)$$

функцию распределения Ферми можно заменить «ступенькой»

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{для } \varepsilon > \zeta, \\ 1 & \text{для } \varepsilon < \zeta, \end{cases}$$

и поэтому (12.55) примет вид

$$n_d = \int_{\mathcal{E}_{d_1}}^{\zeta} g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (12.60)$$

Подставляя (12.60) в (12.53), находим

$$\chi_S^{\text{DM}} = \mu_B^2 g(\zeta). \quad (12.61)$$

Диамагнитный вклад в данном случае состоит из двух частей: 1) части, соответствующей связанным состояниям донорных электронов (обусловленным их движением вокруг отдельных примесных атомов):

$$(\chi_S^{\text{DM}})' = -\frac{n_d e^2}{6m^* c^2} \langle r^2 \rangle, \quad (12.62)$$

и 2) части, соответствующей диамагнетизму Ландау. Как отметили Буш и Моозер [7], из-за узости донорной полосы расчет  $\chi_S^{\text{DM}}$  и  $\chi_S^{\text{DM}}$  нельзя, строго говоря, проводить в рамках модели квазисвободных электронов, так как верхний предел занятых состояний в соответствующих интегралах определяется не функцией распределения, а верхней границей донорной полосы  $\mathcal{E}_{d_2}$ . Только в предельном случае очень низких температур (12.59) спад функции распределения Ферми происходит в столь узком интервале уровней донорной полосы. В этом интервале также можно определить эффективную массу  $m^*$  и аппроксимировать энергию  $\varepsilon$  квадратичным законом:  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ . Тогда

$$(\chi_S^{\text{DM}})'' = -\frac{\mu_B^2}{3} \frac{\partial n_d}{\partial \zeta} \left( \frac{m}{m^*} \right)^2. \quad (12.63)$$

Из сравнения (12.45) или (12.46) и (12.58) или (12.61) видно, что парамагнетизм изолированных доноров (ланжевеневского типа) существенно отличается от паулиевского парамагнетизма электронов донорной полосы даже в отсутствие вырождения [см. (12.58)].

*б. Модель донорных молекул.* Как было показано в гл. 5, намагниченность системы определяется общей статистической формулой

$$M = kT \frac{d \ln Z}{dH}, \quad (12.64)$$

где  $Z$  — статистическая сумма. Зондер и Швейнлер [23] предполагают, что  $N_d$  доноров (в единице объема) объединяются в  $N_d/2$  двухцентровых молекулоподобных образований, в которых и располагаются донорные внешние электроны. Статистическая сумма  $Z$  в присутствии магнитного поля содержит члены с нулевым, одно- и двухэлектронными состояниями и имеет вид

$$Z = \prod_{i=1}^{\frac{N_d}{2}} Z_i = \prod_{i=1}^{\frac{N_d}{2}} \left\{ e^0 + \sum_j \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_j}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B H}{kT}\right) \right] + \sum_l \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_l}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right) + 1 + \exp\left(-\frac{2\mu_B H}{kT}\right) \right] + \sum_{l'} \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_{l'}}{kT}\right) \right\}, \quad (12.65)$$

где  $\varepsilon_j$ ,  $\varepsilon_l$  и  $\varepsilon_{l'}$  — энергии собственных состояний,  $\zeta$  — химический потенциал. Сумма по  $j$  берется по всем одноэлектронным состояниям отдельного двухдонорного центра, а суммы по  $l$  и  $l'$  относятся соответственно к триплетным и синглетным двухэлектронным состояниям молекулы. Достаточно двух наинизших одноэлектронных состояний молекулярного иона  $1s\sigma$  и  $2p\sigma$  с энергиями  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$ , чтобы описать систему «атом + ион = донор», а наинизших синглетных и триплетных двухэлектронных состояний  $^1\Sigma_g$  и  $^3\Sigma_u$  с энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_3$  достаточно для описания всех нейтральных атомов в основном состоянии. Все остальные возбужденные состояния имеют гораздо большие энергии [см., например, монографию Герцберга (1948)], и поэтому их можно не учитывать. Таким образом,  $Z_i$  в (12.65) приближенно состоит из пяти слагаемых. Заметим, что сомножители  $Z_i$  в (12.65) (или сумма в фигурных скобках), вообще говоря, различны\*), поскольку электронные энергии  $\varepsilon$  различны для различных расстояний между примесными атомами в молекулах. Однако химический потенциал  $\zeta$  один и тот же для всей системы и определяется числом наличных электронов, которое равно концентрации доноров  $N_d$ . Эта связь дается известным соотношением

$$N_d = kT \frac{d \ln Z}{d\zeta}. \quad (12.66)$$

Выполняя дифференцирования, указанные в (12.66) и (12.64), а также производя разложение по степеням малого параметра  $\mu_B H/kT \ll 1$ , получаем

$$N_d = \sum_i (N_d)_i = \sum_i \frac{2 \left[ \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_s}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_p}{kT}\right) \right] + 6 \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_3}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_1}{kT}\right)}{1 + 2 \left[ \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_s}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_p}{kT}\right) \right] + 3 \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_3}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_1}{kT}\right)}, \quad (12.67)$$

$$M = \frac{\mu_B^2 H}{kT} \times \sum_i \frac{2 \left[ \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_s}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_p}{kT}\right) \right] + 8 \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_3}{kT}\right)}{1 + 2 \left[ \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_s}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_p}{kT}\right) \right] + 3 \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_3}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_1}{kT}\right)}. \quad (12.68)$$

Учитывая равенство знаменателей и сходство числителей в (12.67) и (12.68), можно ввести  $N_d$  в выражение для  $M$ ; в результате получим

$$M = \frac{\mu_B^2 H}{kT} \sum_i \left[ (N_d)_i \frac{2 \left[ \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_1}{kT}\right) - \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_3}{kT}\right) \right]}{1 + 2 \left[ \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_s}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\zeta - \varepsilon_p}{kT}\right) \right] + 3 \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_3}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2\zeta - \varepsilon_1}{kT}\right)} \right]. \quad (12.69)$$

Переход от формулы (12.68) к (12.69) позволяет получить для магнитного момента выражение, более удобное для сравнения с экспериментом. Выражение (12.69) можно упростить, если ввести обозначение  $\varepsilon_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_1$

\*) Индекс  $i$  у фигурных скобок в правой части (12.65) опущен.

и пренебречь нулевыми и одноэлектронными состояниями \*); тогда имеем

$$M = \frac{\mu_B^2 H}{kT} \sum_{i=1}^{\frac{N_d}{2}} \left\{ (N_d)_i - \frac{2 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\epsilon_{31}}{kT} \right) \right]}{1 + 3 \exp \left( -\frac{\epsilon_{31}}{kT} \right)} \right\}. \quad (12.70)$$

Сумма от первого члена в квадратных скобках (12.70) дает полное число электронов. Сумму в (12.70) можно заменить интегралом, поскольку  $N_d/2$  — очень большое число (порядка  $10^{15}$ ). Однако энергия триплет-синглетного расщепления  $\epsilon_{31}$  может быть резкой функцией расстояния между атомами-донорами в молекуле. Поэтому необходимо знать функцию распределения размеров донорных молекул. Зондер и Швейнлер [23] принимают статистическое распределение доноров и получают для функции распределения размеров  $P$  распределение Пуассона

$$dP = 4\pi N_d r^2 dr \exp \left[ -\frac{4}{3} \pi N_d r^3 \right] = N_d \exp(-VN_d) dV, \quad (12.71)$$

где  $r$  — расстояние между донорами, а  $V = 4\pi r^3/3$  — соответствующий этому расстоянию объем сферы (при этом один из доноров расположен в центре сферы). Это предположение, строго говоря, неточно, поскольку между донорами имеется электростатическое взаимодействие с энергией  $e^2/\epsilon^*r$ , а также и потому, что имеется не одна, а много пар. Однако Зондер и Швейнлер [23] показали, что предположение (12.71) выполняется достаточно удовлетворительно.

Таким образом, формулу (12.70) можно представить в виде

$$M = \frac{\mu_B^2 H}{kT} \int N_d \left\{ 1 - \frac{\left[ 1 - \exp \left( -\frac{\epsilon_{31}}{kT} \right) \right]}{1 + 3 \exp \left( -\frac{\epsilon_{31}}{kT} \right)} \right\} \exp(-VN_d) N_d dV. \quad (12.72)$$

Сравнивая (12.72) с формулой для изолированных доноров (12.46) ( $M = \mu_B^2 H N_d/kT$ ), видим, что в (12.72) фактически появился поправочный множитель  $(1 - \beta)$ , где

$$\beta = \int \frac{1 - \exp \left( -\frac{\epsilon_{31}}{kT} \right)}{1 + 3 \exp \left( -\frac{\epsilon_{31}}{kT} \right)} \exp(-VN_d) N_d dV. \quad (12.73)$$

Выражение (12.73) имеет правильное асимптотическое поведение. Величина  $\beta \rightarrow 0$  при  $\epsilon_{31} \rightarrow 0$  и  $\beta \rightarrow 1$  при  $\epsilon_{31} \rightarrow \infty$ , и парамагнетизм исчезает. Для оценки  $\beta$  необходимо знать зависимость  $\epsilon_{31}$  от  $r$ . Ее можно найти используя теорию молекулы водорода, учитывая, что донорные молекулы находятся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon^*$  и электрон имеет эффективную массу  $m^*$ . В результате графического решения получаем экстраполяционную зависимость

$$\epsilon_{31} = \frac{m^*}{(\epsilon^*)^2} (\epsilon_{31})_{H2} = \frac{m^*}{(\epsilon^*)^2} A_H \exp \left[ -B_H \left( \frac{m^*}{2} \right)^3 \cdot V \right],$$

где  $A_H = 9,66$  эв и  $B_H = 7,84 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Далее, функция  $f(x) = [1 - \exp(-x)]/[1 + 3 \exp(-x)]$ , где  $x = \epsilon_{31}/kT$  имеет вид кривой с насыщением и ее можно аппроксимировать (с точностью порядка 10%)

\*) То, что это можно сделать, легко видеть, например, для случая  $n$ -Si. В нем вблизи  $T = 10^\circ$  К уровень Ферми лежит на расстоянии примерно 0,025 эв ниже края полосы проводимости, в то время как энергии одно- и двухэлектронных состояний для пары доноров оказываются равными соответственно  $-0,06$  и  $-0,10$  эв. Поэтому экспоненты с  $(\xi - \epsilon_s)/kT$  и  $(2\xi - \epsilon_1)/kT$  при этой температуре соответственно равны 41 и 58, и, следовательно, первые три слагаемых в знаменателе второго слагаемого в квадратных скобках выражения (12.69) после перехода к (12.70) дадут величину, меньшую 1/2.

двумя прямыми  $f(x) = x/3,7$  при  $0 \leq x \leq 3,7$  и  $f(x) = 1$  при  $x > 3,7$ . Это приближение окончательно дает для поправочного множителя  $1 - \beta$

$$1 - \beta = \frac{(3,7kT/m^*A)^\alpha}{1 + \alpha}, \quad (12.74)$$

где  $\alpha = N_d/B (m^*)^3$ ,  $A = A_H/(\epsilon^*)^2$  и  $B = B_H/(\epsilon^*)^3$  (для Si  $A = 0,068$  эв,  $B = 4,65 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>). Подставляя (12.74) в (12.72), находим для парамагнитной восприимчивости

$$\chi_S^{\text{пм}} = CT^{\alpha-1}, \quad (12.75)$$

где

$$C = \frac{N_d \mu_B^2}{\rho' k} \left( \frac{3,7k}{m^*A} \right)^\alpha (1 + \alpha)^{-1}. \quad (12.76)$$

*в. Восприимчивость электронов в узкой примесной полосе проводимости.* Рассмотрим особенности магнитной восприимчивости электронов в узкой примесной полосе проводимости в сильном магнитном поле [21]. В этом случае возникает своеобразный тип немонотонной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(H)$  электронов кристалла от магнитного поля  $H$ . При расчете [21] учитывались электроны проводимости, принадлежащие лишь одной примесной полосе. Вклад других полос считался несущественным. Если примесная полоса достаточно узка, так что ее ширина  $D$  подчиняется неравенству

$$D < kT, \quad (12.77)$$

то свойства электронов проводимости в ней существенно определяются законом дисперсии  $\epsilon(k)$  в данной полосе. Расчет показал, что при достаточно сильных магнитных полях, удовлетворяющих неравенству

$$H > H_0 = \frac{\hbar c}{|e| a^2},$$

где  $a$  — эффективное расстояние между соседними примесными атомами. В химическом потенциале  $\zeta(H)$  с ростом поля появляется осциллирующее слагаемое  $\Delta\zeta(H)$ . С ним автоматически связано появление осциллирующего слагаемого  $\Delta\chi(H)$  магнитной восприимчивости и других физических величин. Такие осцилляции качественно отличны от осцилляций де Газа — ван Альфена, поскольку они не зависят от степени вырождения электронного газа и обусловлены, в конечном счете, периодичностью зависимости энергии от квазиимпульса в обратной решетке,  $\epsilon(k) = \epsilon(k + K)$ , где  $K$  — вектор обратной решетки, и квантовыми свойствами (некоммутативностью) компонент импульса в магнитном поле. Периоды таких осцилляций определяются величинами типа  $2H_0$  (они могут быть различными при разных направлениях  $H$ ) и не зависят от  $|H|$  и  $T$ ; с ростом  $T$  их амплитуды уменьшаются.

Конкретный расчет явных выражений для осциллирующих частей  $\Delta\zeta(H)$  и  $\Delta\chi(H)$  в работе Клингера [21] дан для простейшего случая  $s$ -полосы простой кубической решетки (в приближении сильной связи).

В этом случае существует один-единственный период осцилляций  $2H_0$ . Азбель [27] обобщил этот расчет на случай произвольного закона дисперсии.

Если эксперимент покажет существование таких осцилляций, то это будет своего рода доказательством наличия примесных полос с периодическим или почти периодическим законом дисперсии  $\epsilon(k)$  (см. в этой связи работы Джемса и Гинцбарда [24, 25] и Лифшица [26]).

**6. Восприимчивость термических дефектов  $\chi_T$ .** Эту часть восприимчивости считают обусловленной термическими дефектами решетки (см. Буш и Винклер [28]), дислокациями и влиянием поверхностных (таммовских) энергетических уровней. Никакого специального теоретического

анализа для нее пока не проводилось. Обычно ссылаются лишь на экспериментальную работу Буша и Хелфера [29], в которой наблюдались гистерезисные явления для магнитной восприимчивости [различие кривых  $\chi_{\text{эксп}}(T)$  при нагревании и охлаждении измеряемых образцов]. Некоторые авторы, например Хедкок [30], считают, что  $\chi_T$  не зависит от температуры (см. также Буш и др. [31]).

#### § 4. Сравнение с опытом

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых опытных данных по измерению магнитной восприимчивости полупроводников и сравнению их с теорией.

Начнем со способа определения слагающей магнитной восприимчивости  $\chi_A$ . Согласно изложенным выше теоретическим представлениям эта часть восприимчивости, казалось бы, не должна зависеть от температуры,

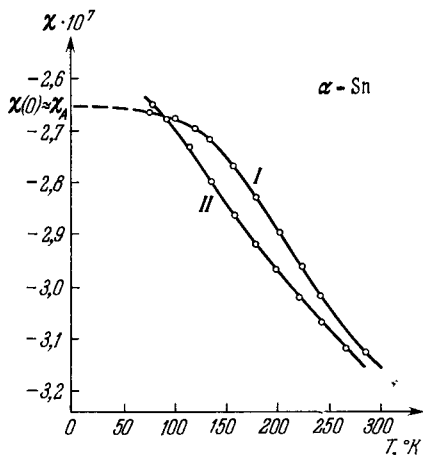


Рис. 12.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости чистого  $\alpha$ -Sn (I — олово фирмы «Чемпер», II — фирмы «Джонсон — Маттей») (из работы Буша и Моозера [7]). Пунктирное продолжение кривой I дает экстраполированное значение  $\chi(0)$ , которое приблизительно приравняется вкладу  $\chi_A$  магнитной восприимчивости полупроводника.

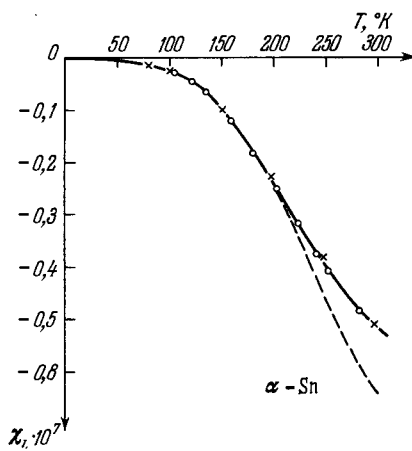


Рис. 12.5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_L(T)$  для  $\alpha$ -Sn. Отложенная по оси ординат величина  $\chi_L$  равна разности  $\chi(T) - \chi_A$  (здесь  $\chi_A \approx \chi(0) = -2,65 \cdot 10^{-7}$ ), светлые кружки и крестики — экспериментальные точки. Теоретическая (пунктирная) кривая рассчитана по формуле (12.35) ( $\Delta \xi = 0,08 \text{ эВ}$ ,  $m/m_n^* = 1,5$ ,  $m/m_p^* = 0,33$ ,  $\bar{F}_n^2 = 41$ ,  $\bar{F}_p^2 = 23$ ).

если опыты проводятся в области низких и средних температур, т. е. в той области, где практически отсутствует собственная проводимость, а именно при  $T \lesssim \Delta \xi / k = T_m$  ( $\Delta \xi$  — ширина запрещенной полосы энергии). Поэтому на первый взгляд представляется следующая реальная возможность для экспериментального определения  $\chi_A$ : измерить магнитную восприимчивость максимально чистых образцов полупроводников (чтобы исключить влияние составляющих  $\chi_S$  и  $\chi_T$ ) при температурах ниже  $T_m$  и затем экстраполировать ее на  $0^\circ \text{ К}$ . Это экстраполированное значение  $\chi$  и следует отождествить с  $\chi_A$  (при этом исключается и  $\chi_L$ , поскольку концентрация носителей тока при  $T \rightarrow 0^\circ \text{ К}$  стремится к нулю). Именно такой путь и был принят в первоначальной работе Буша и Моозера [7], которые измеряли  $\chi$  в  $\alpha$ -Sn. На рис. 12.4 приведены данные для  $\chi(T)$  этих измерений. Пунктирное продолжение кривой I дает экстраполированное значение

$$\chi(0) \approx \chi_A = -2,65 \cdot 10^{-7}.$$

Если теперь из наблюдаемых значений  $\chi(T)$  вычесть эту экстраполированную величину  $\chi(0) = \chi_A$ , то полученную разность можно

отождествить приближенно с магнитной восприимчивостью носителей тока  $\chi_L(T) = \chi(T) - \chi_A$ .

На рис. 12.5 показана температурная зависимость разности  $\chi(T) - \chi_A \approx \chi_L(T)$ , там же для сравнения нанесена теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (12.35). Если в (12.35) принять  $\Delta\mathcal{E} = 0,08$  эв,  $n/m_n^* = 1,5$ ,  $m/m_p^* = 0,33$ ;  $F_n^2 = 41$  и  $F_p^2 = 23$ , то теория хорошо согласуется с опытом.

Более сложным оказался случай германия. Измерения наиболее чистых образцов Ge (где можно считать  $\chi_s = 0$ ) показали странный результат. А именно при  $T < T_m$  ( $T_m \approx 900^\circ \text{K}$ ,  $\Delta\mathcal{E} \approx 0,75$  эв), когда  $\chi_L \approx 0$ , наблюдаемые значения  $\chi$  существенно зависят от температуры. На рис. 12.6 и 12.7 приведены данные из работ [29, 32, 33] (аналогичные результаты

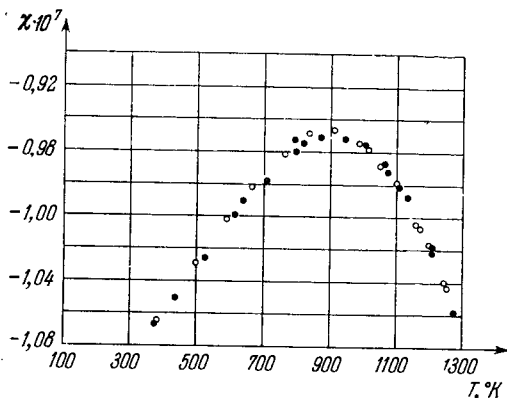


Рис. 12.6. Температурная зависимость диамагнитной восприимчивости германия; разные точки (белые и черные) соответствуют двум различным по форме образцам (Буш и Хелфер [29]).

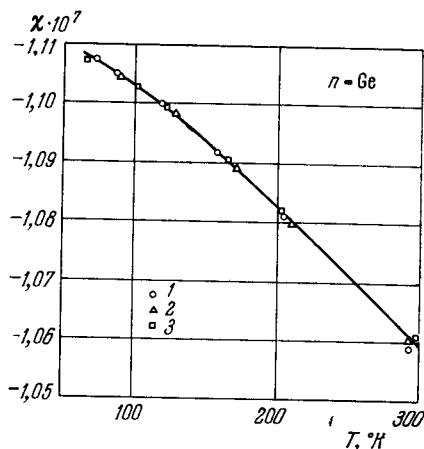


Рис. 12.7. Температурная зависимость диамагнитной восприимчивости для n-Ge (Стивенс и др. [33]). 1 и 2—экспериментальные точки для  $n=10^{13}$ ; 3 — то же для  $n=10^{14}$ .

были получены в работах [30, 34]). На основании этих результатов Стивенс и др. [33] приняли как факт (хотя и непонятный) зависимость  $\chi_A$  от температуры в чистом образце Ge, а затем при измерениях восприимчивости Ge с примесями при различных температурах они из суммарной наблюдаемой восприимчивости для каждой температуры вычитали соответствующие  $\chi_A(T)$ . Получаемую разность  $\chi(T) - \chi_A(T)$  они более или менее произвольно разделяли на сумму  $\chi_s(T) + \chi_L(T)$ . Тем самым эти авторы предполагали, что наличие примесей не влияет на вид зависимости  $\chi_A(T)$ .

Зависимость  $\chi_A(T)$  от температуры наблюдается и для других полупроводников: Si [33] и соединений типа  $A^{III}B^V$  (GaP, GaAs, GaSb и др.), как это можно видеть из данных, например, работ Буша и Керна [35, 36]. Указанная непонятная зависимость  $\chi_A$  от температуры дала основание Дорфману [37] подвергнуть сомнению используемые методы выделения отдельных составляющих магнитной восприимчивости полупроводника. В связи с этим Дорфман [37] предложил резонансные методы непосредственного определения магнитной восприимчивости носителей тока в полупроводнике (см. ниже гл. 14).

Критический обзор теории магнитной восприимчивости полупроводников дан в работах Крумансла [38] и Хеджюка [39]. Основные замечания по отношению к теории Буша — Моозера [7] по расчету  $\chi_A$  сводились к тому, что магнитную восприимчивость в кристалле нельзя считать аддитивной суммой восприимчивостей отдельных ионов. Кроме того, указывалось на необходимость учета ванфлековского поляризационного парамагнетизма [40]. Ясно, что эта составляющая магнетизма, возникающая

шая во втором приближении теории возмущения (см. гл. 7), будучи обычно не очень существенной в свободном атоме или ионе, может быть важной в кристалле благодаря межзонным переходам, вызываемым магнитным полем. Однако здесь возникает много трудных вопросов, связанных с общими недостатками теории движения электронов в кристалле. Еще в работах Пайерлса [41] были указаны трудности, возникающие при расчете  $\chi_A$ , связанные с тем, что члены, содержащие магнитное поле в гамильтониане, нельзя считать малым возмущением. Для преодоления этих трудностей в теории наметилось два подхода: в одном из них исходят

из индивидуальных электронных энергетических уровней [42—45], а в другом — из квантовомеханической статистической суммы [46—49]. Во всех расчетах в выражении для  $\mathcal{H}$  появляются всегда три члена, которые при переходе к асимптотике (изолированные атомы или свободные электроны) приобретают простой физический смысл. Это, во-первых, обычный зеемановский член  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}$  (первого порядка), дающий парамагнетизм. Во-вторых, ларморовско-ланжевенский член (второго порядка), пропорциональный  $\langle r^2 \rangle$ . Оба эти члена существенно «атомного» порядка. Кроме того, появляется член, аналогичный тому, который

для свободного электронного газа дает циклотронный диамагнетизм Ландау, и его вид близок к формуле (11.54) (если магнитное поле направлено вдоль оси  $z$ ). Этот член приводит к диамагнитным составляющим  $\chi$ , содержащим компоненты тензора эффективной массы [см. член с  $F^2$  в приводимых выше формулах (12.26), (12.28) и т. д.]. Но эти члены не исчерпывают всего выражения  $\chi$ , и это понятно, поскольку реальный кристалл по своим свойствам находится где-то «посередине» между изолированными атомами и свободными электронами, и поэтому для него естественно ожидать появления специфических эффектов.

Буш и Керн [35, 36], анализируя трудности с теоретической интерпретацией  $\chi_A$ , предложили для чистого Ge следующую эмпирическую формулу:

$$\chi = \chi_0 + BT - AT^{1/2} \exp \left[ -\frac{\Delta \mathcal{E}_0}{2kT} \right], \quad (12.78)$$

где параметр  $\Delta \mathcal{E}_0$  имеет смысл энергии активации (порядка ширины запрещенной полосы); авторы брали ее из измерений электропроводности. Параметры  $\chi_0$ ,  $B$  и  $A$  определяются графически (рис. 12.8). В частности, для чистого Ge имеем  $\Delta \mathcal{E}_0 = 0,75$  эв,  $\chi_0 = -1,11 \cdot 10^{-7}$ ,  $B = 2,4 \cdot 10^{-11}$ ,  $A = 2,7 \cdot 10^{-8}$ . Член  $\chi_0$ , конечно, не имеет никакого «самостоятельного» значения, поскольку при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  «прямая» рис. 12.8, аппроксимируемая суммой  $\chi_0 + BT$ , может «загибаться» и подходить к оси ординат так, что касательная к ней будет параллельна оси абсцисс. Таким образом, из (12.78) видно, что для  $\chi_A$  имеем хорошую аппроксимацию (кроме области в непосредственном соседстве к  $0^\circ \text{K}$ ):

$$\chi_A = \chi_0 + BT, \quad (12.79)$$

а третье слагаемое в (12.78) отождествляется с восприимчивостью свободных носителей  $\chi_L$  для собственного полупроводника [см. (12.35)].

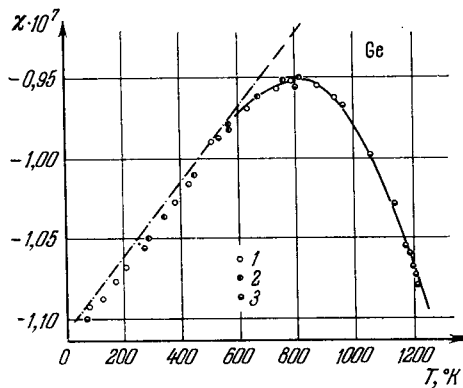


Рис. 12.8. Температурная зависимость удельной диамагнитной восприимчивости германия (Буш и Керн [36]). Сплошная кривая — теоретическая, вычисленная по формуле (12.78), штрих-пунктирная — прямая  $\chi_0 + BT$ ; экспериментальные точки 1, 2 и 3 относятся к разным образцам германия.

Используя более детальные современные представления об энергетическом спектре Ge, Энц [32] рассчитал  $\chi_L$  для области собственной проводимости ( $T > T_m$ ), конкретизировав для этого случая общую формулу (12.35). Согласно теоретическому расчету Германа [50], подкрепленному измерениями циклотронного резонанса (см., например, Дрессельхауз и др. [51]), и измерению магнетосопротивления [52, 53], изоэнергетические поверхности в полосе проводимости (при слабом ее заполнении) имеют вид эллипсоидов вращения (число этих эллипсоидов равно 4 или 8) с главными осями, направленными вдоль [111] в пространстве квазиимпульсов, которым соответствуют эффективные массы  $m_x^* = m_y^* = m_{\perp}^*$  и  $m_z^* = m_{\parallel}^*$ . В валентной полосе мы имеем систему из двух изоэнергетических поверхностей в виде гофрированных цилиндров. В этом случае после усреднения по углам можно ввести два типа дырок в валентной полосе — тяжелые и легкие дырки со скалярными эффективными массами  $m_{-}^*$  и  $m_{+}^*$ . Энц [32] получил следующее выражение для  $\chi_L$  электронов и дырок:

$$\chi_L = \frac{2\mu_B}{\rho'} \left( \frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^{3/2} m_0 (kT)^{1/2} \exp \left[ -\frac{\Delta\xi}{2kT} \right], \quad (12.80)$$

где

$$m_0 = [zm_{\perp} m_{\parallel}^{1/2} (m_{+}^{3/2} + m_{-}^{3/2}) m^{-3}]^{1/2} \times \\ \times \left[ 2 - \frac{m}{9m_{\perp}} \left( \frac{1}{m_{\perp}} + \frac{2}{m_{\parallel}} \right) - \frac{m^2}{3} \frac{(m_{+}^{-1/2} + m_{-}^{-1/2})}{(m_{+}^{3/2} + m_{-}^{3/2})} \right].$$

Здесь  $z$  — число эллипсоидов в зоне проводимости, равное 4 или 8,  $\rho'$  — плотность.

Если для Ge принять  $m_{\perp} = 0,08m$ ,  $m_{\parallel} = 1,3m$ ,  $m_{+} = 0,04m$ ,  $m_{-} = 0,3m$ ,  $\Delta\xi = (0,75 + 3,5kT)$  эв, то для коэффициента  $A$  в (12.78) находим

$$A = \begin{cases} 2,44 \cdot 10^{-8}, & (z = 4), \\ 3,45 \cdot 10^{-8}, & (z = 8), \end{cases}$$

т. е. величины, близкие к экспериментальному значению  $A = 2,7 \cdot 10^{-8}$ .

В работах Буша и Керна [35, 36] производится аналогичное сравнение эмпирической формулы с опытом для полупроводниковых соединений InSb, InAs, InP<sub>0,2</sub>As<sub>0,8</sub>, InP, GaSb, GaP и Si.

В связи с проблемой расчета  $\chi_A(T)$  следует упомянуть работу Энца [54], предложившего более строгую теорию магнитной восприимчивости кристаллов, близкую к теории Хебборна и Зондхеймера [48]. Позже появилась еще одна аналогичная теоретическая работа Морита и др. [56]. Однако этот расчет, по мнению Энца [54], не дает объяснения наблюдаемой температурной зависимости  $\chi_A$ . Эту зависимость он связывает с эффектом электрон-фононного взаимодействия, которым Фэн [1, 2] объяснял температурную зависимость энергии активации полупроводников  $\Delta\xi(T)$ . К сожалению, расчет Энца [54] столь громоздок и содержит такое большое число неопределенных констант, что количественное сравнение с опытом пока невозможно. Единственный качественный вывод сводится к тому, что учет электрон-фононного взаимодействия приводит к появлению добавочного члена в выражении магнитной проницаемости, в основном линейно изменяющегося с температурой, как этого требует опыт [см. (12.79)].

Что касается экспериментального изучения влияния примесей на магнитную восприимчивость примесных полупроводников, то в целом можно сказать, что первоначальные идеи Буша и Моозера [7] и Моозера [20] и их развитие в работах Зондера и Стивенса [18] и Зондера, Швейнлера [23] в общем качественно подтверждаются опытными исследованиями Буша и др. [31]. Однако, как показывает работа Деймона и Герритсена [55], представление о донорных двухцентровых молекулах, введенное



в работах [18, 23], не может объяснить всех наблюдаемых закономерностей в поведении  $\chi_S$  в широком интервале концентраций примесей от  $10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  в  $n$ -Ge.

Боуэрс и Яфет [57] измеряли магнитную восприимчивость  $n$ -InSb в широком интервале концентраций примесных носителей тока (от  $10^{16}$  до  $6 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ ) и температур (от 300 до  $1,3^\circ$  K). При этом была определена величина  $\chi_L$ . При теоретическом анализе учитывалась непараболическая форма закона дисперсии в полосе проводимости InSb (этот вопрос рассмотрен, например, в работе Коне [58]). Кроме того, учитывалось влияние на  $\chi$  гибридизации полос проводимости и валентной (см. гл. 20) в присутствии магнитного поля, что, по-видимому, и объясняет наблюдаемую специфическую зависимость  $\chi$  от концентрации примеси. Уровни электронов в магнитном поле для рассматриваемого случая InSb рассчитывал Яфет [59]. Гейст [60] специально исследовал магнитную восприимчивость Ge с примесями Fe и обнаружил уменьшение диамагнитной восприимчивости, которая вызвана ферромагнитными выделениями железа (когда в качестве примеси использовался Ni, ему не удалось наблюдать подобное явление). Кроме того, он исследовал Ge с примесью Zn, атомы которого являются акцепторами с двумя уровнями ионизации, что приводит к особой зависимости  $\chi$  от температуры (см. работу Гейста [19]).

Исследования магнитной восприимчивости теллурида свинца (PbTe) провел Матиаш [61]. Им же была исследована восприимчивость ряда других теллуридов ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и селенидов ( $\text{PbSe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) [62]\*. Упомянем также исследования магнитных свойств полупроводниковых теллуридов в работах Товстюка и Гавалешко [64] (HgTe), Потикевича и др. [65—69] ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdTe} - \text{HgTe}$  и  $\text{CdTe} - \text{In}_2\text{Te}_3$ ).

## § 5. Связь магнитных свойств полупроводников с природой химических связей в них

В последнее время появились работы, в которых устанавливается связь между решеточной магнитной восприимчивостью  $\chi_A$  и природой межатомных связей в полупроводниковых соединениях различного химического состава (Матиаш [70]; Байли и Манка [71, 72]; Микхалл, Агами [73]), а также работы по выделению парамагнитной составляющей в  $\chi_A$  на основе опытного определения распределения электронной плотности в кристалле полупроводника (см. Сирота, Шелег [74]; Сирота, Олехнович [75]; Сирота [76]).

В частности, если с помощью метода, предложенного в работах [74—76] выделить из полной решеточной магнитной восприимчивости ванфлековский парамагнитный вклад (см. гл. 7), то последний может быть непосредственно коррелирован с ионно-ковалентной природой межатомных связей полупроводниковых соединений. Эта корреляция осуществляется через параметр ионности решетки (введенный полуэмпирически Сюше [77] и рассчитанный квантомеханически Байли [78]), весьма чувствительный к структуре электронного облака ионов полупроводникового соединения. Байли и Манка [71, 72] нашли хорошее согласие теории с опытом на изoeлектронных и изокатионных рядах полупроводниковых соединений со структурой алмаза и цинковой обманки. Подробности читатель может найти в указанных работах, а также в [93].

## § 6. Заключение

В заключение можно сказать, что изучение магнитной восприимчивости полупроводников представляет собой один из интересных разделов магнетизма, поскольку магнитные данные позволяют получить ценную информацию о многих основных параметрах полупроводников ( $\Delta E$ , эффективные массы носителей тока, состояния атомов примесей и т. п.) в самых разнообразных условиях. Очень интересным и многообещающим является дальнейшее развитие изложенной здесь теории путем ее расширения на различные возбужденные состояния в полупроводниках — экситоны, поляроны. В связи с этим обращаем внимание на работу

\* См. заметку этого автора [63] по анализу данных по магнитной восприимчивости полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ , а также [104].

по теории магнитных свойств медленных электронов (поляронов) в полярном кристалле Хелворта и Плацмана [79], а также [80—84]. В работе [85] развита теория диамагнетизма полупроводников в квантующемся магнитном поле. Обращаем внимание и на ряд других работ по магнитным свойствам полупроводников [86—92, 94—100, 102—105].

Ниже мы еще вернемся к вопросу о магнетизме полупроводников в связи с изучением циклотронного резонанса (гл. 13), гальваномагнитных явлений (гл. 14), а также ферро- и антиферромагнетизма соединений (гл. 22).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 12

1. H. Y. Fan, Phys. Rev. 78, 808 (1950).
2. H. Y. Fan, Phys. Rev. 82, 900 (1951).
3. К. Шифрин, J. Phys. USSR 8, 242 (1944); ЖТФ 14, 40, 43, 49 (1944).
4. J. V. Austin, D. R. McClymont, Physica 20, 1077 (1954).
5. A. W. Ewald, R. Kohneke, Phys. Rev. 102, 1481 (1956).
6. Е. Г. Цицивили, ФТТ 8, 1193 (1966).
7. G. A. Busch, E. Mooser, Helv. Phys. Acta 26, 611 (1953).
8. W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem. 250, 223 (1942).
9. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. A159, 149 (1937).
10. M. Matyáš, M. Klígl, Czech. J. Phys. B18, 376 (1968).
11. И. М. Бойко, Э. И. Пашба, ФТТ 2, 1874 (1960).
12. I. M. Mackintosh, Proc. Phys. Soc. B69, 403 (1956).
13. J. Appel, Zs. Naturforsch. 11a, 689 (1956).
14. Y. Yafet, R. W. Keyes, E. N. Adams, J. Phys. Chem. Solids 1, 137 (1956).
15. R. W. Keyes, R. J. Sladecck, J. Phys. Chem. Solids 1, 143 (1956).
16. P. T. Landsberg, Proc. Phys. Soc. 71, 69 (1958).
17. E. Mooser, Zs. angew. Math. u. Phys. 4, 433 (1953).
18. E. Sonder, D. K. Stevens, Phys. Rev. 110, 1027 (1958).
19. D. Geist, Zs. Naturforsch. 12a, 873 (1957).
20. E. Mooser, Phys. Rev. 100, 1589 (1955).
21. М. И. Клиггер, ЖЭТФ 33, 379 (1957).
22. F. T. Hedgcock, Canad. J. Phys. 37, 381 (1959).
23. E. Sonder, H. C. Schweinler, Phys. Rev. 117, 1216 (1960).
24. H. M. James, A. S. Ginzbard, Phys. Rev. 77, 749 (1950).
25. H. M. James, A. S. Ginzbard, J. Phys. Chem. 57, 840 (1953).
26. И. М. Лифшиц, УФН 83, 617 (1964).
27. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 39, 1276 (1960).
28. Г. Буш, У. Винклер, Определение характеристических параметров полупроводников (перев. с нем.) ИЛ, М., 1959.
29. G. A. Busch, N. Helfer, Helv. Phys. Acta 27, 201 (1954).
30. F. T. Hedgcock, Canad. J. Phys. 34, 43 (1956).
31. G. A. Busch, N. Helfer, O. Vogt, Helv. Phys. Acta 29, 188 (1956).
32. C. P.ENZ, Helv. Phys. Acta 28, 158 (1955).
33. D. K. Stevens, T. W. Clelland, J. H. Crawford, Jr., H. C. Schweinler, Phys. Rev. 100, 1084 (1955).
34. V. van Itterbeck, W. Duchatean, Physica 22, 649 (1956).
35. G. A. Busch, R. Kern, Helv. Phys. Acta 29, 189 (1956).
36. G. A. Busch, R. Kern, Helv. Phys. Acta 32, 24 (1959).
37. Я. Г. Дорфман, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 796 (1957).
38. J. A. Krumhansl, J. Appl. Phys. 30, 1183 (1959).
39. F. T. Hedgcock, J. Electronics 2, 6 (1957).
40. J. A. Krumhansl, H. Brooks, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. 11, 1, 117 (1956).
41. R. Peierls, Zs. Phys. 80, 763; 87, 186 (1933).
42. L. Onsager, Phil. Mag. 43, 1006 (1952).
43. J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, М., 1957).
44. T. Kjeldass, W. Kohn, Phys. Rev. 105, 806 (1957).
45. P. J. Harper, Proc. Phys. Soc. A68, 879 (1955); A70, 275 (1957).
46. E. N. Adams, Phys. Rev. 89, 633 (1953).
47. C. P.ENZ, Nuovo cim. Suppl. 6, 1224 (1957).
48. J. E. Hebborn, E. H. Sondheimer, Phys. Rev. Lett. 2, 150, (1959); J. Phys. Chem. Solids 13, 105 (1960).
49. A. H. Wilson, Proc. Camb. Phil. Soc. 49, 292 (1953).
50. F. Hermann, Phys. Rev. 95, 847 (1954); Physica 20, 801 (1954) (см. перевод в сб. «Электрофизические свойства германия и кремния», изд-во «Советское радио», М., 1956).

51. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955) (см. перевод. в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, М., 1957).
52. S. Mesrobian, V. Ables, Phys. Rev. 95, 31 (1954).
53. M. Shibuya, Phys. Rev. 95, 1385 (1954).
54. C. P. Enz, Helv. Phys. Acta 33, 89, 115 (1960).
55. D. H. Damos, A. N. Gerritsen, Phys. Rev. 127, 405 (1962).
56. A. Morita, Y. Abe, H. Yamazani, J. Phys. Soc. Japan 18, 341 (1963).
57. R. Bowers, Y. Yafet, Phys. Rev. 115, 1165 (1959).
58. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 249 (1957).
59. Y. Yafet, Phys. Rev. 115, 1172 (1959).
60. D. Geist, Zs. Phys. 158, 123 (1960).
61. M. Matyáš, Czech. J. Phys. 8, 301 (1958).
62. M. Matyáš, Czech. J. Phys. 8, 309 (1958).
63. M. Matyáš, Czech. J. Phys. 9, 257 (1959).
64. К. Д. Товстюк, М. П. Гавалешко, Укр. физ. журн. 7, 11 (1962).
65. И. В. Потикевич, Укр. физ. журн. 8, 7, 793 (1963).
66. И. В. Потикевич, Кандидатская диссертация, Черновцы, 1964.
67. И. В. Потикевич, И. Р. Гаврищак, И. М. Раренко, Укр. физ. журн. 8, 1274 (1963).
68. И. В. Потикевич, О. М. Беляев, Укр. физ. журн. 8, 967 (1963).
69. И. В. Потикевич, С. В. Чепура, Укр. физ. журн. 8, 889 (1963).
70. M. Matyáš, Czech. J. Phys. 12, 838 (1962); В17, 227 (1967).
71. F. Vailly, P. Manca, Compt. rend. 262, B1075 (1966).
72. F. Vailly, P. Manca, These of Symposium on the chemical bond in semiconductors, May 28 — June 3, Минск, 1967.
73. H. Mikhail, F. I. Agami, J. Phys. Chem. Solids 27, 909 (1966).
74. Н. Н. Сирота, А. У. Шелег, ДАН СССР 147, 1344 (1962).
75. Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович, ДАН СССР 148, 71; 151, 1079 (1963).
76. Н. Н. Сирота, ДАН СССР 150, 781 (1963).
77. J. P. Suchet, Chemical Physics of Semiconductors, Van Nostrand, London, 1964.
78. F. Vailly, J. phys. et radium, 27, 335 (1966).
79. R. W. Hellwarth, P. M. Platzman, Phys. Rev. 128, 1599 (1962).
80. K. K. Bajaj, Phys. Rev. 170, 694 (1968).
81. E. W. Fenton, Phys. Rev. 170, 816 (1968).
82. G. C. Smith, R. C. Hughes, Phys. Rev. Lett. 20, 1358 (1968).
83. D. M. Larsen, Phys. Rev. 135, A419 (1964).
84. D. V. Chesnut, J. Chem. Phys. 40, 405 (1964).
85. Д. Сирота, З. Урицкий, Г. Шустер, Письма ЖЭТФ, 1, 1 (1965).
86. А. Г. Аронов, Г. Е. Пикус, ФТТ 6, 506 (1964).
87. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, ФТТ 6, 1684 (1964).
88. T. Shindo, J. Phys. Chem. Solids 26, 1431 (1965).
89. L. K. Keys, L. N. Mulaу, Appl. Phys. Lett. 9, 248 (1966).
90. Н. И. Акименко, П. А. Старик, К. Д. Товстюк Phys. stat. sol. 23, 93 (1967).
91. M. Suffczynski, Phys. Lett. 25A, 55 (1967); Acta Phys. Polon. 23, 625 (1968).
92. M. Karplit, J. N. Zemel, Phys. Rev. Lett. 21, 212 (1968).
93. Н. Б. Брандт, Е. А. Евистова, Р. Г. Валеев, Письма ЖЭТФ 6, 724 (1967); ЖЭТФ 55, 469 (1968).
94. Л. И. Трусов, ФТТ 9, 1805 (1967).
95. А. Ю. Кудзан, И. М. Черненко, ФТТ 9, 1822 (1967).
96. L. K. Keys, Phys. Lett. 24A, 628 (1967).
97. G. Römelt, D. Geist, Zs. angew. Phys. 17, 438 (1964).
98. D. Paul, Ind. J. Phys. 41, 943 (1967).
99. Л. П. Страхов, М. П. Щетинин, Б. А. Казенов, ФТТ 10, 2248 (1968).
100. И. Г. Керимов, Т. А. Мамедов, Н. Г. Алиев, Изв. АН Азерб. ССР, № 4, 3 (1968).
101. M. Matyáš, Helv. phys. acta 41, 1032 (1968).
102. T. R. Sandin, P. H. Keesom, Phys. Rev. 177, 1370 (1969).
103. H. Nasegawa, M. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 26, 1362 (1969).
104. Y. Yamaguchi, S. Ishiguro, Sol. State Commun. 8, 833 (1970).
105. J. E. Lewis, Phys. stat. sol. 38, 131 (1970).

## МАГНИТНЫЙ (ЭЛЕКТРОННЫЙ) РЕЗОНАНС В ВЕЩЕСТВАХ, НЕ ОБЛАДАЮЩИХ АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ

В настоящей главе кратко описаны общие характеристики широкого круга явлений современной радиоспектроскопии, носящих название магнитных резонансов различного типа, обычно подразделяемые на пять отдельных групп: 1) циклотронный резонанс (ЦР), 2) электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), 3) ядерный магнитный резонанс (ЯМР), 4) электронный ферромагнитный резонанс (ЭФР) и 5) электронный антиферромагнитный резонанс (ЭАФР). Под общим термином «магнитный резонанс» понимается избирательное (резонансное) поглощение энергии переменного электромагнитного поля электронной или ядерной подсистемой вещества, подверженного действию постоянного магнитного поля. Механизм поглощения связан с квантовыми переходами в этих подсистемах между дискретными уровнями энергии, возникающими в присутствии магнитного поля. Как указывалось выше, такие уровни могут быть двух типов. Один из них связан с квантованием в магнитном поле орбитального движения заряженных микрочастиц \*) — уровни Ландау, а другой — с пространственным квантованием результирующих магнитных моментов (спиновых и орбитальных) в магнитном поле — зеемановские уровни. Первый из перечисленных выше типов магнитных резонансов — ЦР — связан с квантовыми переходами между уровнями Ландау, а все остальные четыре типа — ЭПР, ЯМР, ЭФР и ЭАФР — с переходами между зеемановскими уровнями. В этой главе мы остановимся на рассмотрении первых двух типов магнитных резонансов — ЦР и ЭПР. Остальные три типа будут рассмотрены позднее, в гл. 24 и 26.

### § 1. Циклотронный резонанс

В ЦР имеют дело с избирательным поглощением энергии электромагнитного поля в электронных проводниках (полупроводниках и металлах), находящихся в постоянном магнитном поле, обусловленным квантовыми переходами заряженных микрочастиц между энергетическими уровнями Ландау (11.25а).

Явление ЦР для свободных частиц было понято еще в работах по классической электронной теории Друде — Лорентца. Для таких частиц ЦР в наиболее простой форме наблюдается в ионизованных газах (плазме). Впервые он наблюдался для свободных электронов в магнитном поле Земли при распространении радиоволн в ионосфере [1—3]. Позже с этим эффектом встретились при изучении разрядов в газах, вызываемых высокочастотным электрическим полем в присутствии постоянного магнитного поля (см., например, [4, 5]) \*\*). Наконец, в более позднее время ЦР также наблюдался и для ионов [7]. Более подробные сведения об этих типах ЦР можно найти в подробном обзоре Лакса и Мавродеса [8].

В случае твердых тел это явление было теоретически предсказано Дорфманом [9] и независимо Динглом [10], а впервые на опыте его обна-

\*) Это утверждение справедливо независимо от того, обладает или не обладает система отличным от нуля собственным результирующим магнитным моментом.

\*\*\*) ЦР наблюдался также и в пламенах [6].

ружили Дрессельхауз и др. [11], Лакс и др. [12], Декстер и др. [13]. В настоящее время этот эффект наблюдался и изучен в десятках полупроводников и металлов \*).

**1. Классическое рассмотрение.** Здесь главное внимание будет уделено описанию явления ЦР в твердых телах. Суть физического механизма ЦР можно понять и в рамках классической теории. Рассмотрим простейший случай свободного электрона, движущегося в постоянном однородном магнитном поле  $H$  (направленном вдоль оси  $z$ ) по спиральной траектории вокруг магнитных силовых линий с циклотронной частотой  $\omega_H$ , для которой, согласно (11.25), имеем

$$\omega_H = \frac{|e| H}{mc}. \quad (13.1)$$

(Заметим, что величина  $\omega_H$  не зависит от «шага винта».) Включим теперь радиочастотное электрическое поле с электрическим  $E$  вектором, перпендикулярным к магнитному полю  $H$  (например, вдоль оси  $x$ ); тогда, если электрон имеет подходящую фазу своего движения по спирали, то, поскольку частота его вращения совпадает с частотой внешнего поля, он будет ускоряться и спираль будет расширяться.

Действительно, радиочастотное электрическое поле ускоряет электрон на первом полуволновом цикле движения (рис. 13.1). На втором полуволновом электрическое поле изменяет знак на обратный, но и электрон, двигаясь по спирали, изменяет соответственно направление своего движения и поэтому снова ускоряется. Это в общих чертах похоже на то, что происходит при ускорении заряженных частиц в циклотроне, откуда и происходит термин «циклотронный резонанс». Электроны с неподходящей фазой будут замедляться, и их спираль будет стягиваться к ее оси, а энергия этих электронов будет передаваться радиочастотному полю. Однако общий баланс передачи энергии будет в пользу передачи энергии от поля электронам, т. е. будет иметь место резонансное поглощение \*\*). Это можно легко понять из несколько упрощенного рассмотрения задачи, если принять, что все электроны делятся на две одинаковые группы: одну, находящуюся точно в фазе с электрическим полем  $E(t)$ , а другую — точно в противоположной фазе. Тогда, обозначая через  $\pm \Delta v$  изменение величины скорости электронов за период  $2\pi/\omega_H$ , получим для изменения кинетической энергии электрона  $m/2 [(v + \Delta v)^2 - (v - \Delta v)^2] = 2mv \Delta v$ . Это и показывает, что энергия системы электронов растет за счет поглощения энергии от источника радиочастотного поля. Из этого элементарного классического рассмотрения можно уже сделать вывод относительно общих необходимых условий для осуществления ЦР, а именно:

1) Частота  $\omega$  внешнего переменного электромагнитного поля, энергия которого поглощается, должна совпадать с циклотронной частотой частиц (13.1), т. е.

$$\omega = \omega_H. \quad (13.2)$$

2) Вектор напряженности электрического поля  $E$  электромагнитной волны должен иметь компоненту, нормальную к направлению постоянного магнитного поля  $H$ .

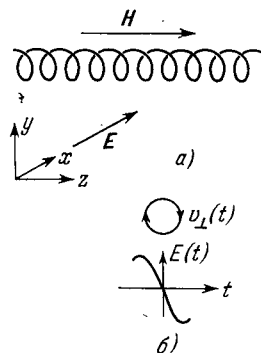


Рис. 13.1. К объяснению циклотронного резонанса. а) Ориентация полей ( $H \perp E$ ) и вид траектории электрона; б) связь проекции  $v(t)$  скорости электрона с направлением поля  $E(t)$ .

\*) Подробную библиографию работ можно найти в обзорах [8, 15].

\*\*\*) Происходящее при этом резонансное поглощение электромагнитной энергии при ЦР предполагает электрические, а не магнитные дипольные переходы, поэтому в опытах по ЦР необходимо использовать переменное электрическое поле.

3) Среднее время свободного пробега электрона в кристалле  $\tau$  должно превышать период колебаний переменного поля при резонансе (13.2), равный  $2\pi/\omega_H$ , т. е.

$$\omega_H \tau > 2\pi. \quad (13.3)$$

Первые два условия необходимы для случая совершенно свободного электрона, а третье добавляется в том случае, когда движение электронов время от времени возмущается какими-либо столкновениями. При этом для наблюдения резонанса необходимо, чтобы время  $\tau$  для электрона равнялось по крайней мере сумме нескольких циклотронных периодов, что и выражено условием (13.3). Если это условие не выполняется, то

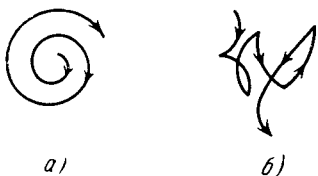


Рис. 13.2. Зависимость вида траектории электрона от соотношений времени релаксации  $\tau$  и циклотронного периода  $2\pi/\omega_H$ . а)  $\tau \gg 2\pi/\omega_H$ ; б)  $\tau \lesssim 2\pi/\omega_H$ .

траектория электрона в плоскости, перпендикулярной к  $\mathbf{H}$ , уже не имеет вида раскручивающейся (или закручивающейся) спирали, а представляет собой траекторию, подобную траектории «броуновской частицы» (рис. 13.2).

Выполнение условий 1) — 3) достигается соответствующим выбором частоты переменного поля  $\omega$ , величины внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ , температуры, химической однородности и совершенства кристаллической структуры образца, ибо последние два фактора определяют величину  $\tau$ . Обычно в реальных опытах частоты  $\omega_H \approx 1,5 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ . Согласно (13.1) это соответствует полям  $H \approx 2 \cdot 10^3 \text{ э}$ . Следовательно, из (13.3) имеем  $\tau \gg 4 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$ , в то время как при комнатной температуре в полупроводниках и металлах обычно  $\tau$  порядка  $10^{-13} - 10^{-15} \text{ сек}$ . Поэтому опыты по изучению ЦР должны проводиться с химически очень чистыми образцами с совершенной кристаллической решеткой и при очень низких температурах (порядка  $4^\circ \text{ K}$ ), когда ничтожно мало влияние теплового движения кристалла.

Как мы видели в гл. 11 и 12, движение электрона в твердом теле благодаря влиянию поля кристаллической решетки и межэлектронному взаимодействию имеет весьма сложный характер. В общем случае система электронов проводимости в металле и полупроводнике представляет собой газ или, скорее, жидкость фермиевских квазичастиц с произвольным законом дисперсии  $\epsilon(k)$ . Тем не менее, как было показано в гл. 11, в постоянном однородном магнитном поле  $\mathbf{H}$  движение электрона остается периодическим (хотя и не обязательно по окружности) и циклотронная частота дается формулой (11.82) или (11.83):

$$\omega_H = \frac{|e|H}{m^*c} \quad (13.4)$$

где  $m^*$  — эффективная масса, определяемая формулой (11.84) через  $\partial S/\partial \epsilon$  — производную сечения  $S$  поверхности Ферми по энергии  $\epsilon$ . Там же упоминалось, что изучение ЦР дает возможность прямого определения эффективной массы  $m^*$  носителей тока в металлах и полупроводниках. В настоящее время этот метод определения  $m^*$  является основным.

Экспериментальное наблюдение ЦР гораздо легче осуществить в полупроводниках, нежели в металлах. В последних дело осложняется тем, как это впервые указал Шокли [16], что толщина скин-слоя  $\delta$ , на которую проникает радиочастотное поле в металл, оказывается значительно меньше, чем «радиус» циклотронных орбит  $r_H = v/\omega_H$  электронов в магнитном поле  $\mathbf{H}$ . Поэтому характер рассматриваемого явления в полупроводниках и металлах оказывается совершенно различным. Имеет смысл проанализировать оба эти случая по отдельности.

**2. Циклотронный резонанс в полупроводниках. а. Квазиклассическая теория.** Расчет эффекта в полупроводниках сильно облегчается из-за

того, что их высокое электросопротивление увеличивает глубину проникновения  $\delta$  электромагнитного поля в толщу образца (она значительно превышает циклотронный радиус и длину свободного пробега  $\delta \gg r_H, l$ ), и поэтому можно не учитывать неоднородность поля в образце. Ограничимся сначала рассмотрением простейшего случая закона дисперсии в виде  $\epsilon = p^2/2m^*$  для фермиевской квазичастицы со скалярной эффективной массой  $m^*$  [17]. На эту частицу с зарядом  $e$  действует постоянное магнитное поле  $H$  и радиочастотное электрическое поле  $E = E_0 \exp(i\omega t)$  (радиочастотной составляющей магнитного поля можно пренебречь). Кроме того, действует эффективная сила трения  $F_r$ , обусловленная взаимодействием электрона проводимости с фононами решетки или ее статическими искажениями (атомы примеси, вакансии, дислокации), что приводит к появлению конечного времени свободного пробега  $\tau$ . Если это время можно отождествить с временем релаксации скорости электрона  $v$  под влиянием силы  $F_r$ , т. е. принять, что при выключении внешних воздействий скорость спадает по закону  $v = v_0 \exp(-t/\tau)$ , то \*)

$$F_r = m^* \frac{dv}{dt} = -\frac{m^* v}{\tau}. \quad (13.5)$$

В итоге уравнение движения электрона примет вид

$$m^* \left( \frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau} v \right) = \left( E + \frac{[vH]}{c} \right). \quad (13.6)$$

Направим постоянное поле  $H$  вдоль оси  $z$ , а плоскополяризованное электрическое поле  $E$  — вдоль оси  $x$  и предположим, что скорость  $v$  пропорциональна  $\exp(i\omega t)$ ; тогда (13.6) примет вид

$$\left. \begin{aligned} m^* \left( i\omega + \frac{1}{\tau} \right) v_x &= eE_x + \frac{e}{c} v_y H, \\ m^* \left( i\omega + \frac{1}{\tau} \right) v_y &= -\frac{e}{c} v_x H, \\ \frac{dv_z}{dt} &= 0, \quad v_z = \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (13.7)$$

Решая эту систему относительно  $v_x$ , находим комплексную удельную электропроводность

$$\sigma = \frac{j_x}{E_x} = \frac{nev_x}{E_x} = \sigma_0 \left[ \frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega_H^2 - \omega^2)\tau^2 + 2i\omega\tau} \right], \quad (13.8)$$

где  $n$  — концентрация носителей тока, а

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (13.9)$$

— статическая удельная электропроводность. Поглощение радиочастотного электромагнитного поля в образце пропорционально вещественной части электропроводности (13.8) (если размеры образца достаточно малы по сравнению с глубиной проникновения  $\delta$  и длиной волны поля). Вводя безразмерные величины

$$v = \omega\tau, \quad v_H = \omega_H\tau, \quad (13.10)$$

находим для вещественной части  $\text{Re } \sigma$  электропроводности (13.8):

$$\frac{\text{Re } \sigma}{\sigma_0} = \frac{1 + v^2 + v_H^2}{(1 + v_H^2 - v^2)^2 + 4v^2}. \quad (13.11)$$

\*) Строго говоря, для учета столкновений необходимо решать кинетическую задачу, например, в рамках кинетического уравнения Больцмана. Однако для получения качественной картины можно ограничиться введением изотропного времени релаксации  $\tau$ , не зависящего от скорости электрона (эффективная масса считается здесь также изотропной и не зависящей от  $v$ ).

Графики зависимости функции \*)  $\text{Re } \sigma/\sigma_0$  от  $\nu_H/\nu = \omega_H/\omega$ , т. е. от магнитного поля при различных фиксированных значениях  $\nu = \omega\tau$ , приведены на рис. 13.3. Из этих графиков видно, что уже при  $\omega\tau \geq 2$ , когда условие (13.3) начинает выполняться, кривые имеют отчетливый резонансный вид. Полезно рассмотреть некоторые асимптотические случаи:

1)  $\nu_H \gg \nu$  и  $\nu_H \gg 1$ . Это случай низкочастотных переменных электрических полей и сильных стационарных магнитных полей. При этом из (13.11) находим

$$\frac{\text{Re } \sigma}{\sigma_0} \approx \frac{1}{\nu_H^2} \approx \frac{1}{H^2}. \quad (13.12)$$

Следовательно, поглощение в области значительно выше резонансной убывает обратно пропорционально  $H^2$ . «Орбиты» носителей тока имеют малый радиус, и возможен очень малый дрейф вдоль электрического поля.

2)  $\nu \ll \nu_H \ll 1$ . Это случай низкочастотного переменного поля и слабого статического магнитного поля [температура может быть низкой (т. е.  $\tau$  не мало) и высокая (комнатная,  $\tau$  мало)]. Опять из (13.11) находим

$$\frac{\text{Re } \sigma}{\sigma_0} \approx 1 - \nu_H^2. \quad (13.13)$$

Если вместо электропроводности ввести удельное электросопротивление  $\rho = 1/\sigma$ , то для относитель-

Рис. 13.3. Зависимость поглощаемой энергии электромагнитного поля  $P_{[001]}/P_0 \sim \text{Re } \sigma/\sigma_0$  от величины постоянного внешнего магнитного поля  $H$  ( $\omega_H/\omega$ ) при различных значениях  $\omega\tau$  (Лакс и др. [12]) [см. формулу (13.11)].  $P_{[001]}$  — поглощаемая энергия при поле  $H$ , параллельном  $[001]$  в кристалле,  $\sigma_0$  — статическая электропроводность,  $P_0$  — поглощаемая энергия при  $H = 0$  и  $\omega = 0$ ,  $\text{Re } \sigma$  — вещественная часть комплексной удельной электропроводности,  $\omega_H$  — циклотронная частота,  $\tau$  — время релаксаций,  $\omega$  — частота внешнего переменного поля.

ного изменения сопротивления  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \approx -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \left(1 - \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}\right) \approx -\frac{\text{Re } \sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$  из (13.13) получаем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \approx \nu_H^2 = (\omega_H\tau)^2 = \left(\frac{wH}{c}\right)^2, \quad (13.14)$$

где  $w$  — подвижность носителей тока:

$$w = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (13.15)$$

Таким образом, в этом предельном случае мы имеем обычный поперечный эффект изменения электросопротивления в магнитном поле (эффект магнетосопротивления) в отсутствие электрического поля Холла (см. гл. 14).

3)  $\nu \gg 1$ ,  $\nu_H = 0$ . Это случай облучения высокочастотным полем (например, инфракрасным светом) в отсутствие магнитного поля. Из (13.11) находим

$$\frac{\text{Re } \sigma}{\sigma_0} \approx \frac{1}{\nu^2}. \quad (13.16)$$

4)  $\nu = \nu_H \gg 1$ . Это условие циклотронного резонанса. Из (13.11) имеем

$$\frac{\text{Re } \sigma}{\sigma_0} \approx \frac{1}{2}. \quad (13.17)$$

\*) На рис. 13.3 по оси ординат отложена величина  $P_{[001]}/P_0$ , пропорциональная отношению  $\text{Re } \sigma/\sigma_0$ , где  $P_{[001]}$  — поглощаемая энергия при поле  $H$ , параллельном оси  $[001]$ , а  $P_0$  — то же при  $H = 0$ .



Из (13.17) видно, что при резонансе высокочастотная проводимость в два раза меньше, чем в статическом режиме. Это связано с тем, что мы рассматривали в (13.7) линейно поляризованное излучение, поглощение же испытывает только одна из двух поляризованных по кругу компонент, а именно та из них, которая при резонансе находится в фазе с дрейфовой скоростью в процессе движения, как и в обычном статическом случае. Другая компонента в рассматриваемом случае проходит свободно, без поглощения. Поэтому, если бы высокочастотное электрическое поле было поляризовано по кругу, а не линейно, то в (13.17) мы получили бы  $\text{Re } \sigma_{\text{круг}}/\sigma_0 \approx 1$ . Из сравнения (13.17) и (13.16) можно найти отношение радиочастотных проводимостей при резонансе и в отсутствие магнитного поля (при частоте  $\nu_H \gg 1$ ), а именно:

$$\frac{\text{Re } \sigma_{\text{рез}}}{\text{Re } \sigma_{H=0}} = \frac{\nu_H^2}{2}. \quad (13.18)$$

Таким образом, при  $\omega_{HT} \approx 10$  это отношение равно примерно 50.

Полуширина  $\Delta\omega$  кривой  $\text{Re } \sigma(\omega)$  при половинном значении  $\text{Re } \sigma$  определяется из условия

$$\tau \cdot \Delta\omega = 1. \quad (13.19)$$

При не очень низких концентрациях носителей тока необходимо учитывать эффекты электростатической поляризации токов смещения [см. (17.8)]. Здесь могут возникнуть различные вторичные явления типа магнитного резонанса плазмы, эффектов деполяризации, электрические аномалии, которые затрудняют наблюдение истинного ЦР.

Опыты Дрессельхауза и др. [17—19] с соединением InSb показали, что когда число носителей тока возрастает так, что плазменная частота  $\omega_{\text{плзм}}$  (см. гл. 11, § 5, п. 1) становится сравнимой с циклотронной частотой  $\omega_H$ , то сильная связь плазменных колебаний с индивидуальным движением частиц приводит к расширению пиков ЦР. Это и позволило высказать предположение (Киттель [20]), что эффекты экранирования не позволяют наблюдать в металлах резонансные эффекты (см. ниже п. 3).

Здесь мы не имеем возможности останавливаться на этих вопросах и отсылаем читателя к цитированным выше работам. Можно лишь заметить, что для чистых Ge и Si при достаточно низких температурах концентрация носителей тока мала. Однако с ростом концентрации (при более высоких температурах) появляются эффекты пространственного заряда или плазменные эффекты, которые могут быть учтены введением деполяризующего члена в уравнение типа (13.5). Эти эффекты приводят к уменьшению резонансных частот, а поэтому при достаточно высоких концентрациях электронов резонанс уже не зависит от эффективной массы. Таким образом, плазменные эффекты накладывают верхний предел на величину концентраций носителей тока, при которых возможно наблюдать ЦР.

*б. Учет анизотропности закона дисперсии в полосе проводимости.* Проведенный выше классический расчет для простейшего изотропного случая относится скорее к ионизованному газу, чем к реальному кристаллу полупроводника, в котором закон дисперсии для носителей тока (электроны или дырки) имеет существенно анизотропный характер. Так, например, в случае Ge и Si область вблизи дна полосы проводимости (т. е. вблизи минимумов энергии) описывается изоэнергетическими поверхностями в виде эллипсоидов \*)

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_1^*} + \frac{k_2^2}{m_2^*} + \frac{k_3^2}{m_3^*} \right), \quad (13.20)$$

занимающих эквивалентные положения в  $\mathbf{k}$ -пространстве в соответствии с симметрией кристалла. Волновой вектор  $\mathbf{k}$  в (13.20) отсчитывается от своего значения  $\mathbf{k}_0$ , соответствующего минимуму энергии, а индексы 1, 2, 3 относятся к осям прямоугольной декартовой системы координат (в  $\mathbf{k}$ -пространстве), совпадающим с главными осями

\*) На это указывает вся совокупность экспериментальных данных по исследованию физических свойств этих веществ, а также и теоретические расчеты Германа [21—24] и Германа и Каллауэя [25].

изоэнергетических эллипсоидов. Задачу о ЦР будем решать квазиклассически в приближении «эффективной массы». Обоснование законности такого приближения для полупроводников было дано в работе Латинджера и Кона [26]. Решение же задачи о ЦР для общего случая анизотропного квадратичного закона дисперсии было дано Шокли [16]. Уравнение движения по аналогии с (13.6) можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} (\overleftrightarrow{m^*} \mathbf{v}) = -|e| \left( \mathbf{E} + \frac{[\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}]}{c} \right) - \frac{\overleftrightarrow{m^*} \mathbf{v}}{\tau}, \quad (13.21)$$

где  $\overleftrightarrow{m^*}$  — тензор эффективных масс. Поскольку  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \exp(i\omega t)$ , то скорость  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v} \exp(i\omega t)$ . Таким образом, уравнение (13.21) для компоненты скорости, зависящей от времени, будет иметь вид

$$\left( i\omega + \frac{1}{\tau} \right) \overleftrightarrow{m^*} \mathbf{v} = -|e| \left( \mathbf{E} + \frac{[\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}]}{c} \right). \quad (13.22)$$

Из уравнения (13.22) находим скорость  $\mathbf{v}$  через ее слагающие или в векторной форме (см. [27]), откуда сразу же получаем выражение для плотности тока  $\mathbf{j}$  и тензора электропроводности  $\overleftrightarrow{\sigma}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= ne\mathbf{v} = \overleftrightarrow{\sigma} \mathbf{E} = \\ &= ne^2\tau \frac{\tau|e| \left[ \mathbf{E} \left[ \overleftrightarrow{m^*} \frac{\mathbf{H}}{c} \right] \right] + \frac{\tau^2 e^2 \mathbf{H} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{H})}{c^2 |m| (1+i\omega\tau)} + \overleftrightarrow{m^{*-1}} \mathbf{E} (1+i\omega\tau)}{(1+i\omega\tau)^2 + \left( \frac{e\tau}{c} \right)^2 \left( \frac{\mathbf{H} \cdot \overleftrightarrow{m^*} \mathbf{H}}{|m|} \right)}, \quad (13.23) \end{aligned}$$

где  $|m| = m_1^* m_2^* m_3^*$ . Мощность электромагнитного поля, поглощаемая электронами дается выражением  $P = \frac{1}{2} \text{Re} \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}^*$ . В работах Лакса и др. [12] получены явные

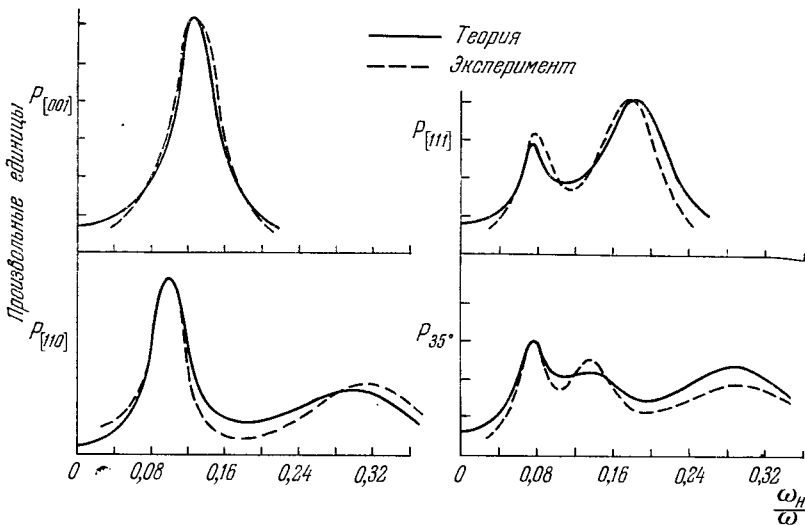


Рис. 13.4. Зависимость мощности  $P_{[ikl]}$  поглощаемой энергии электромагнитного поля в  $n$ -Ge от величины постоянного магнитного поля  $H$  ( $\omega_H/\omega$ ), выраженного через циклотронную частоту, для различных направлений  $H$  ([001], [110] и [111] в плоскости (110) монокристалла.  $P_{35^\circ}$  — поглощение для поля, ориентированного под углом  $35^\circ$  к оси [001]; (по данным работы [14]).

выражения для  $P$  при различных ориентациях магнитного поля в кристалле. При выполнении условия  $\omega\tau \gg 1$  из выражения для знаменателя в (13.23) легко найти резонансную частоту:

$$\omega_H = \frac{e}{c} \left( \frac{\mathbf{H} \cdot \overleftrightarrow{m^*} \mathbf{H}}{m_1^* m_2^* m_3^*} \right)^{1/2} = \frac{eH}{c} \left( \frac{m_1^* \alpha^2 + m_2^* \beta^2 + m_3^* \gamma^2}{m_1^* m_2^* m_3^*} \right)^{1/2}, \quad (13.24)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — направляющие косинусы магнитного поля относительно главных осей эллипсоида. На рис. 13.4 приведено сравнение теоретических кривых  $P(\omega_H/\omega)$  с опыт-

ными (при соответствующем подборе значений  $m_1^*$ ,  $m_2^*$  и  $m_3^*$ ). Согласие получается достаточно хорошим. Определяя циклотронную частоту (по максимумам на кривых, подобных изображенным на рис. 13.4) при различных ориентациях магнитного поля в кристалле (т. е. при различных  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), можно определить компоненты тензора эффективной массы  $m_1^*$ ,  $m_2^*$  и  $m_3^*$ . В случае Ge и Si энергетические поверхности — эллипсоиды вращения \*) (рис. 13.5) с поперечной  $m_1^* = m_2^*$  и продольной  $m_3^* = m_1^*$  эффективными массами. Если угол между полем  $\mathbf{H}$  и осью  $z$  (т. е. осью  $z$ ) равен  $\vartheta$ , то  $\gamma^2 = \cos^2 \vartheta$  и  $\alpha^2 + \beta^2 = 1 - \gamma^2 = \sin^2 \vartheta$  и из (13.24) следует:

$$\omega_H^2 = \left(\frac{eH}{c}\right)^2 \left[ \frac{\cos^2 \vartheta}{m_1^{*2}} + \frac{\sin^2 \vartheta}{m_1^* m_3^*} \right] = \left(\frac{eH}{m_H^* c}\right)^2, \quad (13.25)$$

где  $m_H^*$  — циклотронная эффективная масса, определяемая соотношением

$$(m_H^*)^{-2} = \frac{\cos^2 \vartheta}{m_1^{*2}} + \frac{\sin^2 \vartheta}{m_1^* m_3^*}, \quad (13.26)$$

которая зависит не только от закона дисперсии (т. е.  $m_1^*$  и  $m_3^*$ ), но и от направления постоянного магнитного поля в кристалле. Поскольку Ge и Si имеют кубическую симметрию, то расположение семейства эллипсоидов (13.20) должно иметь ту же симметрию.

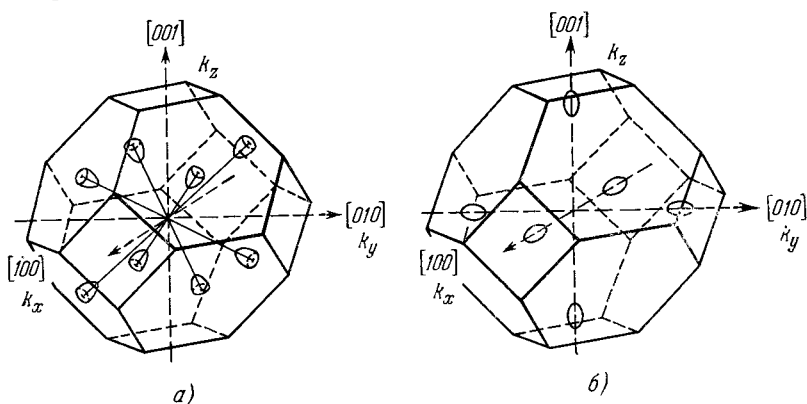


Рис. 13.5. Энергетические поверхности: а) в германии; б) в кремнии. Многогранник — первая зона Бриллюэна (Гейст [15]).

Поэтому, если ось вращения эллипсоида расположена вдоль осей типа [100], то их должно быть 3 или 6 в зависимости от того, локализованы ли минимумы энергетических поверхностей у краев или внутри первой зоны Бриллюэна. Точно так же, если эллипсоиды ориентированы вдоль диагоналей куба, то их должно быть 4 или 8. Из рис. 13.4 видно, что когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси [001], то наблюдается всего лишь один максимум на кривой  $P(H)$ . Следовательно, это направление наибольшей симметрии, и поэтому эллипсоиды должны ориентироваться вдоль осей [111]. Поэтому при  $\vartheta = 0$  мы имеем  $(m^*)_{[111]} = m_1^*$  и при  $\vartheta = 90^\circ$   $(m^*)_{[110]} = (m_1^* \cdot m_3^*)^{1/2}$ . Зная из опыта  $m_H^*$ , можно найти по этим соотношениям  $m_1^*$  и  $m_3^*$ . Для случая полосы проводимости Ge по данным работы Дрессельхауза и др. [17] получено

$$m_1^* = (1,58 \pm 0,04) m \quad \text{и} \quad m_3^* = (0,082 \pm 0,001) m.$$

По данным работы Декстера и др. [28] имеем

$$m_1^* = (1,64 \pm 0,03) m \quad \text{и} \quad m_3^* = (0,0819 \pm 0,0003) m.$$

В случае Si по данным работы Дрессельхауза и др. [17]

$$m_1^* = (0,97 \pm 0,02) m \quad \text{и} \quad m_3^* = (0,19 \pm 0,01) m.$$

По данным работы Декстера и др. [28]

$$m_1^* = (0,98 \pm 0,04) m \quad \text{и} \quad m_3^* = (0,19 \pm 0,01) m.$$

в. Учет анизотропности закона дисперсии в валентной полосе. Расчет ЦР для дырок \*\*) в валентной зоне  $p$ -Ge и  $p$ -Si является более сложным. В кристаллах этих

\*) В Ge ось вращения совпадает с осью [111], а в кремнии — с [100].

\*\*) В опытах по ЦР можно сравнительно просто определить знак заряда носителей тока (электрон или дырка). Для этого нужно пользоваться переменным радиочастотным электрическим полем не с линейной, а с круговой поляризацией, которое будет ускользать только заряды, вращающиеся в том же направлении, как и вектор электрического поля в волне.

веществ имеется два типа дырок с различными эффективными массами — легкие и тяжелые дырки. Первые работы, в которых был рассмотрен теоретически и исследован экспериментально этот вопрос, принадлежат Дрессельхаузу [17, 29] и Киттелю [20], которые опирались в своих исследованиях на предшествующие работы Шокли [30] и Германа [21—24]; затем этот вопрос исследовался в работе Декстера и др. [28].

Появление дырок с двумя различными массами объясняется в теории атомных полупроводников типа Ge и Si следующим образом. Валентные энергетические полосы в электронном спектре этих кристаллов возникают путем расщепления  $p$ -уровней их изолированных атомов и поэтому обладают при  $k = 0$  трехкратным вырождением (с учетом спина — шестикратным), характерным для этих атомных состояний. Однако в изолированных атомах спин-орбитальное взаимодействие типа  $(L \cdot S)$  частично снимает вырождение, расщепляя  $p$ -уровень на два подуровня  $P_{3/2}$  и  $P_{1/2}$ , соответствующие значения полного момента  $J = 3/2$  и  $J = 1/2$ . При этом четырехкратно вырожденная энергетическая полоса с  $J = 3/2$  лежит выше, чем двукратно вырожденная с  $J = 1/2$ , на величину параметра спин-орбитального расщепления  $\lambda$  (в Ge  $\lambda = 0,3$  эв, см. Кан [31] и Дингл [32], а в Si  $\lambda = 0,044 \pm 0,001$  эв, см. Цвердлинг и др. [33]) \*. Для двукратно вырожденной полосы \*\*) [21—23, 17, 30] ( $J = 3/2$ , без учета спина) закон дисперсии имеет вид

$$\varepsilon(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \{Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}\}, \quad (13.27)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — константы, определяемые экспериментально или вычисляемые теоретически (методом теории возмущения), и они могут быть связаны с величиной эффективных масс. Два знака перед корнем в (13.27) объясняют наличие двух типов дырок: с легкой эффективной массой (знак минус) и с тяжелой (знак плюс). В табл. 13.1 приведены экспериментальные значения эффективных масс, определенные по ЦР дырок в валентных полосах Ge и Si [28].

Таблица 13.1

Опытные значения эффективных масс, определенные по циклотронному резонансу дырок в валентных полосах Ge и Si.  
Значения  $m^*$  даны в единицах массы электрона; из работы Декстера, Цайгера и Лакса [28]

Вещество	Направление поля	[100]	[111]	[110]
		Ge		
Ge	$m_{\text{легк}}^*$	$0,0438 \pm 0,003$	$0,0426 \pm 0,002$	$0,0430 \pm 0,003$
	$m_{\text{тяж}}^*$	$0,284 \pm 0,001$	$0,376 \pm 0,001$	$0,352 \pm 0,004$
Si	$m_{\text{легк}}^*$	$0,171 \pm 0,006$	$0,157 \pm 0,005$	$0,163 \pm 0,005$
	$m_{\text{тяж}}^*$	$0,46 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$

«Деформированный», а не чисто «эллипсоидальный» характер изоэнергетических поверхностей вблизи края валентной полосы оказывает существенное влияние на частоты ЦР. В этом случае мы имеем дело уже не с одной резонансной частотой (при заданной ориентации постоянного магнитного поля относительно осей эллипсоида), а с целым распределением частот [17].

г. Произвольный закон дисперсии. Используя общую формулу для эффективной массы из теории с произвольным законом дисперсии (11.84), можно определить для каждого направления магнитного поля и сечения  $k_H = \text{const}$  связь между  $m^*$  и константами  $A$ ,  $B$  и  $C$  в (13.27). Используя для  $m^*$  их значения, найденные из опытов по ЦР, можно таким образом определить численные значения этих констант. Действительно, с помощью (11.84) и (11.80) и цилиндрических координат  $\rho$ ,  $\varphi$  и  $\rho_H$  ( $\rho_H$  — компонента

\*) Метод эффективной массы допустим, когда расстояние между спин-орбитальными энергетическими полосами (т. е.  $\lambda$ ) гораздо больше энергий, с которыми имеют дело в задаче. Поскольку энергии, встречающиеся в опытах по ЦР, значительно меньше  $\lambda$ , то метод эффективной массы в данном случае вполне допустим.

\*\*) Закон дисперсии для полосы с  $J = 1/2$  (двукратное вырождение с учетом спина) имеет вид

$$\varepsilon(k) = -\lambda - \frac{\hbar^2}{2m} Ak^2.$$

Обычно эта полоса (по крайней мере в Ge при низких температурах) не имеет дырок, и поэтому ЦР для нее не наблюдается.

квазиимпульса  $p = \hbar k$  вдоль направления магнитного поля  $H$ , а  $p$  — в плоскости, перпендикулярной к вектору  $H$ ,  $\varphi$  — азимут в этой плоскости) находим

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \oint \frac{p \, d\varphi}{\frac{\partial \epsilon}{\partial p}}. \quad (13.28)$$

В общем случае использование (13.28) для определения констант  $A$ ,  $B$  и  $C$  в законе дисперсии (13.27) связано с очень большими вычислительными трудностями. Однако для случая, когда вектор  $H$  лежит в плоскости (110) и  $p_H = 0$  \*), вычисления не столь сложны. При этих условиях, как было показано в работе [47], имеем

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{A \pm \left\{ B^2 + \frac{1}{4} C^2 [1 + g(\varphi)] \right\}^{1/2}}, \quad (13.29)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  определяются законом дисперсии (13.27),

$$g(\varphi) = -(3 \cos^2 \vartheta - 1) [(\cos^2 \vartheta - 3) \cos \varphi + 2 \cos^2 \varphi] \quad (13.30)$$

и  $\vartheta$  — угол между магнитным полем и осью [100], откладываемый в плоскости (110). Разложение в ряд функции  $g(\varphi)$  дает \*\*)

$$\frac{m^*}{m} \approx \frac{\hbar^2/2}{A \pm \left[ B^2 + \left( \frac{C}{2} \right)^2 \right]} \left\{ 1 \pm \frac{C^2 (1 - 3 \cos^2 \vartheta)^2}{64 \left[ B^2 + \left( \frac{C}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \left[ A \pm \left( \frac{C}{2} \right)^2 \right]^{1/2}} + \dots \right\}. \quad (13.31)$$

Подставляя в (13.31) три подходящих опытных значения эффективных масс, найденных из опытов по ЦР, можно найти константы  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

Для вычисления формы линий ЦР в классическом приближении необходимо воспользоваться классическим уравнением Больцмана. По этому вопросу мы отсылаем читателя к оригинальным работам [34—36] или к обзору [8].

д. *Квантовая теория и сравнение с опытом.* До сих пор мы, по существу, ограничивались квазиклассическим рассмотрением явления ЦР в полупроводниках. Квантовая теория должна включать в себя расчет энергетических уровней Ландау (см. гл. 11), возникающих для носителей тока в постоянном магнитном поле, вероятностей перехода между этими уровнями под влиянием внешнего электромагнитного поля и кинетические расчеты с учетом квантовых эффектов. Расчет уровней Ландау в связи с проблемой ЦР был проведен еще в работах Дингла [10] для свободных носителей тока. Был получен энергетический спектр (11.9), а также правила отбора для электрических дипольных переходов ( $n \rightarrow n \pm 1$ ). Квантовая теория ЦР для анизотропного квадратичного закона дисперсии, а также для более сложного закона типа (13.27) была позже рассмотрена в работах Кона и Латтинджера [37] и Латтинджера и Кона [26]. Для наиболее общего вида гамильтониана эта проблема была рассмотрена Латтинджером [38] \*\*\*).

Основные результаты квантовой теории сводятся к следующему \*\*\*\*). Для ферми-частиц носителей тока в полупроводниках  $n$ -типа (например, электрон в невырожденной полосе проводимости Ge или Si) результаты квантового расчета совпадают с классическими. В случае же носителей типа дырок в вырожденных валентных полосах ( $p$ -Ge и  $p$ -Si) ситуация существенно усложняется. Квантовая теория приводит для таких носителей заряда другие значения для энергетических уровней Ландау (которые оказываются не эквидистантными) и другие правила отбора при малых квантовых числах (при достаточно больших квантовых числах, разумеется, приходим к обычному классическому пределу). Это особенно четко должно наблюдаться при самых низких температурах (около  $1^\circ$  K), когда квантовые эффекты, связанные с переходами между наиболее низкими энергетическими уровнями, будут заметно усиливаться. В первую очередь при таких температурах должны появляться дополнительные резонансные максимумы, связанные с этими переходами. Первые указания на это были получены еще в работе Дрессельхауза и др. [29]. Однако наиболее детальное наблюдение квантовых эффектов было проведено Флетчером и др. [39], которые наблюдали

\*) Строго говоря, частота и форма линии ЦР зависят от значения параллельной магнитному полю составляющей квазиимпульса  $p_H$  дырки. Если учесть эту зависимость, то должно наблюдаться смещение максимума линии ЦР (для Ge порядка 3%) и ее асимметричное уширение (для Ge порядка 40%); см. работы [34, 35].

\*\*) Для направления [111], когда  $\cos^2 \vartheta = 1/3$ , этот результат — точный, для других ориентаций магнитного поля вклад следующих членов разложения не превышает 1% (см. [47]).

\*\*\*) Для определения закона дисперсии дырок валентной полосы в обоих случаях, Ge и Si, в присутствии внешнего магнитного поля необходимо знать пять констант.

\*\*\*\*) За подробностями читателю полезно обратиться к обзору [8].

дополнительные линии ЦР в очень чистом *p*-Ge при наимизшей (из применявшейся в опытах по ЦР) температуре в 1,3° К, которые исчезали при повышении температуры до 4,2° К, когда на кривой поглощения оставалось лишь два обычно наблюдаемых максимума, отвечающих легким и тяжелым дыркам (рис. 13.6). В работе Гудмена [40] проведено наиболее полное сравнение квантовой теории ЦР в полупроводниках с опытными результатами работы Флетчера и др. [39]. В работе Гудмена [40] показано, что с точностью около 3% можно считать, что проекция квазимимпульса вдоль поля равна нулю ( $p_H = 0$ ). Анализ показал, что многие из дополнительных линий, наблюдавшихся в опытах [39] при 1,3° К, предсказываются теоретически. Однако есть линии, которые теоретически предсказываются, но на опыте не были еще обнаружены, а также есть линии, найденные на опыте, но не предсказываемые теорией [40]. Эти несогласия,

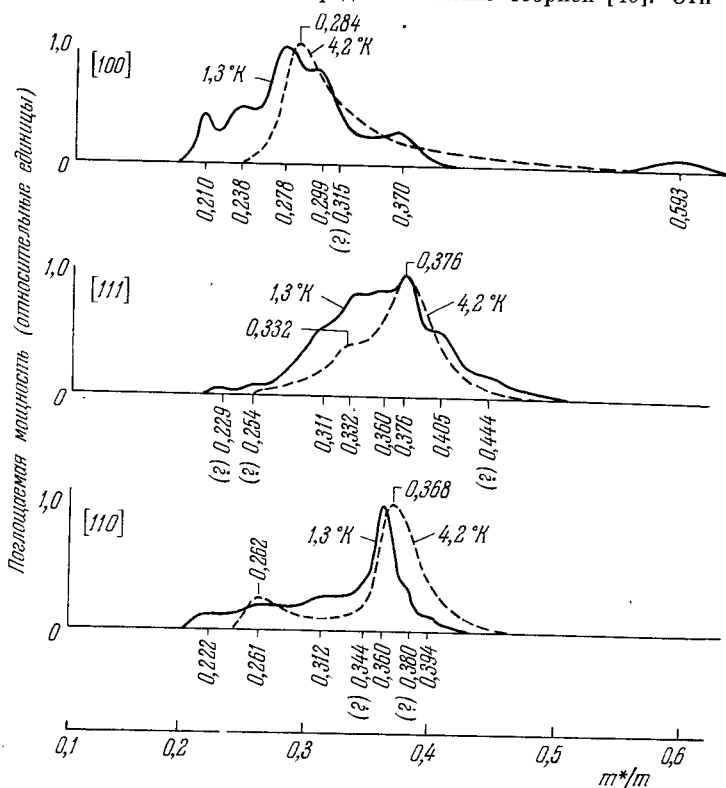


Рис. 13.6. Резонансы тяжелых и легких дырок в чистом *p*-Ge при 4,2° К (пунктирные кривые) и 1,3° К (сплошные кривые) в трех главных кристаллографических направлениях ([100], [111] и [110]) при круговой поляризации. Появление добавочных максимумов на кривых при более низкой температуре (1,3°) указывает на квантовые эффекты. Внизу дана шкала значений для относительных эффективных масс дырок  $m^*/m$  ( $m$  — масса свободного электрона). У осей абсцисс указаны значения  $m^*/m$  для соответствующих максимумов (или изломов на кривых для 1,3° К). Значения  $m^*/m$  при 4,2° К указаны непосредственно у максимумов пунктирных кривых. По Флетчеру и др. [39].

по-видимому, могут быть отнесены за счет приближенности теории и ошибок эксперимента. Гудмен [40] при обсуждении своих выводов высказывает предположение, что некоторые из резонансных пиков, не наблюдавшихся в опытах Флетчера и др. [39], были обнаружены Дусманисом [41] в опытах по ЦР на дырках отрицательной эффективной массы. Внимание к случаю отрицательной эффективной массы для тяжелых дырок в Ge было привлечено работами Кремера [42—45]; Дусманис и др. [46] и Фирсов [47] указали на возможность обнаружения отдельных линий ЦР для этих дырок при использовании микрорадиоволн с круговой поляризацией. В работе [41] как будто бы наблюдались такие эмиссионные линии ЦР. Однако в более поздней работе Декстера и др. [48] это не было подтверждено. Вообще свойства носителей с отрицательной эффективной массой рассматривались рядом авторов (см., например, Каган [49], а также обзор [8]). В теоретической работе Дункана и Розенблюма [51], точнее учитывающей характер закона дисперсии в Ge и квантование уровней в магнитном поле, показано, что при низких температурах (порядка 4,2° К) интенсивность линий ЦР для дырок с отрицательной эффективной массой должна резко падать, ибо при низких температурах из-за квантования уровней лишь исчезающе малая доля носителей занимает состояния с отрицательной эффективной массой. Таким образом, этот эффект должен

наблюдаться при более высоких температурах, например при  $T \approx 50^\circ \text{K}$ , т. е. при  $\hbar\omega/kT < 1$ .

Существенно также при сравнении теории с опытом учитывать еще один эффект, а именно эффект Штарка от внешнего электрического поля, действующего при наблюдении линии ЦР. В случае невырожденных энергетических полос расчет показал [52], что с помощью соответствующего преобразования координат можно преобразовать уравнение Шредингера так, чтобы исключить в гамильтониане электрическое поле. Хотя это преобразование и смещает уровни Ландау, но можно показать, что правила отбора допускают переходы только между энергетическими уровнями, которые испытывают одинаковое смещение. Однако в случае вырожденных энергетических полос, подобных валентным полосам Ge и Si, штарковское смещение должно наблюдаться для низких уровней Ландау. Величина относительного смещения  $\Delta v/v$  может достигать примерно 10% для типичных экспериментальных условий:  $E \approx 0,3 \text{ в/см}$  и  $H \approx \approx 1000 \text{ э}$  (см. [52]).

Для определения констант  $A$ ,  $B$  и  $C$ , входящих в закон дисперсии типа (13.27) для дырок валентных полос Ge и Si, оказывается, может быть полезным также наблюдение ЦР в образцах, подвергнутых одностороннему растяжению. Этот вопрос был рассмотрен теоретически Пикусом и Биром [53] и исследован экспериментально Хенселем и Фехером [54]. В этом случае можно определить не только константы  $A$ ,  $B$  и  $C$ , но и отношение констант деформационного потенциала, играющих важную роль в теории рассеяния носителей тока в полупроводниках.

До сих пор речь шла о ЦР в атомных полупроводниках Ge и Si. Однако этот эффект наблюдался, правда с меньшим успехом, и в образцах *полупроводниковых соединений*. Первая из работ на не слишком чистом образце соединения InSb была выполнена Декстером и Лаксом [55]. Анализируя очень размытый максимум на кривой поглощения, они оценили эффективную массу электрона проводимости  $m^* \approx 0,02m$  при  $\omega\tau = 1/3$ . Дрессельхауз и др. [19] на чистом образце  $p$ -InSb (при концентрации примесей  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и при  $2,2^\circ \text{K}$ ) обнаружили более четкую картину резонанса с одной более узкой линией при слабом поле ( $\approx 100 \text{ э}$ ), связанной с электронами с эффективной массой  $m^* \approx (0,013 \pm 0,001) m$ . По ширине этой линии было определено время релаксации  $\tau \approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$ . Две другие широкие резонансные линии дали эффективные массы  $m^* \approx 0,18m$  и  $m^* \approx 1,2m$ . По-видимому, первая из этих масс связана с дырками.

Более отчетливые результаты были получены в работе Декстера [56] на монокристалле чистого CdS, на котором он наблюдал электронный и дырочный резонанс при  $4,2^\circ \text{K}$  и  $1,3^\circ \text{K}$  соответственно с эффективными массами  $m_{\text{эл}}^* = 0,35m$  и  $m_{\text{дыр}}^* = 0,07m$ .

Делались также попытки обнаружить ЦР в других полупроводниковых соединениях: InAs, GaAs, PbS, PbSe, а также в диэлектриках типа SiC, алмазах и др. [8], но все они были безуспешны. Одной из самых удачных работ по изучению ЦР в полупроводниковых соединениях является исследование Стивенсона [57] на монокристаллах CdAs<sub>2</sub>, выращенного из спектрально чистых компонент. Измерения велись при  $2^\circ \text{K}$  и  $\omega\tau \approx 3$ . Найдены две резонансные линии — одна для электронов и другая для дырок. Для разных ориентаций постоянного магнитного поля в плоскости  $a - c$  эффективная масса дается формулой (13.26) ( $\phi$  — угол между  $H$  и осью  $c$ ) с параметрами продольной  $m_l^*$  и поперечной  $m_t^*$  массы, которые для электронов соответственно равны 0,16 и 0,57  $m$ , а для дырок 0,11 и 0,32  $m$ .

В работе Аскарелли и Броуна [58] исследовался ЦР в ионном соединении AgBr на поляронах, для которых найдена эффективная масса в 0,27 $m$ . Определяя ширину линий ЦР как функцию температуры, можно получить сведения о природе релаксационных процессов, определяющих саму ширину линий. В случае  $n$ -Ge в опытах Баггли и др. [59] было найдено, что при  $T < 10^\circ \text{K}$  ширина линии определяется столкновениями с нейтральными примесями. При более высоких температурах, по-видимому, основную роль начинают играть электрон-фононные столкновения. В качестве примера можно указать более поздние работы по ЦР в полупроводниках [60—73, 50, 552—558].

**3. Циклотронный резонанс в металлах.** *а. Общие замечания.* Как уже отмечалось выше, наблюдение ЦР в веществах с большой концентрацией носителей тока, к которым относятся и металлы, невозможно или во всяком случае сильно затруднено из-за эффектов экранирования.

В опытах по поглощению микроволнового излучения в магнитном поле изучаемый металл обычно делают частью резонансной полости. Энергия электромагнитного поля поглощается в таком поверхностном слое металла. Для вычисления этого поглощения необходимо определить вектор Умова — Пойнтинга плоской волны, нормально падающей на поверхность металла. Явление *нерезонансного* поглощения электромагнитной энергии внешнего поля в металлах в магнитном поле при низких

температурах и микроволновых частотах было теоретически предсказано Дрессельхаузом и др. [17]. Это явление наблюдали экспериментально Галт и др. [74], Декстер и Лакс [75] и проанализировали теоретически Андерсон [76], Тинкхэм [77], Лакс и др. [78]. Декстер и Лакс [75] показали возможность экспериментального определения ЦР по точкам перегиба на кривой поглощения. Этот метод широко использовали Галт и Ягер [79] на графите; теория метода была развита в работах Лакса и Цайгера [80] и Нозьера [81]. Более детально с этим вопросом можно ознакомиться в обзоре [18]. Здесь же мы остановимся на более подробном описании другого типа ЦР в металлах, который впервые предсказали Азбель и Канер [82] и теория которого была разработана ими же [83—90].

В металлах из-за большой концентрации носителей тока — электронов проводимости ( $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) ситуация для наблюдения магнитно-резонансных явлений существенно изменяется\*). Отметим при этом две специфические «особенности» металлов.

б. *Первая «особенность» металлов.* Высокая концентрация электронов проводимости в металлах приводит к существенной неоднородности электромагнитного поля (резонансное поглощение которого мы хотим исследовать) на расстояниях порядка радиуса циклотронной орбиты  $r_H = mvc/eH$ . Порядок величины этого радиуса для обычных металлов со скоростями у поверхности Ферми  $v_F \approx 10^8 \text{ см/сек}$  и эффективной массой  $m^* \approx m_i^* \approx 10^{-27} \text{ г}$  определяется соотношением

$$r_H = \frac{m^* v_F c}{eH} \approx \frac{10^{-27} \cdot 10^8 \cdot 10^{10}}{10^{-10} H} \approx \frac{10}{H},$$

т. е. при магнитных полях  $H \approx 10^4 \text{ э}$  имеем  $r_H \approx 10^{-3} \text{ см}$ . С другой стороны, глубина проникновения высокочастотного электромагнитного поля в толщу металла от его наружной поверхности, т. е. глубина скин-слоя  $\delta$ , для чистых металлов при низких температурах и микроволновых частотах оказывается порядка  $10^{-5} \text{ см}$ , т. е. на два порядка меньше, чем  $r_H$ . Чтобы наблюдать в металле ЦР, должно выполняться условие (13.3), т. е.  $\omega_H \tau > 1$ . Если  $\omega_H$  заменить по (13.1), а время свободного пробега носителей тока  $\tau$  выразить через среднюю длину свободного пробега  $\bar{l}$  ( $\tau = \bar{l}/v$ ), то вместо (13.3), используя еще формулу для  $r_H$ , можно получить эквивалентное условие

$$\bar{l} > r_H. \quad (13.32)$$

Для чистых металлов при гелиевых температурах ( $\approx 4^\circ \text{ К}$ ) времена релаксации лежат в интервале от  $10^{-9}$  до  $10^{-11} \text{ сек}$ , а длины свободного пробега — соответственно в интервалах от  $10^{-1}$  до  $10^{-3} \text{ см}$ . Таким образом, при этих условиях выполняются неравенства

$$\bar{l} > r_H \gg \delta. \quad (13.33)$$

Условие  $\bar{l} \gg \delta$  означает, что осуществляется так называемый *аномальный скин-эффект*.

Этот эффект вначале теоретически исследовали Рейтер и Зандхеймер [91] и впервые исследовал экспериментально Чамберс [92], а затем Пипшард [93, 94]. Дальнейшее развитие теории дали Каганов и Азбель [95]. В случае аномального скин-эффекта глубина проникновения  $\delta$  уже не зависит от  $\tau$  и оказывается по порядку величины равной  $\delta_{\text{аном}} \approx c/\omega_{\text{плзм}}$ ,

\*) Выше также отмечалось, что и в полупроводниках с повышенной концентрацией носителей тока (свыше  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) опыты по ЦР становятся практически неосуществимыми из-за поляризации кристалла, которая создает дополнительное электрическое поле, «разрушающее» условие циклотронного резонанса. Это приводит к смещению и расплыванию резонансных пиков, что лишает возможности определить эффективные массы носителей и т. п.



где плазменная частота (см. гл. 11) определяется концентрацией носителей тока  $n$ , а именно  $\omega_{\text{плзм}} \sim (ne^2/m)^{1/2}$ . Если принять, что  $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то  $\delta_{\text{аном}} \approx 10^{-5} \div 10^{-6} \text{ см}$ . Поскольку  $r_H \approx 10^{-3} \text{ см}$ , то неравенство (13.33) выполняется.

Азбель и Канер [82] обратили внимание на то, что существенная неоднородность высокочастотного электромагнитного поля может целиком изменить механизм поглощения носителями тока энергии от внешнего поля и сделать этот механизм чрезвычайно чувствительным к ориентации внешнего магнитного поля относительно поверхности исследуемого металлического образца. Действительно, как видно из рис. 13.7, а, если направление магнитного поля составляет с поверхностью образца угол, отличный от нуля (точнее, угол  $\varphi \gtrsim \delta/r_H$ ), то практически все электроны выходят из скин-слоя толщины  $\delta$ , не совершив даже полного оборота по одной петле спирали, и ускоряются полем на малом отрезке ее дуги, которая очень мало отличается от отрезка прямой. Если же магнитное поле строго параллельно плоской поверхности металлического образца (точнее, составляет с ней угол  $\lesssim \delta/r_H \ll 1^\circ$  или  $1'$ ), то основной вклад в ток вносят электроны, движущиеся вблизи поверхности, не сталкивающиеся с ней (рис. 13.7, б) и многократно ( $\bar{v}/2\pi r_H \gg 1$ ) возвращающиеся

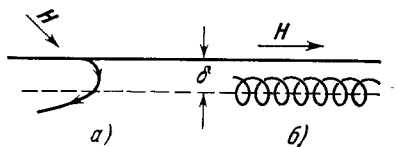


Рис. 13.7. Схематический вид возможных «траекторий» носителей тока в металле вблизи плоской поверхности образца. а) Магнитное поле составляет с поверхностью металла угол  $\varphi \gtrsim \delta/r_H$ ; б) то же для  $\varphi \lesssim \delta/r_H$ .

по виткам спирали в скин-слой, где они ускоряются внешним электромагнитным полем. В глубину металла эти электроны не диффундируют, поскольку среднее значение проекции скорости на направление нормали к поверхности металла равно нулю. Движение таких электронов проводимости эквивалентно движению заряженных частиц в циклотроне с одним зазором между дуантами [см., например, Шпольский (1950)]. Если частота  $\omega$  внешнего поля равна циклотронной  $\omega_H$  или кратна ей:  $\omega = n\omega_H$  ( $n$  — целые числа), то может иметь место специфический для металлов «циклотронный» резонанс, который и был предсказан Азбелем и Канером [82] \*). Как указал Азбель [96], этот резонанс может, по-видимому, наблюдаться не только в «хороших», но и в «плохих» металлах, с резко пониженной (по сравнению с «хорошими» металлами типа Ag, Cu и т. п.) концентрацией электронов проводимости, порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , таких, как Bi, C (графит), As, Sb и т. п. Это обусловлено тем, что при резонансе резко возрастает удельная электропроводность (в  $\omega\tau$  раз), а это приводит к уменьшению толщины скин-слоя  $\delta$  в  $(\omega\tau)^{1/2}$  раз, и она может стать меньше радиуса циклотронной орбиты, как этого требует условие (13.33).

в. Вторая «особенность» металлов. Эта «особенность», приводящая к усложнению явления ЦР в них, также связана с высокой концентрацией электронов проводимости, которые лишь частично заполняют полосу проводимости. При высокой плотности заполнения в большинстве металлов («хороших») граничная энергия Ферми находится не вблизи граничных (минимального или максимального) уровней полосы, где закон дисперсии имеет приближенно квадратичный характер, а где-то в середине полосы, где этот закон даже приближенно нельзя считать квадратичным (см. гл. 11). Действительно, вся совокупность сведений о поверхностях Ферми  $\varepsilon(p) = \varepsilon_F$  в таких металлах, имеющаяся в настоящее время, говорит о том, что эти поверхности обладают весьма сложной структурой. Как было показано в гл. 11, в этом случае траектория электрона ( $s_{r_H} = 0$ ) уже не является ни окружностью, ни эллипсоидом, поскольку сечение поверхности Ферми произвольной формы плоскостью, перпендикулярной

\*) В литературе этот резонанс часто называют резонансом Азбеля — Канера. См., например, обзор [8].

к  $H$ , также, как правило, имеет сложную форму. Важно также отметить, что в случае открытых сечений (см. гл. 11) электроны проводимости внутри металла имеют бесконечно большой период вращения и поэтому не возвращаются в скин-слой, и, следовательно, такие электроны не участвуют в ЦР.

г. *Случай произвольного закона дисперсии.* Из формулы (11.82) следует, что  $\omega_H$  при произвольном законе дисперсии зависит от энергии  $\epsilon$  и слагающей квазиимпульса  $p$  вдоль поля  $H$ , направленного по оси  $Oz$  [поскольку от них зависит сечение поверхности Ферми  $S(\epsilon, p_z)$ ]. Только при квадратичном законе дисперсии эта зависимость пропадает, так как  $\partial S/\partial \epsilon = 2\pi m^* = \text{const}$ . Зависимость  $\omega_H$  от энергии в металлах несущественна, поскольку в металле в токе принимают участие лишь электроны с энергиями, близкими к фермиевской  $\epsilon_F$ . Остается, однако, зависимость  $\omega_H(p_z)$ ; поэтому в общем случае только электроны отдельных сечений, для которых  $\omega_H(p_z) = \omega$ , могут участвовать в резонансе. Поэтому в случае произвольного закона дисперсии условия возможности существования циклотронного резонанса требуют дополнительного исследования. Используя самые общие соображения, можно сразу же выяснить, какие электроны у поверхности Ферми находятся в относительно более благоприятных условиях для резонанса. Пусть точный резонанс достигается при  $p_z = p_{0z}$ , тогда для электронов с  $p_z$ , близкими к  $p_{0z}$ , циклотронные частоты будут равны

$$\omega_H(p_z) = \omega_H(p_{0z}) + \omega'_H(p_{0z})(p_z - p_{0z}) + \frac{1}{2} \omega''_H(p_{0z})(p_z - p_{0z})^2 + \dots$$

Отсюда видно, что если  $p_{0z}$  отвечает экстремуму функции  $\omega_H(p_z)$  [т. е.  $\omega'_H(p_{0z}) = 0$ ], то частота  $\omega_H(p_z)$  слабо изменится с изменением  $p_z$ , а именно как квадрат малой величины  $(p_z - p_{0z})^2$ . Поэтому вблизи таких сечений с  $(\partial S/\partial \epsilon)_{\text{экстр}}$  весьма большое число электронов имеет циклотронные частоты, близкие к  $\omega_H(p_{0z})$ ; при этих частотах и следует ожидать наиболее яркого проявления ЦР в металлах с произвольным законом дисперсии для электронов проводимости.

д. *Общий расчет в квазиклассическом приближении.* Основной задачей теории является вычисление компонент тензора полного поверхностного импеданса  $Z_{\mu\nu} = R_{\mu\nu} + iX_{\mu\nu}$  металла, находящегося в высокочастотном электромагнитном и постоянном магнитном полях, параллельном его поверхности, при условиях аномального скин-эффекта (13.33). Тензор поверхностного импеданса  $Z_{\mu\nu}$  определяет связь между электрическим полем  $E(0)$  на поверхности металла ( $z = 0$ ) и полным током  $I$ , текущим в металле:

$$E_\mu(0) = \sum_{\nu} Z_{\mu\nu} I_\nu = \frac{ic^2}{4\pi\omega} \sum_{\nu} Z_{\mu\nu} E_\nu(0); \quad (13.34)$$

$$I_\nu = \int_0^\infty j_\nu(y) dy \quad (\mu, \nu = x, y, z).$$

Как будет показано ниже, при резонансе  $R_{\mu\nu}$  и  $X_{\mu\nu}$  минимальны.

Полная система уравнений задачи состоит из уравнений Максвелла (при пренебрежении токами смещения) для переменного электромагнитного поля частоты  $\omega$ :

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{i\omega}{c} \mathbf{H}, \quad (13.35)$$

где  $\mathbf{j}$  — плотность тока, которую находят из кинетического уравнения для добавки  $f_1 \exp(i\omega t)$  к равновесной фермиевской функции распределения  $f_0$  из (11.14), которое для полной функции  $f = f_0 + f_1 \exp(i\omega t)$  имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f + e \left[ \mathbf{E} + \frac{[\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}]}{c} \right] \cdot \nabla_p f + \left( \frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{столкн}} = 0. \quad (13.36)$$

Исключая  $H$  из (13.35) и учитывая, что  $v_y \approx 0$ , т. е. проекция скорости у электронов, ускоряемых вдоль их орбит в скин-слое, перпендикулярная к поверхности металла, практически отсутствует\*), находим

$$\left. \begin{aligned} E''_{x,z}(z) &= \frac{4\pi i \omega}{c^2} j_{x,z}(z), \quad i_y = 0, \\ j_{x,y,z} &= -\frac{2e}{\hbar^3} \int v_{x,y,z} f_1 d\tau_p, \quad \mathbf{v} = \nabla_p \epsilon(p), \end{aligned} \right\} \quad (13.37)$$

\*) Следует, однако, иметь в виду, что при резонансе слагающая поля  $E_y$  растет пропорционально  $(\omega\tau)^{1/2}$  и относительный вклад  $E_y$  возрастает пропорционально  $\delta/r$ ; поэтому пренебрегать влиянием  $E_y$  можно лишь вне резонансной области или в ней, если выполнено условие, что  $(\omega\tau)^{1/2} \ll r/\delta$ ; в последующем расчете предполагается, что последнее условие выполнено.

где  $d\tau_p = dp_x dp_y dp_z$  и интегрирование ведется по всему импульсному пространству, ось  $Oy$  направлена по внутренней нормали к поверхности металла, а ось  $Oz$  — вдоль проекции  $H$  на эту поверхность. Линеаризуя кинетическое уравнение <sup>\*</sup>), получим

$$i\omega f_1 + v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} + \omega_0 H \frac{\partial f_1}{\partial \tau} + \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{столкн}} = |e| v E \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (13.38)$$

где

$$\omega_0 H = \frac{eH}{mc}, \quad (13.39)$$

$$\tau = \omega_0 H t_1,$$

а  $t_1$  — время обращения электрона проводимости по орбите, которое для замкнутых орбит, согласно (11.78) — (11.81), равно

$$t_1 = \frac{c}{|e|H} \int \frac{dp_{\perp}}{v_{\perp}} = \frac{c}{|e|H} \frac{\partial S_t}{\partial \varepsilon}, \quad (13.40)$$

где  $S_t$  — площадь сектора в сечении  $\varepsilon(p) = \varepsilon_{\Phi}$ ,  $p_H = p_z = \text{const}$ ,  $\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{столкн}}$  — интеграл столкновений электронов с фононами и другими нарушениями правильности кристаллической решетки. В работе Азбеля и Канера [83] найдена общая формула для плотности тока. Однако в условиях аномального скин-эффекта можно ввести время релаксации при любых температурах. Действительно, интеграл столкновений в (13.38) в общем случае имеет вид

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{столкн}} = f_1(p) \int A(p; p') d\tau_{p'} - \int B(p; p') f_1(p') d\tau_{p'}, \quad (13.41)$$

где величины  $A$  и  $B$  связаны с вероятностями переходов и их конкретный вид зависит от температуры [см., например, Вильсон (1953)]. Условие аномального скин-эффекта делает два слагаемых в (13.41) существенно различными по величине. А именно первое слагаемое в этой области значительно больше второго (в котором  $f_1(p)$  усредняется), и в нулевом приближении по параметру малости  $\delta/r_H$  этим вторым членом можно пренебречь. Таким образом, при предельно аномальном скин-эффекте ( $\delta \ll r_H$ ,  $\bar{l}$ ) при любых температурах, не нарушающих это условие, имеем

$$\left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{столкн}} \approx \frac{f_1(p)}{\tau(p)}, \quad \text{где } \tau^{-1}(p) = \int A(p; p') d\tau_{p'}, \quad (13.42)$$

т. е. всегда можно ввести время свободного пробега (релаксации)  $\tau(p)$ . Физически это связано с тем, что «заселенность» неравновесных состояний с  $|v_y| \approx 0$  при аномальном скин-эффекте гораздо больше, чем состояний с  $|v_y| \approx v$ , и поэтому при столкновениях более вероятен переход из состояний с  $|v_y| \ll v$ , чем в них.

Существенно также отметить, что электрон-фононное время свободного пробега в условиях аномального скин-эффекта имеет другую температурную зависимость, чем в статическом случае. В последнем величина  $\left( \tau_{\text{эфф}}^{\text{столкн}} \right)^{-1}$  пропорциональна числу фононов при низких температурах, т. е.  $\approx (T/\Theta_D)^3$ , где  $\Theta_D$  — температура Дебая, и еще  $\approx (T/\Theta_D)^2$  благодаря малости смещений, вызываемых отдельными столкновениями с низкотемпературными фононами; таким образом,  $\left( \tau_{\text{эфф}}^{\text{столкн}} \right)^{-1} \approx \frac{k\Theta_D}{\hbar} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5$ . При аномальном скин-эффекте даже малое смещение электрона оказывается существенным и выводит его из скин-слоя, поэтому фактор  $(T/\Theta_D)^2$  выпадает и

$$\left( \tau_{\text{эфф}}^{\text{аном.с.э}} \right)^{-1} \approx (k\Theta_D/\hbar) (T/\Theta_D)^3.$$

Введение времени релаксации позволяет упростить расчет Азбеля и Канера [83]. Это сделали Чамберс [92] и Азбель [96], которым мы и будем следовать ниже. Ради упрощения предположим еще, что  $\tau(p) = \text{const}$ . Тогда, согласно (13.37), имеем

$$j \exp(i\omega t) = \frac{2e}{\hbar^3} \int v [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + \Delta\varepsilon)] dp_x dp_y dp_z = -\frac{2e}{\hbar^3} \frac{eH}{c} \int v \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \Delta\varepsilon d\varepsilon dp_z dt_1, \quad (13.43)$$

где использована связь  $dt_1$  с  $dp_x dp_y$  [см. (13.40)],  $\Delta\varepsilon$  — энергия, получаемая электроном от электромагнитного поля, когда он достиг точки  $y$  в момент времени  $t$  [координата  $y$  отсчитывается от поверхности кристалла по нормали внутрь него (рис. 13.8)].

<sup>\*</sup>) Здесь использовано условие, что  $\partial f_0/\partial t = \nabla_r f_0 = 0$ ,  $\nabla_p f_0 = (\partial f_0/\partial \varepsilon) \nabla_p(\varepsilon) = (\partial f_0/\partial \varepsilon) v$ ;  $(\nabla_p f_0 \cdot vH) = 0$ ,  $\frac{e}{c} [vH] \cdot \nabla_p f_1 = \frac{-ev_y H_x}{c} \frac{\partial f_1}{\partial p_y}$ . Кроме того, в последнем выражении использовано уравнение (11.78) с заменой  $p_{\perp} \approx p_x$ ,  $v_{\perp} \approx v_x$ .

Поскольку число электронов не меняется, функция распределения  $f$  меняется только за счет изменения энергии электронов;  $\Delta \varepsilon(y, t)$  — энергия, приобретенная электроном, попавшим в точку  $y$  в момент  $t$  ( $d\varepsilon/dt = e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}$ ). Величины  $\varepsilon$ ,  $p_z$  определяют (см. гл. 11) положение электронной орбиты на поверхности Ферми. Время  $t_1$  дает положение центра орбиты  $y - r(t_1)$  (рис. 13.8); интегрирование по  $dt_1$  от 0 до  $T = 2\pi/\omega_H$  соответствует интегрированию по центрам всех орбит, проходящих через точку  $y$ , и

$$r(t_1) = \int_0^t v_y dt_1 = \frac{c p_x(t_1)}{eH} + \text{const.}$$

Такой выбор переменных позволяет учесть граничные условия вблизи резонанса ( $|\omega - n\omega_H| \ll \omega$ ,  $n = 1, 2, \dots$ ). Отражение электронов от поверхности металла является всегда диффузным или почти диффузным (см. [92, 97], а также Канер [87]). Однако в данном случае электроны, сталкивающиеся с поверхностью, выключаются из периодического движения и потому не участвуют в резонансе. Поэтому в формуле (13.43) важно учитывать лишь электроны, не сталкивающиеся с поверхностью, т. е. для которых (см. рис. 13.8)  $y - r(t_1) - r_0 > 0$ ; здесь  $r_0$  — радиус орбиты. Это можно сделать, введя под интегралом в (13.43) множители  $\psi(y - r(t_1) - r_0)$ , где функция  $\psi(x) = 1$  для  $x > 0$  и  $\psi(x) = 0$  для  $x < 0$ .

Рис. 13.8. Квазиклассическая траектория электрона в магнитном поле в поверхностном слое металла. Центр орбиты радиуса  $r_0$ , двигаясь по которой электрон не сталкивается с поверхностью металла, удален от поверхности на расстояние  $y - r(t_1) > r_0$ . В момент времени  $t$  электрон находится на орбите в точке  $(t, y)$ . В момент  $t - t_1$  электрон пересекает линию  $AB$ . А в момент  $t - (t_1 - t'_1)$  — линию  $CD$  (см. Азбель [96]).

Определим теперь  $\Delta \varepsilon$ . Пусть  $t$  — момент, соответствующий времени  $t_1$  вращения по орбите (т. е. в момент  $t - t_1$  электрон находился на таком же расстоянии от поверхности металла, как и центр орбиты). Тогда с вероятностью  $(\tau)^{-1}$  электрон за время от  $t'_1$  до  $t'_1 + dt'_1$  получает энергию  $e\mathbf{v}(t'_1) \cdot \mathbf{E}(t'_1) dt'_1$ , где напряженность электрического поля должна быть взята в точке  $y - r(t_1) + r(t'_1)$  в момент  $t - (t_1 - t'_1)$  (см. рис. 13.8), причем  $E(t'_1) \exp(i\omega t) = E(y - r(t_1) + r(t'_1)) \exp[i\omega t - i\omega(t_1 - t'_1)]$ . Таким образом,

$$\Delta \varepsilon_{y,z} = \int_{-\infty}^{t_1} dt'_1 \exp\left[-\frac{(t_1 - t'_1)}{\tau}\right] e v(t'_1) E(y - r(t_1) + r(t'_1)) \exp[i\omega t - i\omega(t_1 - t'_1)]. \quad (13.44)$$

После подстановки (13.44) в (13.43) находим связь между  $j$  и  $E$ :

$$j(y) = -\frac{2e^2}{h^3} \frac{eH}{c} \int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v(t_1) \exp\left(-i\omega t_1 - \frac{t_1}{\tau}\right) \psi(y - r(t_1) - r_0) \times \\ + d\varepsilon dp_z dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} v(t'_1) \cdot \mathbf{E}(y - r(t_1) + r(t'_1)) \exp\left(i\omega t'_1 + \frac{t'_1}{\tau}\right) dt'_1. \quad (13.45)$$

Учтем теперь периодичность скоростей и  $r(t_1)$  по  $t_1$  с периодом  $T_H = 2\pi/\omega_H$ , преобразуем  $\int_{-\infty}^{t_1} k \int_{t-T_H}^t$ , а интеграл  $\int dt_1 k \int_0^{T_H} dt'_1$ ; умножив их на сумму фазовых факторов, которые возникают при каждом полном обороте по циклотронной орбите, и, кроме того, используем условие  $\partial f_0/\partial \varepsilon \approx -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ , удерживая только основной член по  $(\omega\tau)^{-1} \ll 1$ \*, получим

$$j(y) = \frac{2e^3 H}{h^3 c} \int \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau}\right] \right\}^{-1} dp_z \times \\ \times \int_0^{T_H} v(t_1) \exp(-i\omega t_1) \psi(y - r(t_1) - r_0) dt_1 \int_0^{T_H} v(t'_1) \mathbf{E}(y - r(t_1) + r(t'_1)) \exp(i\omega t'_1) dt'_1. \quad (13.46)$$

\* То есть полагая, что

$$\exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) \approx \exp\left(\frac{t'_1}{\tau}\right) \approx 1.$$

Действительно (см. Хейне [98]), при каждом полном обороте электрон возвращается в скин-слой и подынтегральное выражение в (13.45) изменяется на фактор

$$\exp \left[ - \left( \frac{2\pi}{\omega_H \tau} + i \frac{2\pi\omega}{\omega_H} \right) \right] = \exp[-w], \quad (13.45a)$$

где в левой части второе слагаемое в показателе возникает из-за изменения фазы поля  $E$ . Поэтому в (13.45) возникают множители  $[1 + \exp(-w) + \exp(-2w) + \dots]$ , которые при условии  $(\omega_H \tau)^{-1} \ll 1$  дают

$$[1 - \exp(-w)]^{-1}, \quad (13.45b)$$

т. е. сумму геометрической прогрессии. Ошибка, обусловленная тем, что оборот не всегда полный, несущественна, ибо она дает нерезонансный вклад в  $J$ . Формула (13.46) справедлива для случая  $v_y \approx 0$ , поэтому векторы  $v$ ,  $E$  и  $J$  в (13.46) лежат в плоскостях  $y = \text{const}$ . Из (13.46) сразу же вытекает факт существования ЦР при частотах  $n\omega_H$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), а также различие между случаями квадратичного и произвольного закона дисперсии. В первом случае  $\omega_H$  не зависит от  $p_z$  (см. гл. 11) и поэтому

$$j \sim \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau} \right) \right] \right\}^{-1},$$

следовательно, при  $\tau \rightarrow \infty$  плотность тока при резонансе ( $\omega = n\omega_H$ ) с точностью до  $\tau/T_H$  растет неограниченно.

При неквадратичном законе дисперсии легко видеть, что совпадение частоты поля  $\omega$  с одной из частот  $\omega_H$ , которая отлична от экстремального значения, приводит к нерезонансным свойствам. Если частота  $\omega$  равна или кратна одному из экстремальных значений  $(\omega_H)_{\text{экстр}}$  [ $\omega = n(\omega_H)_{\text{экстр}}$ ], резонанс наблюдается. Однако, в отличие от случая квадратичного закона дисперсии,  $j \sim (\tau/T_H)^{1/2}$ , т. е. высота резонансных пиков гораздо ниже.

Для вычисления импеданса необходимо решить уравнения Максвелла (13.37) совместно с (13.46).

Уравнения (13.37) и (13.46) могут быть четно продолжены на область вне металла ( $y < 0$ ), если положить  $E_\alpha(-y) = E_\alpha(y)$  ( $\alpha = x, z$ ). Поскольку поверхность Ферми центрально-симметрична, поле  $E(y)$ , симметричное по  $y$ , есть решение уравнений, если  $\psi(y - r(t_1) - r_0)$  в (13.46) заменить такой же функцией для  $y > 0$ :  $\psi(|y - r(t_1)| - r_0)$ . В этом случае  $j_\alpha(y) = j_\alpha(-y)$ . Однако мы еще упростим формулу (13.46), заметив, согласно Азбелю и Канеру [83], что функцию  $\psi(|y - r(t_1)| - r_0)$  можно с большой точностью заменить единицей (приближение «неэффективности» электронных столкновений с поверхностью металла), поскольку точный учет этой функции приводит лишь к численному фактору в импедансе порядка единицы [83]. Физическая причина малости влияния граничных условий при аномальном скин-эффекте заключается в том, что существенную роль (даже при отсутствии границы) могли бы играть только траектории, по которым электрон проходит в скин-слое порядка  $(r\delta)^{1/2}$ , т. е. близкие к максимально возможным (траектории 1, 2, но не 3, 4) на рис. 13.9). Учет границы обрезает траектории типа 4, 3, т. е. просто несколько уменьшает эффективную проводимость. Это уменьшение мало эффективно потому, что импеданс пропорционален  $\sigma^{1/3}$ . В итоге, подставляя (13.46) в (13.37), находим



Рис. 13.9. Электронные квазиклассические траектории вблизи граничной поверхности  $AB$  металла. 1, 2 — траектории, не обрезаемые граничной поверхностью; 3, 4 — траектории, обрезаемые граничной поверхностью;  $\delta$  — толщина скин-слоя (см. [96]).

$$E_\alpha'' = \frac{4\pi i \omega}{c^2} \frac{2e^2}{h^3} \frac{eH}{c} \int \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau} \right) \right] \right\}^{-1} dp_z \times$$

$$\times \int_0^{T_H} v_\alpha(t) \exp(-i\omega t) dt_1 \int_0^{T_H} v_\beta(t'_1) E_j(y - r(t_1) + r(t'_1)) \times$$

$$\times \exp(i\omega t'_1) dt'_1 \quad (\alpha, \beta = x, y, z). \quad (13.47)$$

Напоминаем, что в (13.47) для упрощения принято, что  $\tau = \text{const}$ . Уравнение (13.47) легко решается с использованием преобразования Фурье, которое дает связь между

$E_\alpha(0)$  и  $E'_\beta(0)$  и, следовательно, импеданс по (13.34), а именно:

$$E_\alpha(0) = \sum_\beta Z_{\alpha\beta} I_\beta = \frac{ic^2}{4\pi\omega} \sum_\beta Z_{\alpha\beta} E'_\beta(0), \quad (13.47a)$$

$$I_\beta = \int_0^\infty j_\beta(y) dy.$$

Вблизи резонанса тензор поверхностного импеданса можно всегда привести к главным осям, где существенно проявляется также различие между квадратичным и неквадратичным законами дисперсии.

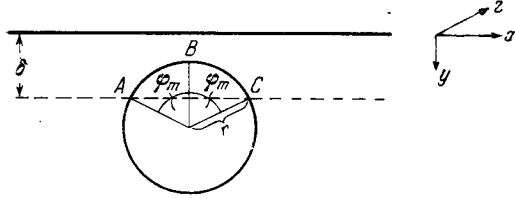


Рис. 13.10. К оценке времени  $t$  пребывания электрона в скин-слое у граничной поверхности металла. Время  $t = 2\varphi_m r/v_x$ , где  $2\varphi_m$  — угол (в радианах), стягиваемый дугой  $ABC$  части квазиклассической траектории электрона, лежащей в скин-слое,  $r$  — радиус орбиты, а  $v_x$  — проекция скорости электрона вдоль оси  $x$ .

е. *Формулы для тензора поверхностного импеданса.* Квадратичный закон дисперсии. Обратимся снова к формуле (13.46), в которой положим  $\psi(y-r(t) - r_0) = 1$ .

Заметим, что время, проводимое электроном в скин-слое, приближенно равно  $2\varphi_m r/v_x$  (рис. 13.10), причем  $r - r \cos \varphi_m \approx \delta/2$ , т. е.  $\varphi_m^2 \approx \delta/r \ll 1$ . При этих временах экспериментальные факторы в (13.46) остаются эффективно постоянными:

Поэтому для плотности тока находим из (13.46)

$$j_\alpha \approx \int \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau} \right) \right] \right\}^{-1} \left( \frac{n_\alpha n_\beta}{K} \right)_{\vartheta = \frac{\pi}{2}} 2\varphi_m^2 r E_\beta dp_z, \quad (13.48)$$

где

$$n = \frac{v}{v} \quad (n_x = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad n_y = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad n_z = \cos \vartheta), \quad (13.49)$$

а  $K$  — гауссова кривизна поверхности Ферми в точках  $\varphi$ ,  $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ . Из теории аномального скин-эффекта следует (см. Пипшард [93, 94], а также Хейне [98]):  $j_\alpha = a_{\alpha\beta} \delta E_\beta(0)$ . Таким образом, тензор эффективной удельной электропроводности равен  $(\sigma_{\alpha\beta})_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} \delta$ . Учитывая, что  $\delta = \varphi_m^2 r$ , находим из (13.48)

$$a_{\alpha\beta} \sim \int \left( \frac{n_\alpha n_\beta}{K} \right)_{\vartheta = \frac{\pi}{2}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau} \right) \right] \right\}^{-1} dp_z. \quad (13.50)$$

Далее, для поверхностного импеданса имеем также

$$Z_{\infty\alpha\beta} = 2 \left( \frac{2\pi^2 \omega^2}{a_{\alpha\beta}} \right)^{1/3} \exp \left( i \frac{\pi}{3} \right). \quad (13.51)$$

Подставляя (13.50) в (13.51) и опуская промежуточные выкладки (см. Азбель и Канер [83] или Хейне [98]), находим для главных значений тензора  $Z_{\infty\alpha\beta}$ :

$$\left. \begin{aligned} Z_{\infty\alpha\beta} &\approx Z_{\alpha\alpha}(0) \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau} \right) \right] \right\}^{1/3}, \\ Z_{\alpha\alpha}(0) &= \left( \frac{\sqrt{3} \pi \omega^2}{c^4 B_{\alpha\alpha}} \right) (1 + i \sqrt{3}), \\ B_{\alpha\beta} &= \int_0^{2\pi} \left( \frac{n_\alpha n_\beta}{K} \right)_{\vartheta = \frac{\pi}{2}} d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (13.52)$$

Неквадратичный закон дисперсии. В этом случае, кроме условия  $v_y \approx 0$ , должно выполняться условие  $p_z \approx p_0$ , где  $p_0$  определяется из соотношения  $\omega_H(p_0) = \omega_{\text{экстр}}$ , т. е. электроны движутся почти параллельно поверхности металла с частотой, близкой к экстремальным значениям. Для главных значений импеданса получаем более сложное выражение (см. [83]):

$$Z_{\alpha\alpha} = \frac{16}{9} \left( \frac{\sqrt{3} \pi \omega^2}{c^4 A_{\alpha\alpha}} \right)^{1/3} \exp \left( \frac{i\pi}{3} \right); \quad (13.53)$$

в общем случае

$$A_{\alpha\beta} = \frac{16e^2}{3h^3} \sum_{i=1}^{\beta_1} \left\{ \left( \frac{n_{\alpha} n_{\beta}}{\beta_1 K} \right)_{\varphi=\varphi_i} \int_0^{\pi} \times \right. \\ \left. \times \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{2\pi i \omega}{\omega_H} - \frac{2\pi}{\omega_H \tau} \right) \right] \right\}^{-1} d\varphi + \frac{a_{\alpha\beta}}{K \varphi_i} \right\}_{\varphi=\frac{\pi}{2}} \quad (13.54)$$

Тензор  $a_{\alpha\beta} \approx 1$  имеет довольно сложный вид, однако он несуществен для резонанса. Интегрирование в (13.54) ведется по углам вдоль «пояска» поверхности Ферми, где

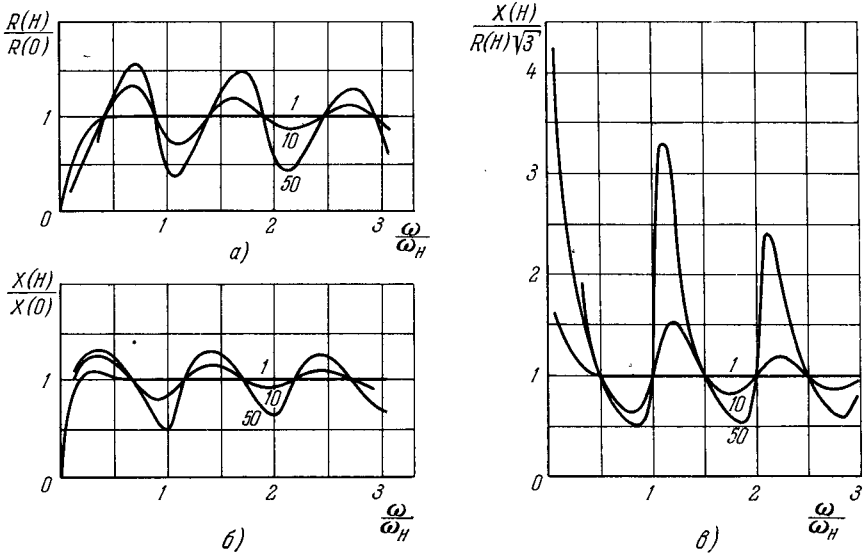


Рис. 13.11. Зависимость поверхностного импеданса частоты  $\omega$  внешнего переменного электромагнитного поля при различных значениях произведения  $\omega\tau$  (см. цифры у кривых: 1, 10 и 50;  $\tau$  — время релаксации электронов проводимости). Кривые рассчитаны по формулам (13.52). а)  $R(H)/R(0)$ ; б)  $X(H)/X(0)$ ; в)  $X(H)/R(H)\sqrt{3}$ , где  $R(H)$  и  $X(H)$  — вещественные и мнимые части импеданса  $Z(H) = R(H) + iX(H)$ . По оси абсцисс отложены  $\omega/\omega_H$ .

$v_y = 0$ ;  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{\beta_1}$  — точки, где  $\omega_H$  имеет экстремальное значение по отношению к изменению угла  $\varphi$ . При взятии кубического корня в (13.52) и (13.53) нужно брать корень, соответствующий  $R_{\alpha\alpha} > 0$  (который всегда существует).

ж. Поверхностный импеданс вблизи резонанса. Анализ выражений поверхностного импеданса вблизи резонанса тоже имеет смысл провести для двух рассмотренных случаев законов дисперсии.

Квадратичный закон дисперсии. В этом случае можно построить кривую для всего интервала частот  $\omega_H$  (включая и нерезонансные области). На рис. 13.11, а — в качестве примера приведены графики функций  $R(H)/R(0)$ ,  $X(H)/X(0)$  и  $X(H)/R(H)\sqrt{3}$  для  $\omega\tau = 1, 10, 50$ , построенные по формулам (13.52). Небольшие максимумы  $R$  и  $X$  при  $\omega = (q + 1/2)\omega_H$  ( $q$  — целые числа) не связаны с резонансом, ибо при  $\omega_H\tau \rightarrow \infty$  значения импеданса в этих точках стремятся к постоянному пределу, отличному от нуля. Важно отметить, что при конечных  $\tau$  глубина резонансных минимумов и смещение частоты минимума\*) относительно  $\omega/q$  сильно различаются для  $R$  и  $X$ :

$$\left. \begin{aligned} R_{\text{рез}} = R(H_{\text{рез}}^{(R)}) &\approx R(0) \left( \frac{2\pi q}{\omega\tau} \right)^{2/3}, & \frac{\omega - q\omega_H^{(R)}_{\text{рез}}}{\omega} &\approx (2\pi q\omega\tau)^{-1/2}, \\ X_{\text{рез}} = X(H_{\text{рез}}^{(X)}) &\approx X(0) \left( \frac{2\pi q}{\omega\tau} \right)^{1/3}, & \frac{\omega - q\omega_H^{(X)}_{\text{рез}}}{\omega} &\approx (\omega\tau)^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (13.55)$$

В экспериментах часто измеряют не сами  $R$  и  $X$ , а их производные по полю, т. е.  $dR/dH$  и  $dX/dH$ . Поэтому имеет смысл рассмотреть и эти величины. На первый взгляд можно подумать, что поскольку при резонансе  $R$  и  $X$  минимальны, то при резонансе их производные обращаются в нуль. Однако фактически резонанс соответствует не нулевым значениям  $dR/dH$  и  $dX/dH$ , а их максимальным значениям. Это обусловлено тем, что при  $\omega\tau = \infty$  функции  $R(H)$  и  $X(H)$  не имеют минимума при резонансе, а имеют

\*) Эти смещения для  $R$  и  $X$  имеют разные физические причины (см. обзор [99]).

наименьшее значение (равное нулю), которое соответствует излому этих функций  $A$  именно, из (13.52) при  $\omega t = \infty$  находим, что в области полей, где  $H < H_{\text{рез}}^{(R)}$ , имеем  $R(H) \approx (H_{\text{рез}}^{(R)} - H)^{4/3}$  и  $dR/dH = 0$ , когда мы приближаемся к резонансу из этой области; в области, где  $H > H_{\text{рез}}^{(R)}$ , имеем  $R(H) \approx (H_{\text{рез}}^{(R)} - H)^{4/3}$  и  $\tilde{d}R/dH \rightarrow \infty$ , если приближаться к резонансу с этой стороны (рис. 13.12). Следовательно, положение резонанса действительно, удобнее всего определять по максимуму кривой  $dR/dH$  (или  $dX/dH$ , для которой имеем аналогичные свойства).

**Некватричный закон дисперсии.** Этот случай гораздо более сложный. Однако и здесь анализ экстремальных сечений поверхности Ферми произвольной формы позволяет установить и характер резонансных кривых, и связь их с определенными характеристиками поверхности Ферми. Это последнее и делает явление ЦР в металлах одним из наиболее эффективных средств экспериментального изучения поверхностей Ферми в металлах. Для детального знакомства с теорией ЦР в случае произвольного закона дисперсии отсылаем читателя к оригинальным работам [82—88] и обзором [99, 8, 100]. Здесь лишь укажем, что кривые для  $dR/dH$  (и  $dX/dH$ ) в случае некватричного и квадратичного законов дисперсии имеют аналогичный вид, когда резонансная частота отвечает минимуму эффективной массы, то  $dR/dH = -\infty$  при  $H = H_{\text{рез}} - 0$  и  $dR/dH = +\infty$  при  $H = H_{\text{рез}} + 0$  (см. рис. 13.11, б). В последнем случае резонансное магнитное поле можно определить как по максимуму, так и по минимуму производной  $dR/dH$ . Близость положений минимума и максимума кривой  $dR/dH$  (даже при конечном  $\omega t$ ) позволяет отличить максимальную эффективную массу от минимальной. Следует в заключение подчеркнуть, что поведение резонансных участков на кривых  $R$ ,  $dR/dH$  и т. д. очень чувствительно к свойствам поверхности Ферми, что и дает возможность получить много интересных сведений об этих свойствах.

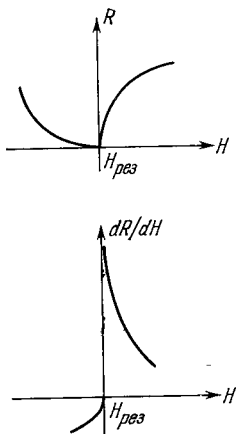


Рис. 13.12. К определению производных вещественной части импеданса  $R(H)$  по полю  $H$ :  $dR/dH$  в точке резонанса ( $H = H_{\text{рез}}$ ) (масштаб произвольный).

(для основных групп обычно гораздо меньше, чем первые из отбрасываемых членов в разложениях, используемых при классической трактовке. Однако принципиально рассмотрение квантовых эффектов представляет существенный интерес. Эти эффекты, как уже отмечалось в гл. 11, носят осцилляционный характер по отношению к изменению магнитного поля с периодом в обратном поле, пропорциональным  $\mu_B/\xi_0$ , который существенно меньше, чем «периоды» ЦР (т. е. расстояния между соседними гармониками с  $q = 1, 2, 3, \dots$ ), пропорциональные  $e/m\omega$ . Это дает возможность отличать квантовые осцилляции от классических свойств ЦР. Вместе с тем знание периодов квантовых осцилляций много дает для определения формы поверхности Ферми.

Квантовая теория поверхностного импеданса для магнитного поля произвольной ориентации и произвольного знака дисперсии и интеграла столкновений была развита в работах Азбеля [89, 90], а также независимо в работе Маттиса и Дрессельхауза [101] при более частных предположениях (квадратичный закон дисперсии, постоянное время релаксации  $\tau$  и при поле  $H$ , параллельном поверхности металла). Азбель [89, 90] показал, что периодичность осцилляций, вызванных магнитным полем, в радиочастотном случае такая же, как и в статическом поле (эффекты де Гааза — ван Альфена и Шубникова — де Гааза):

$$H^{-1} = \frac{eh}{cS_{\text{эфф}}(e\phi, p_z)}.$$

Это делает экспериментальный анализ импеданса в магнитном поле очень полезным для определения поверхности Ферми.

Более подробная квантовая теория ЦР была разработана Лифшицем [102] и Лифшицем и др. [103], которые показали, что при достаточно низких температурах и больших временах релаксации возникают «гигантские» осцилляции высокочастотных характеристик, периодичные по обратному магнитному полю, не совпадающие, однако, по периоду с осцилляциями типа эффекта де Гааза — ван Альфена. Это проявление резонанса на дискретных частотах, возникающего вследствие квантования эффективных масс в сильном магнитном поле в металлах со сложным законом дисперсии. За подробностями отсылаем читателя к оригинальным статьям [102—104].



Можно также учесть поправки в теории ЦР в металлах, обусловленные корреляцией между электронами проводимости, например, в рамках метода ферми-жидкости по Ландау (см. гл. 11). Этот вопрос рассматривали Азбель [105], Платцман и Джекобс [106]. См. также обзор [99].

Следует отметить, что в теоретических работах Хейне [98], Родригеса [107], Филлипса [108] и Маттиса и Дрессельхауза [101] недостаточно корректно учтены граничные условия (см. [85, 104]).

*и. Сравнение с опытом.* Первое экспериментальное доказательство эффекта Азбеля — Канера дал Фосетт [109] на Sn и весьма неотчетливо на Cu. В случае Sn этот эффект позднее исследовался в ряде работ: Безуглым и Галкиным [110], Кипом и др. [111], а также особенно тщательно Хайкиным [112—115], который разработал новый метод [116] частотной модуляции для исследования зависимости высокочастотного поверхностного сопротивления металла от приложенного к нему постоянного магнитного поля. Эта методика позволила значительно повысить точность измерений ЦР в металлах. В Cu более успешно, чем у Фосетта [109], ЦР наблюдали Лангенберг и др. [117—118]. Весьма детальное исследование на Cu провели также Кип и др. [119]; они подтвердили теорию Азбеля и Канера, а также ранее предложенную «геометрию» поверхности Ферми. В работе Коха и др. [120] также на Cu была усовершенствована экспериментальная техника и установлены новые нюансы эффекта, еще не вошедшие своего количественного теоретического объяснения. На Pb эффект наблюдали Безуглый и Галкин [110] и Хайкин и Мина [121]. В последних работах с помощью ЦР была проверена модель поверхности Ферми для Pb. ЦР наблюдался в In [122], Zn [123, 124], Al [118, 125—128]. В работе Гримса и др. [129] дается анализ наблюдаемых расщеплений между данными [127] и теорией и проведены дополнительные эксперименты, разъясняющие этот вопрос. В Cd ЦР наблюдали Галт и др. [130]. Гримс и Кип [131] наблюдали ЦР Азбеля — Канера в ориентированных монокристаллах Na и K. Их результаты дали возможность определить эффективные массы:  $m_{\text{Na}}^*/m = 1,24 \pm 0,02$  и  $m_{\text{K}}^*/m = 1,21 \pm 0,02$ . Изотропность результатов для Cd указывает на то, что в этом металле поверхность Ферми очень близка к сферической (с точностью по  $k_{\text{ф}}$  до 1%). На Na результаты оказались неточными из-за низкотемпературного фазового превращения. На монокристаллах Bi ЦР исследовали Галт и др. [74, 132], Декстер и Лакс [75], Обри и Чамберс [133] и Обри [134]. Наиболее детальные исследования, с анализом данных и сравнением их с имеющимися моделями поверхности Ферми, проведены в работах Хайкина, Мины и Эдельмана [135] и Као [136]. ЦР для нескольких типов носителей (гибридный резонанс), а также для *наклонных орбит* в случае Bi был рассмотрен теоретически и экспериментально в работе Смита и др. [137].

Первый эксперимент по ЦР на кристаллах переходных металлов провели Фосетт и Уолш [138], они изучили монокристалл вольфрама достаточно большой чистоты (с отношением удельных сопротивлений  $\rho_{295^\circ \text{K}}/\rho_{1,6^\circ \text{K}} \approx 7250$ ) (см. также гл. 25).

Как уже отмечалось выше, ЦР наблюдался также и в полупроводниках с большой плотностью носителей тока ( $\approx 10^{17}/\text{см}^{-3}$ ). Этот случай, очевидно, реализуется в p-PbTe [139]. Здесь отличие от металлов заключается в том, что в полупроводниках отношение  $r_{\text{H}}/\delta$  из-за большой глубины скин-слоя гораздо меньше, чем в металлах. Кроме того, не наблюдается также резонанс на высших гармониках (кроме первой). Последнее связано с тем, что при малых  $r_{\text{H}}/\delta$  вероятности соответствующих переходов также очень малы, как это показано в теоретической работе Берштейна и др. [140], в которой рассмотрен ЦР типа Азбеля — Канера в полупроводниках и полуметаллах.

Мы не имеем возможности останавливаться на других частных случаях проявления ЦР в металлах. К этим случаям относится ЦР, наблюдаемый, когда постоянное магнитное поле направлено нормально к поверхности металла и измеряется поглощение (или отражение) циркулярно поляризованного электромагнитного поля, которое также нормально к металлу (т. е. параллельно постоянному магнитному полю), — это так называемая *геометрия Галта* (см. обзор Пиппарда [100]). В этом случае наблюдались точки перегиба и изолированные пики. Более детально с теорией этого случая можно ознакомиться в работе Миллера и Хакнинга [141].

Кох и Кип [142] рассмотрели другой специальный случай ЦР типа Азбеля — Канера при постоянном магнитном поле, перпендикулярном к поверхности образца, который они наблюдали в монокристалле Sn. В этом случае мы имеем дело с так называемым резонансом на *наклонных орбитах*, возникающим при движении электронов по экстремальным орбитам, которые хотя и лежат в плоскости, перпендикулярной к магнитному полю в пространстве квазимпульсов, но в обычном пространстве они наклонены к полю (к нормали к поверхности образца), как это показано на рис. 13.13.

Более сложный случай этого типа резонанса также рассмотрел Уолш [143], который учел указанную Кохом и Кипом [142] возможность существования орбит (в обычном пространстве), которые не лежат в одной плоскости и допускают многократные прохождения электрона через скин-слой (skipping orbits). Этот эффект наблюдался Уолшем на монокристалле весьма чистого W ( $\rho_{295^\circ \text{K}}/\rho_{4,2^\circ \text{K}} \approx 28\,000$ ).

Интересную возможность наблюдения ЦР в наклонных магнитных полях при открытых траекториях электронов указали в теоретической работе Песчанский и Лехцнер [144].

В качестве примера наиболее типичных экспериментальных результатов на рис. 13.14 приведено сравнение опытной и теоретической кривых  $dR(H)/dH$  как функции  $H$  для меди (см. Кип [145]). Обращаем внимание на некоторые более поздние исследования ЦР в металлах [146—182].

к. *Резонансные всплески магнитного поля в толще металла.* В металлах на высоких частотах возможен еще один резонансный эффект, предсказанный теоретически

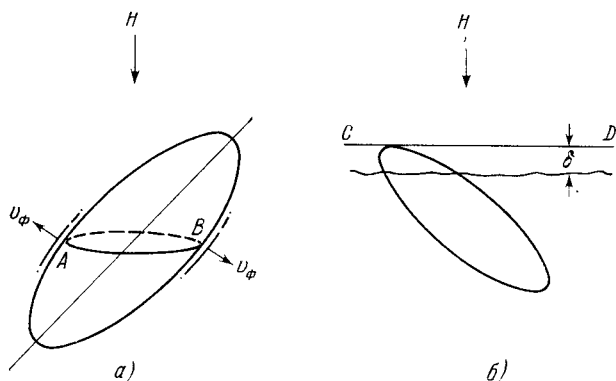


Рис. 13.13. Циклотронный резонанс на наклонных орбитах. а) Поверхность Ферми в пространстве квазиимпульсов;  $v_F$  — скорость Ферми,  $AB$  — траектория электрона в плоскости, нормальной к полю  $H$ . б) Наклонная орбита в обычном пространстве;  $\delta$  — толщина скин-слоя у наружной поверхности металла  $CD$ .

Азбелем [96, 105] (см. также [99]) для случая, когда закон дисперсии электронов проводимости неквадратичный. Выше уже многократно использовался хорошо известный

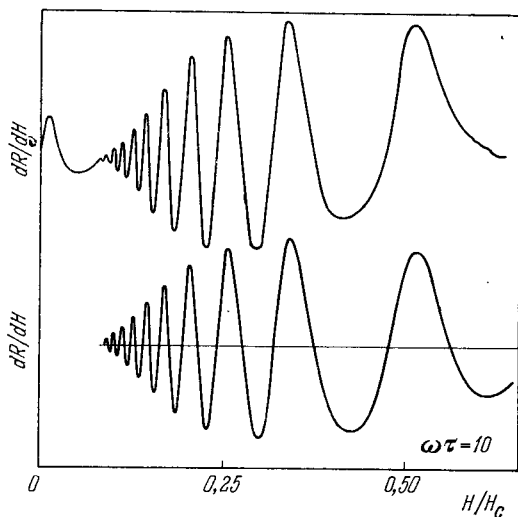


Рис. 13.14. Циклотронный резонанс типа Азбеля — Канера в монокристалле меди по данным работы Кипа [145]. По оси ординат отложена в произвольном масштабе измеряемая величина  $dR/dH$  (производная вещественной, активной части импеданса  $R$  по полю  $H$ ), а по оси абсцисс — магнитное поле в относительных единицах ( $H/H_c$ ). Поверхность образца совпадает с кристаллографической плоскостью (110). Измерения проводились при фиксированной частоте внешнего электромагнитного поля  $\omega = 2,4 \cdot 10^7$  гц при  $\omega\tau = 10$ . Верхняя кривая опытная, нижняя — теоретическая [см. (13.52)].

лой по величине по сравнению с  $I/\delta$  до тех пор, пока  $\varphi$  не достигнет  $\varphi_0$  (см. рис. 13.15), когда плотность тока будет отличаться от своего значения на поверхности лишь знаком. Эта плотность тока создала бы электрическое поле, которое ускорило бы внутренние электроны (орбиты которых подходили бы к слою  $\delta$  в нижней части орбиты  $I$ , рис. 13.15). Это в свою очередь приводило бы к всплеску поля при  $y = 2\delta$

факт, что переменное электромагнитное поле в металле затухает тем быстрее, чем больше частота поля  $\omega$ . Однако фермиевская природа электронов в металле может при известных условиях привести к резким максимумам («всплескам») магнитного поля и тока на глубинах, значительно больших толщины скин-слоя (до двух порядков). Рассмотрим движение электрона в металле по какой-то орбите  $I$  (рис. 13.15), которое происходит внутри поверхностного слоя толщины  $\delta$ . На длине дуги в этом слое порядка  $(r\delta)^{1/2}$  ( $r$  — радиус орбиты) электроны будут ускоряться электрическим полем и создадут ток плотности  $j$ . При движении «вниз» по орбите будет меняться слагающая скорости электронов, параллельная поверхности металла, и поэтому ток будет уменьшаться пропорционально  $\cos \varphi_{1/2}$  и электроны еще будут «разбегаться» по глубине при  $\varphi \gg \delta/rH^{1/2}$ , поэтому эффективным будет не слой  $\delta$ , а слой  $(rH\delta)^{1/2} \sin \varphi$ . Таким образом, плотность тока  $j$  будет уменьшаться по закону  $I \operatorname{ctg} \varphi \times (\delta r)^{-1/2}$ . При  $\varphi \sim (\delta/r)^{1/2}$ , т. е. на расстояниях от поверхности порядка  $\delta$ , ток  $j$  достигнет, очевидно, своего значения на поверхности ( $\approx I/\delta$ ). На глубине  $y > r$  плотность тока изменит знак, но будет такой же малой по величине, как и на поверхности.

и т. д. Орбиты данного радиуса  $r$  имеют разброс своих центров по оси  $y$  порядка  $\delta$ . Они все приведут к уширениям «всплесков», также порядка  $\delta$ . Однако другая картина возникает при наличии орбит с различными радиусами (орбиты 2 и 3 на рис. 13.15), отвечающих другим сечениям поверхности Ферми. Разброс по радиусам приводит к тому, что при любом  $y$  в слое  $\delta$  собирается лишь небольшая часть электронов ( $\approx \delta/r$ ), и поле,

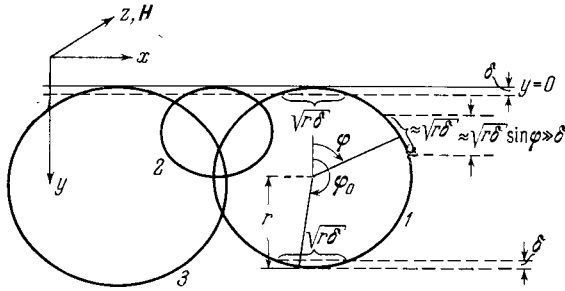


Рис. 13.15. К определению резонансных всплесков магнитного поля и электрического тока в толще металла на глубине, значительно больших толщины скин-слоя  $\delta$  (Азбель [96, 105]). 1, 2, 3 — три орбиты электрона, проходящие через скин-слой, с различными радиусами  $r$ , отвечающие различным сечениям поверхности Ферми. Угол  $\varphi$  определяет положение электрона на орбите (см. подробное объяснение рисунка в тексте).

«проталкиваемое» в глубину металла, будет поэтому очень быстро убывать в последующих «всплесках» при  $y > d$ . Если закон дисперсии квадратичный, поверхность Ферми имеет форму эллипсоида, то  $\omega_H$  не зависит от сечения, и поэтому указанный разброс по радиусам ликвидировать нельзя. Поэтому при квадратичном законе дисперсии эффект «всплесков» поля практически полностью размазывается. Наоборот, если  $\omega_H$  зависит от сечения (т. е. от  $p_z$ ), то разброс устраняется при использовании ЦР, в котором участвуют, как мы видели выше, только электроны, находящиеся вблизи экстремальных частот ЦР с разбросом по  $p_z$  \*);  $\Delta p_z \approx p_{0z}/(\omega\tau)^{1/2}$ .

Строгое решение задачи определения указанной выше самосогласованной системы токов и полей приводит к зависимости  $E(y)$  [и  $j(y)$ ], качественно изображенной на рис. 13.16. Из этого рисунка видно, что при  $y = d, 2d, \dots$  поле (и ток) имеют резкие максимумы; при этом при  $y_b = 2b \times d$  ( $b = 0, 1, 2, \dots$ ) имеются одиночные экстремумы, знаки которых чередуются как  $(-1)^b$ , а при  $y_b = (2b + 1)d$  ( $b = 0, 1, 2, \dots$ ) имеются два экстремума, отличающихся знаком. Знаки первых из двух соседних экстремумов чередуются как  $(-1)^{b+1}$ ; первый экстремум при  $y = d$  имеет знак, противоположный знаку поля при  $y = +0$ .

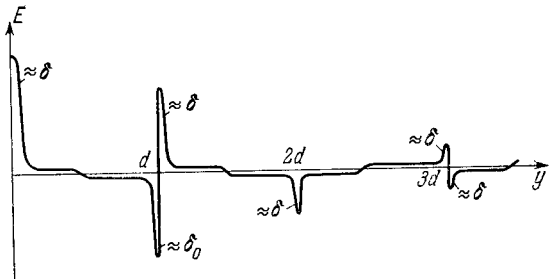


Рис. 13.16. Резонансные всплески электрического поля в толще металла на глубинах  $y$  (отсчитываемых от поверхности образца), больших толщины скин-слоя  $\delta$  и кратных диаметров  $d$  циклотронных орбит электронов проводимости [96, 105].

В работах Азбеля [96, 105] также перечислены возможные новые резонансные эффекты, связанные с рассмотренным эффектом всплесков поля: скачки резонансных значений импеданса (при сохранении резонанса) и скачкообразное исчезновение резонанса в пластинках на гармониках толщины  $D > d$ : а) с увеличением частоты переменного поля и б) при вращении постоянного магнитного поля в плоскости пластинки; селективная прозрачность пластинок в резонансе; электронное «эхо», аналогичное спиновому «эхо». Кроме того, эти эффекты дают еще один способ непосредственного воспроизведения поверхности Ферми.

Эффект, предсказанный Азбелем, относится к группе так называемых *размерных эффектов*, возникающих в достаточно чистых металлических образцах с большой длиной свободного пробега электронов проводимости при их помещении во внешнее постоянное магнитное поле и одновременно в постоянное или радиочастотное электрическое поле и определяемых соотношением между размерами электронных (циклотронных) орбит и размерами образца. В случае радиочастотных полей эти эффекты становятся наиболее яркими (при измерении высокочастотного импеданса), поскольку в этом

\*) В работах Азбеля [96, 105] получены критерии возможности реализации рассматриваемого эффекта как для центральных сечений поверхности Ферми, так и для нецентральных.

случае входит еще один существенный параметр размерности длины — глубина проникновения переменного электромагнитного поля  $\delta$ .

Впервые размерный эффект наблюдал Хайкин [114], обнаруживший исчезновение ЦР при уменьшении внешнего статического поля, при котором диаметр циклотронной орбиты становится меньше размеров образца. Размерные эффекты наблюдали и теоретически рассматривали Гантмахер [184], Канер [185], Гантмахер и Канер [186], Гантмахер и Крылов [187]. За подробностями отсылаем читателей к этим интересным исследованиям, а также см. работы [188—190, 559—566, 568, 569].

Упомянем здесь еще некоторые явления, которые также можно отнести к группе эффектов типа ЦР.

4. Магнетоплазменные явления. Эти явления присущи системам с повышенной плотностью носителей тока. Более подробно с этим вопросом можно ознакомиться в обзоре [8]. См. также работы [191, 192] и приведенные в них библиографии, а также работы [193, 194, 567].

5. Циклотронный резонанс в инфракрасной области. Этот случай ЦР представляет интерес для полупроводников, где при обычных частотах не выполняется условие  $\omega\tau > 1$  или сильны магнетоплазменные и деполаризационные эффекты из-за высокой плотности носителей тока ( $\omega < \omega_{\text{плэм}}$ ). Именно в этих случаях ЦР при инфракрасных частотах открывает возможности для преодоления указанных трудностей. Даже при комнатной температуре, где  $\tau \approx 10^{-13}$  сек, при резонансе при  $\lambda \approx 100$  микрон  $\omega\tau \approx 1$ , а в Вi  $\lambda_{\text{плэм}} \approx 100$  микрон (при  $n \approx 10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Поэтому в опытах при комнатных температурах и длинах волн от 1 до 100 мкм условия для наблюдения ЦР оказываются выполненными. Однако есть еще одна трудность даже при малых эффективных массах ( $m^* \approx 0,001m$ ): частота  $\omega \approx 3 \cdot 10^{13}$  требует полей порядка  $10^5$  э, чтобы осуществлялся ЦР (см. работу [195]). Здесь возможны два пути: высокие постоянные поля, до  $6 \cdot 10^4$  э, или импульсные поля до  $3 \cdot 10^5$  э. Подробнее см. обзор [8] и [570].

## § 2. Электронный парамагнитный резонанс

1. Общие замечания. При внесении парамагнитного ионного кристалла, полупроводника или металла в переменное магнитное поле частоты  $\omega$  наблюдается явление дисперсии магнитной проницаемости (т. е. зависимости от частоты  $\omega$ ) и поглощение энергии внешнего поля. При этом поглощение носит ярко выраженный резонансный характер. Типичные условия такого эксперимента следующие: образец парамагнитного вещества помещают в постоянное магнитное поле  $H$ , под прямым углом к которому включается переменное магнитное поле  $H_{\sim} = H_1 \exp(i\omega t)$  частоты  $\omega$  с амплитудой  $H_1$  и производится измерение комплексной магнитной восприимчивости \*)  $\chi^* = \chi' + i\chi''$ , где вещественная часть  $\chi'$  называется *высокочастотной* или *динамической восприимчивостью*, а мнимая часть  $\chi''$  характеризует коэффициент поглощения (\*\*). Резонансный характер этого поглощения открыл экспериментально Завойский [197,

\*) Выше (в гл. 9—12) рассматривалось поведение парамагнетиков в квазистатических магнитных полях в термодинамически равновесном состоянии. Время установления такого состояния (время релаксации  $\tau$ ) считалось очень малым, что с большой точностью согласуется со всей совокупностью опытов в квазистатических полях. Однако в быстропеременных магнитных полях с очень малым периодом  $T$  ( $\sim \omega^{-1}$ ), который уже сравним со временем релаксации  $\tau$ , как правило, наблюдается отставание по фазе намагниченности  $I(t)$  от внешнего поля  $H_{\sim}(t)$ . Пусть в общем случае на парамагнетик действует поле  $H(t)$ , равное сумме полей  $H$  и  $H_{\sim}$ , т. е.  $H(t) = H + H_1 \exp(i\omega t)$ . Тогда для намагниченности  $I(t)$  получим

$$I(t) = I_0 + I_1 = I_0 + \chi^* H_1 \exp(i\omega t),$$

где  $I_0 = \chi_0 H$  и  $\chi_0$  — статическая парамагнитная восприимчивость, а  $\chi^* = \chi' + i\chi'' = |\chi^*| \exp(i\varphi)$ , или  $\text{tg } \varphi = \chi''/\chi'$ , где  $\varphi$  — сдвиг фаз между намагниченностью и полем и  $\chi' = (I_1/H_1) \cos \varphi$ ,  $\chi'' = (I_1/H_1) \sin \varphi$ .

\*\*) Действительно, энергия  $U$  магнитного поля  $H_{\sim}$ , поглощаемая за 1 сек в единице объема кристалла, равна

$$U = -\frac{\omega}{2\pi} \int_{\text{период}} H_{\sim} dI_{\sim} = -\frac{\omega}{2} \chi'' H_1^2.$$

Заметим также, что  $\chi'$  и  $\chi''$  суть функции частоты  $\omega$  и статического поля  $H$ . Кроме

198] в солях ионов группы железа. Это явление было названо *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР). Одна из первых экспериментальных работ по ЭПР принадлежит Куммероу и Холлидею [199]. Открытию Завойского предшествовали общие теоретические соображения о возможности существования этого явления. Вскоре после опытов Штерна и Герлаха по изучению явления пространственного квантования атомных моментов Эйнштейн и Эрэнфест [200] высказали предположение о возможных квантовых переходах между магнитными подуровнями атомов под влиянием внешнего электромагнитного поля. Дорфман [201], анализируя открытое Аркадьевым [202] селективное поглощение энергии переменного электромагнитного поля в ферромагнетиках и основываясь на упомянутой работе Эйнштейна и Эрэнфеста, высказал идею о возможности резонансного поглощения электромагнитной энергии парамагнетиками, дав этому явлению термин «фотомагнитного эффекта». Валлер [203], по предложению Паули, подробно разработал теорию парамагнитной релаксации в твердых телах; эта работа явилась исходной для последующего развития теории динамических явлений в парамагнетиках, в том числе и для ЭПР\*). Интенсивное и систематическое экспериментальное изучение дисперсии и поглощения электромагнитного поля в парамагнетиках в области частот  $10^6$ — $3 \cdot 10^7$  гц в присутствии постоянного магнитного поля было предпринято школой Гортера в Голландии [см. монографию Гортера (1949)]. Гортер для измерения  $\chi''$  пользовался прямым калориметрическим методом измерения поглощаемой в парамагнетиках энергии. Этот метод обладает рядом недостатков; в частности, с его помощью нельзя производить измерений при комнатных температурах не только в растворах, но и в твердых телах из-за огромных омических и диэлектрических потерь, практически целиком затушевывающих малый эффект парамагнитного поглощения. Метод Гортера не может быть применен также в области частот выше  $10^8$  гц.

Заслугой Завойского [197, 198] является то, что он разработал косвенные радиотехнические методы измерения поглощаемой энергии в парамагнитных телах. В этих методах используется обнаруженная на опыте линейная связь между сеточным или анодным током электронного генератора и ваттной нагрузкой на последний при условии, что величина этой нагрузки равна очень малой части мощности генератора. Чувствительный и простой метод Завойского дал возможность расширить измерения до частот порядка  $3 \cdot 10^9$  гц и производить их при комнатной температуре даже в жидких растворах. Все это позволило обнаружить *резонансную* природу парамагнитного поглощения в присутствии постоянного подмагничивающего поля, перпендикулярного к переменному магнитному полю.

того, согласно Крамерсу [204] и Кронигу [205], между  $\chi'$  и  $\chi''$  существует универсальная связь (соотношение Крамерса — Кронига):

$$\chi'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \chi''(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} + \chi'(\infty),$$

$$\chi''(\omega_0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega_0 \chi'(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}$$

(обычно  $\chi'(\infty) = 0$ ). Вывод этих соотношений можно найти, например, в книге Пейка (1965).

\*) Валлер [203] указал, что в магнитной подсистеме кристалла (например, в случае кристаллов 3d-металлов или Gd, где орбитальные моменты заморожены или их нет, это просто спин-система 3d- или 4f-оболочек) возможны два типа релаксационных процессов. Один из них протекает внутри самой магнитной (спиновой) системы и определяется взаимодействием атомных магнитных моментов (спинов) — так называемая *спин-спиновая релаксация*. Другой протекает между магнитной (спиновой) подсистемой и колеблющейся кристаллической решеткой — *спин-решеточная* или *спин-фононная релаксация*.

Завойский усовершенствовал также методику измерения динамической восприимчивости  $\chi'$  при частотах порядка  $10^9$  *гц*. Вместе с тем он не только открыл явление ЭПР, но и изучил ряд его закономерностей, а также значительно расширил область исследования парамагнитной релаксации (см. его работы [197, 198, 206—209]). Работы Завойского положили начало как широкому развитию теоретических и экспериментальных исследований по ЭПР и парамагнитной релаксации, так и практическому применению этих явлений для изучения структуры твердых тел, природы химической связи и структуры молекул и кристаллов и т. п. В настоящее время ЭПР представляет собой один из важнейших разделов современного учения о магнетизме.

Первое теоретическое объяснение опытов Завойского по парамагнитной дисперсии и поглощению было предложено Френкелем [210]. Дальнейшее развитие теории дано Альтшулером, Завойским и Козыревым [211]. Шапошников [212], используя методы Мандельштама и Леонтовича [213] для теории акустической релаксации, развил общую теоретическую теорию парамагнитной релаксации, учитывающую не только спин-решеточную релаксацию (Казимир, Дю-Пре [214]), но и спин-спиновую.

**2. Общие условия электронного парамагнитного резонанса.** Для того чтобы уяснить себе физическую природу явления ЭПР, обратимся снова к рассмотрению влияния внешнего постоянного магнитного поля и внешнего электромагнитного поля на изолированный атом (ион), обладающий в своем свободном состоянии отличным от нуля результирующим магнитным моментом. Каждый энергетический уровень такого атома характеризуется квантовым числом полного момента (см. гл. 2). Если внешнее статическое магнитное поле  $H$  относительно слабее по сравнению с внутренними магнитными полями атома, то оно не нарушает спин-орбитальной связи, и поэтому вокруг направления  $H$  будет прецессировать результирующий вектор момента  $J$ . Под действием поля в этом случае энергетический уровень атома расщепляется на  $2J + 1$  эквидистантных магнитных подуровней (зеemanовское расщепление, см. гл. 2, § 4). Под действием переменного магнитного поля частоты  $\omega$  возможны магнитные дипольные переходы (с правилами отбора для магнитного квантового числа  $m'$ :  $|\Delta m'| = 1$ ) между соседними подуровнями, если выполняется резонансное соотношение (боровское правило частот)

$$\hbar\omega = g_J \mu_B H = \mathcal{E}_{m'} - \mathcal{E}_{m'-1}, \quad (13.56)$$

где фактор Ланде  $g_J$  определяется формулой (2.31). Заменяя магнетон Бора  $\mu_B$  его выражением по (2.4), вместо (13.56) находим

$$\omega_{\text{ЭПР}}^{(J)} = g_J \frac{eH}{2mc} = \gamma H. \quad (13.57)$$

Формула (13.57) и дает условие для частот элементарного магнитного резонанса изолированного атома (иона). В простейшем случае, когда мы имеем дело с чисто спиновым моментом ( $L = 0$ ), согласно (2.13) и (2.42)  $g_J = g_S = 2,0023$  (для орбитального магнетизма  $g_L = 1$ ) и (13.57) дает

$$\omega_{\text{ЭПР}}^{(S)} = g_S \frac{eH}{2mc} = 1,0116\omega_H. \quad (13.58)$$

Из (13.58) следует, что для свободного электронного спина резонансная частота  $\omega_{\text{ЭПР}}^{(S)}$  отличается на 0,116% от циклотронной частоты \*)  $\omega_H$ .

\*) Однако ЭПР невозможно практически наблюдать в условиях, когда наблюдается ЦР, потому что интенсивность линий ЭПР гораздо меньше, чем линий ЦР. Это обусловлено тем, что возмущающей силой, вызывающей переходы при ЭПР, является радиочастотное магнитное поле, которое всегда слабее по своему действию, чем радиочастотное электрическое поле (более чем в  $10^4$  раз), обуславливающее ЦР.

Из формул (13.57) и (13.58) следует, что резонансные частоты ЭПР определяются величиной магнитного поля, в частности, из (13.58) имеем

$$\omega_{\text{ЭПР}}^{(S)} \approx 1,401 \cdot 10^7 \cdot H. \quad (13.58a)$$

Из (13.58a) видно, что при полях от 1 до  $10^4$  э резонансные частоты лежат в интервале частот  $10^7 - 10^{11}$  гц ( $10 - 10^5$  Мгц), т. е. в радиочастотной ( $10^7 - 10^9$  гц) или микроволновой ( $10^{10} - 10^{11}$  гц) областях (интервал длин волн  $10^4 - 1$  см).

Наблюдение ЭПР на сравнительно низких частотах и соответственно в слабых магнитных полях хотя принципиально возможно [см. (13.56) — (13.59)], но практически оказывается невозможным. Это обусловлено тем, что вероятности соответствующих квантовых переходов резко падают с уменьшением частоты и эффект становится неразличимым. Последнее и было причиной неудачи первоначальных попыток обнаружения ЭПР [Гортер (1949) \*].

Основные условия ЭПР можно также с большой наглядностью получить из анализа классических и квантовых уравнений движения магнитного момента. Как известно из классической механики, намагниченность  $\mathbf{I}$  в магнитном поле  $\mathbf{H}$  подчиняется уравнению движения

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \gamma[\mathbf{I}(t) \cdot \mathbf{H}(t)], \quad (13.59)$$

где

$$\gamma = gJ \frac{e}{2mc} \quad \text{и} \quad \mathbf{H}(t) = \mathbf{H} + \mathbf{H}_1 \exp(i\omega t).$$

Направим постоянное однородное поле  $\mathbf{H}$  вдоль оси  $z$  ( $0, 0, H$ ), а переменное линейно поляризованное поле  $\mathbf{H}_\sim$  — вдоль оси  $x$ . Последнее можно рассматривать как суперпозицию двух полей с круговой поляризацией (с правым — по часовой стрелке и с левым — против часовой стрелки вращением), а именно:

$$\text{правое вращение} \begin{cases} H_x = H_1 \cos \omega t, \\ H_y = H_1 \sin \omega t, \\ H_z = H, \end{cases} \quad \text{левое вращение} \begin{cases} H_x = H_1 \cos \omega t, \\ H_y = -H_1 \sin \omega t, \\ H_z = H. \end{cases}$$

Если  $\mathbf{H}_\sim = 0$ , то статическое поле  $H_z = H$ , действующее вдоль оси  $z$ , будет создавать прецессию магнитного момента  $\mathbf{I}$  вокруг своего направления с ларморовской частотой  $\omega_L = \gamma H$ . Поскольку составляющая переменного поля  $\mathbf{H}_\sim$  с левым вращением совпадает с направлением вращения  $\mathbf{I}(t)$ , то вращательный момент  $[\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_\sim]$  будет стремиться увеличивать угол  $\vartheta$ , т. е. отклонять прецессирующий магнитный момент  $\mathbf{I}$  от направления  $\mathbf{H}$ . Если частота  $\omega$  поля  $\mathbf{H}_\sim$  заметно отличается от ларморовской частоты  $\omega_L$ , то фаза между  $\mathbf{I}(t)$  и  $\mathbf{H}_\sim(t)$  будет непрерывно меняться, так что средний по времени вращательный момент  $[\mathbf{I}(t) \cdot \mathbf{H}_\sim(t)]$  будет исчезать. Если же  $|\omega| = |\omega_L|$ , то  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{H}_\sim$  будут вращаться синхронно, и поэтому среднее значение по времени от вращательного момента будет отличаться от нуля и постоянным. Следовательно, со временем намагниченность  $\mathbf{I}$  будет либо приближаться к оси  $z$  (отдавая энергию), либо удаляться от нее (поглощая энергию). Слагающая поля с правым вращением действует также, как слагающая с левым вращением, и  $|\omega| = |\omega_L|$ , и поэтому ее

\*) См., например, исследование Кавера и Сликтера [215]. Одной из основных трудностей измерений ЭПР в радиочастотном диапазоне является также то, что ширина резонансных линий может заметно превышать сами значения полей  $H$  (эти поля, например, при частотах  $\omega \approx 10$  Мгц порядка  $10$  э). Преимущество наблюдений ЭПР в микроволновом диапазоне заключается еще и в большом различии заселенности электронами зеемановских уровней в более сильных полях  $H$ , что дает большие интенсивности линий ЭПР. Однако сама техника эксперимента в микроволновой области достаточно сложна.

эффект в среднем сводится к нулю. Таким образом, мы снова приходим к условию ЭПР в виде (13.57). Действительно, уравнение (13.59) в компонентах имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dI^+}{dt} &= -i\gamma I^+ H + i\gamma I_z H_1 \exp(i\omega t), \\ \frac{dI^-}{dt} &= i\gamma I^- H - i\gamma I_z H_1 \exp(-i\omega t), \\ \frac{dI_z}{dt} &= \gamma [I^+ \exp(-i\omega t) - I^- \exp(i\omega t)] H, \end{aligned} \right\} \quad (13.59a)$$

где введены обозначения  $I^\pm = I_x \pm iI_y$ . Решение (13.59a) имеет вид

$$I^\pm = \frac{\gamma H_1 I_z}{\gamma H \pm \omega} \exp(\pm i\omega t), \quad I_z = \text{const}$$

или

$$\left| \frac{I^\pm}{I_z} \right| = \text{tg } \vartheta = \frac{\gamma H_1}{\gamma H \pm \omega} = \frac{H_1}{H \pm \frac{\omega}{\gamma}}. \quad (13.59b)$$

Из (13.59b) видно, что при резонансе  $\omega = \omega_L = -\gamma H$ , так что  $\vartheta = \pi/2$ . Таким образом, восприимчивость, определяемая отношением слагающих намагниченности  $I^\pm$  к амплитуде переменного поля  $H_1$ , неограниченно возрастает при резонансе, поскольку мы в (13.59) не учитывали затухания (см. ниже).

В квантовом случае намагниченность  $I$  заменяется на оператор  $\hat{I}$  и уравнение движения (13.59) принимает операторную форму:

$$-i\hbar \frac{d\hat{I}}{dt} = \hat{\mathcal{H}} \hat{I} - \hat{I} \hat{\mathcal{H}}, \quad (13.60)$$

где  $\hat{\mathcal{H}} = -\hat{I} \cdot H$  — гамильтониан (зеemanовское слагаемое полного гамильтониана, зависящее от внешнего поля  $H$ ). Подставляя в (13.60) это выражение  $\hat{\mathcal{H}}$  после несложных алгебраических преобразований и используя соотношения коммутации для операторов механического момента (см. гл. 19), находим

$$\frac{d\hat{I}}{dt} = \gamma [\hat{I} \cdot H]. \quad (13.60a)$$

Таким образом, квантовое уравнение для оператора  $\hat{I}$  целиком аналогично классическому уравнению (13.59). Поэтому для средних или собственных значений оператора  $\hat{I}$  (из 13.60a) получаем обычные классические результаты.

На магнитные моменты парамагнитных ионов в кристалле, как правило, действует не только внешнее статическое поле  $H$ , но и внутреннее поле  $h$ , об источниках которого речь будет идти ниже. При наличии поля  $h$  условие резонанса (13.57) изменится:

$$\omega_{\text{ЭПР}} = gJ \frac{e|\mathbf{H} + \mathbf{h}|}{2mc}. \quad (13.57a)$$

Из (13.57a) видно, что внутреннее поле  $h$  вызывает сдвиг резонансной частоты. Если для различных парамагнитных ионов поле неодинаково, то это может привести к уширению резонансной линии (см. ниже).

Переменное магнитное поле резонансной частоты с одинаковой вероятностью будет вызывать переходы с нижних магнитных подуровней энергии на верхние (поглощение) и наоборот (индуцированное испускание)\*. Однако в системе атомов (ионов), находящихся в термодинамиче-

\*) Кроме индуцированного излучения, вообще говоря, возможно и спонтанное излучение. Однако в микроволновой и радиочастотной областях этим излучением можно пренебречь (чего нельзя сделать в области оптических частот), поскольку вероятности спонтанных переходов значительно меньше вероятностей индуцированных переходов.



ском равновесии со своим окружением, состояния с более низкой энергией обладают большей заселенностью. Поэтому число атомов, поглощающих кванты электромагнитного поля, в этих условиях будет преобладать над числом атомов испускающих; в итоге парамагнитная система будет поглощать энергию внешнего электромагнитного поля. Допустим в качестве простого примера, что мы имеем систему из  $N$  свободных атомов, обладающих двумя магнитными подуровнями с энергетической разностью  $\Delta\mathcal{E}$ . Пусть частиц с энергией нижнего подуровня будет  $n_1$ , а верхнего —  $n_2$  ( $n_1 + n_2 = N$ ). Внешнее поле частоты  $\omega$  вызывает переходы между уровнями:  $1 \rightleftharpoons 2$ . Если вначале был больше заселен нижний уровень ( $n_1^0 > n_2^0$ ), то под влиянием поля будет происходить выравнивание чисел заполнения, пока не наступит равенство  $n_1^0 = n_2^0 = N/2$ , т. е. наступит так называемое насыщение, после которого прекратится поглощение энергии. Если магнитная (спиновая) часть рассматриваемой системы может обмениваться энергией (т. е. взаимодействовать) с другой ее частью (в кристалле это колеблющаяся ионная решетка — фононы!), то система будет стремиться к равновесию. При равновесии

$$\frac{n_2^0}{n_1^0} = \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT}\right), \quad (13.61)$$

т. е.  $n_1^0 \gg n_2^0$  (если  $\Delta\mathcal{E} \gg kT$ ) \*. Число актов поглощения больше числа актов индуцированного излучения; поэтому, как отмечалось выше, наблюдается поглощение, ведущее к росту  $n_2^0$ . Однако благодаря взаимодействию с решеткой поглощаемая энергия в виде тепла передается решетке, и обычно настолько быстро, что при используемых частотах отношение  $n_1/n_2$  очень слабо отличается от своего равновесного значения (13.61) \*\*).

3. Тонкая структура линий ЭПР. Итак, условие резонанса (13.56) или (13.57) определяет спектр ЭПР. Естественно, что в реальных кристаллах  $g$ -фактор может существенно отличаться от своего значения для свободного иона благодаря эффекту внутрикристаллических взаимодействий (см. гл. 10). Поэтому  $g$ -фактор в кристалле уже не определяется формулой (2.31). Наоборот, можно его найти экспериментально, используя явление ЭПР и измеряя  $H$  и  $\omega_{\text{ЭПР}}$ . А именно из (13.57) находим

$$g_{\text{эксп}}\left(\frac{2mc}{e}\right) \frac{\omega_{\text{ЭПР}}}{H} = \frac{21,4178}{\lambda_{\text{ЭПР}}H}, \quad (13.57c)$$

где  $H$  измеряется в килоэрстедах, а  $\lambda_{\text{ЭПР}}$  — в см. (резонансная длина волны микроволнового излучения). В гл. 10 мы уже видели, что  $g$ -фактор является тензором, отражающим анизотропию поля лигандов. Кроме того, как уже отмечалось там же, поле лигандов может приводить к частичному снятию вырождения состояний изолированного иона. Это в свою очередь приводит к возникновению тонкой структуры в спектрах ЭПР. Поясним это явление на конкретном примере иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Основным состоянием этого иона является состояние  ${}^4F$ , обладающее семикратным орбитальным вырождением ( $L = 3$ ;  $2L + 1 = 7$ ). В поле лигандов октаэдрической симметрии вырождение частично снимается, и уровень  ${}^4F$  расщепляется на три: наименьший, синглет ( $\Gamma_2$ ) и два триплета ( $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ ) с большими энергиями (рис. 13.17). Синглет  $\Gamma_2$  обладает четырехкратным спиновым вырождением ( $S = 3/2$ ,  $2S + 1 = 4$ ), которое не снимается при одновременном действии кубического поля лигандов и спин-орбитальной связи (гл. 10). Это вырождение может быть снято только внешним магнитным полем (эффект Зеемана). Переходы  $|\Delta m'| = 1$  между соседними линейно расходящимися зеемановскими уровнями дают одну-единственную спектральную линию ( $A$  на рис. 13.17, а) при данной частоте внешнего поля  $\omega$  и всех полях  $H$ , удовлетворяющих условию (13.57), и тонкой структуры нет. Если в кристалле имеется слабая аксиальная добавка к кубическому полю лигандов, то спиновое вырождение уровня  $\Gamma_2$  частично снимается (рис. 13.17, б) и при  $H = 0$  имеем расщепление основного уровня парамагнитной частицы, лежащего в микроволновой области. Поэтому линии ЭПР могут наблюдаться под влиянием магнитных дипольных переходов и в отсутствие постоянного магнитного поля. Внешнее поле дает дальнейшее расщепление этих двух крамеровских дублетов (см. гл. 10). При разных ориентациях поля  $H$  в кристалле это расщепление будет, вообще говоря,

\* ) В противоположном случае ( $\Delta\mathcal{E} = g\mu_B H \ll kT$ ) имеем  $n_1^0/n_2^0 \approx 1 + g\mu_B H/kT$ .

\*\* ) В некоторых случаях, например при ядерном магнитном резонансе, где взаимодействие с решеткой очень слабое, может наблюдаться заметное отклонение от условия равновесия (13.61) (см. гл. 26).

различным. Если поле  $H$  направить под углом к лигандному полю, то здесь также надо различать случай слабых полей, когда ось квантования определяется направлением поля лигандов, и сильных, когда ось квантования определяется направлением поля  $H$ .

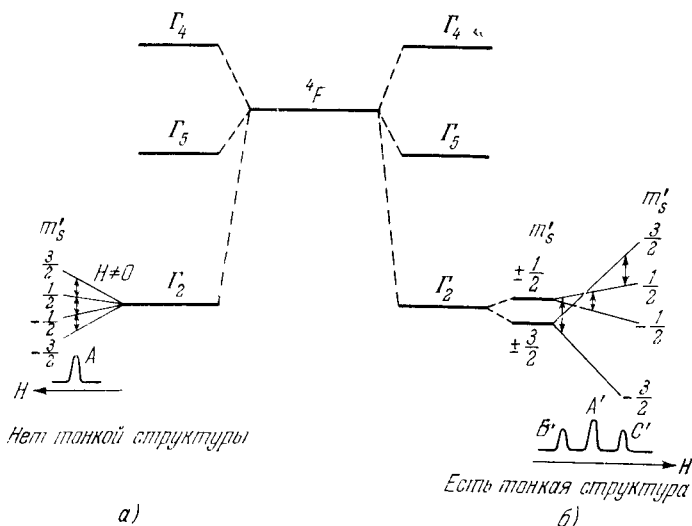


Рис. 13.17. Тонкая структура линий ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  с основным состоянием  ${}^4F$  в кристалле с октаэдрической симметрией. Имеет место частичное снятие вырождения в поле лигандов: три уровня с симметрией типа  $G_2$ ,  $G_4$  и  $G_5$ ;  $m_S$  — магнитное спиновое квантовое число. а) Случай, когда зеемановское расщепление уровня  $G_2$  не приводит к тонкой структуре, — одна линия в спектре ЭПР (А). б) Случай частичного снятия вырождения уровня  $G_2$  под влиянием слабой «аксиальной» добавки к лигандному полю — зеемановское расщепление дает тонкую структуру — три линии в спектре ЭПР (А', В' и С').

Зеемановские уровни при этом расщеплении расходятся опять линейно с ростом поля  $H$  (но для разных дублетов с разным наклоном).

Если фиксировать частоту внешнего электромагнитного поля  $\omega$ , что обычно и делается в опытах по ЭПР \*), и менять силу поля  $H$ , то для переходов  $\Delta m' = \pm 1$  в спектре ЭПР появляются три линии. Это расщепление называется «тонкой структурой».

На рис. 13.18 приведены фотографии тонкой структуры спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для двух ориентаций  $H$ : вдоль тригональной оси и перпендикулярно к ней.

Для расчета тонкой структуры спектра ЭПР в кристаллах тетра- и тригональной симметрии можно воспользоваться методом «спин-гамильтониана» (см. гл. 10). Если опустить члены, обусловленные спином ядра ( $I = 0$ ) и члены, квадратичные по полю  $H$ , то (10.52) примет вид

$$H_{\text{спин}} = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + DS_z^2. \quad (13.62)$$

Напоминаем, что ось  $z$  выбрана вдоль оси симметрии кристалла. Если поле  $H$  параллельно этой оси, то собственные значения (13.62) будут

$$\mathcal{E}_{m'_S} = g_{\parallel} \mu_B H m'_S + D m'^2_S, \quad (13.62a)$$

где  $m'_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -(S - 1), -S$  — магнитные спиновые квантовые числа. Правила отбора в этом случае будут  $|\Delta m'_S| = 1$ . Тогда, если записать начальные и конечные значения  $m'_S$  в симметричной форме  $m'_S = n \pm 1/2$ , то условия резонанса будут

$$h\omega_{\text{ЭПР}}^{(n)} = \Delta \mathcal{E} = g_{\parallel} \mu_B H + 2nD, \quad (13.63)$$

\*) Поскольку в микроволновой области стандартные источники излучения имеются для ограниченных интервалов частот.

где  $n = S - 1/2, S - 3/2, \dots, -(S - 3/2) - (S - 1/2)$ . Если  $D$  мало, то это указывает, что «тонкая структура» ЭПР имеет  $2S$  равноотстоящих линий. Если  $D$  велико, то для достижения резонанса необходимы более высокие частоты  $\omega$ . Если магнитное поле  $H$  имеет другое направление, то картина ЭПР усложняется. При малых  $D$  можно, однако, воспользоваться приближенными методами. Угловая зависимость расстояния между составляющими тонкой структуры от угла  $\theta$  между  $H$  и осью симметрии  $z$  оказывается пропорциональной угловому множителю  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ .

**4. Сверхтонкая структура линий ЭПР.** Если ядро парамагнитного иона также обладает магнитным моментом, соответствующим его спину  $I$ , который имеет  $2I + 1$  ориентаций в поле  $H$ , благодаря взаимодействию ядерного спина со спином электронной оболочки в спектре ЭПР наблюдается также *сверхтонкая структура* (СТС). Например, если мы имеем ион с  $S = 1/2$  и  $I = 3/2$ , то при достаточно сильных полях оба зеемановских уровня с  $m'_S = \pm 1/2$  расщепляются на четыре подуровня и их энергия будет линейно меняться с полем (рис. 13.19а). При заданной частоте внешнего электромагнитного поля  $\omega$  переходы с  $\Delta m'_I = 0$  будут происходить при четырех значениях внешнего поля  $H$  — это и будут линии СТС ЭПР. Сверхтонкую структуру

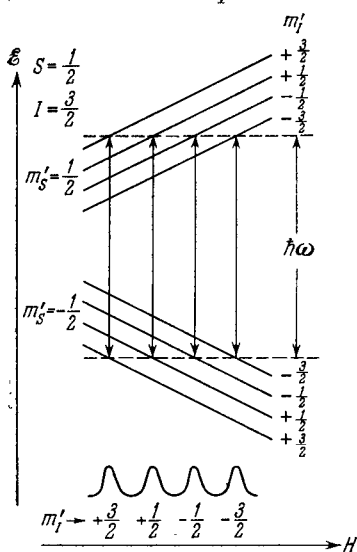


Рис. 13.19а.

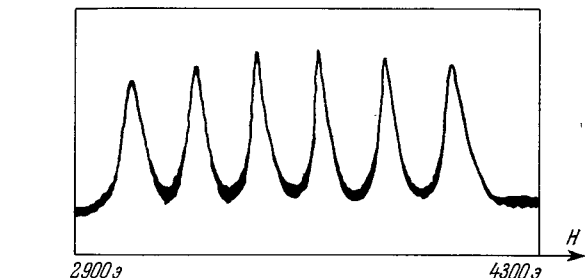


Рис. 13.19б.

Рис. 13.19а. Схема зеемановской зависимости положения энергетических уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  при возрастании внешнего поля  $H$  и переходах между этими уровнями (при фиксированной частоте внешнего электромагнитного поля  $\omega$ ), приводящих к возникновению сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР парамагнитного иона со спиновым квантовым числом  $S = 1/2$  и ядра  $I = 3/2$ . Все переходы соответствуют правилу отбора  $\Delta m'_I = 0, |\Delta m'_S| = 1$ . Цифры под схематическим изображением линий («гребенки») СТС (внизу рисунка) указывают значения ядерного магнитного квантового числа  $m'_I$  уровней, между которыми происходит соответствующий переход (см. [283]).

Рис. 13.19б. Сверхтонкая структура (СТС) спектра ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в водном растворе  $\text{MnCl}_2$  при фиксированной частоте переменного электромагнитного поля  $\omega/2\pi = 9345 \text{ Мгц}$ . По оси ординат отложена интенсивность линий, по оси абсцисс — внешнее постоянное магнитное поле в пределах от 2900 до 4300 э [Альтшулер и Козырев (1961)].

ЭПР впервые наблюдал Пенроз [216], следуя указанию Гортера [217]. На рис. 13.19б приведена картина фактически наблюдаемой СТС в ЭПР для иона  $\text{Mn}^{2+}$  в водном растворе  $\text{MnCl}_2$  при  $\omega/2\pi = 9345 \text{ Мгц}$ .

Количественно СТС спектра ЭПР описывается членами в спин-гамильтониане (10.63) с постоянными  $A_1, A_2$  и  $Q'$ . Все линии СТС обычно (рис. 13.19б) имеют одинаковую интенсивность, и поэтому их легко можно отличить от линий тонкой структуры, интенсивность которых спадает от середины мультиплета к его краям. Угловая зависимость СТС также оказывается иной, чем для тонкой структуры.

**5. Ширина линий спектра ЭПР и парамагнитная релаксация.** Приведенные выше соображения, строго говоря, применимы лишь к сильно разведенным растворам магнитных ионов в монокристаллах. В реальных парамагнитных кристаллах или жидких растворах имеется много усложняющих причин, приводящих к существенному уширению резких линий резонансного поглощения. Поскольку ЭПР обычно наблюдают при фиксированной частоте микроволнового электромагнитного поля, а изменяют величину напряженности постоянного магнитного поля  $H$ , то уширение резонансных линий

принято измерять в *эрстедах*. В явлении уширения резонансных линий мы имеем дело с двумя основными эффектами: один из них обусловлен взаимодействием между магнитными ионами (*спин-спиновое* взаимодействие), а другой — взаимодействием между системой магнитных моментов парамагнитных ионов и колебаниями решетки (*спин-решеточное* взаимодействие). Эти взаимодействия определяют и соответствующие времена спин-спиновой релаксации  $\tau_{cc}$  и спин-решеточной релаксации  $\tau_{cr}$  в парамагнетиках [Гортер (1949)]. Приближенно принимают следующую связь между полушириной линии поглощения ЭПР и этими временами:

$$\Delta\omega_{\text{ЭПР}} \approx \frac{1}{\tau_{cc}} + \frac{1}{\tau_{cr}}.$$

В действительности эта связь, конечно, более сложная. Взаимодействие парамагнетика с внешним электромагнитным полем частоты  $\omega$ , согласно Казимиру и Дю-Пре [214], схематически изображено на рис. 13.20. Парамагнитный кристалл, как уже отмечалось, можно представить как совокупность двух подсистем: спин-системы и кристаллической решетки, к которой относятся все остальные (не спиновые) степени свободы парамагнетика: фононы и др. Такое разделение, естественно, предполагает, что эти подсистемы сравнительно слабо взаимодействуют друг с другом (в нулевом приближении они считаются независимыми), т. е. что спин-решеточная связь заметно меньше спин-спиновой. В этом случае равновесие внутри спин-системы устанавливается гораздо быстрее, чем

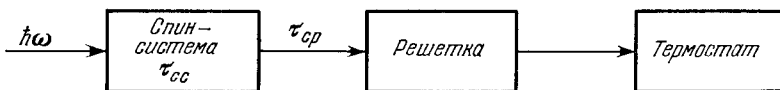


Рис. 13.20. Схема релаксационных процессов в парамагнетике при ЭПР ( $h\omega$  — квант внешнего электромагнитного поля,  $\tau_{cc}$  и  $\tau_{cr}$  — времена релаксации, спин-спиновое и спин-решеточное).

между спин-системой и решеткой ( $\tau_{cc} \ll \tau_{cr}$ ), и спин-системе можно приписать, вообще говоря, свою температуру, отличную от температуры решетки. Как мы видели выше, в условиях теплового равновесия для заселенности уровней в спин-системе последняя поглощает энергию падающего на нее излучения, а затем благодаря спин-решеточному взаимодействию непрерывно передает ее решетке (фононам) с восстановлением равновесного распределения парамагнитных ионов по уровням энергии, между которыми происходят магнитные переходы. Затем она отдает эту энергию термостату (при не очень низких температурах, когда теплоемкость решетки велика и заметно выше чем у спин-системы, термостатом может являться и сама решетка \*). Время  $\tau_{cr}$  сильно изменяется при переходе от вещества к веществу и сильно зависит от температуры.

Опыт показывает, что температурная зависимость времени  $\tau_{cr}$  имеет вид  $\tau_{cr} \sim T^{-1}$ . По величине  $|\tau_{cr}| \approx 10^{-6}$  сек при  $T \approx 20^\circ \text{K}$ , и оно возрастает до значений порядка  $10^{-2}$  сек при  $T = 4,2^\circ \text{K}$ . Время спин-спиновой релаксации гораздо короче, а именно  $\tau_{cc} \approx 10^{-10}$  сек, и оно практически не зависит от температуры. Именно эти различия и позволяют рассматривать оба процесса как автономные, и поэтому, например, при  $\omega < 10^7$  *гц* спин-спиновую релаксацию можно не рассматривать. Следует также иметь в виду, что времена релаксации зависят и от соотношения величин внешнего поля  $|\mathbf{H}|$  и внутренних полей  $|\mathbf{h}|$  [см. (13.57a)]. При  $|\mathbf{H}| \ll |\mathbf{h}|$  в основном изменение  $\mathbf{H}$  меняет направление результирующего поля  $\mathbf{H} + \mathbf{h}$ , но не его величину. Это приводит к некоторой разориентации атомных моментов, поскольку меняются их оси прецессии (эта поляризация магнитной спиновой подсистемы не связана с взаимодействием с решеткой и определяется небольшими изменениями энергии зеemanовских уровней атомных магнитиков). Если же  $|\mathbf{H}| \gg |\mathbf{h}|$ , небольшие изменения меняют в основном величину результирующего поля  $\mathbf{H} + \mathbf{h}$ , а не его ориентацию. В данном случае поляризация связана с изменением заселенности уровней, что требует взаимодействия с решеткой. Отсюда следует, что спин-решеточную релаксацию можно изучать в больших статических полях и в параллельном переменном поле со столь малой частотой, что спин-спиновой релаксацией можно пренебречь (ибо  $\omega \ll \tau_{cc}^{-1}$ ). С другой стороны, эту последнюю релаксацию следует изучать при высоких частотах.

Установление равновесия в спин-системе, происходящее путем обмена энергией между отдельными ее частями, идет так, что полная энергия спин-системы не меняется. Наоборот, спин-решеточная релаксация происходит с изменением энергии спин-системы.

К проблеме о ширине линий ЭПР можно подойти очень просто и чисто феноменологически. В микроскопическом аспекте это весьма сложная задача. Здесь, например, необходимо выяснить связь между релаксационными процессами в нерезонансных и резонансных опытах [см. Пейк (1965)].

\*) При очень низких температурах наиболее затрудненным каналом передачи энергии между подсистемами — «узким местом» — будет передача энергии от фононов к термостату.

**6. Физический механизм релаксационных процессов. а. Спин-спиновое взаимодействие.** Выше уже указывалось, что в уравнениях (13.59) необходимо учитывать затухание при ЭПР. Вводя времена релаксации  $\tau_{cc}$  и  $\tau_{cp}$ , можно, следуя Блоху [218], обобщить уравнения (13.59), добавляя члены затухания  $I_x, y/\tau_{cc}$  и  $(I_0 - I_z)/\tau_{cp}$ , где  $I_0$  — равновесное значение  $I_z$ . В итоге имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{dI^\pm}{dt} \pm i\gamma H I^\pm + \frac{I^\pm}{\tau_{cc}} &= \pm i\gamma I_z H_1 \exp(\pm i\omega t), \\ \frac{dI_z}{dt} + \frac{I_z}{\tau_{cp}} &= \frac{i}{2} \gamma [I^+ \exp(-i\omega t) - I^- \exp(i\omega t)] H_1 + \frac{I_0}{\tau_{cp}}. \end{aligned} \right\} (13.64)$$

Решение для  $I^\pm$  ищем в виде

$$I^\pm = \frac{\gamma I_z H_1 \exp(\pm i\omega t)}{\omega + \gamma H \mp i(\tau_{cc})^{-1}}. \quad (13.65)$$

При определении  $I_z$  будем предполагать, что  $dI_z/dt = 0$ , т. е. в спиновой системе существует равновесная температура, определяемая поглощаемой энергией, релаксацией и температурой решетки (которая может не совпадать с температурой спиновой подсистемы). Величину  $I_z$  находим из второй строки (13.64), подставляя туда выражения (13.65):

$$I_z = I_0 \frac{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2}{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_{cp} \tau_{cc}}. \quad (13.66)$$

Подстановка (13.66) в (13.65) дает

$$I^\pm = I_0 \frac{\gamma H_1 \exp(\pm i\omega t) \tau_{cc} [(\omega + \gamma H) \tau_{cc} \pm i]}{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_{cp} \tau_{cc}}. \quad (13.67)$$

Из (13.67) находим комплексную парамагнитную восприимчивость в плоскости  $(x, y)$ :

$$\chi' - i\chi'' = \frac{I^\pm \exp(i\omega t)}{H_1},$$

где

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0} &= \frac{\gamma H \tau_{cc}^2 (\omega + \gamma H)}{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_{cp} \tau_{cc}}, \\ \frac{\chi''}{\chi_0} &= \frac{-\gamma H \tau_{cc}}{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2 + \gamma^2 H_1^2 \tau_{cp} \tau_{cc}}, \end{aligned} \right\} (13.68)$$

где  $\chi_0 = I_0/H$ ; поскольку  $\gamma H = -\omega_L$ , то  $\chi'' > 0$ .

Выражения для слагающих комплексной восприимчивости значительно упрощаются, если выполняется условие \*)

$$\gamma^2 H_1^2 \tau_{cp} \tau_{cc} \ll 1. \quad (13.69)$$

Действительно, тогда по (13.66) следует, что  $I_z \rightarrow I_0$ . Это означает, что, несмотря на увеличение заселенности мультиплетта из-за поглощения энергии переменного поля, благодаря малости времени релаксации  $\tau_{cp}$  температурное равновесие быстро восстанавливается и температура магнитной (спиновой) подсистемы практически совпадает с температурой кристаллической решетки. При выполнении условия (13.69) для угла прецессии  $\vartheta$  вместо (13.596) имеем

$$\left| \frac{I^\pm}{I_z} \right| = \operatorname{tg} \vartheta = \frac{H_1}{[(H + \omega\gamma^{-1})^2 + (\gamma\tau_{cc})^{-2}]^{1/2}}, \quad (13.70)$$

\*) Поскольку  $\gamma^2 \approx 10^{14}$ ,  $\tau_{cp} \ll 10^{-6}$  сек при  $T > 10^\circ \text{K}$ ,  $\tau_{cc} \approx 10^{-10}$  сек, то для выполнения условия (13.69) на амплитуду микроволнового поля накладывается условие  $H_1 \ll 10$  э.

а вместо (13.68)

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{\gamma H \tau_{cc}^2 (\omega + \gamma H)}{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2}, \quad \frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{-\gamma H \tau_{cc}}{1 + (\omega + \gamma H)^2 \tau_{cc}^2}. \quad (13.71)$$

Графически соотношения (13.71) приведены на рис. 13.21, а, б. Из рис. 13.21, б видно, что  $\chi''$  имеет максимум при резонансе, т. е. при  $\omega = -\gamma H = \omega_L$ . Полуширину резонансной линии, соответствующую половине высоты максимума  $\chi''$ , находим из (13.71):

$$\frac{\chi''}{\chi_0 \omega_L \tau_{cc}} = \frac{1}{2} = \frac{1}{1 + (\omega - \omega_L)^2 \tau_{cc}^2},$$

ИЛИ

$$\Delta\omega = |\omega - \omega_L| = \tau_{cc}^{-2}. \quad (13.72)$$

Если условие (13.69) не выполняется, то ситуация делается более сложной. Тогда из (13.66) при резонансе получаем

$$\frac{I_z}{I_0} = \frac{1}{1 + \gamma^2 H^2 \tau_{cp} \tau_{cc}}.$$

Таким образом, в этом случае  $I_z < I_0$ , и мы имеем дело с так называемым явлением насыщения, поскольку спин-решеточная релаксация не в состоянии установить термодинамическое равновесие в магнитной подсистеме. Восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$  при этом уменьшаются по величине и резонансная линия расширяется.

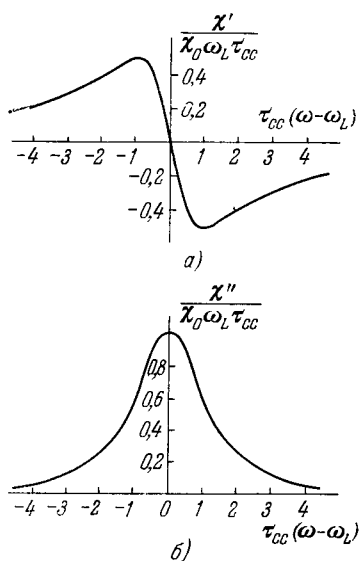


Рис. 13.21. Зависимость вещественной части комплексной восприимчивости  $\chi$  (верхний график а) и ее мнимой части  $\chi''$  (нижний график б) от частоты внешнего электромагнитного поля  $\omega$  [по формулам (13.71)]. По оси ординат отложены безразмерные величины  $\chi'/\chi_0 \omega_L \tau_{cc}$  и  $\chi''/\chi_0 \omega_L \tau_{cc}$ , а по оси абсцисс — безразмерные величины  $\tau_{cc} (\omega - \omega_L)$ , где  $\tau_{cc}$  — время спиновой релаксации, а  $\omega_L$  — ларморовская частота;  $\chi_0$  — статическая восприимчивость парамагнетика.

Остановимся теперь на выяснении вопроса о физическом механизме процессов релаксации в парамагнетиках. Среди спин-спиновых взаимодействий парамагнитных ионов между собой в свою очередь можно указать два главных типа: 1) диполь-дипольное магнитное взаимодействие и 2) обменное (электростатическое) взаимодействие.

а. Диполь-дипольное (магнитное) взаимодействие можно наглядно представить себе так, что каждый парамагнитный ион находится в магнитном поле, представляющем собой сумму внешнего поля и полей, создаваемых его соседями (подобно входящему в (13.57а) внутреннему полю  $\mathbf{h}$ ). Ионы в парамагнетике ориентированы хаотически, следовательно, суммарное поле случайным образом отличается от постоянного внешнего поля. Поэтому резонанс для каждого отдельного иона происходит при поле, отличающемся на случайную величину от резонансного поля, даваемого формулой (13.56), т. е. от

$$H_{\text{рез}} = \frac{\hbar\omega}{g\mu_B}.$$

Резонанс для всего кристалла или жидкости в целом наблюдается в некоторой области полей (частот) около некоторого среднего значения. Уширение линии  $\Delta\omega$  по порядку величины определяется средним значением магнитного поля  $\bar{h}$ , создаваемого другими магнитными ионами в кристалле

или растворе. Поскольку это поле падает обратно пропорционально кубу расстояния:  $\bar{h} \sim \mu_B^2/r^3$ , то основной вклад в него дают лишь ближайшие соседи. В кристаллах с большой концентрацией магнитных ионов ширина линий обычно 500 э \*). Наоборот, в сильно магнитно разведенных системах она падает до нескольких эрстед. В качестве примера диполь-дипольного уширения линий ЭПР на рис. 13.22 приведен спектр ЭПР ионов  $Mn^{2+}$ , растворенных в решетке вюрцита ( $ZnS$ ), при различных концентрациях марганца (см. ван Виринген [220]). Из рис. 13.22 видно, что при увеличении концентрации ионов  $Mn^{2+}$  от 0,05 ат. % до 1 ат. % вместо шести довольно ясно разделенных линий СТС мы получаем спектр в виде одного широкого максимума с почти исчезнувшей структурой. Приведенный пример наглядно иллюстрирует причину невозможности разрешения отдельных линий в спектрах ЭПР в чистых парамагнитных соединениях, например  $MnO$  и т. п. Эти линии разрешаются лишь при условии сильного разбавления парамагнитных ионов немагнитными:  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т. п. Теорию спин-спинового дипольного взаимодействия в парамагнетиках впервые предложил Валлер [203], а затем развили Брур [219]; Ван-Флек [221, 222], Прайс и Стивенс [223], Киттель и Абрагамс [224] и Глебашев [225]; см. также монографию Касперса (1964).

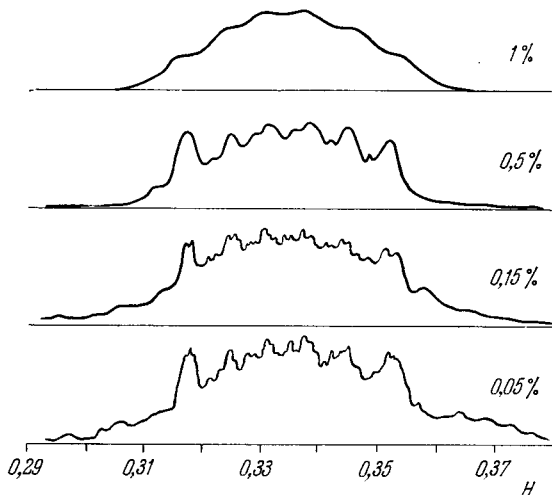


Рис. 13.22. Спектры ЭПР кристаллов  $ZnS$  (вюрцита), содержащих примеси ионов  $Mn^{2+}$ . По оси абсцисс отложены значения напряженностей магнитного поля (в эбер/м<sup>2</sup>). Числа справа от кривых для интенсивностей поглощенной энергии указывают содержание  $Mn^{2+}$  в образце (в атомных %) [220].

β. Обменное (электростатическое) взаимодействие. Парамагнитные ионы, не слишком сильно удаленные друг от друга, испытывают также эффект *обменных* взаимодействий, являющихся следствием антисимметрии электронных волновых функций ионов (или в более простом выражении — принципа Паули); благодаря этому электростатическая энергия двух ионов зависит от взаимной ориентации их спинов. Эти эффекты можно наглядно представить себе как «обмен» электронными спинами между соседними парамагнитными ионами с частотой  $\omega_{обм} \approx A/\hbar$ , где  $A$  — энергетический параметр обменной связи (интеграл обмена). Если этот «обмен» очень быстрый и происходит между подобными ионами (имеющими одинаковую энергию в суммарном магнитном поле  $H + \hbar$ ), то он будет усреднять (выравнивать) локальные поля  $\hbar$ , действующие на данный ион, и тем самым приводить к сужению резонансной линии («обменное сужение» Ван-Флек [222] \*\*).

\*) Ширина линии ЭПР  $\Delta H \sim \bar{h}$ , а поле  $\bar{h}$  при больших концентрациях парамагнитных ионов по порядку величины равно

$$\bar{h} \approx \frac{\mu_B}{r^3} \approx \frac{10^{-20}}{10^{-22}} \approx 10^2 \text{ э,}$$

если среднее расстояние между парамагнитными ионами порядка  $5 \cdot 10^{-8}$  см. Заметим здесь, что указанная связь ширины резонансной линии с  $\bar{h}$  согласуется с формулой (13.72), поскольку Брур [219] показал, что  $\tau_{с\bar{c}}^{-1} \approx g_j \bar{h} / 2mc$ .

\*\*) При неодинаковых ионах, ларморовские частоты которых различны, обмен ведет к выравниванию этих частот и тем самым к уширению линии.

γ. Ф о р м а л и н и Э П Р. Теория спин-спинового взаимодействия парамагнитных ионов разработана в довольно грубом варианте, не допускающем точного расчета формы резонансной линии. Развитые методы расчета позволяют лишь вычислять так называемые «моменты кривых резонансного поглощения». По определению  $k$ -й момент линии поглощения со средней частотой  $\omega_0$  равен

$$M_k^{(\omega)} = \int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^k g(\omega) d\omega,$$

где  $g(\omega)$  — функция формы резонансной линии.

При сравнении с опытом предполагают, что  $g(\omega)$  имеет гауссову форму

$$g_{\Gamma}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left\{ \exp \left[ -\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2} \right] + \exp \left[ -\frac{(\omega + \omega_0)^2}{2\sigma^2} \right] \right\}$$

или лорентцеву

$$g_{\text{Л}}(\omega) = \frac{\Delta\omega}{4\pi^2} \left\{ \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/2\Delta\omega^2} + \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + 1/4\Delta\omega^2} \right\}; \quad \sigma = \frac{\Delta\omega}{2\sqrt{2 \ln 2}},$$

где  $\Delta\omega$  — ширина линии поглощения. Для гауссовой формы  $M_2^{(\omega)} = \sigma^2$  и  $M_4^{(\omega)} = 3\sigma^4$  и  $(M_4^{(\omega)})^{1/4}/(M_2^{(\omega)})^{1/2} = 1,32$ . Обменное сужение будет увеличивать это отношение, а диполь-дипольное — уменьшать. Поэтому, определяя из опыта это отношение, можно судить о наличии эффектов обменного сужения. Следует, однако, отметить, что в теории Ван-Флека [221, 222] имеется много упрощающих предположений [см. Альшулер, Козырев (1961)], которые могут быть неприменимы в реальных случаях.

Поскольку ЭПР исследуется при  $\omega = \text{const}$  и при изменяющемся магнитном поле, то ширину линии, как отмечалось, необходимо измерять в эрстедах. В этом случае формула для моментов будет иметь вид

$$M_k^{(H)} = \int_0^{\infty} (H - H_{\text{рез}})^k g^*(H) / \int_0^{\infty} g^*(H) dH.$$

Обычно ограничиваются вычислением второго и четвертого момента. Глебашев [226] вычислил также шестой момент.

Более общий подход к расчету формы линий ЭПР на основе теории стохастических процессов развит в работах [227—231].

б. *Механизм спин-решеточной релаксации.* Рассмотрим теперь кратко механизм спин-решеточной релаксации, заключающейся в передаче энергии от магнитных (спиновых) степеней свободы парамагнитных ионов к колебательным степеням свободы (фононам) кристаллической решетки. Если этот обмен энергией очень быстрый, то уже нельзя считать, что парамагнитные ионы находятся в состояниях с определенными дискретными уровнями энергии. Действительно, согласно соотношению неопределенности между энергией и временем

$$\Delta\mathcal{E} \Delta t \gtrsim \hbar$$

можно ожидать, что если время жизни данного состояния  $\tau_{\text{ср}} \approx \Delta t$  уменьшается, то возрастает неопределенность (размазанность) энергетических уровней парамагнитных ионов:  $\Delta\mathcal{E} \gtrsim \hbar/\tau_{\text{ср}}$ . Это в свою очередь приводит к уширению спектральной линии, которая возникает при переходах между такими размазанными уровнями. Время релаксации  $\tau_{\text{ср}}$  растет с понижением температуры, поэтому можно сделать спин-решеточное уширение линий ЭПР ( $\sim \tau_{\text{ср}}^{-1}$ ) пренебрежимо малым, проводя эксперименты при достаточно низких температурах ( $\leq 20^\circ \text{K}$ ).

Проблема спин-решеточной релаксации была предметом исследования многих авторов [203, 214, 232—238]. Мы не будем останавливаться на деталях различных теоретических трактовок и перечислении различных



механизмов спин-решеточной релаксации, с которыми читатель может ознакомиться в монографиях и обзорах [Гортер (1949), Альтшулер, Козырев (1961), Лоу (1962), Пейк (1965)].

Здесь мы упомянем лишь два главных механизма: механизм Валлера [203], или прямой, и механизм Кронига — Ван-Флека [232, 233], или рамановский.

**а. Механизм Валлера.** Идея, которая была высказана Валлером, сводилась к тому, что изменение ориентации магнитного момента парамагнитного иона относительно внешнего поля под влиянием колебаний решетки происходит благодаря изменению *магнитного* взаимодействия ионов, вызываемому изменением расстояний между магнитными

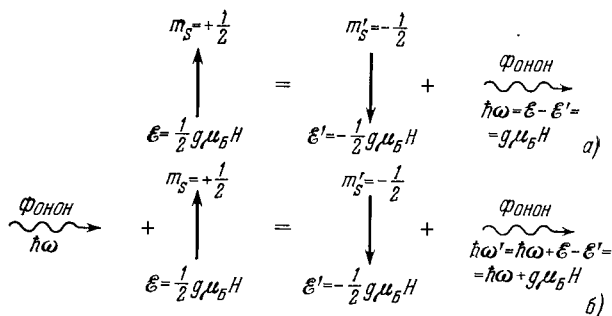


Рис. 13.23. Схема спин-решеточной релаксации. а) По Валлеру (прямой процесс); б) по Кронигу — Ван-Флеку (косвенный процесс рамановского типа).

ионами при этих колебаниях. Действительно, магнитное поле, создаваемое магнитным ионом в точке, занимаемой его соседом, изменяется, согласно (4.15), со временем приближенно, как  $(\mu_B/a^3) (\Delta r/a) \cos \omega t$ , где  $a$  — расстояние между соседними ионами, а  $\Delta r$  — средняя амплитуда тепловых колебаний. Иными словами, спин-система обменивается энергией с системой фононов через модуляцию *магнитных* взаимодействий между парамагнитными ионами, вызываемую колебаниями решетки. Схема этого механизма представлена на рис. 13.23, а.

Механизму Валлера в общем случае соответствуют очень большие времена релаксации  $\tau_{sp}$ , на несколько порядков величины большие, чем дает опыт, например, в титано-цезиевых квасцах (см. Декстер [56] и Стивенсон [57]).

**б. Механизм Кронига — Ван-Флека.** Крониг [232] и Ван-Флек [233] предложили другой механизм спин-решеточной релаксации, в котором она осуществляется благодаря тому, что тепловые колебания модулируют *электрическое* внутрикристаллическое поле (поле лигандов) и через посредство спин-орбитального взаимодействия вызывают переходы в спин-системе. Схема этого «рамановского» механизма изображена на рис. 13.23, б.

Альтшулер [237] показал, что механизм Валлера может играть главную роль в случае парамагнитных ионов с достаточно большими магнитными моментами, при большой концентрации этих ионов или, наконец, для ионов, находящихся в  $S$ -состоянии с нулевым орбитальным моментом \*) [см. Альтшулер, Козырев (1961) и работу Башкирова [240]].

**γ. Другие механизмы.** Кроме указанных двух основных механизмов спин-решеточной релаксации возможны и другие типы. В качестве примера можно указать на механизм, рассмотренный Орбахом [241], в котором передача энергии от спин-системы редкоземельных ионов происходит через реальные промежуточные состояния.

\*) В этом случае взаимодействие спинов с электрическим кристаллическим полем, являющееся главным этапом в механизме Кронига — Ван-Флека, может происходить лишь за счет «примеси» возбужденных орбитальных состояний (см. также Леулин [239]).

в. *Времена релаксации при ЭПР.* Таким образом, для описания парамагнитной релаксации необходимо знать по крайней мере два основных временных параметра — время спин-спиновой релаксации  $\tau_{cc}$  и время спин-решеточной релаксации  $\tau_{cp}$ . Как уже отмечалось выше, равновесие внутри спин-системы устанавливается значительно быстрее, чем между спин-системой в целом и решеткой. Именно в этом случае можно ввести эти два времени, причем они связаны неравенством  $\tau_{cc} \ll \tau_{cp}$ . В литературе эти времена часто отождествляют соответственно с двумя другими:  $\tau_{cp}$  с  $T_1$  — *временем продольной релаксации*, а  $\tau_{cc}$  с  $T_2$  — *временем поперечной релаксации*. Времена  $T_1$  и  $T_2$  были введены Блохом [248] в его феноменологическом уравнении магнитного резонанса

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = g [\mathbf{MH}] - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \mathbf{k}}{T_1}, \\ \mathbf{H} = H\mathbf{k} + H_1 \cos \omega t \cdot \mathbf{i}, \end{aligned} \right\} \quad (13.73)$$

где  $\mathbf{M}$  — магнитный момент системы в момент времени  $t$ ,  $M_0$  — равновесное значение магнитного момента в постоянном поле  $H\mathbf{k}$ ,  $H_1 \cos \omega t \cdot \mathbf{i}$  — переменное поле частоты  $\omega$ , а  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  — орты координатных осей. Из (13.73) видно, что если парамагнетик помещен в статическое поле, то время  $T_1$  (продольная релаксация) характеризует скорость установления равновесия, если мгновенно изменить величину поля  $H$  без изменения его направления. Время же  $T_2$  характеризует релаксацию при мгновенном изменении направления поля  $H$ , но при сохранении его абсолютной величины. Время  $T_1$  определяет релаксационный процесс, связанный с изменением энергии спин-системы, поэтому  $T_1$  и следует отождествлять с  $\tau_{cp}$ . Время  $T_2$  определяет релаксацию при неизменной энергии спин-системы, а это и позволяет связать его с  $\tau_{cc}$ . Эквивалентность времен  $T_1$ ,  $T_2$  и  $\tau_{cp}$ ,  $\tau_{cc}$  не всегда может иметь место. Действительно, понятия времен продольной и поперечной релаксации могут быть введены всегда для любой системы, а о временах  $\tau_{cp}$  и  $\tau_{cc}$  можно говорить, лишь если спин-система достаточно автономна, т. е.  $\tau_{cc} \ll \tau_{cp}$ .

Развитие теории и накопление опытных фактов по ЭПР показало, что далеко не всегда достаточно двух времен  $T_1$  и  $T_2$  (или  $\tau_{cp}$  и  $\tau_{cc}$ ) для описания весьма сложного процесса парамагнитной релаксации и требуется введение еще дополнительных параметров. В частности, например, Бломберг и др. [242] \*) ввели понятие еще одного параметра — *времени перекрестной релаксации (кроссрелаксации)  $T_{12}$* , за которое устанавливается равновесие в спин-системе между системой индивидуальных спиновых уровней парамагнитных ионов, с одной стороны, и системой диполь-дипольных взаимодействий — с другой \*\*).

Мы не имеем возможности больше останавливаться на вопросе о парамагнитной релаксации и отсылаем читателя к соответствующим обзорам и оригинальным статьям \*\*\*).

**7. Связь с экспериментом (неметаллические вещества).** ЭПР парамагнитных ионов, о котором шла речь выше, наблюдается в *неметаллических* ионных кристаллах (в солях с растворенными в них парамагнит-

\*) См. также работы: Киль [243], Клишко, Туманов, Ушакова [244].

\*\*) Очевидно, это будет иметь место, если зеемановское расщепление превышает энергию дипольного взаимодействия (или зеемановские уровни не эквидистантны) и  $\tau_{cc}$  не может, следовательно, являться временем установления теплового равновесия внутри спин-системы. Естественно, что наибольший интерес для кроссрелаксации представляет случай  $T_{12} < T_1$ . По теории кроссрелаксации см. также работу Генкина [245] и [246—248].

\*\*\*) Общая теория спин-спиновой релаксации, включая и перекрестную, развита в обширной работе Касперса [249] и его обзоре [см. Касперс (1964)]; см. также более поздние оригинальные работы по спин-решеточной [250—277, 571—575] и спин-спиновой [278—282] релаксациям.

ными ионами), парамагнитных жидких растворах и газах. Главное внимание уделялось изучению ЭПР в различных солях элементов группы железа (*3d*-металлов) и редкоземельных элементов (*4f*-металлов); за последние годы начались также исследования ЭПР в солях *4d*- и *5d*-металлов (группы палладия и платины), а также актинидов (включая и соли трансурановых соединений). Конкретные сведения о спектрах ЭПР в солях *d*- и *f*-металлов можно найти в специальных перечисленных ранее монографиях и обзорах Блини и Стивенса [283], Боуэrsa и Оуена [284] и Вертца [285].

Особое внимание, в частности в работах казанской школы физиков, уделялось изучению ЭПР в органических соединениях, а именно в растворах свободных радикалов. Первая работа в этой области была выполнена Козыревым и Салиховым [286] (см. также Холден и др. [287]). Сведения об этом типе ЭПР читатель может найти в книгах Альтшулера и Козырева (1961), Инграма (1958) и в обзорах Вертца [285] и Блюменфельда и Воеводского [288].

Большое число работ по применению ЭПР в химии печатается в «Journal of Chemical Physics». Можно упомянуть несколько более поздних работ по ЭПР [289—302, 577].

Явления, связывающие ЭПР и ЯМР, будут рассмотрены в гл. 26.

За последнее время явление ЭПР приобрело особый интерес для квантовой электроники в связи с тем, что открылась возможность использования этого явления в твердых телах для создания чрезвычайно удобных парамагнитных усилителей и генераторов с исключительно низким уровнем шумов как в микроволновой («мазер»), так и в оптической («лазер») области \*). Сведения по этому вопросу можно найти у Альтшулера и Козырева (1961), в обзорах Басова и Прохорова [303], Зверева и др. [304].

**8. Электронный парамагнитный резонанс в электронных проводниках.** *а. Общие замечания.* Специфический характер носит ЭПР в металлах и полупроводниках, где носителями парамагнетизма являются электроны проводимости. В переходных металлах можно также ожидать ЭПР для электронов *d*-или *f*-оболочек. Остановимся кратко на описании этого особого случая ЭПР \*\*). Условие резонанса (13.58) для электронов проводимости и электронов *d*- или *f*-оболочек дает возможность определить их *g*-фактор. Из ширины линии ЭПР в металлах можно, очевидно, определить соответствующее время релаксации. Наблюдение ЭПР в металлах, однако, затруднено из-за скин-эффекта \*\*\*), который делает существенно неоднородной величину напряженности магнитного поля на расстояниях порядка глубины скин-слоя. В частности, вероятность перехода электронного спина в единицу времени (определяющая интенсивность линии ЭПР) можно ввести только при том условии, что электрон находится в достаточно однородном поле в течение времени, во много раз большего, чем период поля  $T = 2\pi\omega^{-1}$ . Поскольку глубина скин-слоя  $\delta \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$  см, а смещение электрона при свободном движении за время  $T$  равно  $v_{\Phi}/\omega$ , то вышесказанное условие требует, чтобы  $v_{\Phi}/\omega \ll \delta$ , или

$$\omega \gg v_{\Phi}/\delta \approx 10^8 : (10^{-5} \div 10^{-6}) \text{ сек}^{-1} = 10^{13} \div 10^{14} \text{ сек}^{-1}.$$

\*) Эти термины приняты в зарубежной литературе как сокращения длинного названия «Mikrowave (Light) Amplification Stimulated by Emission of Radiation», что означает «микроволновое» (световое) усиление при помощи индуцированного излучения». В настоящее время имеется обширная литература по теории, исследованиям и применениям мазеров и лазеров.

\*\*) Подробное описание можно найти в книге Альтшулера и Козырева (1961); см. также обзор Азбеля и Лифшица [99].

\*\*\*) Одним из способов уменьшения влияния скин-эффекта является проведение резонансных опытов на мелких металлических порошках, погруженных в парафин или в аммиак.

Иными словами, для магнитных полей получаем условие

$$H \approx \frac{\hbar\omega}{\mu_B} \approx \frac{10^{-27} \cdot 10^{13}}{10^{-20}} \div \frac{10^{-27} \cdot 10^{14}}{10^{-20}} \approx 10^6 \div 10^7 \text{ э.}$$

Это означает, что при обычных полях порядка  $10^4$  э (частотах до  $10^{11}$  гу) электрон покидает скин-слой за время, значительно меньшее периода переменного поля. На первый взгляд может показаться, что наблюдение ЭПР в металлах практически невозможно (поскольку мы можем располагать стационарными полями лишь до  $10^5$  э), так как электрон не может даже «почувствовать» частоту внешнего поля. Однако такой вывод неправилен. Дело в том, что ввиду слабой связи спина электрона с его орбитальным движением время  $T_s$  между двумя последовательными изменениями ориентации спина велико по сравнению со средним временем свободного пробега  $\tau$ . Опыт, например, в случае натрия показывает, что лишь одно из  $10^6$  столкновений вызывает переориентацию спина, т. е.  $T_s/\tau \approx 10^6$  (см. Фехер и Кип [305]). Поэтому электрон испытывает много столкновений и медленно диффундирует внутрь металла. За время  $T_s$  он проходит расстояние  $\delta_{\text{эфф}} = v(\tau T_s/3)^{1/2}$ . Это означает, что благодаря столкновениям электрон за время  $T_s$  много раз возвращается в скин-слой и находится в нем в течение времени  $T_s$  ( $\delta/\delta_{\text{эфф}} \approx (\delta/v)(T_s/\tau)^{1/2}$ ). Поэтому условие резонанса в данном случае имеет вид

$$\frac{\delta}{v} \left( \frac{T_s}{\tau} \right)^{1/2} \gtrsim \frac{2\pi}{\omega}$$

или

$$\omega \gtrsim 2\pi \frac{v}{\delta} \left( \frac{\tau}{T_s} \right)^{1/2} \approx (10^{13} \div 10^{14}) \cdot 10^{-3} \approx 10^{10} \div 10^{11} \text{ сек}^{-1},$$

а для полей получаем условие  $H \gtrsim 10^4 \text{ э} \div 10^3 \text{ э}$ , которое легко выполнимо. Таким образом, ЭПР в металлах может быть наблюдаем. В теории этого эффекта необходимо рассматривать диффузию спинов от поверхности металла внутрь его толщи, а сравнение теории с опытом дает возможность определить  $g$ -фактор электронов проводимости и время спин-решеточной релаксации  $\tau_{\text{ср}}$ .

В теории парамагнитного резонанса в металлах имеется две самостоятельные задачи: 1) определение времени спин-решеточной релаксации  $\tau_{\text{ср}}$  и 2) вычисление поверхностного импеданса металла при заданной величине  $\tau_{\text{ср}}$ .

Заметим, что  $g$ -фактор электронов проводимости из-за внутренних взаимодействий отличается от  $g$ -фактора изолированного электрона (в последнем случае  $g_e \approx 2,0023$ ). Основной вклад в этот «магнитный» эффект ( $\Delta g = g - g_e$ ) вносит магнитное спин-орбитальное взаимодействие \*); можно ожидать, что электростатические корреляционные и обменные эффекты незначительны. Магнитная связь спинов ядра и электронов проводимости в силу малости может вносить заметный вклад лишь при сверхнизких температурах (ниже  $1^\circ \text{ K}$ ).

Теоретический расчет  $\Delta g$  провел Яфет [306], а затем Брукс [307] и Аргирес и Кан [308]. Для Na они нашли, что  $\Delta g = -6,6 \cdot 10^{-4}$ , а для Li  $\Delta g \approx 6,0 \cdot 10^{-5}$ . Опыт (Фехер и Кип [305], Леви [309]) дает соответственно  $\Delta g = -(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta g < 10^{-4}$ . Хорошее согласие между опытными [309] и рассчитанными [307] величинами  $\Delta g$  было также получено для K и Cs.

Форма линий парамагнитного резонанса в металлах определяется спин-решеточной релаксацией, поскольку из-за большой подвижности электронов проводимости и относительной слабости их спин-спиновой взаимодействия спин-спиновая релаксация не играет в металлах существенной роли. Время парамагнитной релаксации в металлах впервые рас-

\*) Малость опытных значений  $\Delta g$  указывает на то, что спин-орбитальную связь для электронов проводимости можно рассматривать как малое возмущение.

считал Оверхаузер [310], который в рамках одноэлектронной теории свободных электронов рассмотрел ряд релаксационных механизмов: взаимодействие электронов проводимости с поперечными и продольными фононами, магнитное дипольное взаимодействие электронных спинов, взаимодействие электронов с ядерными спинами и, наконец, взаимодействие электронных спинов с магнитным полем токов, возникающих при поступательном движении электронов проводимости. Опыт показал [305, 309], что даже в случае последнего из этих механизмов наблюдаемые времена релаксации ( $\approx 10^{-9}$  сек) на два порядка меньше предсказываемых теорией. Недостаток расчета Оверхаузера был устранен в работах Эллиота [311], который указал, что основной причиной релаксации, помимо столкновений с парамагнитными примесями, является обмен энергией между спинами электронов проводимости и колебаниями решетки, обусловленный спин-орбитальной связью. Расчет Эллиота был позже уточнен в работе Андреева и Герасименко [312], которые развили общую теорию парамагнитной релаксации на основе метода матрицы плотности. Они доказали равенство времен поперечной и продольной релаксаций для электронного газа и доказали возможность считать  $\tau_{\text{ср}}$  заданным параметром при расчете поверхностного импеданса. При  $T \ll \Theta_{\text{д}}$  ( $\Theta_{\text{д}}$  — температура Дебая)

$$\tau_{\text{ср}} \approx \frac{\alpha}{T} \ln \frac{T}{T_{\text{к}}}, \quad (13.74)$$

где

$$\alpha = \frac{3\mu_{\text{Б}}^2 \rho' s^2 \hbar}{16\pi k \chi_0 \bar{\epsilon}^2 (\Delta g)^2}, \quad T_{\text{к}} = \frac{2\mu_{\text{Б}} H s}{k v_{\text{Ф}}},$$

а  $s$  — средняя скорость звука,  $\rho'$  — плотность металла,  $\bar{\epsilon}$  — средняя энергия электрона,  $\chi_0$  — статическая парамагнитная восприимчивость электронов проводимости,  $k$  — постоянная Больцмана,  $v_{\text{Ф}}$  — скорость на поверхности Ферми,  $\Delta g$  — аномалия  $g$ -фактора электронов проводимости:  $|\Delta g| \approx |2 - g|$ . При высоких температурах, когда  $T \gg \Theta_{\text{д}}$ .

$$\tau_{\text{ср}} \approx \frac{\alpha}{T} \ln \frac{\Theta_{\text{д}}}{T}. \quad (13.75)$$

Например, в случае Na в интервале температур от  $4^\circ$  до  $293^\circ$  К опыты [305] в согласии с теорией дают  $\tau_{\text{ср}} \sim T^{-1}$ . Найденное при комнатной температуре значение  $\tau_{\text{ср}} = 9 \cdot 10^{-8}$  сек находится в хорошем согласии со значением, даваемым теоретической формулой (13.75), которая дает  $\tau_{\text{ср}} \approx 10^{-6} T^{-1}$  сек \*).

На ширину линии парамагнитного резонанса очень сильно влияют примеси [305, 315]. Гарифьянов и Стариков [316] показали, что ничтожные примеси атомов тяжелых металлов (Hg, Pb) в металлах Na и Li могут значительно увеличить ширину резонансной кривой (до  $10^4$  раз), что связано с большой величиной спин-орбитального взаимодействия с атомами тяжелых металлов.

*б. Общие выводы теории (металлы).* Теория резонансного парамагнитного поглощения в металлах при заданном значении  $\tau_{\text{ср}}$  при постоянном магнитном поле, нормальном к поверхности металла, была впервые предложена Дайсоном [317] как для тонких пленок, так и для сплошного металла. Дайсон определял магнитный момент, решая уравнение движения для оператора электронного спина, учитывая диффузию спина в неоднородном переменном электромагнитном поле. Диффузия учитывалась следующим путем. Переменное магнитное поле бралось в точке, где в данный момент, находится диффундирующий электрон, а затем производилось усреднение по всем траекториям хаотически движущегося электрона. Метод расчета, принятый Дайсоном, оказался весьма сложным, несмотря на целый ряд упрощающих предположений. Во-пер-

\*) Вопрос о температурной зависимости времени релаксации для электронов проводимости при ЭПР был пересмотрен Яфетом [313], который показал, что при  $T \ll \Theta_{\text{д}}$  имеем  $\tau_{\text{ср}} \approx 10^{-5}$  сек. Эти теоретические расчеты получили качественное подтверждение в опытах Вессиаля и др. [314].

вых, он принял, что электроны проводимости имеют квадратичный закон дисперсии. Во-вторых, считалось, что, постоянное магнитное поле перпендикулярно к поверхности металла, а напряженность переменного поля такова, что резонанс далек от насыщения.

Все эти ограничения теории Дайсона были преодолены в серии работ Азбеля, Герасименко и Лифшица [318—320]. В этих работах была развита теория парамагнитного резонанса, основанная на решении кинетического уравнения для матрицы плотности электронов, рассматриваемых как газ не взаимодействующих квазичастиц с произвольным законом дисперсии  $\epsilon(p)$  и без ограничений относительно ориентации постоянного магнитного поля  $H$  и величины напряженности переменного поля  $H_1$ . При этом был вычислен поверхностный импеданс в условиях парамагнитного резонанса в зависимости от закона дисперсии электронов проводимости и угла наклона  $H$  к поверхности металла, а также рассмотрен случай насыщения резонанса.

Результаты перечисленных выше работ, весьма сложных по своему математическому аппарату, находятся в хорошем согласии с данными опыта.

Каплан [321] предложил более простой метод для получения качественных результатов работ [317, 319]. Он воспользовался обобщенным учетом релаксации и диффузии с помощью уравнения Блоха [218] в форме, которую предложил Торри [322]. Если ограничиться случаем, когда  $H$  перпендикулярно к поверхности металла, и считать, что для электронов проводимости выполняется закон дисперсии  $\epsilon = p^2/2m^*$ , то уравнение Торри для переменной части намагнитченности запишется так:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \gamma [M(H + H_1)] - \frac{M}{\tau_{cp}} + D \Delta M, \quad (13.76)$$

где  $\gamma = e/mc$ ,  $D = v^2\tau/3$ ,  $\tau$  — время релаксации для импульса электрона проводимости. В линейном приближении по переменному полю  $H_1$  вместо (13.76) имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} &= \gamma [M_0 H_1] + \gamma [MH] - \frac{M}{\tau_{cp}} + D \Delta M, \\ M_0 &= \chi_0 H, \quad \gamma H = \omega_H. \end{aligned} \right\} \quad (13.77)$$

Учитывая уравнения Максвелла

$$\text{rot } E = -\frac{1}{c} \left( \frac{\partial (H + H_1)}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial M}{\partial t} \right), \quad \text{rot } (H + H_1) = \frac{4\pi\sigma}{c} E \quad (13.78)$$

и полагая, что  $H$  направлено по оси  $z$ , а переменное поле  $H_1$  циркулярно поляризовано в плоскости  $(x, y)$ , и полагая также, что компоненты  $M$ ,  $H + H_1$  и  $E$  меняются по закону  $\exp i(\omega t - kz)$ , из (13.77) и (13.78) находим

$$\left. \begin{aligned} [\alpha - i(1 - \mathcal{K}^2)] \mathfrak{M} + \beta \mathcal{E} &= 0, \\ 4\pi \kappa^2 \mathfrak{M} + [\kappa^2 + i\mathcal{K}^2] \mathcal{E} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (13.79)$$

где

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} &= M_x - iM_y, \quad \mathcal{E} = H_{1x} - iH_{1y}, \quad \mathcal{K}^2 = \kappa^2 k^2 \delta^2 / 2, \quad \kappa^2 = 2D / \tau_{cp} \delta^2, \\ \alpha &= \tau_{cp} (\omega - \omega_H), \quad \beta = \chi_0 \omega_H \tau_{cp} \quad \text{и} \quad \delta^2 = \frac{c^2}{4\pi\sigma\omega}. \end{aligned}$$

Система (13.79) имеет ненулевые решения при условии

$$\begin{vmatrix} \mathcal{K}^2 - 1 - i\alpha & -i\beta \\ -i4\pi\kappa^2 & \mathcal{K}^2 - i\kappa^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (13.80)$$

а отсюда уже не представляет особого труда вычислить импеданс  $Z$ :

$$Z = \frac{4\pi}{c} \frac{[\mathcal{K}_0 [E(H + H_1)]]}{(H + H_1)^2} = \frac{4\pi}{c} \text{Im} \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{H}_0},$$

где  $\mathcal{K}_0$  — единичный вектор вдоль оси  $z$ , а  $\mathcal{E} = E_x - iE_y^*$ , а затем и поглощаемую мощность:

$$\mathcal{P} = \frac{c}{4\pi} \mathcal{H}_0^2 \text{Im } Z, \quad (13.81)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — магнитное поле у самой поверхности металла (снаружи).

\*) Необходимо только корректно учесть граничные условия: 1) непрерывность тангенциальной слагающей и 2)  $\mathcal{K}_0 \cdot \nabla \mathfrak{M} = 0$ . Второе условие можно получить, интегрируя уравнение (13.76) по плоскому диску, одно основание которого — над поверхностью образца и другое — под ней. В пределе, когда объем диска стремится к нулю, все члены уравнения (13.76) дадут нуль, кроме диффузионного. Интеграл от последнего равен  $\mathcal{K}_0 \cdot \nabla \mathfrak{M}$ , и он также должен быть равен нулю.

Метод Каплана [321] на случай металлов с двумя полосами проводимости (щелочноземельные и переходные  $d$ -металлы, полупроводники с примесной полосой) был обобщен в работе Мурао [323]. Этот случай представляет интерес для более детального изучения электронного энергетического спектра в кристаллах с несколькими типами носителей тока (спина).

*в. Сравнение с опытом.* Впервые ЭПР в металлах наблюдали Грисуолд и др. [324] на порошке Na. Затем на различных щелочных металлах, как чистых, так и с примесями, и на бериллии (на образцах в виде порошков и пленок) этот эффект исследовался в работах [325—329, 305, 309, 315, 316]. Хайкину [112, 113] удалось впервые наблюдать ЭПР в массивном монокристалле Sn (с размерами  $11 \times 6 \times 1$  мм<sup>3</sup>) высокой чистоты (с содержанием примесей менее  $6 \cdot 10^{-5}\%$ ), используя свой высокочувствительный метод частотной модуляции. Сравнение формы резонансной линии, наблюдавшейся, например, на пленке натрия (Фехер и Кип [305]) при  $4^\circ\text{K}$  и  $\omega = 314$  Мгц, с теорией Дайсона [317] показывает, что согласие можно считать вполне удовлетворительным, если учесть приближения, принятые в расчете.

Отметим еще одно интересное свойство ЭПР в металлах. Дело в том, что площадь под кривой парамагнитного резонансного поглощения пропорциональна чисто парамагнитной части статической восприимчивости. Поэтому, как это было уже отмечено в гл. 11, измерения ЭПР могут дать возможность отделить диамагнитную часть восприимчивости от парамагнитной. Этот способ впервые применили в своей работе Шумахер и др. [328] (см. также гл. 11).

Укажем на более поздние работы по теории и наблюдениям ЭПР в нормальных металлах [330—349, 578—584].

Азбель и Лифшиц [350] показали, что в металлах в сверхпроводящем состоянии парамагнитный резонанс наблюдать нельзя.

*г. Случай переходных металлов.* Большой интерес представляет исследование ЭПР в переходных  $d$ - и  $f$ -металлах. Здесь мы имеем дело с двумя типами носителей магнитного момента: 1) электронами незаполненных  $d$ - или  $f$ -слоев электронной оболочки и 2) электронами проводимости. Однако пока опытные данные весьма скудны. А именно исследованы сплавы Cu — Mn с содержанием Mn от 0,07 до 11% (Оуен и др. [351]), а также сплавы Ag — Mn и Mg — Mn. Сплав Cu — Mn при небольших содержаниях марганца оказался ферромагнитным, а сплавы Ag — Mn и Mg — Mn — антиферромагнитными, что обусловлено косвенным ( $s - d$ )-взаимодействием, поскольку оператор ( $s - d$ )-обменного взаимодействия имеет вид (см. Вонсовский [352])

$$\hat{\mathcal{H}}_{sd} = A_{sd}(\hat{S}_d \hat{s}), \quad (13.82)$$

где  $\hat{S}_d$  — оператор спина  $d$  ( $f$ )-иона, а  $\hat{s}$  — электрона проводимости. Оператор (13.82) имеет точно такой же вид, как и оператор взаимодействия СТС между электронами проводимости и спинами атомных ядер:  $\hat{\mathcal{H}}_{sI} = A_{sI}(\hat{I} \cdot \hat{s})$ . Это взаимодействие определяет форму линий ЯМР в металлах (см. Корринга [353]) и приводит к двум эффектам: 1) появляется найтовское смещение [354] резонансных линий ЯМР, ибо на ядерные спины вследствие намагничивания в статическом поле  $H$  электронов проводимости, кроме поля  $H$ , будет еще действовать «внутреннее поле»  $H_{sI} = \lambda_{sI} M_e$ , где  $M_e$  — намагниченность электронов проводимости, а постоянная  $\lambda_{sI} = -A_{sI}/4\mu_B^2 n_e$ , где  $n_e$  — концентрация электронов; 2) взаимодействие  $A_{sI}(\hat{I} \cdot \hat{s})$  обуславливает главный механизм спин-решеточной релаксации. Если эту картину перенести по аналогии на сплавы типа Cu — Mn, то теория согласуется с опытом, если принять, что параметр ( $s - d$ )-обменной связи в сплаве будет на порядок меньше, чем в изолированном атоме (где  $A_{sd} \approx 7 \cdot 10^{-13}$  эрг).

Также весьма скудны сведения по измерению ЭПР в  $f$ -металлах редкоземельной группы [355—357]. Теоретически этот вопрос рассмотрел Альтшулер [358]. Более поздние исследования ЭПР в переходных металлах см. в работах [359—362].

*д. Случай примесных полупроводников.* Работа Портиса и др. [364] положила начало интенсивному исследованию ЭПР в примесных полупроводниках как на электронах проводимости (при высоких температурах, когда  $kT$  более энергии ионизации примеси, и при концентрациях примесей не меньше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), так и в *донорных* электронных оболочках (при низких температурах и малых концентрациях примеси). ЭПР на *донорах* наблюдали в Si [365, 366] и в Ge [367], а также на *акцепторах* в Si при гелиевых температурах [368]. Было установлено, что при  $T < 2^\circ$  К релаксация в спин-системе осуществляется валлеровским механизмом с  $\tau_{\text{ср}} \approx 5 \cdot 10^{-4}$  сек [369—373]. При более высоких температурах ( $T > 2^\circ$  К) вступает в силу механизм релаксации Кронига — Ван-Флека и  $\tau_{\text{ср}} \sim T^{-7}$ ; обращаем внимание также на работы [374—381].

Сушествнное внимание стали уделять изучению ЭПР на примесях ионов переходных металлов  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ - и  $4f$ -групп (см., например, работы [382, 383]). За подробностями отсылаем читателя к книге Гортера (1949) и обзорам [384—386]. Укажем также некоторые работы по ЭПР с примесями ионов  $d$ -металлов [387—406] и  $f$ -металлов [407—421]. Наблюдается также СТС ЭПР, обусловленная ядерным магнитным моментом примесных ионов Li, P, As, Sb, а также ионов группы железа [422, 423].

Большое внимание начали уделять исследованию ЭПР центров окраски в ионных кристаллах, которые в большинстве случаев являются также парамагнитными центрами. Типичным примером таких кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например, при нарушениях их стехиометрического состава за счет избытка ионов металла.

Для краткого ознакомления с вопросом о физической природе центров окраски рекомендуем соответствующий раздел в книге Киттеля (1963) или обзор Зейтца [424]. Отметим только, что  $F$ -центр представляет собой локализованный электрон в вакантном узле отрицательного иона кристалла;  $V_1$ -центр — локализованная дырка (возникающая из-за «ухода» электрона от одного из окружающих ионов) в вакантном узле положительного иона;  $V_2$ -центр — немагнитное образование (молекула!) из двух соседних  $V_1$ -центров;  $V_3$ -центр — образование из двух вакантных узлов соседних положительных ионов с одной «прилипшей» дыркой; наконец,  $U$ -центр — это вакантный узел отрицательного иона, содержащий отрицательный ион водорода.

Появляющаяся вакансия в узлах, занятых галоидом, может локализовать электрон — это и образует так называемый  $F$ -центр. Наиболее последовательную теорию ЭПР на  $F$ -центрах в ионных кристаллах с учетом СТС взаимодействия локализованного электрона с ядерными магнитными моментами развил Дейген с сотрудниками [425—433] [см. также книги Гортера (1949), Лоу (1962) и обзор Зайделя и Вольфа [434]]. Экспериментально ЭПР наблюдали на  $F$ -,  $U$ - и  $V_3$ -центрах в работах Хатчинсона [435] и других [436—441]. В этих работах, в частности, было показано, что значения  $g$ -фактора  $F$ -центров лежат в пределах от 2,00 до 1,98. На  $V_3$ -центрах ЭПР наблюдал Канциг [442], а в  $U$ -центрах — Дельбек и др. [443].

Явление ЭПР применяется как метод исследования не только центров окраски, но также любых других дефектов, если они приводят к образованию парамагнитных центров в диамагнитной среде или меняют уровни уже существующих парамагнитных ионов в кристаллах. Большое значение в связи с указанным имеет изучение ЭПР кристаллов, подвергнутых облучению нейтронами и другими типами ядерных излучений. По этому вопросу см. книги Гортера [1949] и Лоу (1962). Для иллюстрации в табл. 13.2, взятой из книги Морриша (1965), приведены данные по ЭПР для некоторых облученных материалов.



Электронный парамагнитный резонанс на дефектах радиационного происхождения  
[из книги Морриша (1965)]

Вещество	Тип излучения, создающего дефект	Тип дефекта	Значение $g$ -фактора	СТС для ядер
SiO <sub>2</sub> с примесью Al	Рентгеновские лучи при 290° К	Ионы O <sup>-</sup>	2,00—2,06	На Al <sup>27</sup> ( $I=5/2$ )
LaMg <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> )·24 H <sub>2</sub> O	$\alpha$ -, $\beta$ -или $\gamma$ -лучи при 290° К	Молекулы NO <sub>2</sub>	1,993—2,005	На N <sup>14</sup> ( $I=1$ )
KNO <sub>3</sub>	$\gamma$ -лучи	NO <sub>2</sub> и NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,993—2,007	На N <sup>14</sup>
KN <sub>3</sub> с примесью нитрата	$\gamma$ -лучи	NO и NO <sub>2</sub>	2,00	На K <sup>19</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (в твердом состоянии)	$\gamma$ -лучи при 77° К	Атомы H	2,0024	На H <sup>1</sup> ( $I=1/2$ )
H <sub>2</sub> O (лед)	$\gamma$ -лучи при 77° К	H и OH	2,00	На H <sup>1</sup>
Тефлон	Рентгеновские лучи при 290° К	Разорванные связи C—C	2,02	На F <sup>19</sup> ( $I=1/2$ )
CF <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	$\gamma$ -лучи при 290° К	Свободные радикалы	0,0025—2,0045	На F <sup>19</sup> ( $I=1/2$ )
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	$\gamma$ -лучи при 290° К	Свободные радикалы	2,00	На F <sup>19</sup>
Алмаз	Нейтроны при 290° К	Атомы с вакансией и в междоузлиях. Возможно, молекулы C <sub>2</sub>	2,0028	Нет
LiH	Ультрафиолетовые лучи	Коллоидальный Li	2,0	Нет
AgCl	Ультрафиолетовые и рентгеновские лучи	Коллоидальное Ag	2,0	Нет

*е. Металлоаммиачные растворы.* Явление ЭПР было подвергнуто подробному исследованию в металлоаммиачных растворах [т. е. растворах металлов, например щелочных и щелочноземельных, в аммиаке (NH<sub>3</sub>), электропроводность которых по порядку величины близка к проводимости твердых металлов [см. Альтшулер и Козырев (1961)]. В этих растворах была обнаружена исключительно узкая линия поглощения, шириной примерно 0,1 э (см., например, [309, 444]). Значение  $g$ -фактора оказалось близким к его значению для свободного электрона, но все же заметно меньшим. Огг [445] предложил модель металлоаммиачных растворов, согласно которой атомы растворенных металлов теряют валентные электроны, которые по одному или по два локализуются в полостях, существующих между соседними молекулами NH<sub>3</sub> жидкого аммиака (так называемые  $e$ - и  $e_2$ -центры) Каплан и Киттель [447] воспользовались этой моделью, чтобы объяснить опытные факты по ЭПР в металлоаммиачных растворах. Однако эту теорию подвергнул серьезной критике Дейген [448], который показал, что причиной специфических свойств ЭПР в металлоаммиачных растворах являются не локальные  $e$ - или  $e_2$ -центры, а

поляроны\*). В другой работе Дейген и Пекар [450] показали, что в первом приближении поправка к энергии полярона от взаимодействия СТС равна нулю и поэтому оно не может вызвать уширения линии ЭПР. Поэтому узость линий ЭПР в металлоаммиачных растворах и может служить доказательством того, что в них носители тока — поляроны. В этой же работе Дейген и Пекар предсказали, что при интенсивном освещении ионных кристаллов можно получить столь большую концентрацию экситонов, что окажется возможным наблюдать ЭПР на экситонах\*\*).

9. Двойной магнитный резонанс. Упомянем еще об одном аспекте ЭПР, а именно о двойном магнитном резонансе, который заключается в одновременном резонансном поглощении электромагнитного излучения не одной, а двух различных частот. Можно указать три важнейшие конкретные области: 1) одновременное возбуждение электронного и ядерного магнитных резонансов; 2) парамагнитные усилители и генераторы (мазеры) и 3) одновременное воздействие на атомы электромагнитного излучения двух частот — оптического и радиочастотного диапазонов.

Мы не имеем возможности останавливаться здесь на описании этих интересных явлений. Первый из этих типов двойных резонансов будет рассмотрен в гл. 26, где речь будет идти о ЯМР и связанных с ним явлениях\*\*\*). О втором типе мы уже упоминали выше. А с третьим типом читатель может ознакомиться по монографии Альтшулера и Козырева (1961)\*\*\*\*).

### § 3. Резонансное поглощение звука в парамагнетиках (магнетоакустический парамагнитный резонанс)

Выше была рассмотрена теория резонансного поглощения электромагнитной энергии при переходах электронов проводимости (при наличии магнитного статического поля) между уровнями Ландау (ЦР), электронов проводимости и электронов, локализованных в атомах (ионах), между зеемановскими уровнями (ЭПР). Однако эти переходы могут быть индуцированы не только электромагнитным полем, но и другим внешним воздействием, например звуковыми колебаниями, возбуждаемыми в веществе. На эту возможность впервые указал Завойский (см. примечание на стр. 459 в обзоре [453]) сразу же после открытия им явления ЭПР.

1. Электронный акустический парамагнитный резонанс. Теория электронного акустического парамагнитного резонанса (сокращенно ЭАПР) была разработана Альтшулером [454] и другими [455, 456] для парамагнитных солей переходных *d*-металлов, редкоземельных 4*f* — металлов и их солей, для жидких растворов солей и газов\*\*\*\*).

Эффект ЭАПР сводится к передаче энергии ультразвуковых колебаний кристаллической решетки спин-системе при условии типа (13.56), т. е. что звуковой квант  $\hbar\omega_{зв}$  равен разности энергий магнитных подуровней. Механизм этой передачи такой же, как и парамагнитной спин-решеточной релаксации, т. е. эта первая происходит благодаря наличию спин-фононного взаимодействия, с тем только отличием, что спин-решеточная релаксация (исключая область очень низких температур) обычно происходит путем косвенных процессов релаксации (процесс Кронига — Ван-Флека рамановского типа, см. рис. 13.23, б). ЭАПР является однофононным процессом рассеяния ультразвука рамановского типа; схема эффекта изображена на рис. 13.24. Энергия от звукового поля, поглощенная спин-системой, из-за релаксации будет передаваться решетке с помощью процесса, изображенного схематически на рис. 13.23, б.

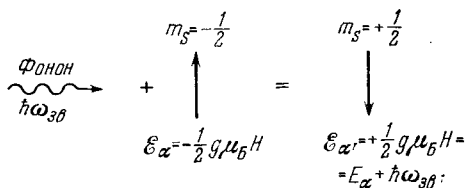


Рис. 13.24. Схема электронного акустического парамагнитного резонанса (ЭАПР).

ЭАПР является однофононным процессом рассеяния ультразвука рамановского типа; схема эффекта изображена на рис. 13.24. Энергия от звукового поля, поглощенная спин-системой, из-за релаксации будет передаваться решетке с помощью процесса, изображенного схематически на рис. 13.23, б.

\*) Поляронами (этот термин впервые ввел Пекар [449]) называются особые состояния электронов проводимости в ионных кристаллах, возникающие при поляризации ионной решетки электроном проводимости. Такая поляризация приводит к понижению энергии электрона, который попадает в созданную им самим потенциальную яму и локализуется там. Это автолокализованное состояние может свободно перемещаться по всему идеальному кристаллу.

\*\*\*) Экситоны — особое возбужденное состояние электронной системы в неметаллических кристаллах, впервые введенное Френкелем [451].

\*\*\*\*) Рекомендуем читателям также ознакомиться с этим вопросом в обзоре Хардемана [452] и книге Альтшулера и Козырева (1961).

\*\*\*\*\*) Вопросы магнетооптики (эффект Фарадея и т. п.) микрорадиоволн будут рассмотрены в гл. 15.

\*\*\*\*\*) А также для веществ, обладающих ядерным парамагнетизмом.

Коэффициент парамагнитного резонансного поглощения звука будет определяться вероятностью  $P_{\alpha\alpha'}$  того, что парамагнитный ион в единицу времени перейдет с магнитного подуровня  $\alpha$  на  $\alpha'$ , поглотив один квант звуковых колебаний кристалла частоты  $\omega_{зв}$ . Эта вероятность равна (см. Блохинцев (1961))

$$P_{\alpha\alpha'} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \rho(\omega_{зв}) |\langle \alpha, n(\omega_{зв}) | \hat{\mathcal{H}}_{ср} | \alpha', n(\omega_{зв}) - 1 \rangle|^2, \quad (13.83)$$

где  $\langle \dots | \hat{\mathcal{H}}_{ср} | \dots \rangle$  — матричный элемент гамильтониана спин-фононного взаимодействия,  $n(\omega_{зв})$  — число фононов с резонансной частотой  $\omega_{зв}$ , а  $\rho(\omega_{зв}) = \omega_{зв}^2 V / 2\pi^2 s^3$  — спектральная плотность плоскополяризованных продольных или поперечных фононов, распространяющихся в кристалле объема  $V$  со скоростью  $s$ . Энергия звуковой почти монохроматической волны с разбросом частот  $\Delta\omega$ , проходящая за 1 сек через площадку  $1 \text{ см}^2$ , равна

$$U_{зв} = \frac{s\rho(\omega_{зв})n(\omega_{зв})\hbar\omega_{зв}}{V} \Delta\omega. \quad (13.83a)$$

Энергия, поглощаемая за 1 сек в  $1 \text{ см}^3$ , в котором находится  $N$  магнитных частиц при температуре  $T$  при тех же условиях, равна

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{погл}} &= NP_{\alpha\alpha'} \frac{(\hbar\omega)^2}{kT} g(\omega) \Delta\omega, \\ \int_0^\infty g(\omega) d\omega &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (13.84)$$

где  $g(\omega)$  — функция формы линии поглощения. Множитель  $\hbar\omega/kT$  определяет разность заселенностей пары магнитных подуровней  $\alpha$  и  $\alpha'$  \*) и тем самым превышает число актов поглощения звуковых квантов над числом актов их испускания. Из (13.84) и (13.83) получаем для коэффициента поглощения звука

$$\sigma_{\alpha, \alpha'} = \frac{U_{\text{погл}}}{U_{зв}} = \frac{2\pi}{U_{зв}} \frac{N\hbar\omega V}{Tsn(\omega_{зв})} g(\omega_{зв}) |\langle \alpha, n(\omega_{зв}) | \hat{\mathcal{H}}_{ср} | \alpha', n(\omega_{зв}) - 1 \rangle|^2. \quad (13.85)$$

Дальнейшее вычисление  $\sigma_{\alpha, \alpha'}$  требует знания структуры энергетических уровней магнитных частиц и природы связи спин-системы с фононами. Численная оценка  $\sigma_{\alpha, \alpha'}$ , например, для хромовых квасцов [456] дает при комнатных температурах  $\sigma_{\alpha, \alpha'} \approx 10^{-21} \omega^2 \text{ см}^{-1}$ , а опыт дает  $\sigma_{\alpha, \alpha'} \approx 0,1 \text{ см}^{-1}$  при  $\omega/2\pi \approx 10^{10} \text{ сек}^{-1}$  (см. [457, 458]). Таким образом, получаем хорошее согласие между теорией и опытом.

Определение  $\sigma_{\alpha, \alpha'}$  требует абсолютных измерений потерь звуковой мощности, что весьма затруднительно технически. Шерен [459, 460] предложил метод двойных фонон-фотонных квантовых переходов, вероятность которых пропорциональна произведению плотности энергии фотонов и фононов. Измерить энергию поглощенных фотонов очень легко, а тем самым можно легко определить и связанное с ней поглощение фононов. Теория этого метода рассмотрена в работе Кесселя и Копвилла [461].

Трудности экспериментов с ЭАПР обусловлены тем, что для получения четкого эффекта должно выполняться условие  $\omega_{зв} \gg \Delta\omega_{1/2}$ , где  $\Delta\omega_{1/2}$  — полуширина линии поглощения. А это в большинстве случаев требует применения гиперзвука, т. е. частот больше чем  $10^9 \text{ гц}$ , техника генерации которого не столь проста. Более детальные сведения по вопросу ЭАПР можно найти в книгах Альтшулера и Козырева (1961), Гортера (1949); см. также теоретическую работу Доброва [465]. Экспериментально был исследован своего рода обратный эффект ЭАПР, а именно влияние парамагнитных ионов на распространение ультразвука в кристалле [459, 460]; теория этого эффекта дана в работе [466].

**2 Случай металлов.** Особенно интересным оказался случай металлов, когда мы имеем дело с взаимодействием звука с электронами проводимости. Вопрос о той части поглощения звука, которая обусловлена его взаимодействием с электронами проводимости, был впервые теоретически рассмотрен в известной работе Ахиезера [462]. Однако более широкое внимание к этой работе было привлечено лишь после появления экспериментальных исследований по поглощению звука в металлах [463, 464].

После этого появились теоретические исследования для произвольного закона дисперсии (см. работы Ахиезера, Каганова и Любарского [467], Блаунта [468], Силина [469]). Почти одновременно с этим начались опытные исследования поглощения звука в металлах при одновременном наложении внешнего магнитного поля [468], что

\*) Действительно, число занятых подуровней определяется формулой Больцмана (при  $\mathcal{E}_\alpha \ll kT$ ), т. е.  $N_\alpha \approx \exp(-\mathcal{E}_\alpha/kT)$ ,  $N_{\alpha'} \approx \exp(-\mathcal{E}_{\alpha'}/kT)$ ,

$$N_\alpha - N_{\alpha'} \approx \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_\alpha}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\alpha'} - \mathcal{E}_\alpha}{kT}\right)\right] \approx N \frac{\mathcal{E}_{\alpha'} - \mathcal{E}_\alpha}{kT} \approx N \frac{\hbar\omega_{зв}}{kT},$$

ибо  $\exp(-\mathcal{E}_\alpha/kT)$  есть число магнитных частиц.

послужило началом развития исследований обширной области *магнетоакустических явлений в металлах*.

Первые опытные данные, полученные в работе [468] на очень чистом Sn при  $4,2^\circ \text{K}$ , обнаружили резонансный характер поглощения. Пипшард [470] (см. также [471]) дал феноменологическое объяснение этих результатов, введя представление о магнетоакустическом резонансе, аналогичном циклотронному резонансу (переходы между уровнями Ландау обусловлены поглощением звуковых квантов). Подобное резонансное поглощение в настоящее время наблюдается во многих металлах \*) (Sn, Pb, Cu, Au, Ag, Al, Zn, Mg, Cd, Tl, In, Bi, As, Sb, W, Mo, Re). После работ Пипшарда [470, 471] теория магнетоакустических явлений подвергалась детальной разработке в многочисленных работах различных авторов [509—529]. Фундаментальный обзор теории магнетоакустических явлений в металлах написан Штольцем [530].

Можно считать, что в чистых металлах существует три основных магнетоакустических эффекта в зависимости от соотношения между величинами длины волны  $\lambda$  (частоты  $\omega$ ) звука, магнитного поля  $H$  (частоты  $\omega_H$  или радиуса циклотронной орбиты  $r_H$ ) и средним временем свободного пробега  $\tau$  электрона проводимости в металле. Эти эффекты обычно называют так: 1) акустический циклотронный резонанс (АЦР), 2) пространственный (геометрический) магнетоакустический резонанс (ПМАР), 3) магнетоакустические осцилляции типа эффекта де Гааза — ван Альфена.

*а. Акустический циклотронный резонанс (АЦР).* Наблюдался при слабых магнитных полях, когда частота звука  $\omega_{зв}$  кратна циклотронной частоте  $\omega_H$ :  $\omega_{зв} = n\omega_H$ . Этот эффект был предсказан теоретически [511, 516] и изучен экспериментально на галлии [107]; детальную теорию АЦР развил Канер [524]. Отличие АЦР от обычного ЦР в металлах заключается в том, что переходы электронов между уровнями Ландау возбуждаются не электромагнитным полем, а звуковым. Для реализации АЦР, так же как и в случае ЦР, необходимо, чтобы время свободного пробега электрона было больше периода звуковой волны, т. е.  $\omega_{зв} \tau > 1$ . Эти условия удовлетворяются при достаточно низких температурах и в области микроволновых частот. Если в условие  $\omega_{зв} \tau > 1$  подставить частоту фундаментального резонанса ( $n = 1$ )  $\omega_H = eH/cm^*$  и  $\tau = l/v_{Ф}$ , то для магнитного поля получим условие  $H > v_{Ф} c^* / e\bar{l}$  и при  $\bar{l} \approx 10^{-2} \text{ см}$ ,  $v_{Ф} \approx 10^8 \text{ см/сек}$ ,  $m^* \approx 10^{-27} \text{ г}$ ,  $c \approx 10^{10} \text{ см/сек}$ ,  $e \approx 10^{-10} \text{ СГСЭ}$  получаем, что  $H > 10^3 \text{ э}$ . Различие между АЦР и обычным ЦР заключается еще и в том, что в случае АЦР могут появляться гармоники резонанса ( $n > 1$ ). Физически это связано с тем, что когда электрон движется в направлении электрического поля, созданного звуковой волной, и находится в фазе с полем в какой-то момент, то он будет опять в фазе спустя период своего обращения по орбите. Электрическое поле за время обращения электрона по орбите может испытать несколько циклов изменения; это дает резонансные гармоники ( $n > 1$ ). Преимущество АЦР проявляется в металлах в том, что он не связан со скин-эффектом и магнетоплазменными явлениями.

В общем случае произвольного закона дисперсии для электронов проводимости теория АЦР достаточно сложна [524], но вместе с тем, изучая этот эффект экспериментально, можно не только определить экстремальные значения эффективных масс и диаметров сечений поверхностей Ферми, но также найти  $m^*$  и  $v_{Ф}$  на произвольных сечениях, направления и период открытых траекторий и т. п.

*б. Пространственный магнетоакустический резонанс (ПМАР).* Этот эффект был открыт экспериментально Бёммелем [531], а первое качественное объяснение ему было дано Пипшардом [470, 94]. Он наблюдается при более высоких магнитных полях, чем АЦР. В этом случае размеры электронной орбиты и длины волны звука должны быть одного и того же порядка величины. А именно, как показали качественно Пипшард [470, 94] и более строго Гуревич [509] (см. также [516]), магнитные осцилляции коэффициента поглощения звука в металле связаны с таким «пространственным резонансом», при котором экстремальный диаметр электронной орбиты в направлении, перпендикулярном к векторам  $q$  и  $H$  ( $q$  — волновой вектор звуковой волны,  $q \perp H$ ), оказывается порядка длины волны фонона. Этот эффект также дает возможность определить ряд свойств поверхности Ферми. См. также работы [532—535].

*в. Магнетоакустические осцилляции.* Этот эффект связан с квантовыми явлениями, возникающими в системе ферми-частиц, помещенных в магнитное поле, когда энергетическое расстояние между уровнями Ландау (см. гл. 11) больше  $kT$ :  $\hbar\omega_H \gg kT$ . Кроме того, в этом случае также необходимо наложить условие на время  $\tau$ :  $\omega_H \tau \gg 1$ , т. е. электрон должен совершить много оборотов по циклотронной орбите, прежде чем он испытает столкновение с решеткой, а также условие  $\lambda \gg r_H$  (чтобы не было пространственного резонанса). В отличие от эффектов де Гааза — ван Альфена (или Шубникова — де Гааза), эти осцилляции в некоторых случаях не являются малыми поправками к неосциллирующей части коэффициента поглощения звука  $\sigma_{\alpha, \alpha'}$ . Возможны случаи, когда  $(\sigma_{\alpha, \alpha'})_{\text{макс}} \gg (\sigma_{\alpha, \alpha'})_{\text{мин}}$ , т. е. когда возникают гигантские квантовые осцилляции поглощения звука (см. работы Гуревича и др. [518], Свирского [526], Ганцевича и Гуревича [527]). Этот эффект наблюдали в ряде металлов [472, 476, 479, 486, 536—540]. Подробные сведения о теории всех изученных магнетоакустических эффектов читатель может найти в обзоре Штольца [530] (см. также [541—546]).

\*) См. оригинальные работы [472—508].

г. Спин-акустический резонанс в парамагнитных металлах. Этот эффект состоит в поглощении в металлах энергии ультразвука, обусловленном связью звуковых колебаний решетки со спиновыми магнитными моментами электронов проводимости. Этот эффект является аналогом ЭАПР неметаллических кристаллов, а также акустическим аналогом обычного ЭПР в металлах. Вместе с тем изучение этого эффекта представляет особый интерес, поскольку здесь можно избежать влияния скин-эффекта. Теория этого эффекта была рассмотрена Герасименко [517], который показал, что резонансные значения магнитного поля оказываются низкими ( $\omega_H \approx 10^8 - 10^9 \text{ сек}^{-1}$ , т. е.  $H \approx 10 - 100 \text{ э}$ ) и времена релаксации  $\tau$  должны быть малы (не низкие температуры). Отсюда сразу следует невозможность поляризации ядер (эффект Оверхаузера), поскольку для получения заметной поляризации нужны сильные магнитные поля и низкие температуры, что противоречит условиям рассматриваемого типа ЭАПР.

Укажем еще на работы по изучению влияния магнитного поля на скорость звука в металлах [547—549], по осцилляциям скорости звука [550, 551].

О некоторых магнитно-фононно-резонансных явлениях в полупроводниках будет идти речь еще и в гл. 14.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 13

1. E. V. Appleton, Proc. Phys. Soc. 37, 160 (1925).
2. H. W. Nichols, J. C. Schelling, Bell. System Tech. J. 4, 215 (1925).
3. A. H. Taylor, E. O. Hullburt, Phys. Rev. 27, 189 (1929).
4. E. W. Gill, Nature 140, 1061 (1937).
5. J. S. Townsend, E. W. Gill, Phil. Mag. (7) 26, 290 (1938).
6. J. Schneider, F. W. Hofmann, Phys. Rev. Lett. 1, 408 (1958).
7. T. H. Stix, R. W. Palladino, Phys. Fluids 1, 446 (1958).
8. B. Lax, J. G. Mavroides, Solid State Physics, vol. 11, New York, 1960 p. 261
9. Я. Г. Дорфман, ДАН СССР, 81, 765 (1951).
10. R. B. Dingle, Proc. Intern. Conf. on Very Low Temperatures, Oxford, 1951, p. 165; Proc. Roy Soc. A212, 38 (1952).
11. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 92, 827 (1953).
12. B. Lax, H. J. Zeiger, R. N. Dexter, E. S. Rosenblum, Phys. Rev. 93, 1418 (1954).
13. R. N. Dexter, H. J. Zeiger, B. Lax, Phys. Rev. 95, 557 (1954).
14. B. Lax, H. J. Zeiger, R. N. Dexter, Physica 20, 818 (1954).
15. D. Geist, Paramagnetische Elektronenresonanz in Halbleitern, Festkörperprobleme, II. Braunschweig, 1963, S. 93; Phys. stat. sol. 5, 217 (1964).
16. W. Shockley, Phys. Rev. 90, 49 (1953).
17. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, М., 1957).
18. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 100, 618 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, М., 1957).
19. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, G. Wogoner, Phys. Rev. 98, 556 (1955).
20. Ch. Kittel, Physica 20, 829 (1954).
21. F. Herman, Phys. Rev. 88, 1210 (1952); 95, 847 (1954).
22. F. Herman, Physica 20, 801 (1954) (см. перевод в сб. «Электрофизические свойства германия и кремния», Изд-во «Советское радио», М., 1956).
23. F. Herman, Phys. Rev. 93, 121 (1954).
24. F. Herman, Proc. IRE 43, 1703 (1955).
25. F. Herman, J. Callaway, Phys. Rev. 89, 518 (1953).
26. J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, М., 1957).
27. M. Shibusya, Phys. Rev. 95, 1385 (1954).
28. R. N. Dexter, H. J. Zeiger, B. Lax, Phys. Rev. 104, 637 (1956).
29. G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 95, 568 (1954).
30. W. Shockley, Phys. Rev. 78, 173 (1950).
31. A. Kahn, Phys. Rev. 97, 1644 (1955).
32. R. B. Dingle, Phys. Rev. 99, 1901 (1955).
33. S. Zwerdling, K. J. Botton, B. Lax, L. M. Roth, Phys. Rev. Lett. 4, 173 (1960).
34. J. M. Luttinger, R. R. Goodman, Phys. Rev. 100, 673 (1955).
35. H. J. Zeiger, B. Lax, R. N. Dexter, Phys. Rev. 105, 495 (1957).
36. J. M. McClure, Phys. Rev. 101, 1642 (1956).
37. W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 96, 529 (1954).
38. J. M. Luttinger, Phys. Rev. 102, 1030 (1956).
39. R. C. Fletcher, W. A. Yager, F. R. Merritt, Phys. Rev. 100, 747 (1955).
40. R. R. Goodman, Phys. Rev. 122, 397 (1961).
41. G. C. Dousmanis, Phys. Rev. Lett. 1, 55 (1958).
42. H. Kroemer, Phys. Rev. 109, 1856 (1958).
43. H. Kroemer, Proc. Inst. Radio Engrs 47, 397 (1959).
44. H. Kroemer, Progress in Semiconductors, vol. 4, London, 1959, p. 1.

45. H. Kroemer, Intern. Solid State Conf., Philadelphia, 1960, p. 86.
46. G. C. Dousmanis, R. C. Duncan, J. J. Thomas, R. C. Williams, Phys. Rev. Lett. 1, 404 (1958).
47. Ю. А. Фирсов, ФТТ 1, 44, 528 (1959).
48. R. N. Dexter, D. Hensler, E. Hollar, M. Haloran, Bull. Am. Phys. Soc. 5, 177 (1960).
49. Ю. М. Каган, ЖЭТФ 38, 1854 (1960).
50. J. M. Chamberlain, R. A. Stradling, Solid State Commun. 7, 1275 (1969).
51. R. C. Duncan, Jr. B. Rosenblum, Phys. Rev. 125, 484 (1962).
52. J. C. Hensel, M. Peter, Phys. Rev. 114, 411 (1959).
53. Г. Е. Пикус, Г. Л. Бир, ФТТ 1, 139 (1959); Phys. Rev. Lett. 6, 103 (1961).
54. J. C. Hensel, G. Feher, Phys. Rev. Lett. 5, 307 (1960).
55. R. N. Dexter, B. Lax, Phys. Rev. 99, 635 (1955).
56. R. N. Dexter, J. Phys. Chem. Solids 8, 494 (1959).
57. M. J. Stevenson, Phys. Rev. Lett. 3, 464 (1959).
58. G. Ascarelli, F. C. Brown, Phys. Rev. Lett. 9, 209 (1962).
59. D. M. S. Baggaley, R. A. Stradling, J. S. S. Whiting, Proc. Roy. Soc. A262, 340, 365 (1961).
60. W. S. Vaer, R. N. Dexter, Phys. Rev. 135, A1388 (1964).
61. D. Geist, Phys. stat. sol. 5, 217 (1964).
62. М. Фукаи, Н. Kawamura, J. Phys. Soc. Japan 19, 30 (1964).
63. R. Nii, J. Phys. Soc. Japan 19, 58 (1964).
64. Н. Kawamura, Н. Saji, J. Phys. Soc. Japan 19, 288 (1964).
65. К. Sawamoto, J. Phys. Soc. Japan 19, 318 (1964).
66. Ф. Г. Басс, И. Б. Левинсон, ЖЭТФ 49, 914 (1965).
67. J. C. Hensel, Н. Hasegawa, М. Nakayama, Phys. Rev. 138, A225 (1965).
68. Е. Osuka, S. Nagata, К. Murase, J. Phys. Soc. Japan 20, 727 (1965).
69. Л. Е. Благосклонская, Е. М. Гершензон, Ю. А. Гурвич, Н. Г. Птицына, Н. А. Серебрякова, ФТТ 8, 332 (1966).
70. R. A. Stradling, Phys. Lett. 20, 217 (1966).
71. J. C. Hensel, Solid State Commun. 4, 231 (1966); Phys. Rev. Lett. 21, 983 (1968).
72. J. W. Hobdy, J. A. Bordese, F. C. Brown, S. Foner, Phys. Rev. Lett. 19, 952 (1967).
73. M. Ownes-Petersen, M. R. Samuelson, Phys. stat. sol. 28, 211 (1968).
74. J. K. Galt, M. A. Yager, F. R. Merritt, B. B. Cetlin, H. W. Dail, Jr., Phys. Rev. 100, 748 (1955).
75. R. N. Dexter, B. Lax, Phys. Rev. 100, 1216 (1955).
76. P. W. Anderson, Phys. Rev. 100, 749 (1955).
77. M. Tinkham, Phys. Rev. 101, 902 (1956).
78. B. Lax, K. J. Botton, H. J. Zeiger, L. M. Roth, Phys. Rev. 102, 715 (1956).
79. J. K. Galt, M. A. Yager, Jr., Phys. Rev. 103, 1586 (1956).
80. B. Lax, H. J. Zeiger, Phys. Rev. 105, 1466 (1955).
81. P. Nozières, Phys. Rev. 109, 1510 (1956).
82. М. Я. Азбель, Э. А. Канер, ЖЭТФ 30, 811 (1956).
83. М. Я. Азбель, Э. А. Канер, ЖЭТФ 32, 896 (1957).
84. М. Я. Азбель, Э. А. Канер, J. Phys. Chem. Solids 6, 113 (1958).
85. М. Я. Азбель, Э. А. Канер, ЖЭТФ 39, 80 (1960).
86. Э. А. Канер, М. Я. Азбель, ЖЭТФ 33, 1461 (1957).
87. Э. А. Канер, ЖЭТФ 33, 1472 (1957).
88. Э. А. Канер, ЖЭТФ 35, 962 (1958).
89. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 34, 1158 (1958).
90. М. Я. Азбель, J. Phys. Chem. Solids 7, 105 (1958).
91. G. E. H. Reuter, E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A195, 336 (1948).
92. R. G. Chambers, Proc. Roy. Soc. A215, 481 (1952); A238, 344 (1956).
93. A. V. Pippard, Proc. Roy. Soc. A224, 273 (1954); Advances in Electronics and Electron Physics, vol. 6, New York, 1954, p. 1.
94. A. V. Pippard, Phil. Trans. Roy. Soc. A250, 325 (1957).
95. М. И. Каганов, М. Я. Азбель, ДАН СССР 102, 49 (1955).
96. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 39, 400 (1960).
97. K. Fuchs, Prog. Cambr. Phil. Soc. 34, 100 (1938).
98. V. Heine, Phys. Rev. 107, 431 (1957).
99. М. Я. Азбель, И. М. Лифшиц, Progress in Low Temperature Physics, vol. 3, Amsterdam, 1961, p. 288.
100. A. V. Pippard, Reports on Progress in Physics, vol. 23, London, 1960, p. 176.
101. D. Ch. Mattis, G. Dresselhaus, Phys. Rev. 111, 403 (1958).
102. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 40, 1235 (1961).
103. И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, А. А. Слуцкий, ЖЭТФ 43, 1464 (1932).
104. М. Я. Азбель, ДАН СССР 99, 519 (1954).
105. М. Я. Азбель, ЖЭТФ 39, 1138 (1960).
106. P. M. Platzman, K. C. Jacobs, Phys. Rev. 134, A974 (1964).

107. S. Rodriguez, Phys. Rev. 112, 80, 1616 (1958).
108. J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 3, 327 (1959).
109. E. Fawcett, Phys. Rev. 103, 1582 (1956).
110. П. А. Безуглый, А. А. Галкин, ЖЭТФ 33, 1076 (1957); 34, 236 (1958).
111. A. F. Kip, D. N. Langenberg, B. Rosenblum, G. Wagoner, Phys. Rev. 108, 494 (1958).
112. М. С. Хайкин, ЖЭТФ 37, 1473 (1959).
113. М. С. Хайкин, ЖЭТФ 39, 212, 513 (1960).
114. М. С. Хайкин, ЖЭТФ 41, 1773 (1961).
115. М. С. Хайкин, ЖЭТФ 42, 27; 43, 59 (1962).
116. М. С. Хайкин, Приборы и техн. эксперим. № 3, 95 (1961).
117. D. N. Langenberg, A. F. Kip, B. Rosenblum, Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 416 (1958).
118. D. N. Langenberg, T. W. Moore, Phys. Rev. Lett. 3, 137, 328 (1959).
119. A. F. Kip, D. N. Langenberg, T. W. Moore, Phys. Rev. 124, 379 (1961).
120. J. F. Koch, R. A. Stradling, A. F. Kip, Phys. Rev. 133, A240 (1964).
121. М. С. Хайкин, Р. Т. Мина, ЖЭТФ 42, 35 (1962); 45, 1304 (1963).
122. П. А. Безуглый, А. А. Галкин, ЖЭТФ 37, 1480 (1959).
123. J. K. Galt, W. A. Yager, F. R. Merritt, B. V. Cetlin, A. D. Brailsford, Phys. Rev. 114, 1396 (1959).
124. J. K. Galt, F. R. Merritt, Proc. Intern. Conf. on Fermi Surface in Metals, Cooperstown, 1960, New York, p. 159.
125. E. Fawcett, Phys. Rev. Lett. 3, 139 (1959).
126. H. Fawcett, Proc. Intern. Conf. on Fermi Surface in Metals, Cooperstown, 1960, New York, p. 166.
127. Т. В. Мооре, Ф. В. Спронг, Phys. Rev. 125, 846 (1962).
128. А. А. Галкин, В. П. Набережных, В. Л. Мельник, ФТТ, 5, 201 (1963).
129. C. C. Grimes, A. F. Kip, F. Spong, R. A. Stradling, P. Pincus, Phys. Rev. Lett. 11, 455 (1963).
130. J. K. Galt, F. R. Merritt, P. H. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 6, 458 (1961).
131. C. C. Grimes, A. F. Kip, Phys. Rev. 132, 1991 (1963).
132. J. K. Galt, F. R. Merritt, W. A. Yager, H. W. Daily, Jr., Phys. Rev. Lett. 2, 292 (1959).
133. J. E. Aubrey, R. G. Chambers, J. Phys. Chem. Solids, 3, 128 (1957).
134. J. E. Aubrey, J. Phys. Chem. Solids 19, 321 (1961).
135. М. С. Хайкин, Р. Т. Мина, В. С. Эдельман, ЖЭТФ 43, 2063 (1962).
136. Y. H. Kao, Phys. Rev. 129, 1122 (1963).
137. G. E. Smith, L. C. Hebel, S. J. Buchsbaum, Phys. Rev. 129, 154 (1963).
138. E. Fawcett, W. M. Walsh, Jr., Phys. Rev. Lett. 8, 476 (1962).
139. P. J. Stiles, E. Burstein, D. N. Langenberg, Phys. Rev. Lett. 9, 257 (1962).
140. E. Burstein, P. J. Stiles, D. N. Langenberg, R. F. Wallis, Phys. Rev. Lett. 9, 260 (1962).
141. P. V. Miller, R. R. Hasing, Phys. Rev. 128, 126 (1962).
142. J. E. Koch, A. F. Kip, Phys. Rev. Lett. 8, 473 (1962).
143. W. M. Walsh, Jr., Phys. Rev. Lett. 12, 161 (1964).
144. В. Г. Пещанский, В. С. Лехнер, ЖЭТФ 46, 764 (1964).
145. A. F. Kip, Proc. Intern. Conf. on Fermi Surface in Metals, Cooperstown, New York, 1960, p. 176.
146. В. П. Набережных, В. П. Толстолужский, ЖЭТФ 46, 18 (1964).
147. В. П. Набережных, В. Л. Мельник, ЖЭТФ 47, 873 (1964).
148. Э. А. Канер, В. Г. Скобов, ФТТ 6, 1104 (1964).
149. Y. H. Kao, R. D. Brown, R. L. Hartman, Phys. Rev. 136, A858 (1964).
150. D. W. Langenberg, S. M. Marcus, Phys. Rev. 136, A1383 (1964).
151. M. T. Taylor, Phys. Rev. Lett. 12, 497 (1964); Phys. Rev. 137, A1145 (1965).
152. M. C. Jones, E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A278, 256 (1964).
153. Р. Т. Мина, М. С. Хайкин, ЖЭТФ 48, 111 (1965); 51, 62 (1966).
154. В. С. Эдельман, М. С. Хайкин, ЖЭТФ 49, 107 (1965).
155. Г. А. Бешавили, ФММ 20, 641 (1965).
156. F. Spong, A. F. Kip, Phys. Rev. 137, A431 (1965).
157. J. J. Quinn, S. Rodriguez, Phys. Rev. 137, A1400 (1965).
158. L. C. Hebel, Phys. Rev. 138, A1641 (1965).
159. J. K. Galt, F. R. Merritt, J. R. Klauder, Phys. Rev. 139, A823 (1965).
160. D. G. Howard, Phys. Rev. 140, A1705 (1965).
161. A. E. Dixon, W. R. Datars, Sol. Stat. Comm. 3, 377 (1965).
162. R. G. Chambers, Proc. Phys. Soc. 86, 305 (1965).
163. S. J. Miyake, J. Phys. Soc. Japan 20, 412 (1965).
164. M. P. Shaw, P. I. Samarth, T. G. Esck, Phys. Rev. 142, 399 (1966).
165. M. P. Shaw, T. G. Esck, D. A. Zuch, Phys. Rev. 142, 406 (1966).
166. Р. Т. Мина, В. С. Эдельман, М. С. Хайкин, ЖЭТФ 51, 1363 (1966).
167. H. Scher, T. Holstein, Phys. Rev. 148, 598 (1966).

168. L. E. Hartmann, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 151, 430 (1966).  
 169. P. Häussler, S. J. Welles, Phys. Rev. 152, 675 (1966).  
 170. Y. Yafet, Phys. Rev. 152, 858 (1966).  
 171. T. W. Moore, Phys. Rev. Lett. 16, 581 (1966); Phys. Rev. 165, 864 (1968).  
 172. J. P. Goldsborough, Appl. Phys. Lett. 8, 218 (1966).  
 173. A. Ron, M. Revzen, Phys. Lett. 20, 106 (1966).  
 174. S. J. Williamson, M. Surwa, H. C. Praddande, R. A. Patten, J. K. Furdyna, Sol. Stat. Comm. 4, 37 (1966).  
 175. J. M. Wachtel, J. L. Hirshfield, Phys. Rev. Lett. 19, 293 (1967).  
 176. Э. А. Канер, А. Я. Бланк, J. Phys. Chem. Solids 28, 1735 (1967).  
 177. А. Я. Бланк, Э. А. Канер, Phys. Stat. Sol. 22, 47 (1967).  
 178. D. A. Smith, Proc. Roy. Soc. A297, 205 (1967).  
 179. A. Kawabata, J. Phys. Soc. Japan 23, 999 (1967).  
 180. В. Г. Песчанский, Письма ЖЭТФ 7, 489 (1968).  
 181. W. L. Dahlquist, R. G. Goodrich, Phys. Rev. 164, 944 (1968).  
 182. G. A. Baraff, Phys. Rev. 167, 625 (1968).  
 183. J. B. Ketterson, L. R. Windmiller, Phys. Rev. Lett. 20, 321 (1968).  
 184. В. Ф. Гантмахер, ЖЭТФ 42, 1416; 43, 345 (1962).  
 185. Э. А. Канер, ЖЭТФ 43, 1036 (1963).  
 186. В. Ф. Гантмахер, Э. А. Канер, ЖЭТФ 45, 1430 (1963); 48, 1572 (1965).  
 187. В. Ф. Гантмахер, И. П. Крылов, ЖЭТФ 47, 2111 (1964).  
 188. J. F. Cochran, M. Yaqub, Phys. Rev. 140, A2174 (1965).  
 189. Э. А. Канер, В. Л. Фалько, ЖЭТФ 51, 586 (1966).  
 190. P. H. Haberland, C. A. Shiffman, Phys. Rev. Lett. 19, 1337 (1967).  
 191. М. С. Хайкин, В. С. Эдельман, Р. Т. Мина, ЖЭТФ 44, 1704 (1963).  
 192. М. С. Хайкин, Л. А. Фальковский, В. С. Эдельман, Р. Т. Мина, ЖЭТФ 45, 1704 (1963).  
 193. A. L. McWhorter, J. N. Walpole, Phys. Rev. 158, 719 (1967).  
 194. S. Vermon, Phys. Rev. 158, 723 (1967).  
 195. E. Burstein, C. S. Picus, H. A. Gebhle, Phys. Rev. 103, 825, 826 (1956).  
 196. R. J. Keyes, S. Zwerdling, S. Foner, H. H. Kolm, B. Lax, Phys. Rev. 104, 1804 (1956).  
 197. Е. К. Завойский, Докторская диссертация, ФИАН, М., 1944.  
 198. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR 9, 245 (1945).  
 199. R. L. Sumner, D. Halliday, Phys. Rev. 70, 433 (1946).  
 200. A. Einstein, P. Ehrenfest, Zs. Phys. 11, 31 (1922).  
 201. Я. Г. Дорфман, Zs. Phys. 17, 98 (1923).  
 202. В. К. Аркадьев, ЖРФХО 45, 103 (1913).  
 203. I. Waller, Zs. Phys. 79, 370 (1932).  
 204. H. A. Krammers, Atti. Congr. fis. (Como), 545 (1927).  
 205. R. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, 547 (1926).  
 206. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR 8, 377 (1944).  
 207. Е. К. Завойский, ЖЭТФ 15, 345 (1945).  
 208. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR 10, 170 (1946).  
 209. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR 11, 197 (1947); ЖЭТФ 17, 155 (1947); ДАН СССР 57, 887 (1947).  
 210. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 15, 409 (1945).  
 211. С. А. Альтшулер, Е. К. Завойский, Б. М. Козырев, ЖЭТФ 17, 1122 (1947).  
 212. И. Г. Шапошников, ЖЭТФ 17, 824 (1947); 18, 533 (1948).  
 213. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ 7, 438 (1937).  
 214. H. Casimir, F. Du-Pré, Physica 5, 507 (1938).  
 215. T. R. Caver, C. P. Slichter, Phys. Rev. 92, 212 (1953).  
 216. R. P. Renrose, Nature 163, 992 (1949).  
 217. C. J. Gorter, Physica 14, 504 (1948).  
 218. F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946) (см. перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 8, ИЛ, М., 1958).  
 219. L. J. F. Broer, Physica 10, 801 (1943); 13, 353 (1947).  
 220. J. S. van Wieringen, Physica 19, 397 (1953).  
 221. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948).  
 222. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 73, 1249 (1948).  
 223. M. H. L. Pryce, K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A63, 36 (1950).  
 224. Ch. Kittel, E. Abrahams, Phys. Rev. 90, 238 (1953).  
 225. Г. Я. Глебашев, ЖЭТФ 30, 612 (1956); Уч. записки КГУ, 116, 121 (1956).  
 226. Г. Я. Глебашев, ЖЭТФ 32, 82 (1957).  
 227. P. W. Anderson, P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys. 25, 269 (1953).  
 228. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan 9, 316 (1954).  
 229. R. Kubo, K. J. Tomita, J. Phys. Soc. Japan 9, 888 (1954).  
 230. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 9, 935 (1954).  
 231. M. Yokoto, S. Koide, J. Phys. Soc. Japan 9, 953 (1954).  
 232. R. de Kronig, Physica 6, 33 (1939).  
 233. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 57, 426 (1940); 59, 724 (1941).



234. W. H. Heitler, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A155, 629 (1936).  
 235. А. И. Ахнєзер, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 14, 342 (1944); ДАН СССР 87, 917 (1952).  
 236. С. А. Альтшулер, ЖЭТФ 24, 68 (1953).  
 237. С. А. Альтшулер, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1207 (1956).  
 238. В. И. Аввакумов, ФММ 4, 199 (1957).  
 239. А. М. Леушин, ФТТ 4, 1564 (1962).  
 240. Ш. Ш. Башкиров, ФММ 6, 577 (1958).  
 241. R. Orbach, Proc. Phys. Soc. A77, 261, 821 (1961).  
 242. N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, J. O. Artman, Phys. Rev. 114, 445 (1959).  
 243. A. Kiel, Phys. Rev. 120, 137 (1960).  
 244. Д. Н. Клишко, В. С. Туманов, Л. Л. Ушакова, ЖЭТФ 43, 25 (1962).  
 245. В. Н. Генкин, ФТТ 6, 368 (1964).  
 246. W. J. C. Grant, Phys. Rev. 134, A1554, A1565, A1574; 135, A1265 (1964).  
 247. И. Д. Маш, М. И. Родак, ФТТ 7, 717 (1965).  
 248. Г. Ф. Ефремов, ЖЭТФ 51, 156 (1966).  
 249. W. J. Caspers, Physica 26, 778, 798, 809 (1960).  
 250. А. М. Прохоров, В. Б. Федоров, ЖЭТФ 46, 1937 (1964).  
 251. Э. М. Гасанов, А. М. Прохоров, В. Б. Федоров, ФТТ 6, 193 (1964).  
 252. И. В. Александров, А. В. Кесених, ФТТ 6, 1006 (1964).  
 253. В. Я. Кравченко, В. Л. Винецкий, ФТТ 6, 2075 (1964).  
 254. J. Kogginga, J. L. Motchane, P. Paron, A. Yoshimori, Phys. Rev. 133, A1230 (1964).  
 255. H. Schwegler, Zs. Phys. 181, 22 (1964).  
 256. H. Nakano, A. Yoshimori, Prog. Theor. Phys. 32, 685 (1964).  
 257. И. В. Александров, ЖЭТФ 48, 864 (1965).  
 258. В. А. Ацаркин, ЖЭТФ 49, 148 (1965).  
 259. Б. М. Хабибуллин, ФТТ 7, 2894 (1965).  
 260. А. Б. Ройцин, ФТТ 7, 3169 (1965).  
 261. R. L. Peterson, Phys. Rev. 137, A1444 (1965).  
 262. S. P. Heims, Phys. Rev. 138, A587 (1965).  
 263. М. Д. Глинчук, В. Г. Грачев, М. Ф. Дейген, ФТТ 8, 3354 (1966).  
 264. J. L. Motchane, P. Paron, Phys. Rev. 141, 246 (1966).  
 265. G. H. Larson, C. D. Jeffries, Phys. Rev. 141, 461; 145, 311 (1966).  
 266. D. L. Mills, Phys. Rev. 146, 336 (1966).  
 267. W. J. Bruya, P. E. Wagner, Phys. Rev. 147, 239 (1966).  
 268. D. K. Ray, T. Ray, P. Rudra, Proc. Phys. Soc. 87, 985 (1966).  
 269. R. Angstrom, Zs. Phys. 189, 433 (1966).  
 270. H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 35, 214 (1966).  
 271. Ю. И. Няшин, ФММ 23, 728 (1967).  
 272. С. П. Довгопол, Т. Г. Изюмова, ФММ 24, 3 (1967).  
 273. R. R. Wangsness, Phys. Rev. 160, 1190 (1967).  
 274. C. Yang, A. Honig, Phys. Rev. 168, 271 (1968).  
 275. W. L. Gamble, I. Miyagawa, R. L. Hartman, Phys. Rev. Lett. 20, 415 (1968).  
 276. M. B. Walker, Canad. J. Phys. 46, 161 (1968).  
 277. C. F. Weissflogh, Canad. J. Phys. 46, 943 (1968).  
 278. М. И. Родак, ФТТ 6, 521 (1964).  
 279. J. Philippot, Phys. Rev. 133, A471 (1964).  
 280. R. E. Walstedt, Phys. Rev. 138, A1096 (1965).  
 281. M. Goldman, L. Shen, Phys. Rev. 144, 321 (1966).  
 282. J. F. Franz, Ch. P. Slichter, Phys. Rev. 148, 287 (1966).  
 283. В. В. Блеану, К. W. H. Stevens, Reports on Progress in Physics, vol. 16, London, 1953, p. 108.  
 284. K. D. Bowers, J. Owen, Reports on Progress in Physics, vol. 18, London, 1955, p. 304.  
 285. J. E. Wertz, Chem. Rev. 55, 829 (1955).  
 286. Б. М. Козырев, С. Г. Салихов, ДАН СССР 68, 1023 (1947).  
 287. A. N. Holden, Ch. Kittel, F. R. Merritt, W. A. Yager, Phys. Rev. 75, 614 (1949).  
 288. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, УФН 68, 31 (1959).  
 289. С. А. Альтшулер, Р. М. Валишев, ЖЭТФ 48, 464 (1965).  
 290. Л. К. Аминов, ЖЭТФ 48, 1398 (1965).  
 291. А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов, ФТТ 7, 1162 (1965).  
 292. Б. М. Хабибуллин, ФТТ 7, 2070 (1965); ЖЭТФ 54, 1865 (1968).  
 293. M. Goldman, Phys. Rev. 138, A1668 (1965).  
 294. R. McWeeny, J. Chem. Phys. 42, 1717 (1965).  
 295. A. Bieri, F. K. Neubühl, Phys. Kondens. Materie 4, 230 (1965).  
 296. Г. Р. Хуцишвили, ЖЭТФ 50, 1641 (1966).  
 297. А. А. Самохин, ЖЭТФ 51, 928 (1966).  
 298. В. И. Коновалов, С. М. Рябченко, ФТТ 8, 3541 (1966).

299. В. П. Сакун, ФТТ 8, 3631 (1966).
300. P. M. Richards, Phys. Rev. 141, 189, 196 (1966).
301. J. A. Tjon, Phys. Rev. 143, 259 (1966).
302. J. Mariani, Cahiers de phys. 21, 209, 412 (1967).
303. Н. Г. Басов, А. М. Прохоров, УФН 57, 485 (1955).
304. Г. М. Зверев, Н. В. Карлов, Л. С. Кориенко, А. А. Маненков, А. М. Прохоров, УФН 77, 61 (1962).
305. G. Feher, A. F. Kip, Phys. Rev. 98, 337 (1955).
306. Y. Yafet, Phys. Rev. 85, 478 (1952); 106, 679 (1957).
307. H. J. Brooks, Phys. Rev. 94, 1411 (1954).
308. P. Argures, A. Kan, Phys. Rev. 98, 226 (1955).
309. R. A. Levy, Phys. Rev. 102, 31 (1956).
310. A. W. Overhauser, Phys. Rev. 89, 689 (1953).
311. R. J. Elliott, Phys. Rev. 96, 266 (1954); в книге «Defects in Crystalline Solids», Bristol, 1954, p. 12.
312. В. В. Андреев, В. И. Герасименко, ЖЭТФ 35, 1209 (1958).
313. Y. Yafet, Solid State Phys., vol. 14, New York, 1963, p. 1.
314. F. Vescial, N. S. von Vander, R. T. Schumacher, Phys. Rev. 134, A1286 (1964).
315. Н. С. Гарифьянов, ЖЭТФ 32, 149 (1957).
316. Н. С. Гарифьянов, М. А. Стариков, ЖЭТФ 35, 798 (1958).
317. F. J. Dyon, Phys. Rev. 98, 349 (1955).
318. М. Я. Азбель, В. И. Герасименко, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 31, 357 (1956); 32, 1212 (1957).
319. М. Я. Азбель, В. И. Герасименко, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 35, 69 (1958).
320. И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, В. И. Герасименко, Phys. Chem. Sol. 1, 164 (1956).
321. J. I. Kaplan, Phys. Rev. 115, 575 (1959).
322. H. C. Torrey, Phys. Rev. 104, 563 (1956).
323. T. Murao, J. Phys. Soc. Japan 16, 1940 (1961).
324. T. W. Griswold, A. F. Kip, Ch. Kittel, Phys. Rev. 88, 951 (1952).
325. A. F. Kip, T. W. Griswold, A. M. Portis, Phys. Rev. 92, 544 (1953).
326. G. Feher, T. W. Griswold, Phys. Rev. 93, 952 (1954).
327. S. Gutowsky, P. J. Frank, Phys. Rev. 94, 1067 (1954).
328. R. T. Schumacher, T. R. Carver, C. P. Slichter, Phys. Rev. 95, 1089 (1954).
329. G. Feher, A. F. Kip, Phys. Rev. 95, 1343 (1954).
330. P. L. Pender, Phys. Rev. 134, A1174 (1964).
331. A. Biennstock, H. Brooks, Phys. Rev. 136, A784 (1964).
332. R. B. Lewis, T. R. Carver, Phys. Rev. Lett. 12, 693 (1964).
333. A. D. Caplin, Phil. Mag. 10, 241 (1964).
334. L. C. Hebel, E. I. Blount, G. E. Smith, Phys. Rev. 138, A1636 (1965).
335. R. J. Pressley, N. L. Berk, Phys. Rev. 140, A1207 (1965).
336. R. J. Kearney, A. R. Mackintosh, R. C. Young, Phys. Rev. 140, A1671 (1965).
337. S. Schultz, C. Latham, Phys. Rev. Lett. 15, 148 (1965).
338. J. E. Cousins, R. Dupré, Phys. Lett. 14, 177 (1965).
339. В. П. Калашников, ФТТ 8, 2130 (1966); ФММ 22, 786 (1966).
340. M. M. Walsh, Jr., L. W. Rupp, Jr., P. H. Schmidt, Phys. Rev. 142, 414 (1966); Phys. Rev. Lett. 16, 181 (1966).
341. M. Lampe, P. M. Platzman, Phys. Rev. 150, 340 (1966).
342. G. D. Gaspari, Phys. Rev. 151, 215 (1966).
343. S. Schultz, M. R. Shanabarger, Phys. Rev. Lett. 16, 178 (1966).
344. M. Stronin, O. F. Kammerer, Phys. Rev. Lett. 16, 456 (1966).
345. W. J. O'Sullivan, J. E. Schirber, Phys. Rev. Lett. 16, 691 (1966).
346. D. Griffiths, B. R. Coles, Phys. Rev. Lett. 16, 1093 (1966).
347. J. I. Kaplan, J. Phys. Chem. Solids 27, 19 (1966).
348. R. H. Webb, Phys. Rev. 158, 225 (1967).
349. N. S. Van der Ven, Phys. Rev. Lett. 18, 277 (1967).
350. М. Я. Азбель, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 33, 792 (1957).
351. J. Owen, M. Browne, W. D. Knight, Ch. Kittel, Phys. Rev. 102, 1501 (1956); J. Owen, M. Browne, V. Arp, A. F. Kip, J. Phys. Chem. Solids 2, 85 (1957).
352. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 16, 981 (1946).
353. J. Korrington, Physica 16, 601 (1950).
354. W. D. Knight, Phys. Rev. 76, 1259 (1949).
355. A. F. Kip, Rev. Mod. Phys. 25, 229 (1953).
356. A. F. Kip, Ch. Kittel, A. M. Portis, R. Barton, F. H. Spedding, Phys. Rev. 89, 518 (1953).
357. С. Г. Салихов, ЖЭТФ 26, 447 (1954).
358. С. А. Альтшулер, ЖЭТФ 26, 439 (1954).

359. A. M. Harris, J. Popplewell, R. S. Tebble, Proc. Phys. Soc. 85, 513 (1965).
360. R. G. Barnes, D. A. Cornell, D. R. Torgeson, Phys. Rev. Lett. 16, 233 (1966).
361. R. B. Lewis, G. C. Alexandrakis, T. R. Carver, Phys. Rev. Lett. 17, 854 (1966).
362. H. Merz, K. Ulmer, Phys. Lett. 22, 251 (1966).
363. R. G. Goodrich, G. E. Everett, Phys. Rev. 141, 541 (1966).
364. A. M. Portis, A. F. Kip, Ch. Kittel, W. H. Bratton, Phys. Rev. 90, 988 (1953).
365. R. C. Fletcher, W. A. Yager, G. L. Pearson, F. R. Merritt, Phys. Rev. 95, 844 (1954).
366. G. Feher, Phys. Rev. 103, 834 (1956).
367. G. Feher, D. K. Wilson, E. A. Gere, Phys. Rev. Lett. 3, 25 (1959).
368. G. Feher, J. C. Hensel, E. A. Gere, Phys. Rev. Lett. 5, 309 (1960).
369. A. Honig, E. Stupp, Phys. Rev. Lett. 1, 275 (1958).
370. G. Feher, E. A. Gere, Phys. Rev. 114, 1245 (1959).
371. L. Roth, Phys. Rev. 118, 1534 (1960).
372. H. Hasegawa, Phys. Rev. 118, 1523 (1960).
373. D. K. Wilson, G. Feher, Phys. Rev. 124, 1068 (1961).
374. Г. Л. Бир, Е. И. Битников, Г. Е. Пиркус, J. Phys. Chem. Solids 24, 1467. 1475 (1963).
375. D. Jerome, J. M. Winter, Phys. Rev. 134, A1001 (1964).
376. G. W. Ludwig, Phys. Rev. 137, A1520 (1965).
377. K. Morigaki, T. Mitsuma, J. Phys. Soc. Japan 20, 62 (1965).
378. Б. М. Хабибуллин, ФММ 22, 3 (1966).
379. N. Almelund, B. Goldstein, Phys. Rev. 149, 687 (1966).
380. W. M. Walsh, Jr., J. P. Remeika, L. W. Rupp, Jr., Phys. Rev. 152, 223 (1966).
381. D. S. Downs, F. S. Williams, Phys. Rev. 170, 763 (1968).
382. H. H. Woodbury, G. W. Ludwig, Phys. Rev. 117, 102 (1960); 124, 1083: 126, 466 (1961).
383. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, Phys. Rev. Lett. 5, 98 (1960).
384. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, Solid State Physics, vol. 13, New York, 1962 p. 223.
385. G. Feher, в книге «Paramagnetic Resonance», vol. II, New York, 1963, p. 715
386. Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, УФН 83, 433 (1964).
387. J. E. Drumheller, R. S. Rubins, Phys. Rev. 133, A1099 (1964).
388. R. S. Title, Phys. Rev. 133, A1613 (1964).
389. D. J. A. Gannon, Phys. Rev. 134, A1300 (1964).
390. E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller, R. S. Rubins, Phys. Rev. 135, A86 (1964).
391. E. Ymaku, R. G. Barnes, Phys. Rev. 135, A144 (1964).
392. J. J. Krebs, Phys. Rev. 135, A396 (1964).
393. S. A. Marshall, J. A. Hodges, R. A. Serway, Phys. Rev. 136, A1024 (1964).
394. Те-Тсе Чанг, Phys. Rev. 136, A1413 (1964).
395. J. C. Garth, Phys. Rev. 140, A656 (1965).
396. Л. Н. Ансельм, Г. Л. Бир, И. Е. Мильникова, М. П. Петров, ФТТ 8, 1013 (1966).
397. L. Rimai, T. Kushida, Phys. Rev. 143, 160 (1966).
398. R. P. van Stapelle, J. C. M. Henning, G. E. G. Hardeman, P. F. Bongers, Phys. Rev. 150, 310 (1966).
399. T. I. Barry, Solid State Comm. 4, 123 (1966).
400. J. H. Pifer, Phys. Rev. 157, 272 (1967).
401. D. M. Hannon, Phys. Rev. 164, 366 (1967).
402. H. D. Powell, C. A. Reed, J. Chem. Phys. 46, 2127 (1967).
403. M. R. Kagan, J. F. Lally, R. Meister, P. H. E. Mejer, Phys. Rev. 166, 234 (1968).
404. V. A. Miler, E. L. Offenbacher, Phys. Rev. 166, 269 (1968).
405. L. L. Chase, Phys. Rev. 168, 341 (1968).
406. W. C. Holton, M. de Wit, T. L. Estle, B. Dischler, J. Schneider, Phys. Rev. 169, 359 (1968).
407. R. S. Titb, Phys. Rev. 133, A198 (1964).
408. R. Kohler, P. Thaddeus, Phys. Rev. 134, A1204 (1964).
409. M. J. Weber, R. W. Bierig, Phys. Rev. 134, A1492 (1964).
410. R. L. White, G. F. Herrmann, J. W. Carson, M. Mandel, Phys. Rev. 136, A231 (1964).
411. B. A. Calhoun, J. Overmeyer, J. Appl. Phys. 35, 989 (1964).
412. M. Abraham, R. A. Weeks, G. W. Clark, C. E. Finch, Phys. Rev. 137, A138 (1965).

413. E. S. Sabisky, Phys. Rev. 141, 352 (1966).  
414. F. R. Merritt, H. Guggenheim, C. G. B. Garrett, Phys. Rev. 145, 188 (1966).  
415. K. L. Brower, H. J. Stapleton, E. O. Brower, Phys. Rev. 146, 233 (1966).  
416. S. D. McLaughlan, P. A. Forrester, A. F. Fraу, Phys. Rev. 146, 344 (1966).  
417. S. D. McLaughlan, Phys. Rev. 150, 118 (1966); 160, 287 (1967).  
418. L. A. Boatner, M. M. Abraham, Phys. Rev. 163, 213 (1967).  
419. J. Rosenthal, Phys. Rev. 164, 363 (1967).  
420. K. L. Brower, H. J. Stapleton, J. Chem. Phys. 46, 888 (1967).  
421. Z. Sronbek, M. Tachiki, P. H. Zimmerman, R. Orbach, Phys. Rev. 165, 435 (1968).  
422. I. C. Kravitz, W. W. Piper, Phys. Rev. 146, 322 (1966).  
423. T. L. Estle, W. C. Holton, Phys. Rev. 150, 159 (1966).  
424. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 18, 384 (1954).  
425. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ 33, 773 (1957).  
426. М. Ф. Дейген, Л. А. Шулъман, Журнал оптики и спектроскопии 3, 21 (1957).  
427. В. Я. Зевин, Журн. оптики и спектроскопии 3, 660 (1957).  
428. Л. А. Шулъман, Журн. общ. химии 3, 684 (1957).  
429. М. Д. Глиничук, М. Ф. Дейген, ЖТФ 28, 1981 (1958); ФТТ 4, 2521 (1962).  
430. М. Ф. Дейген, О. Б. Ройцци, Укр. физ. журн. 3, 439 (1958).  
431. М. Ф. Дейген, Г. В. Коробко, ФТТ 5, 1126 (1963).  
432. М. Ф. Дейген, М. Д. Глиничук, ФТТ 5, 3250 (1963).  
433. М. Ф. Дейген, В. М. Маевский, В. Я. Зевин, И. И. Витриховский, ФТТ 6, 2756 (1964).  
434. H. Seidel, H. C. Wolf, Phys. stat. sol. 12, 3 (1965).  
435. C. A. Hutchinson, Phys. Rev. 75, 1769 (1949).  
436. E. E. Schneider, T. S. England, Physica 17, 221 (1951).  
437. M. Tinkham, A. F. Kip, Phys. Rev. 83, 657 (1951).  
438. C. P. Slichter, Phys. Rev. Lett. 5, 197 (1960).  
439. W. C. Holton, H. Blum, Phys. Rev. 125, 89 (1962).  
440. F. Hughes, Phys. stat. sol. 5, 55 (1964).  
441. J. Argends, A. J. Dekker, Phys. stat. sol. 5, 265 (1964).  
442. W. Kanzig, Phys. Rev. 99, 1890 (1955).  
443. C. J. Delbecq, B. Smaller, P. H. Yaster, Phys. Rev. 104, 599 (1956).  
444. А. А. Галкин, Я. А. Шамфаров, А. В. Стефаншица, ЖЭТФ 32, 1581 (1957).  
445. R. A. Ogg, J. Chem. Phys. 14, 114, 205 (1946).  
446. R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc. 68, 155 (1946).  
447. J. Карлаи, Ch. Kittel, J. Chem. Phys. 21, 1429 (1953).  
448. М. Ф. Дейген, ЖЭТФ 26, 293, 300 (1954); Укр. физ. журн. 1, 245 (1956).  
449. С. И. Пекар, ЖЭТФ 16, 341 (1946).  
450. М. Ф. Дейген, С. И. Пекар, ЖЭТФ 34, 684 (1958).  
451. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17, 1274 (1931).  
452. G. E. G. Hardeман, Philips Techn. Rev. 24, 206 (1962/63).  
453. С. А. Альтшулер, Б. И. Кочелаев, А. М. Леушин, УФН 75, 459 (1961).  
454. С. А. Альтшулер, ДАН СССР 85, 1235 (1952); ЖЭТФ 28, 38, 49 (1955).  
455. С. А. Альтшулер, М. М. Зарипов, Л. Я. Шекун, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 844 (1957).  
456. С. А. Альтшулер, Ш. Ш. Башкиров, А. М. Леушин, ФТТ 3, 1501 (1961).  
457. E. H. Jacobson, N. S. Shiren, E. B. Tucker, Phys. Rev. Lett. 3, 81 (1954).  
458. N. S. Shiren, E. B. Tucker, Phys. Rev. Lett. 6, 105 (1961).  
459. N. S. Shiren, Phys. Rev. Lett. 6, 168 (1961).  
460. N. S. Shiren, Phys. Rev. 128, 2103 (1962).  
461. А. Р. Кессель, У. Х. Копвиллем, ФТТ 5, 667 (1963).  
462. А. И. Ахпезер, J. Phys. USSR 1, 290 (1939).  
463. N. E. Wömmel, Phys. Rev. 96, 220 (1954).  
464. L. Маскенам, Phys. Rev. 98, 1181; 100, 655 (1955).  
465. W. I. Добров, Phys. Rev. 134, A734 (1964); 146, 268 (1966).  
466. E. H. Jacobsen, K. W. H. Stevens, Phys. Rev. 129, 2036 (1963).  
467. А. И. Ахпезер, М. И. Каганов, Г. Я. Любарский, ЖЭТФ 32, 837 (1957).  
468. E. I. Blount, Phys. Rev. 114, 418 (1959).  
469. В. П. Силли, ЖЭТФ 38, 977 (1960).  
470. A. B. Pippard, Phil. Mag. (8) 2, 1147 (1957).  
471. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A257, 165 (1960).  
472. D. H. Reneker, Phys. Rev. 115, 303 (1959).

473. R. W. Morse, J. D. Gavenda, Phys. Rev. Lett. 2, 250 (1959).
474. А. А. Галкин, Э. А. Канер, А. П. Каролюк, ДАН СССР 134, 74 (1960).
475. E. B. Tucker, Phys. Rev. Lett. 6, 183, 547 (1961).
476. А. П. Каролюк, Т. А. Пушак, ЖЭТФ 41, 1689 (1961).
477. W. W. Roberts, Phys. Rev. 119, 1889 (1960); Phys. Rev. Lett. 6, 453 (1961).
478. A. Myers, Am. J. Phys. 29, 143 (1961).
479. D. F. Gibbons, Phil. Mag. 6, 445 (1961).
480. П. А. Безуглый, А. А. Галкин, А. И. Пушкин, А. И. Хомченко, ЖЭТФ 42, 84 (1962).
481. V. J. Asterling, H. V. Bohm, Phys. Rev. 125, 812, 128, 1021 (1962).
482. I. G. Mavroides, B. Lax, K. I. Button, Y. Shapira, Phys. Rev. Lett. 9, 451 (1962).
483. J. A. Rayne, Phys. Lett. 2, 128 (1962); Phys. Rev. 129, 652; 131, 653 (1963); 133, A1104 (1964).
484. П. А. Безуглый, А. А. Галкин, А. И. Пушкин, ЖЭТФ 44, 71 (1963).
485. Y. Eckstein, Phys. Rev. 129, 12 (1963).
486. J. B. Ketterson, Phys. Rev. 129, 18 (1963).
487. G. N. Kamm, H. V. Bohm, Phys. Rev. 131, 111 (1963).
488. B. Segall, Phys. Rev. 131, 121 (1963).
489. A. R. Mackintosh, Phys. Rev. 131, 2420 (1963).
490. T. Olsen, J. Phys. Chem. Solids 24, 649 (1963).
491. M. R. Daniel, L. Mackinnon, Phil. Mag. 8, 537 (1963).
492. П. А. Безуглый, А. А. Галкин, С. Е. Жеваго, ЖЭТФ 47, 825 (1964); ФТТ 7, 480 (1965).
493. C. K. Jones, J. A. Rayne, Phys. Lett. 8, 155 (1964).
494. L. Eriksson, O. Reckman, S. Hörnfeldt, J. Phys. Chem. Solids 25, 1339 (1964).
495. R. Fosshelm, T. Olsen, Phys. stat. sol. 6, 867 (1964).
496. H. J. Foster, P. H. Meijer, E. V. Mielczarek, Phys. Rev. 139, A1849 (1965).
497. C. K. Jones, J. A. Rayne, Phys. Lett. 14, 13 (1965); Phys. Rev. 139, 1876 (1965).
498. B. C. Deaton, Phys. Rev. 140, A2051 (1965).
499. Y. Shapira, S. J. Williamson, Phys. Lett. 14, 73 (1965).
500. J. Trivisonno, M. S. Said, L. A. Paner, Phys. Rev. 147, 518 (1966).
501. E. W. Fenton, S. B. Woods, Phys. Rev. 151, 424 (1966).
502. B. J. Miller, Phys. Rev. 151, 519 (1966).
503. J. R. Boyd, J. D. Gavenda, Phys. Rev. 152, 645 (1966).
504. J. D. Gavenda, Phys. Rev. Lett. 16, 228 (1966).
505. S. Mase, Y. Fujimori, H. Mori, J. Phys. Soc. Japan 21, 1744 (1966).
506. H. P. Anbaner, Phys. Rev. 155, 673 (1967).
507. J. B. Ketterson, R. W. Stark, Phys. Rev. 156, 748 (1967).
508. L. R. Testardi, R. R. Soden, Phys. Rev. 158, 581 (1967).
509. В. Л. Гуревич, ЖЭТФ 37, 71, 1680 (1957).
510. M. S. Steinberg, Phys. Rev. 109, 1486; 110, 772 (1958).
511. N. Mikoshiba, J. Phys. Soc. Japan 13, 759 (1958).
512. T. Kjeldaas, Jr. Phys. Rev. 113, 1473 (1959).
513. T. Kjeldaas, Jr., T. Halstein, Phys. Rev. Lett. 2, 340 (1959).
514. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. A257, 165 (1959).
515. Э. А. Канер, ЖЭТФ 38, 212; 39, 1071 (1960).
516. M. H. Cohen, M. J. Harrison, W. A. Harrison, Phys. Rev. 117, 937 (1960).
517. В. И. Герасименко, ЖЭТФ 40, 585 (1961).
518. В. Л. Гуревич, В. Г. Скобов, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ 40, 786 (1961).
519. Г. Л. Коткин, ЖЭТФ 41, 281 (1961).
520. Э. А. Канер, В. Г. Песчанский, И. А. Привороцкий, ЖЭТФ 40, 212 (1961).
521. H. Stolz, Phys. stat. sol. 1, 222, 451 (1961).
522. H. Stolz, Ann. d. Phys. 7, 353 (1961).
523. H. Stolz, Zs. Naturforsch. 16a, 406 (1961).
524. Э. А. Канер, ЖЭТФ 43, 216 (1962).
525. J. J. Quinn, S. Rodriguez, Phys. Rev. 128, 2494 (1962).
526. М. С. Свицкий, ЖЭТФ 44, 628 (1963).
527. С. В. Гандевич, В. Л. Гуревич, ЖЭТФ 45, 587 (1963).
528. П. С. Зырянов, ФММ 13, 641 (1962).
529. Б. Н. Филиппов, ЖЭТФ 46, 223 (1964).
- 529а. К. В. Власов, ФММ 21, 176 (1966).
530. H. Stolz, Phys. stat. sol. 3, 1153, 1493, 1957 (1963); 9, 3 (1965).
531. H. E. Vommel, Phys. Rev. 100, 758 (1955).
532. Э. А. Канер, В. Л. Фалько, ЖЭТФ 46, 1344 (1964).
533. Y. Eckstein, J. B. Ketterson, S. G. Eckstein, Phys. Rev. 135, A740 (1964).
534. S. G. Eckstein, Phys. Rev. Lett. 12, 360 (1964).

535. Y. Sawada, E. Burstein, Phys. Rev. 150, 456 (1966).  
536. D. N. Langenberg, J. J. Quinn, S. Rodriguez, Phys. Rev. Lett. 12, 104 (1964).  
537. Y. Shapira, B. Lax, Phys. Rev. Lett. 12, 166 (1964).  
538. Y. Shapira, Phys. Rev. Lett. 13, 162 (1964).  
539. A. M. Toxen, S. Tansal, Phys. Rev. 137, A211 (1965).  
540. J. J. Quinn, Phys. Rev. 137, A889 (1965).  
541. Г. З. Гершуни, ЖЭТФ 39, 326 (1960).  
542. В. Г. Песчанский, И. А. Привороцкий, ФММ 12, 327 (1961).  
543. Г. Акрамов, ФТТ 5, 1310 (1963).  
544. S. H. Lin, A. M. Toxen, Phys. Rev. 138, A487 (1965).  
545. J. Mertsching, H. Stolz, Phys. stat. sol. 8, 847 (1965).  
546. Б. Н. Филиппов, П. С. Зырянов, ФММ 23, 769, 24, 18 (1967).  
547. J. J. Quinn, S. Rodriguez, Phys. Rev. Lett. 9, 145 (1962).  
548. G. A. Alers, P. A. Fleury, Phys. Rev. 129, 2425 (1963).  
549. S. Rodriguez, Phys. Rev. 130, 1778 (1963).  
550. S. Rodriguez, Phys. Rev. 132, 535 (1963).  
551. G. A. Alers, R. T. Swim, Phys. Rev. Lett. 11, 72 (1963).  
552. Л. Д. Абдуладзе, З. С. Каглишвили, ФТТ 10, 1902 (1968).  
553. K. J. Button, B. Lax, C. C. Bradley, Phys. Rev. Lett. 21, 30 (1968).  
554. P. Eisenberger, P. S. Pershan, D. K. Bosomworth, Phys. Rev. 188, 1177 (1969).  
555. K. J. Button, G. Landwehr, C. C. Bradley, Phys. Rev. Lett. 23, 14 (1969).  
556. J. Waldman, D. M. Larsen et al., Phys. Rev. Lett. 23, 1033 (1969).  
557. J. R. Apel, T. O. Poesler, C. R. Westgate, Appl. Phys. Lett. 14, 161 (1969).  
558. A. L. Mears, R. A. Stradling, Sol. State Commun. 7, 1267 (1969).  
559. Ю. Ф. Кумпик, Е. И. Бухштаб, ЖЭТФ 54, 63 (1968).  
560. М. С. Хайкин, С. М. Черемиси, ЖЭТФ 54, 69 (1968).  
561. М. Я. Азбель, В. Г. Песчанский, ЖЭТФ 54, 477 (1968).  
562. В. П. Силин, ЖЭТФ 54, 1016 (1968).  
563. В. П. Набережных, Н. К. Даньшин, Л. Т. Цимбал, ЖЭТФ 55, 389 (1968).  
564. A. E. Dixon, W. R. Datars, Phys. Rev. 175, 928 (1968).  
565. R. G. Chambers, Phys. Kondens. Materie 9, 171 (1969).  
566. J. F. Carolan, A. P. von Gelder, Phys. Rev. Lett. 25, 1433 (1970).  
567. В. С. Эдельман, ЖЭТФ 54, 1726 (1968); УФН 102, 55 (1970).  
568. Б. А. Тавгер, В. И. Демиховский, УФН 96, 61 (1968).  
569. Э. А. Канер, В. Ф. Гауптмахер, УФН 94, 193 (1968).  
570. Т. О. Пoesler, J. R. Apel, Phys. Lett. 32, A208 (1970).  
571. K. Pfeuffer, Phys. stat. sol. 29, 171 (1968).  
572. U. Haeblerlen, J. S. Wangh, Phys. Rev. 185, 420 (1969).  
573. H. Böttger, Phys. stat. sol. 32, 415 (1969).  
574. J. Levy, Phys. Rev. 1B, 4261 (1970).  
575. Д. И. Кадыров, И. Г. Шапошников, Compt. rend. 271, B611 (1970); ФММ 29, 58 (1970).  
576. D. Walgraef, P. Brockmans, Phys. Rev. 187, 421, 430 (1969).  
577. N. M. Atherton, Sci. Progr., Oxford 56, 179 (1968).  
578. Б. М. Хабибуллин, ЖЭТФ 54, 1865 (1968).  
579. A. W. Overhauser, A. M. de Graaf, Phys. Rev. 168, 763 (1968).  
580. Н. С. Гарифьянов, Э. Г. Харахашьян, Ф. Г. Черкасов, ФММ 28, 383 (1969).  
581. B. Caroli, C. Caroli, D. R. Fredkin, Phys. Rev. 178, 598 (1969).  
582. A. M. de Graaf, A. W. Overhauser, Phys. Rev. 180, 701 (1969).  
583. J. I. Kaplan, M. L. Glasser, Phys. Rev. 183, 408 (1969).  
584. M. B. Walker, Phys. Rev. 1B, 3690 (1970).

## ГАЛЬВАНО- И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ, НЕ ОБЛАДАЮЩИХ МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ

### § 1. Феноменологическая теория гальвано- и термомагнитных эффектов

**1. Классификация эффектов.** В предыдущих главах книги в основном шла речь о термодинамически равновесных магнитных свойствах вещества (магнитная восприимчивость в постоянных и переменных полях). Только при изложении проблемы времени релаксации (гл. 13) рассматривались процессы перехода электронно-ионной системы кристалла из неравновесных состояний в равновесные. При этом на электроны и ионы могли действовать внешние электромагнитные поля, звуковые колебания, могли сказываться и внутренние взаимодействия. Процессы, связанные с переносом заряда, импульса, магнитного момента, массы частиц и т. п., принято называть *процессами переноса* или *кинетическими явлениями*. Здесь мы кратко \*) рассмотрим некоторые кинетические явления в металлах и полупроводниках, не обладающих атомным магнитным порядком, когда среди внешних полей обязательно присутствует магнитное поле. При этом мы ограничимся лишь случаем стационарных кинетических явлений, когда величины, характеризующие процесс переноса — плотность электрического тока, тепловой поток, напряженности внешних электрических и магнитных полей *не зависят от времени*. Конкретно будут рассмотрены два класса стационарных кинетических явлений:

1) *гальваномагнитные* под которыми понимается совокупность эффектов, возникающих в электронных проводниках (металлах и полуметаллах) под действием магнитного поля  $H$ , когда в них протекает электрический ток плотности  $J$ , и 2) *термомагнитные*, под которыми понимается совокупность эффектов, возникающих в электронных проводниках под действием магнитного поля  $H$ , когда в них имеется тепловой поток плотности  $w$ .

При этом главное внимание будет уделено гальваномагнитным эффектам в металлах, которые хорошо иллюстрируют класс магнитных кинетических явлений в кристаллах вообще.

Эти явления с равным правом можно отнести не только к магнитным, но также к электрическим и соответственно к тепловым эффектам. Однако наиболее характерные черты этих явлений связаны с активным воздействием внешнего *магнитного* поля на движение носителей тока. Именно этот магнитный аспект и будет интересовать нас прежде всего.

Дело в том, что сильные магнитные поля здесь выступают в качестве уникального «инструмента» для исследования важнейшей динамической характеристики носителей тока в кристаллах — закона дисперсии  $\epsilon(\rho)$ , описывающего зависимость энергии носителей тока  $\epsilon$  от его квазиимпульса  $\rho$ . Это становится возможным благодаря тому, что в сильных магнитных полях циклотронная частота  $\omega_H \gg \tau^{-1}$ , т. е. значительно больше частоты столкновений носителей с различно рода рассеивателями, и поэтому в первом приближении можно пренебрегать эффектами рассеяния. Тогда движение носителя в кристалле полностью определено его законом дисперсии  $\epsilon(\rho)$  и внешним магнитным полем. Иными словами, сильное магнитное поле позволяет как бы *отключить* эффект случайных столкновений, мешающий исследованию динамических свойств носителя. Именно поэтому изучению гальвано- и термомагнитных явлений в сильных магнитных полях уделяется большое внимание. Эти явления позволяют также, наряду с другими методами, исследовать и механизмы релаксации носителей тока в кристаллах металлов и полупроводников.

Гальвано- и термомагнитные эффекты могут быть *трех* типов в зависимости от взаимной ориентации вектора магнитного поля  $H$  и вектора плотности электрического тока  $J$  или теплового потока  $w$ .

\*) Более подробное изложение можно найти в монографиях по теории металлов и полупроводников, а также в специальных обзорах: Жан [1], Цидильковский (1960); Зоммерфельд и Франк [2]; Макдональд и Саргинсон [3]; Блатт (1963); Дрезден [4]. Лифшиц и Каганов [5], Бир [6], Дельвс [7]. До 1957 г. наиболее полная библиография дана в обзоре [1].

1. *Поперечные* эффекты в *поперечном* магнитном поле, когда поле перпендикулярно к токам ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{j}$ ;  $\mathbf{H} \perp \mathbf{w}$ ), а исследуемый эффект (разность потенциалов, градиент температуры и т. п.) измеряется в «третьем» направлении — перпендикулярном к  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{j}$  (или  $\mathbf{w}$ ).

2. *Продольные* эффекты в *поперечном* магнитном поле, когда поле перпендикулярно к токам, а эффект измеряется вдоль направления тока.

3. *Продольные* эффекты в *продольном* магнитном поле, когда поле параллельно токам ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{j}$ ;  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{w}$ ) и эффект измеряется в этом же направлении.

2. **Общие соотношения.** В основу определения всех гальвано- и термомагнитных коэффициентов положены [Ландау и Лифшиц (1957)] формулы для двух векторных потоков: *объемной* плотности тока проводимости \*)  $\mathbf{j}$  и *объемной* плотности потока тепла \*\*)  $\mathbf{w}$ . Это следует здесь подчеркнуть, потому что при изучении термомагнитных явлений необходимо рассматривать пространственно-неоднородные системы, поскольку в качестве обобщенных сил, создающих потоки, выступают пространственные неоднородности температуры  $T(\mathbf{r})$  и химического потенциала  $\zeta(\mathbf{r})$ . В таких системах ( $\partial T/\partial x_i \neq 0$  и  $\partial \zeta/\partial x_i \neq 0$ ) ток проводимости  $\mathbf{j}$ , вообще говоря, не совпадает с  $\mathbf{j}^{(e)}$  — *объемной* плотностью потока заряда. Это различие  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{j}^{(e)}$  в пространственно-неоднородных системах появляется тогда, когда носители тока начинают давать заметный вклад в намагниченность системы, другими словами, когда среди термодинамических характеристик состояния системы носителей появляется их намагниченность  $\mathbf{I}_{\text{носит}}$  (диамагнетизм Ландау, парамагнетизм Паули и ферромагнетизм в модели коллективизированных электронов). Действительно, в этих условиях [когда  $\mathbf{I}_{\text{носит}}$  зависит от  $\mathbf{r}$  через  $T(\mathbf{r})$  и  $\zeta(\mathbf{r})$ ]

$$\mathbf{j}^{(e)} = \mathbf{j} + c \operatorname{rot} \mathbf{I}_{\text{носит}}.$$

Как следует из этой формулы,  $\mathbf{j} = \mathbf{j}^{(e)}$  только в пространственно-однородных системах, когда  $\operatorname{rot} \mathbf{I}_{\text{носит}} = 0$  и всегда при  $\mathbf{I}_{\text{носит}} = 0$ .

Еще большую осторожность следует проявлять при нахождении величины плотности потока тепла  $\mathbf{w}$ . Даже в пространственно-однородных системах (когда потоки обусловлены слабым электрическим полем  $\mathbf{E}$ ) величина разности потока энергии  $\mathbf{j}^{(U)}$  и  $(\zeta/e) \mathbf{j}$  ( $e$  — заряд носителя тока) не является потоком тепла, поскольку в  $\mathbf{j}^{(U)}$  содержится еще поток магнитной энергии (вклад в вектор Пойнтинга от намагниченности), равный  $(c/4\pi)[\mathbf{E}(\mathbf{H} - \mathbf{B})] = -c[\mathbf{E}\mathbf{I}_{\text{носит}}]$ . В общем случае пространственно-неоднородных систем, когда носители тока вносят вклад в намагниченность (равный  $\mathbf{I}_{\text{носит}}$ ), ток проводимости  $\mathbf{j}$  и поток тепла  $\mathbf{w}$  определяются формулами, найденными впервые в работах Зырянова и Силкина [8, 9] (см. также работы Образцова [10], Ахизера, Барьяхтара и Пелетминского [11], а также [12—17] и обзор [18]):

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \operatorname{Sp}(\hat{\rho}, \hat{\mathbf{j}}^{(e)}) - c \operatorname{rot} \mathbf{I}_{\text{носит}}, \\ \mathbf{w}(\mathbf{r}) &= \operatorname{Sp}(\hat{\rho}, \hat{\mathbf{j}}^{(U)}) - \frac{\zeta}{c} \mathbf{j} - \mathbf{Q}_{\mathbf{I}_{\text{носит}}}, \end{aligned} \right\} \quad (14.1)$$

где

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{I}_{\text{носит}}} = -c[\mathbf{E}\mathbf{I}_{\text{носит}}] + \frac{c}{e} \left\{ T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_{\zeta} + \zeta \left( \frac{\partial}{\partial \zeta} \right)_T \right\} \int_{-\infty}^{\zeta} d\zeta' \operatorname{rot} \mathbf{I}_{\text{носит}}(T, \zeta').$$

Все соотношения термодинамики необратимых процессов (принцип симметрии кинетических коэффициентов Онзагера, соотношение Эйнштейна, возрастание энтропии) относятся к потокам  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ , но отнюдь не к  $\mathbf{j}^{(e)}$  и  $\mathbf{j}^{(U)}$ . С помощью этих потоков  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{w}$  определяются гальвано- и термомагнитные коэффициенты как в классических, так и в квантовых системах. Для дальнейшего нам удобно соотношения, связывающие обобщенные силы  $E$ ,  $\partial \zeta/\partial x_k$ ,  $\partial T/\partial x_k$  и вызванные ими потоки  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{w}$ , записывать в форме, предложенной Мейкспером [19] и Калленом [20] \*\*\*):

$$\left. \begin{aligned} E_i^* &= \rho_{ik} j_k - e_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ w_i &= -\pi_{ih} j_h - \lambda_{ih} \frac{\partial T}{\partial x_h} \quad (i, k = 1, 2, 3), \end{aligned} \right\} \quad (14.2)$$

\*) Ток проводимости есть часть *объемной* плотности потока заряда  $\mathbf{j}^{(e)} = \operatorname{Sp}(\hat{\rho}, \hat{\mathbf{j}}^{(e)})$  ( $\hat{\rho}$  — матрица плотности, а  $\hat{\mathbf{j}}^{(e)}$  — оператор плотности потока заряда), вносящая вклад в перенос заряда через поперечное сечение всего проводника.

\*\*) Аналогично  $\mathbf{w}$  — часть *объемной* плотности потока энергии  $\mathbf{j}^{(U)} = \operatorname{Sp}(\hat{\rho}, \hat{\mathbf{j}}^{(U)})$  ( $\hat{\mathbf{j}}^{(U)}$  — оператор плотности потока энергии), вносящая вклад в перенос энергии через поперечное сечение всего проводника при  $\mathbf{j} = 0$ .

\*\*\*) Дважды встречающийся индекс у символов в данном одночлене (например,  $\rho_{ih} j_h$ ) здесь и во всех последующих формулах настоящей главы, если нет специальной оговорки, означает суммирование от 1 до 3 по этому индексу.



где  $\partial T/\partial x_k$  — градиент температуры вдоль оси  $x_k$ ,  $E_i^*$  — эффективное электрическое поле, равное  $E_i - (1/e) \partial \zeta/\partial x_i$ . Тензорные коэффициенты в (14.2) представляют собой вполне определенные физические величины, характер которых обусловлен условиями опыта (см. ниже).  $\rho_{ik}$  — тензор удельного электросопротивления,  $\lambda_{ik}$  — тензор удельной теплопроводности,  $e_{ik}$  — тензор абсолютной термо-э. д. с. (или Зеебека) и  $\pi_{ik}$  — тензор Пельтье. Все эти тензоры являются функциями магнитного поля  $H$ , температуры, давления и других термодинамических переменных. Вид этих функций может быть определен лишь в микроскопической теории. Компоненты тензоров  $\rho_{ik}$ ,  $\lambda_{ik}$ ,  $e_{ik}$  и  $\pi_{ik}$  связаны между собой; характер этой связи можно установить с помощью соотношений взаимности Онзагера, известных из статистической физики (см., например, Ландау и Лифшиц (1964, 1957), а также работы [21—29]). Эти соотношения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \rho_{ik}(H) &= \rho_{ki}(-H); \\ \lambda_{ik}(H) &= \lambda_{ki}(-H); \\ T \cdot e_{ik}(H) &= \pi_{ki}(-H). \end{aligned} \right\} (14.3)$$

Детальное исследование пространственно-временной симметрии линейных кинетических коэффициентов в присутствии внешнего магнитного поля для кристаллов, обладающих и не обладающих атомным магнитным порядком, провел Клайнер [30]. Развивый им метод может быть в принципе использован и для анализа свойств симметрии нелинейных кинетических коэффициентов. Клайнер показал, что соотношения Онзагера (14.3) можно обобщить, и нашел это обобщение. Все (1651) трехмерные пространственные группы (см. гл. 18 и 19), в которых учитывается инверсия времени, разбиваются на три класса. I класс: 230 групп, которые одним из элементов симметрии содержат инверсию времени; II класс: 230 групп, не содержащих такого элемента, и III класс: 1191 группа, содержащая инверсию времени лишь в комбинации с пространственными преобразованиями симметрии. Класс I соответствует немагнитным кристаллам, а классы II и III — магнитным. Соотношения взаимности в обычной форме (14.3) справедливы всегда для кристаллов класса I и для некоторых кристаллов класса II. В случае же класса III они применимы лишь в видоизмененной форме, найденной Клайнером [30] (см. также гл. 25).

В случае *изотропных* и *однородных* образцов\*), когда магнитное поле  $H$  направлено по оси  $x_3$  (0, 0,  $H_3$ ), общие уравнения (14.2) (применимые и в анизотропном случае монокристаллов) принимают более простой вид\*\*):

$$\left. \begin{aligned} E_1^* &= \rho_{11}j_1 - \rho_{21}j_2 & e_{11} \frac{\partial T}{\partial x_1} - e_{21} \frac{\partial T}{\partial x_2}, & w_1^* = -\pi_{11}j_1 + \pi_{21}j_2 - \lambda_{11} \frac{\partial T}{\partial x_1} + \lambda_{21} \frac{\partial T}{\partial x_2}, \\ E_2^* &= \rho_{21}j_1 + \rho_{11}j_2 - e_{21} \frac{\partial T}{\partial x_1} - e_{11} \frac{\partial T}{\partial x_2}, & w_2^* = -\pi_{21}j_1 - \pi_{11}j_2 - \lambda_{21} \frac{\partial T}{\partial x_1} - \lambda_{11} \frac{\partial T}{\partial x_2}, \\ E_3^* &= \rho_{33}j_3 - e_{33} \frac{\partial T}{\partial x_3}, & w_3^* = -\pi_{33}j_3 - \lambda_{33} \frac{\partial T}{\partial x_3}. \end{aligned} \right\} (14.4)$$

В «изотропные» соотношения (14.4) входят 12 различных компонент тензоров  $\rho_{ik}$ ,  $\lambda_{ik}$ ,  $\pi_{ik}$  и  $e_{ik}$  (по три от каждого). В табл. 14.1 и 14.2 (Фиши и др. [27] Фиши. [31]) дано перечисление обычных изотропных эффектов с принятыми для них наименованиями и обозначениями. В этих таблицах также учитывается различие между изотермическими и адиабатическими условиями эксперимента, что соответствует для оси  $x_2$ : либо  $\partial T/\partial x_2 = 0$  (изотермические), либо  $w_2 = 0$  (адиабатические). Из (14.4) и формул табл. 14.1 и 14.2 легко получить связь между изотермическим (с индексом  $i$ ) и адиабатическим (с индексом  $a$ ) коэффициентами:

$$\left. \begin{aligned} R_a &= R_i + e_{11}P & (\text{Холла}), \\ Q_a &= Q_i + e_{11}S & (\text{Нернста — Эттингсхаузена}), \\ \rho_{11}^a &= \rho_{11}^i - Q_i P H^2 & (\text{удельного электрического сопротивления}), \\ \left( -\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_a &= \left[ \left( -\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_i - P S H^2 \right] & (\text{Нернста, продольный эффект}), \\ \lambda_{11}^a &= \lambda_{11}^i (1 + S^2 H^2) & (\text{теплопроводности}), \\ e_{11}^a &= e_{11}^i - Q_i S H^2 & (\text{термо-э.д.с.}) \end{aligned} \right\} (14.5)$$

\*) В однородных образцах химический потенциал  $\zeta$  не зависит от координат, а только от температуры, поэтому для случая электрического сопротивления  $E^*$  совпадает с  $E$ .

\*\*\*) Они инвариантны относительно поворота на произвольный угол вокруг направления  $H$  (ось  $x_1$ ).

Гальваномагнитные явления в изотропных образцах

Тип эффекта	Эффект	Первичный ток	Измеряемая величина	Соотношение, определяющее эффект	Дополнительные условия
Поперечные эффекты	Холла { изотермический (коэффициент $R_i$ ) адиабатический (коэффициент $R_a$ )	$i_1$	$E_2^*$	$\begin{cases} R_i H = \rho_{21} = \frac{E_2}{i_1} \\ R_a H = \rho_{21} + e_{11} \frac{\pi_{21}}{\lambda_{11}} \end{cases}$	$\begin{cases} i_2 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0 \\ i_2 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = w_2^* = 0 \end{cases}$
		$i_1$	$\frac{\partial T}{\partial x_2}$	$\frac{\partial T}{\partial x_2} = P H = \frac{\pi_{21}}{\lambda_{11}}$	$i_2 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = w_2^* = 0$
Продольные эффекты	Эттингсхаузена (адиабатический) (коэффициент $P$ )	$i_1$	$\Delta \rho = \rho - \rho_0$	$\rho_{11}$	$\begin{cases} i_2 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0 \\ i_2 = \frac{\partial T}{\partial x_1} = w_2^* = 0 \end{cases}$
		$i_1$	$\frac{\partial T}{\partial x_1}$	$\begin{cases} \frac{E_1^*}{i_1} = \frac{E_1}{i_1} \rho_{11} - e_{21} \frac{\pi_{21}}{\lambda_{11}} = \rho_{11}^2 \\ \frac{\pi_{11}}{\lambda_{11}} \end{cases}$	$\begin{cases} i_2 = w_1^* = \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0 \\ i_2 = w_1^* = w_2^* = 0 \end{cases}$
	Нернста { изотермический адиабатический	$i_3$	$\Delta \rho = \rho - \rho_0$	$\frac{E_3^*}{i_3} = \frac{E_3}{i_3} = \rho_{33}$	$\frac{\partial T}{\partial x_3} = i_1 = i_2 = w_1^* = w_2^* = 0$
		$i_3$	$\frac{\partial T}{\partial x_3}$	$\frac{\partial T}{\partial x_3} = \frac{\pi_{33}}{i_3} = \frac{\pi_{33}}{\lambda_{33}}$	$i_1 = i_2 = w_1^* = w_2^* = w_3^* = 0$

Терромагнитные явления в изотропных образцах

Тип эффекта	Эффект	Первичный тепловой поток	Измеряемая величина	Соотношение, определяющее эффект	Дополнительные условия	
Поперечные эффекты	Риги — Ледюка (адиабатический) (коэффициент $S$ )	$H = H_3; i_1 = i_2 = w_1^* = w_2^* = 0$	$w_1^*$	$\frac{\partial T}{\partial x_2}$	$\frac{\partial T}{\partial x_2} = SH = -\frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}} \frac{\partial T}{\partial x_1}$	$i_1 = i_2 = w_2^* = 0$
			Нернста — Эттингсхаузена { изотермический (коэффициент $Q_i$ ) адиабатический (коэффициент $Q_a$ )	$w_1^*$	$E_2^*$	$Q_i H = e_{21} = -\frac{E_2}{\frac{\partial T}{\partial x_1} \lambda_{21}}$ $Q_a H = e_{21} - e_{11} \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}}$
Продольные эффекты	Тепловое магнетосопротивления { изотермический адиабатический	$\frac{\partial T}{\partial x_3} = 0$	$w_1^*$	$\Delta\lambda = \lambda_0 - \lambda$	$\lambda_{11}$	$i_1 = i_2 = \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0$ $i_1 = i_2 = w_2^* = 0$
			Магнето-термо-э.д.с. { изотермический адиабатический	$w_1^*$	$E_1^*$	$e_{11}$
	в продольном поле	Теплового магнетосопротивления	$H = H_3$	$w_3^*$	$\Delta\lambda = \lambda_0 - \lambda$	$e_{11} + e_{21} \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{11}}$
Магнетотермо-э.д.с.				$w_3^*$	$E_3^*$	$e_{33} - \frac{w_3^*}{\frac{\partial T}{\partial x_3}}$

Кроме того, в *изотропном* случае между 12 коэффициентами в (14.4) существуют три соотношения:

$$Te_{11}(H) = \pi_{11}(H); \quad Te_{33}(H) = \pi_{33}(H); \quad Te_{21}(H) = \pi_{21}(H), \quad (14.6)$$

которые вытекают из того факта, что в данном случае  $\rho_{11}$ ,  $\rho_{33}$ ,  $\lambda_{11}$ ,  $\lambda_{33}$ ,  $\pi_{11}$ ,  $\pi_{33}$ ,  $e_{11}$  и  $e_{33}$  — четные функции магнитного поля, а  $\rho_{21}$ ,  $\lambda_{21}$ ,  $\pi_{21}$  и  $e_{21}$  — нечетные функции. Первые два соотношения (14.6) — это соотношения Кельвина для случая поперечного и продольного магнитного поля, а третье — соотношение Бриджмена для изотермического коэффициента Нернста — Эттингсхаузена  $Q$  и коэффициента Эттингсхаузена  $P$ :  $TQ_i = P\lambda_{i1}$ , где  $\lambda_{i1}$  — изотермическая удельная теплопроводность в поперечном магнитном поле.

Гораздо сложнее обстоит дело в случае анизотропных монокристаллических образцов. Этот вопрос, однако, мы не будем здесь рассматривать из-за недостатка места [см. обзор Жана [1] и Ландау и Лифшиц (1957)].

## § 2. Магнетосопротивление и эффект Холла

В качестве конкретного примера рассмотрим более подробно магнетосопротивление и эффект Холла для изотропного случая, когда измерения проводятся в изотермических условиях ( $\nabla T = 0$ ). Уравнения (14.4) при этом примут вид

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \rho_{\perp} j_1 - \rho_{\text{хол}} j_2, \\ E_2 &= \rho_{\text{хол}} j_1 + \rho_{\perp} j_2, \\ E_3 &= \rho_{\parallel} j_3, \end{aligned} \right\} \quad (14.7)$$

где  $\rho_{\perp} = \rho_{11} = \rho_{22}$  — удельное сопротивление в поперечном магнитном поле ( $H = H_3$ ),  $\rho_{\parallel} = \rho_{33}$  — то же в продольном поле,  $\rho_{\text{хол}} = \rho_{21} = RH$  — изотермическое

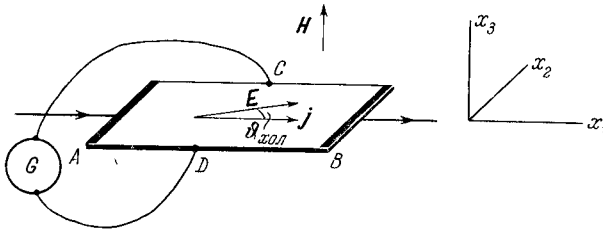


Рис. 14.1. Типичные условия для наблюдения эффекта Холла в пластине металла или полупроводника. А и В — токоподводящие электроды; С и D — контакты для измерения э.д.с. Холла; G — прибор для этого измерения;  $\varphi_{\text{хол}}$  — угол Холла между векторами напряженности электрического поля  $E$  и плотности тока  $j$ . Справа показаны координатные оси  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$ .

холловское сопротивление. Магнетосопротивление обычно определяется как относительное изменение сопротивления образца в виде стержня (проволоки)  $\Delta\rho$  по отношению к его удельному сопротивлению в отсутствие магнитного поля  $\rho_0$ . Если поле параллельно или перпендикулярно стержню, то мы имеем соответственно

$$\frac{\Delta\rho_{\perp}}{\rho_0} = \frac{\rho_{\perp} - \rho_0}{\rho_0} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta\rho_{\parallel}}{\rho_0} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_0}{\rho_0}. \quad (14.8)$$

Если поле  $H$  составляет с осью стержня угол  $\varphi$ , то

$$\rho(\varphi) = \rho_{\perp} \sin^2 \varphi + \rho_{\parallel} \cos^2 \varphi. \quad (14.9)$$

При обычно используемых полях  $H \ll 10^4$  э и при комнатных температурах магнетосопротивление  $\Delta\rho/\rho_0$  для большинства металлов весьма мало. Например, в случае меди  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 10^{-4}$  при  $H = 2 \cdot 10^4$  э. Исключением является висмут, у которого  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 2$  при  $H = 3 \cdot 10^4$  э. В полупроводниках этот эффект значительно больший, чем в металлах (кроме висмута):  $(\Delta\rho/\rho_0)_{n/n} \approx 10^{-1} \div 10^{-2}$ , а, например, в германии при  $T \approx 100^\circ \text{K}$  и  $H \approx 2 \cdot 10^4$  э  $\Delta\rho/\rho_0 \approx 3$ .

Эффект Холла связан с существованием отличного от нуля угла (Холла)  $\vartheta_{\text{хол}}$  между векторами  $E$  и  $j$  (рис. 14.1). Граничные условия в обычных условиях дают  $j_1 = j$ ,  $j_2 = j_3 = 0$  и

$$\frac{E_2}{j} = \frac{E \sin \vartheta}{j} = \rho_{\text{хол}} = RH. \quad (14.9)$$

Здесь  $\vartheta$  — угол между вектором  $E$  и осью 2. В качестве меры эффекта можно также использовать угол Холла:

$$\text{tg } \vartheta_{\text{хол}} = \frac{E_2}{E_1} = \frac{\rho_{\text{хол}}}{\rho_{\perp}} = \frac{R}{\rho_{\perp}} H = uH; \quad R = \frac{\rho_{\perp} \text{tg } \vartheta_{\text{хол}}}{H}, \quad (14.10)$$

где  $u$  — подвижность носителей тока (см. ниже).

Экспериментаторы обычно предпочитают пользоваться не уравнениями (14.7), а уравнениями, разрешенными относительно заданных в эксперименте компонент плотности тока:

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= \sigma_{\perp} E_1 + \sigma_{\text{хол}} E_2, \\ j_2 &= -\sigma_{\text{хол}} E_1 + \sigma_{\perp} E_2, \\ j_3 &= \sigma_{\parallel} E_3. \end{aligned} \right\} \quad (14.11)$$

Легко показать, что

$$\sigma_{\perp} = \frac{\rho_{\perp}}{(\rho_{\perp}^2 + \rho_{\parallel}^2)}, \quad \sigma_{\parallel} = \rho_{\parallel}^{-1}, \quad \sigma_H = \frac{\rho_{\text{хол}}}{(\rho_{\perp}^2 + \rho_{\text{хол}}^2)}. \quad (14.12)$$

В общем анизотропном случае, как это уже было видно из (14.2), электрическое поле  $E$  связано с вектором плотности тока соотношениями удельного сопротивления

$$E_i = \rho_{ik} j_k, \quad (14.13)$$

где  $\rho_{ik} = \sigma_{ik}^{-1}$  — тензор удельного сопротивления. Уравнения (14.13), разрешенные относительно компонент вектора  $j$ , имеют вид

$$j_i = \sigma_{ik} E_k. \quad (14.14)$$

Компоненты тензоров  $\rho_{ik}$  и  $\sigma_{ik}$  — функции магнитного поля  $H$ . Кроме того, они зависят от других термодинамических параметров (температуры, давления) и свойств вещества; в анизотропном случае эти компоненты уже не симметричны по своим индексам  $i$  и  $k$ , а в соответствии с (14.3) удовлетворяют соотношениям

$$\rho_{ik}(H) = \rho_{ki}(-H), \quad \sigma_{ik}(H) = \sigma_{ki}(-H). \quad (14.15)$$

Оба эти тензора второго ранга общего вида, и их можно разбить на симметричную и антисимметричную части:

$$\rho_{ik} = \rho_{ik}^{(c)} + \rho_{ik}^{(a)}, \quad \sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(c)} + \sigma_{ik}^{(a)}. \quad (14.16)$$

Тогда по определению будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \rho_{ik}^{(c)}(H) &= \rho_{ki}^{(c)}(H), & \rho_{ik}^{(a)}(H) &= -\rho_{ki}^{(a)}(H), \\ \sigma_{ik}^{(c)}(H) &= \sigma_{ki}^{(c)}(H), & \sigma_{ik}^{(a)}(H) &= -\sigma_{ki}^{(a)}(H). \end{aligned} \right\} \quad (14.17)$$

Тогда из (14.15) следует, что

$$\rho_{ik}^{(c)}(H) = \rho_{ki}^{(c)}(-H) = \rho_{ik}^{(c)}(-H), \quad \sigma_{ik}^{(c)}(H) = \sigma_{ki}^{(c)}(-H) = \sigma_{ik}^{(c)}(-H), \quad (14.18)$$

$$\rho_{ik}^{(a)}(H) = \rho_{ki}^{(a)}(-H) = -\rho_{ik}^{(a)}(-H), \quad \sigma_{ik}^{(a)}(H) = \sigma_{ki}^{(a)}(-H) = -\sigma_{ik}^{(a)}(-H). \quad (14.19)$$

Таким образом, из (14.18) следует, что слагающие симметричных частей тензоров являются четными функциями магнитного поля, а слагающие антисимметричных частей — нечетными функциями. Антисимметричные части тензоров можно представить в виде эквивалентного аксиального вектора:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{xy}^{(a)} &= a_z, & \rho_{xz}^{(a)} &= -a_y, & \rho_{yz}^{(a)} &= a_x, \\ \sigma_{xy}^{(a)} &= b_z, & \sigma_{xz}^{(a)} &= -b_y, & \sigma_{yz}^{(a)} &= b_x. \end{aligned} \right\} \quad (14.20)$$

С помощью векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  формулы (14.13) и (14.14) можно записать в следующем виде \*):

$$E_i = \rho_{ik}^{(c)} j_k + [\mathbf{j}\mathbf{a}]_i, \quad (14.21)$$

$$j_i = \sigma_{ik}^{(c)} E_k + [\mathbf{E}\mathbf{b}]_i. \quad (14.22)$$

В слабых магнитных полях симметричная часть тензоров сопротивления и проводимости в силу их четности в первом приближении зависит квадратично от поля:

$$\sigma_{ik}^{(c)} = \sigma_{ik}^{(0)} + \beta_{iklm} H_l H_m, \quad \rho_{ik}^{(c)} = \rho_{ik}^{(0)} + \beta_{iklm}^{-1} H_l H_m \quad (i, k, l, m = x, y, z), \quad (14.23)$$

где  $\sigma_{ik}^{(0)}$ ,  $\rho_{ik}^{(0)}$  — соответственно проводимость и сопротивление при  $\mathbf{H} = 0$ , а тензоры  $\beta_{iklm}$  и  $\beta_{iklm}^{-1}$  симметричны по индексам  $i, k$  и  $l, m$ . Аксиальные векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  в первом приближении линейны по полю:

$$a_i = \alpha_{ik} H_k, \quad b_i = \beta_{ik} H_k. \quad (14.24)$$

Поскольку векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{H}$  все аксиальны, то тензоры  $\alpha_{ik}$  и  $\beta_{ik}$  являются полярными тензорами.

В изотропном образце или в монокристалле с кубической симметрией векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  могут быть направлены только вдоль поля  $\mathbf{H}$ , а тензоры  $\rho_{ik}^{(c)}$  и  $\sigma_{ik}^{(c)}$  сохраняют лишь диагональные члены; и если поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ , то  $\rho_{xx}^{(c)} = \rho_{yy}^{(c)}$  и  $\sigma_{xx}^{(c)} = \sigma_{yy}^{(c)}$ , откуда и вытекают формулы (14.7).

Опыт показывает, что коэффициент Холла  $R$  может быть как больше, так и меньше нуля и даже менять знак с изменением температуры. По абсолютной величине в случае металлов значение  $R$  оказывается порядка  $10^{-4}$  СГСМ, а в случае полупроводников  $R$  принимает значения от  $10^6$  до  $10^{-1}$ .

### § 3. Микроскопическая теория магнетосопротивления и эффекта Холла по модели свободных электронов

Для того чтобы перейти к микроскопическому анализу магнетосопротивления и эффекта Холла, начнем с простейшей трактовки, впервые проведенной Франком [32] (см. также [2]) в рамках модели свободных электронов по Зоммерфельду. Оба этих кинетических эффекта обусловлены влиянием магнитного поля на траектории электронов проводимости металлов и полупроводников. В квазиклассическом приближении

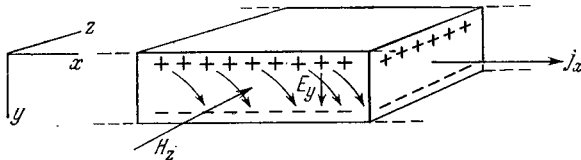


Рис. 14.2. Наглядное объяснение эффекта Холла. Электроны, движущиеся вдоль оси  $x$  в токе  $j$ , отклоняются магнитным полем  $H_z$  к нижней поверхности пластины. В результате между ее верхней и нижней поверхностями возникает поле Холла  $E_y$ . Слева показаны координатные оси  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

можно принять, что при  $\mathbf{H} = 0$  электрон проводимости между двумя последовательными актами рассеяния (на фононах или статических дефектах) движется прямолинейно. В магнитном же поле под действием силы Лоренца  $(e/c) [\mathbf{H}\mathbf{v}]$  его траектория искривляется (рис. 14.2). Радиус кривизны этой траектории определяется циклотронным (лармовским) радиусом  $r_H$ , даваемым формулой (11.69). Искривление траекторий электронов проводимости приводит к изменению электросопротивления и к появлению добавочного нечетного по  $\mathbf{H}$  поперечного электрического поля или тока Холла.

При микроскопическом расчете любых кинетических коэффициентов можно при определенных условиях пользоваться методом кинетического уравнения типа Больцмана \*\*) для функции распределения  $f(\mathbf{p}, t)$  микрочастиц (зависящей от их импульса и времени), принимающих участие в процессе переноса. Эта функция может изменяться как под действием внешних полей, так и под влиянием взаимодействий (столкновений)

\*) Из (14.21) и (14.22) можно, используя также (14.13) и (14.14), легко получить формулу для джоулева тепла:

$$\mathbf{j}\mathbf{E} = \rho_{ik}^{(c)} j_i j_k = \sigma_{ik}^{(c)} E_i E_k,$$

поскольку векторы  $[\mathbf{E}\mathbf{b}]$  и  $\mathbf{E}$  и  $[\mathbf{j}\mathbf{a}]$  и  $\mathbf{j}$  соответственно перпендикулярны.

\*\*) Область применимости этого метода обсуждается, например, в работе [4].

между частицами. Из статистической теоремы Лиувилля полная производная функции распределения по времени замкнутой системы равна нулю:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{пол}} + \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = 0, \quad (14.25)$$

где  $[\partial f/\partial t]_{\text{пол}}$  и  $[\partial f/\partial t]_{\text{ст}}$  — изменения функции распределения под воздействием соответственно внешних полей и столкновений. Если ограничиться рассмотрением уже установившихся кинетических процессов, когда процесс не меняется со временем, т. е. положить  $\partial f/\partial t = 0$ , то (14.25) примет вид

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{пол}} = - \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{ст}}. \quad (14.26)$$

Из (14.26) следует, что в стационарном режиме воздействия полей и столкновений на распределение частиц точно компенсируют друг друга. Изменение  $[\partial f/\partial t]_{\text{пол}}$  равно

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{пол}} = - (\nabla_r f \cdot v) - \left( \nabla_p f \cdot \frac{dp}{dt} \right), \quad (14.27)$$

где  $v$  — скорость частицы, а  $dp/dt$  — изменение ее импульса; первое слагаемое в правой части (14.27) учитывает пространственную неоднородность функции распределения  $(\nabla_r f)$ , а второе — ее неоднородность в пространстве импульсов. В случае электромагнитного поля имеем \*)

$$\frac{dp}{dt} = -e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{H}] \right). \quad (14.28)$$

Ограничимся случаем однородных полей  $\mathbf{H} (0, 0, H_z)$ ,  $\mathbf{E} (E_x, E_y, 0)$  и однородной функции распределения  $(\nabla_r f = 0)$ ; тогда

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{пол}} = \frac{\partial f}{\partial p_x} e \left( E_x + \frac{1}{c} v_y H_z \right) + \frac{\partial f}{\partial p_y} e \left( E_y - \frac{1}{c} v_x H_z \right). \quad (14.27a)$$

Предположим пока, что внешние поля слабы и не приводят к большим изменениям равновесной (ферми-дираковской или максвелл-большмановской) функции распределения  $f_0$ , т. е.  $f - f_0 = f_1 \ll f_0$ . Будем искать изменение  $f - f_0$  функции распределения в виде

$$f - f_0 = f_1 = v_x \chi_x(v) + v_y \chi_y(v), \quad (14.29)$$

где малые добавки  $\chi_x$  и  $\chi_y$  предполагаются зависящими лишь от модуля скорости (Ганс [33]). Далее также примем, что изменение из-за столкновений можно учесть простым введением одного времени релаксации  $\tau(p)$  \*\*), т. е.

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = - \frac{f - f_0}{\tau(p)} = - \frac{1}{\tau(p)} (v_x \chi_x + v_y \chi_y). \quad (14.30)$$

Таким образом, кинетическое уравнение (14.27a) можно записать в виде

$$- \frac{1}{\tau(p)} (v_x \chi_x + v_y \chi_y) \approx e (v_x E_x + v_y E_y) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} + \frac{e}{cm} v_y H_z \chi_x - \frac{e}{cm} v_x H_z \chi_y. \quad (14.31)$$

В (14.31) вместо производных по импульсам введены производные по энергии, в предположении квадратичного закона дисперсии  $\varepsilon = mv^2/2 = p^2/2m$ , а именно:  $\partial/\partial p_x \rightarrow v_x \partial/\partial \varepsilon$  и т. д. Кроме того, в (14.31) мы пренебрегли произведениями  $E_x$  и  $E_y$  на  $\chi_x$  и  $\chi_y$  и производными от  $\chi_x$  и  $\chi_y$ , как малыми величинами более высокого порядка малости. Приравнявая в (14.31) коэффициенты при  $v_x$  и  $v_y$ , получаем два уравнения для определения поправок  $\chi_x$  и  $\chi_y$ ; решения этих уравнений имеют вид

$$\chi_x(v) = \tau \frac{f_x - s f_y}{s^2 + 1}, \quad \chi_y(v) = \tau \frac{f_y + s f_x}{s^2 + 1}, \quad (14.32)$$

где введены сокращенные обозначения

$$f_{x,y} = e E_{x,y} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad s = \frac{e\tau}{mc} H_z. \quad (14.32a)$$

Легко видеть, что безразмерная величина  $s$  равна отношению длины свободного пробега  $l = \tau v$  к радиусу циклотронной орбиты [см. гл. 11, формулу (11.69)]

\*) Здесь и ниже  $e = |e|$  — абсолютное значение элементарного заряда электрона.

\*\*) Введение одного времени релаксации, имеющего смысл среднего времени свободного пробега частиц, законно лишь в рамках простой модели идеального газа.

$r_H = v/\omega_H = mc\nu/eH$ , а именно:

$$s = \frac{l}{r_H}. \quad (14.326)$$

Вспользуемся обычным определением плотности тока по Лорентцу:

$$j = \frac{e}{V} \int v f d^3p = \frac{e}{V} \int v (f_0 + f_1) d^3p = \frac{e}{V} \int v f_1 d^3p, \quad (14.33)$$

ибо в силу симметрии члены с «нулевой» функцией распределения  $f_0$  выпадают:

$$\int v f_0 d^3p \equiv 0,$$

$f_1$  — «несимметричная добавка» к  $f_0$  по (14.29), определяемая из кинетического уравнения в присутствии внешних полей и при учете столкновений.

Поэтому для слагающих  $j_x$  и  $j_y$  плотности тока  $j$  находим

$$\left. \begin{aligned} j_x &= \frac{e}{3V} \int v^2 \chi_x d^3p = \frac{8\pi e V m^3}{3V h^3} \int \tau \frac{f_x - s f_y}{s^2 + 1} v^4 dv, \\ j_y &= \frac{e}{3V} \int v^2 \chi_y d^3p = \frac{8\pi e V m^3}{3V h^3} \int \tau \frac{f_y + s f_x}{s^2 + 1} v^4 dv, \end{aligned} \right\} \quad (14.34)$$

где  $V$  — объем образца. Здесь также выпали члены с  $\chi_y$  в выражении для  $j_x$  и с  $\chi_x$  в  $j_y$  из-за нечетности по  $v_x$  и  $v_y$ . Кроме того, в (14.34) проведено интегрирование по углам и использовано, что объем для квантовой элементарной ячейки в фазовом пространстве равен

$$d^3p = 2 \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z = \frac{2V m^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z = \frac{2V m^3}{h^3} v^2 dv \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

В соответствии с условиями эксперимента ищем решение (14.34) при  $j_y = 0$ :

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{8\pi e^2 m^3}{3h^3} \left[ E_x \int \frac{\tau}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^4 dv - E_y \int \frac{\tau s}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^4 dv \right], \\ 0 &= \frac{8\pi e^2 m^3}{3h^3} \left[ E_x \int \frac{\tau s}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^4 dv + E_y \int \frac{\tau}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^4 dv \right]. \end{aligned}$$

Переходим к новой переменной интегрирования  $\varepsilon$ :

$$v^4 dv \rightarrow \frac{v^3 d\varepsilon}{m} = \frac{2\sqrt{2}\varepsilon^{3/2}}{m^{5/2}} d\varepsilon,$$

и в итоге получаем

$$\left. \begin{aligned} j_x &= \frac{3e^2}{3m} (E_x L_1 - E_y L_2), \\ 0 &= \frac{2e^2}{3m} (E_x L_2 + E_y L_1), \end{aligned} \right\} \quad (14.35)$$

где

$$L_1 = \frac{C}{V} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} \tau}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad L_2 = \frac{C}{V} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} \tau s}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (14.356)$$

Решая систему (14.35) относительно  $E_x$  и  $E_y$ , находим

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \frac{3m}{2e^2} \frac{L_1}{L_1^2 + L_2^2} j_x, & E_y &= -\frac{3m}{2e^2} \frac{L_2}{L_1^2 + L_2^2} j_x, \\ E_y &= -(L_2/L_1) E_x. \end{aligned} \right\} \quad (14.36)$$

Первое из уравнений (14.36) дает удельную электропроводность в магнитном поле:

$$\sigma(H_z) = \frac{2e^2}{3m} \frac{L_1^2 + L_2^2}{L_1}. \quad (14.37)$$

Поскольку, в силу фермиевского характера  $f_0$ , производную  $\partial f_0/\partial \varepsilon$  в первом приближении можно заменить дельта-функцией:  $\partial f_0/\partial \varepsilon \approx -\delta(\varepsilon - \zeta_0)$ , где  $\zeta_0$  — энергия Ферми, то из (14.35а) и выражения для  $s$  из (14.32а) получаем

$$L_2 = -\frac{e\tau(\zeta_0)}{mc} H_z L_1. \quad (14.38)$$



Подставляя (14.37) в (14.36), находим

$$\sigma(H_z) = \frac{2e^2}{3m} L_1 \left[ 1 + \frac{e^2 \tau^2 (\zeta_0)}{m^2 c^2} H_z^2 \right]. \quad (14.39)$$

Для интеграла  $L_1$  в этом же приближении, согласно (14.35), имеем

$$L_1 \approx \frac{C}{V} \zeta_0^{3/2} \tau (\zeta_0) \left[ 1 + \frac{e^2 \tau^2 (\zeta_0)}{m^2 c^2} H_z^2 \right]^{-1}. \quad (14.35в)$$

Подставляя  $L_1$  из (14.35в) и  $\zeta_0$  из (11.8) в (14.39), видим, что в первом приближении

$$\sigma \approx \frac{e^2 \tau (\zeta_0) n}{m} \quad (14.40)$$

не зависит от  $H_z$ , т. е. без учета отклонения от вырождения газа ферми-частиц (см. гл. 11) эффект магнетосопротивления в модели Зоммерфельда с квадратичным законом дисперсии отсутствует (для сферической поверхности Ферми). Это связано с тем, что поперечное холловское электрическое поле в данном случае точно компенсирует отклонение носителей тока, вызываемое магнитным полем  $H_z$ , поэтому траектория каждого носителя будет такой же, как при  $H_z = 0$  и  $E_y = 0$  (см. рис. 14.2).

#### § 4. Трудности модели свободных электронов

1. Два знака коэффициента Холла. Прежде чем выяснить возникшую трудность с микроскопическим объяснением явления магнетосопротивления, выясним, как обстоит дело с подобным объяснением эффекта Холла. Из второго уравнения (14.36) сразу же находим изотермический коэффициент Холла, используя (14.37) и (14.38):

$$R_i = \frac{E_y}{I_x H_z} = - \frac{3m}{2e^2 H_z} \frac{L_2}{L_1^2 + L_2^2} = \frac{e\tau(\zeta_0)}{mc\sigma(H_z)}, \quad (14.41)$$

$$R_i = \frac{1}{cne}. \quad (14.42)$$

Поскольку  $e < 0$ , то, следовательно,  $R_i < 0$ . С другой стороны, опыт показывает, что все электронные проводники примерно поровну делятся на две группы, причем у одной  $(R_i)_{\text{эксп}} > 0$ , а у другой  $(R_i)_{\text{эксп}} < 0$  (\*). Это расхождение теории Зоммерфельда с опытом (так же как и отсутствие магнетосопротивления в первом приближении) было одной из главных ее трудностей. Причина этой трудности заключается в предположении о «свободных» электронах. Она была в принципе снята уже в одноэлектронной блоховской теории, которая допускает, как правило, отклонение поверхностей Ферми от сферической формы (неквадратичный закон дисперсии), а также появление во многих случаях эффективно положительно заряженных носителей тока, т. е. электронных «дырок» (см. гл. 11 и 12).

2. Невозможность объяснения эффекта магнетосопротивления в случае сферической поверхности Ферми. Рассмотрим эффект магнетосопротивления в квазиклассическом приближении (когда можно пренебречь всеми специфическими квантовыми эффектами). Как мы уже знаем, состояние свободного «электронного газа» в импульсном пространстве изображается сферой Ферми (рис. 14.3). Под действием внешнего постоянного и однородного электрического поля  $E$  импульс электрона меняется со временем по закону

$$\dot{p} = eE. \quad (14.43)$$

За время свободного пробега  $\tau$  вся сфера Ферми сместится на расстояние  $\delta p$  вдоль поля  $E$ :

$$\delta p = \tau p = e\tau E. \quad (14.43а)$$

\*) Так, например,  $R_i < 0$  у металлов Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Hg, Al, Ga, In, Ti, Mn, Ni, Sn, Bi, Pd, Pt;  $R_i > 0$  у металлов Be, Zn, Cd, Tl, V, Cr, Fe, Co, Pb, Mo, Ru, Rh, As, Sb, Ta, W, Re, Ir.

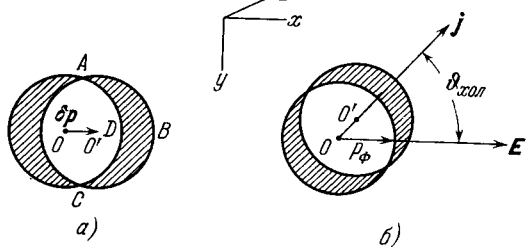


Рис. 14.3. Смещение сферы Ферми под действием внешнего постоянного и однородного электрического и магнитного полей. а) Смещение сферы при включении электрического поля вдоль оси  $x$ .  $\delta p$  — величина смещения между центрами сфер  $O$  (несмещенной) и  $O'$  (смещенной).  $ABCD$  — «линия» фазовых точек электронов, несущих ток в поле  $E$ . б) Поворот смещенной сферы (с центром в  $O'$ ) в магнитном поле  $H$ , направленном по оси  $z$ , на угол Холла  $\phi_{\text{хол}}$  к направлению вектора  $E$  ( $j$  — вектор плотности тока,  $R_F$  — величина импульса Ферми). Сверху показаны координатные оси  $x, y$  и  $z$ .

Это смещение эквивалентно появлению электрического тока вдоль  $E$ , поскольку, как это видно из рис. 14.3,  $a$ , оно нарушает сферическую симметрию в распределении электронов по импульсам из-за того, что компонента импульса вдоль поля увеличивается, тогда как компонента импульса против поля уменьшается. Величина вектора плотности тока дается интегралом по поверхности Ферми

$$j = \frac{1}{4\pi^3\hbar^3} \int e v (dS \cdot \delta p) = \left[ \frac{e^2}{4\pi^3\hbar^3} \int \tau v dS \right] E. \quad (14.44)$$

Множитель перед  $E$  в (14.44) равен удельной электропроводности

$$\sigma = \frac{e^2\tau}{4\pi^3\hbar^3} \int v dS. \quad (14.45)$$

Для электронного газа  $v = p/m$  и поверхность сферы  $\int dS = 4\pi p_{\Phi}$ . Используя связь  $p_{\Phi}$  с концентрацией электронного газа  $n$  [см. (11.7а)], получаем классическую формулу (14.40) для электропроводности электронного газа.

Выясним теперь, каково влияние на ток постоянного и однородного магнитного поля. Как мы видели в гл. 11, магнитное поле вызывает изменение импульса электронов проводимости, равное

$$\dot{p} = -\frac{e}{c} [v \cdot H]. \quad (14.46)$$

Это изменение действует в течение времени  $\tau$ . Магнитное поле будет поворачивать смещенную электрическим полем поверхность Ферми как целое вокруг направления магнитного поля  $H$  (см. рис. 14.3,  $b$ , где поле направлено к плоскости чертежа) с угловой скоростью  $p/p_{\Phi}$ . Поэтому «линза»  $ABCD$ , несущая с собой ток, повернется за время  $\tau$  на угол Холла  $\vartheta_{\text{хол}}$  [см. (14.10)]. Согласно (14.46)

$$\vartheta_{\text{хол}} = \frac{\tau \dot{p}}{p_{\Phi}} = \frac{e\tau}{c p_{\Phi}} v_{\Phi} H = \frac{e\tau}{mc} H = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{nec} H = \sigma R_i H. \quad (14.47)$$

Таким образом, из этого наглядного рассмотрения мы видим, что *магнетосопротивление* для сферической поверхности Ферми ( $v_{\Phi} = \text{const}$ ) должно равняться нулю, так как происходит уже упоминавшаяся выше полная компенсация отклонений носителей тока холловским полем  $E_y$ . Однако для поверхностей Ферми, отклоняющихся от сферы, уже одно-единственное значение поля Холла не в состоянии в точности скомпенсировать отклонения у электронов, поскольку скорости  $v_{\Phi}$  у них будут различными. Поэтому только при отклонениях от квадратичного закона дисперсии в вырожденном электронном газе можно в первом приближении получить отличное от нуля магнетосопротивление. Этот эффект будет отличен от нуля также, если учесть отклонения от полного вырождения при  $T > 0$ , т. е. провести расчет до второго приближения по параметру малости  $(kT/\zeta_0)^2$  (см. гл. 11). Как впервые показал Франк [32] [см. также Бете и Зоммерфельд (1938)], магнетосопротивление во втором приближении отлично от нуля и равно

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{AH^2}{1 + BH^2}, \quad (14.48)$$

где

$$A = \frac{\pi^2}{3} \left[ \frac{e\tau(\zeta_0)T}{m^2 v_{\Phi}^2} \right]^2, \quad B = \left[ \frac{e\tau(\zeta_0)}{m} \right]^2. \quad (14.49)$$

Из (14.48) и (14.49) снова видно, что при  $T = 0$ , т. е. полном вырождении,  $\Delta\rho \rightarrow 0$ . В области слабых полей ( $BH^2 \ll 1$ ) наблюдается квадратичный рост  $\Delta\rho$  с полем, а в сильных полях ( $BH^2 \gg 1$ ) — эффект насыщения. Хотя качественно в некоторых металлах такой ход  $\Delta\rho$  с полем и наблюдался, но количественное сравнение (14.48) с опытом показало, что «постоянная»  $A$  в  $10^4$  раз меньше, чем это вытекает из эксперимента (см. Корец [34], Колдуэлл-Хорсфал, Тер Хаар [35]).

3. **Линейный закон Капицы.** Одним из существующих противоречий «изотропной» теории с опытом было открытое Капицей [36] (см. также Танабе [37]) *линейное* возрастание сопротивления с полем, полученное им в его фундаментальных опытах с сильными магнитными полями до  $3 \cdot 10^5$  э на целой серии переходных металлов до температуры жидкого азота. При дальнейшем понижении температуры до  $4-2^\circ$  К отношение  $\Delta\rho/\rho_0$  в очень чистых металлах сильно увеличивается, достигая значений порядка  $10^2-10^3$ , а в висмуте даже  $10^4$ . Трудность с объяснением линейного закона Капицы рассматривалась как одна из очередных «катастроф» электронной теории металлов. Ее разрешение было достигнуто лишь в последнее время, как это будет ясно из последующего изложения (см. § 5). Малость коэффициента  $A$  в (14.48) указывает, что модель со сфе-

рической поверхностью Ферми и изотропным временем релаксации  $\tau$  не может объяснить количественно эффект магнетосопротивления (как и разные знаки коэффициента Холла). Пайерлс [38] пытался объяснить этот эффект, вводя анизотропное время  $\tau$ . Джонс и Зипер [39] и Дэвис [40] рассмотрели эту задачу для несферической поверхности Ферми (неквадратичный закон дисперсии).

## § 5. Модель двух полос (двухзонная модель) и правило Колера

Для объяснения указанных трудностей использовалась также модель двух перекрывающихся полос проводимости (см. [41—48]). При этом каждой из полос может соответствовать свой квадратичный закон дисперсии и свое изотропное время релаксации. Дадим краткое феноменологическое описание результатов расчетов этой модели [см. Жан [1] или Займан (1966)], поскольку она используется до сих пор во многих работах \*). Пусть в металле имеются два тока — электронов с плотностью  $j_1$  и дырок с плотностью  $j_2$ . Оба тока вызываются одним и тем же электрическим полем  $E$  и образуют с ним какие-то (произвольные!) углы Холла  $\vartheta_{\text{хол}}^{(1)}$  и  $\vartheta_{\text{хол}}^{(2)}$  в присутствии магнитного поля  $H$  \*\*). Знаки этих углов из-за различия знака зарядов носителей также различны (рис. 14.4). Суммарный ток  $j = j_1 + j_2$  имеет свой угол Холла  $\vartheta_{\text{хол}}$ . Введем удельные электропроводности для каждой полосы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ :

$$\sigma_1 = \frac{j_1}{E \cos \vartheta_{\text{хол}}^{(1)}}, \quad \sigma_2 = \frac{j_2}{E \cos \vartheta_{\text{хол}}^{(2)}}, \quad (14.50)$$

и предположим, что они не зависят от магнитного поля (квадратичный закон дисперсии для каждой из полос). Для результирующих  $\sigma_{\perp}$  или  $\rho_{\perp}$  из (14.7) и (14.11) чисто геометрический расчет дает

$$\sigma_{\perp} = \rho_{\perp}^{-1} = \frac{j}{E \cos \varphi} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\sigma_1 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} + \sigma_2 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})}{\sigma_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(2)}) + \sigma_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})}. \quad (14.51)$$

Отсюда легко находим  $\Delta \rho_{\perp} / \rho_0$ :

$$\frac{\Delta \rho_{\perp}}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(2)}) + \sigma_2 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\sigma_1 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} + \sigma_2 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})^2}, \quad \rho_0 = \sigma_0^{-1} = (\sigma_{10} + \sigma_{20})^{-1}, \quad (14.52)$$

угол Холла

$$\operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}} = \frac{\sigma_1 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(2)}) + \sigma_2 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})}{\sigma_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(2)}) + \sigma_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})}. \quad (14.53)$$

Теперь по (14.10), (14.51) и (14.53) имеем

$$R = \frac{\rho_{\perp}}{H} \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}} = \frac{\sigma_1 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(2)}) + \sigma_2 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} (1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\sigma_1 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} + \sigma_2 \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)})^2}. \quad (14.54)$$

Придадим формулам (14.52) и (14.54) более удобный вид. Воспользуемся выражением для «парциальных» углов Холла  $\vartheta_{\text{хол}}^{(1)}$ ,  $\vartheta_{\text{хол}}^{(2)}$  в изотропной модели [см. (14.10) и (14.42)]:

$$\operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(1)} = \frac{\sigma_1}{c e n_1} H, \quad \operatorname{tg} \vartheta_{\text{хол}}^{(2)} = - \frac{\sigma_2}{c e n_2} H, \quad (14.55)$$

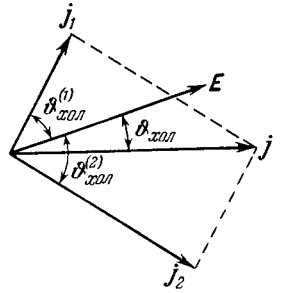


Рис. 14.4. Относительное расположение векторов плотностей токов — электронного  $j_1$ , дырочного  $j_2$  и результирующего  $j$  — и напряженности электрического поля  $E$ .  $\vartheta_{\text{хол}}^{(1)}$ ,  $\vartheta_{\text{хол}}^{(2)}$  и  $\vartheta_{\text{хол}}$  — углы Холла соответственно для токов  $j_1$ ,  $j_2$  и  $j$ . Магнитное поле направлено нормально к чертежу.

\*) Преимуществом этой модели, несмотря на ее несомненные недостатки, является то, что она дает (в случае слабых полей и изотропии закона дисперсии в каждой из полос) конечный результат в ясной количественной форме [см., например, ниже формулу (14.566)].

\*\*) А именно

$$E = \frac{1}{\sigma_1} j_1 + \beta_1 \left[ H \cdot \frac{1}{\sigma_1} j_1 \right] = \frac{1}{\sigma_2} j_2 + \beta_2 \left[ H \cdot \frac{1}{\sigma_2} j_2 \right],$$

где

$$\beta_1 = \frac{e \tau_1}{c m_1^*}, \quad \beta_2 = \frac{e \tau_2}{c m_2^*}.$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — соответственно концентрации электронов и дырок. Тогда (14.52) примет вид

$$\frac{\Delta\rho_{\perp}}{\rho_0} = \frac{\frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \left( \frac{\sigma_1}{n_1} + \frac{\sigma_2}{n_2} \right)^2 H^2}{1 + \frac{\sigma_1^2\sigma_2^2}{c^2e^2(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \cdot \frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1^2n_2^2} H^2}. \quad (14.56)$$

Можно еще больше конкретизировать выражение (14.56), используя формулу (14.40) для парциальных электропроводностей

$$\sigma_1 = \frac{n_1 e^2 \tau_1}{m_1^*}, \quad \sigma_2 = \frac{n_2 e^2 \tau_2}{m_2^*}. \quad (14.56a)$$

В частном случае  $n_1 = n_2 = n$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = \tau$  и  $\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{1}{2} \sigma_0$  (14.56) принимает вид

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \left( \frac{\sigma_0}{2nec} \right)^2 H^2. \quad (14.56b)$$

Эта формула, например, для Zn и Cd дает правильный порядок величины [см. Вильсон (1953)].

Точно так же, используя (14.54) и (15.55), находим выражение для коэффициента Холла в модели двух полос:

$$R_i = \frac{1}{ce} \cdot \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2} + \frac{H^2}{c^2e^2} \sigma_1^2\sigma_2^2 \frac{n_1 - n_2}{n_1n_2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \frac{H^2}{c^2e^2} \sigma_1^2\sigma_2^2 \frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1^2n_2^2}}. \quad (14.57)$$

В слабых полях и при  $n_1 \neq n_2$  имеем часто используемую формулу

$$R_i \approx \frac{1}{ce} \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1} - \frac{\sigma_2^2}{n_2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}. \quad (14.58)$$

В предельном случае очень сильных полей

$$\lim_{H \rightarrow \infty} R_i \approx \frac{1}{ce(n_1 - n_2)}. \quad (14.59)$$

Наконец, при  $n_1 = n_2 = n$  коэффициент Холла не зависит от  $H$ :

$$R_{i(n_1=n_2)} = \frac{1}{cen} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}. \quad (14.60)$$

Из формул (14.56a) и (14.40) следует, что магнетосопротивление в данном веществе зависит только от произведения  $\tau H$  или, поскольку  $\rho_0 \sim \tau^{-1}$ , от отношения  $H/\rho_0$ . На это впервые обратил внимание Колер [49]. Этот результат известен как *правило Колера* и может быть записан в виде

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f \left( \frac{H}{\rho_0} \right), \quad (14.61)$$

где функция  $f(H/\rho_0)$  определяется физическими свойствами данного металла и геометрическими размерами исследуемых образцов. Правило Колера экспериментально детально проверил Юсти [50, 51]. На основании этих экспериментов были построены кривые по уравнению (14.61) для большого числа металлов («диаграмма Юсти — Колера»), см. [50, 47]. Из (14.61) видно, что магнетосопротивление больше при малых значениях  $\rho_0$ , т. е. при низких температурах. Для сравнения кривых (14.61) различных металлов удобнее вместо сопротивления  $\rho_0(T)$  при произвольной температуре  $T$  ввести приведенные сопротивления в виде отношения остаточного сопротивления  $\rho_0(0)$  к сопротивлению при комнатной  $\rho_0(T_{\text{комн}})$  или дебаевской  $\rho_0(\Theta_D)$  температуре. В последнее время на очень чистых металлах наблюдались весьма заметные отклонения от правила Колера. Например, в работе Боровика и др. [52] на образцах чистого алюминия были обнаружены отклонения до 100%. Джонс и Зондхеймер [53] пытались дать некоторое обобщение правилу Колера, заменив формулу (14.61) на более сложную  $\Delta\rho_H/\Delta\rho_{\infty} = f(H/\Delta\rho_{\infty})$ , где  $\Delta\rho_{\infty} = \Delta\rho_{H=\infty}$ , а  $f(x)$  — некоторая универсальная для данного металла функция, возрастающая от значения  $f(0) = 0$  до  $f(\infty) = 1$ . Правило Колера и его обобщение по Джонсу — Зондхеймеру не являются выводами строгой теории, их следует рассматривать как полуэмпирические [см. Лифшиц и Каганов [54, 5]; Займан (1966); Чамберс [55]]. Отклонение от этих правил указывает, что различные механизмы рассеяния приводят к различным временам релаксации у носителей тока различных типов.

## § 6. Теория гальваномагнитных явлений в металлах при произвольном законе дисперсии

1. **Общие замечания.** Теория гальваномагнитных эффектов получила существенное развитие в работах И. М. Лифшица и его сотрудников (см. [56—63]). На основе изложенного выше, а также развитой общей теории движения электронов проводимости в кристаллах в магнитном поле (см. п. 4 § 5 гл. 11) становится очевидным, что изотропная модель свободных электронов слишком груба для описания гальваномагнитных явлений. Трудности квазиклассической теории этих явлений, основанной на модели свободных электронов, и ряд не поддающихся объяснению экспериментальных фактов привели к естественной необходимости построения более общей, универсальной теории с нефермическими поверхностями Ферми и анизотропными временами релаксации, т. е. с произвольным законом дисперсии  $\epsilon(p)$  и временем релаксации  $\tau(p)$ . Вместе с тем по этим же причинам стало ясным, что гальваномагнитные явления могут быть источниками ценной информации о форме поверхностей Ферми и о механизме процессов рассеяния электронов проводимости в кристалле. Этот аспект гальваномагнитных эффектов уже был использован и в более ранних работах Блохинцева и Нордгейма [41], Джона и Зинера [39].

Развитию более общей теории гальваномагнитных явлений в металлах предшествовали также детальные экспериментальные исследования Юсти [51] и в особенности комплексные исследования Боровика [64—70] на достаточно чистых металлах при низких температурах. Обширный опытный материал позволил Юсти с помощью диаграмм Колера чисто формально разделить исследованные металлы на две группы: 1) металлы с неограниченным ростом сопротивления в магнитном поле, пропорциональным  $H^2$  (Bi, Be, Zn, Hg, Cd, Ga, W и др.), и 2) металлы, у которых с ростом поля сопротивление стремится к насыщению (Cu, Na, In, Al и др.). Боровик показал, что для металлов каждой из этих двух групп характерно и различное поведение величины отношения полей  $E_y/E_x$ . В металлах первой группы это отношение в сильных полях с ростом поля уменьшается, а в металлах второй группы оно неограниченно возрастает. Боровик установил также, что линейный закон Кашицы для  $\Delta\rho/\rho_0$  наблюдается в промежуточной области между двумя квадратичными зависимостями.

Однако более обоснованная классификация металлов по характеру их гальваномагнитных свойств могла быть дана лишь после развития теории электронного энергетического спектра металлов с произвольным законом дисперсии. Если учесть возможные топологические особенности поверхностей Ферми, то все металлы по характеру зависимости их электросопротивления от магнитного поля можно разделить на три группы. К *первой* группе следует отнести металлы, сопротивление которых стремится к насыщению при  $H \rightarrow \infty$  вне зависимости от направления магнитного поля в кристалле. Увеличение электросопротивления (которое всегда растет в больших полях) у этих металлов достигает сотен процентов, т. е. отношение  $\Delta\rho_\infty/\rho_0$  составляет несколько единиц. Ко *второй* группе относятся металлы, у которых сопротивление возрастает пропорционально  $H^2$  с ростом магнитного поля, опять-таки независимо от ориентации  $H$  в кристалле. Электросопротивление при этом может возрасти в миллионы раз (например, в Bi); по сути дела, металл в сильном магнитном поле приобретает свойства изолятора. *Третья* группа металлов обладает промежуточными свойствами: при некоторых направлениях магнитного поля в кристаллах сопротивление растет пропорционально  $H^2$ , а при других — стремится к насыщению. Как будет ясно из дальнейшего, эта теоретическая классификация тесно связана с формой поверхностей Ферми соответствующих металлов.

Систематические экспериментальные исследования поверхностей Ферми на основе изучения гальваномагнитных явлений были начаты в работах Алексеевского и Гайдюкова [71, 72] (см. также Гайдюков [73]). Следует еще отметить, что при рассмотрении гальвано- и термомагнитных явлений нужно считаться с различным характером этих эффектов в зависимости от величины внешнего магнитного поля  $H$  или, что более удобно, от пропорциональной ему циклотронной частоты  $\omega_H = eH/m^*c$  по отношению к некоторым внутренним параметрам металла — его времени релаксации  $\tau$ , энергии Ферми  $\zeta_0$ , а также к внешним параметрам — в первую очередь к температуре. В связи с этим можно указать на различные области магнитных полей по их относительной величине:

$$\omega_H \ll \tau^{-1} \text{ — область слабых полей,}$$

$$\omega_H \sim \tau^{-1} \text{ — область средних полей,}$$

$$\omega_H \gg \tau^{-1} \text{ — область сильных полей (квазиклассический случай),}$$

$$\hbar\omega_H \gtrsim kT \text{ — область квантовых осцилляций,}$$

$$\hbar\omega_H > \zeta_0 \text{ — ультраквантовый предел.}$$

Из сказанного выше ясно, что для объяснения особенностей гальваномагнитных эффектов в металлах в указанных различных областях полей  $H$  модель со сферической поверхностью Ферми (квадратичный закон дисперсии) явно недостаточна. Поэтому естественно, что были предприняты попытки произвести расчеты для более сложных

случаев закона дисперсии. Например, был произведен расчет для эллипсоидальных поверхностей Ферми [74] или для цилиндрических [55]. Упомянем также работы [39, 40, 75], в которых производится общий расчет тензора  $\sigma_{ij}$  для случая слабых полей в виде ряда по степеням  $H$  при произвольных  $\varepsilon(\mathbf{p})$  и  $\tau(\varepsilon)$ . В области средних полей ( $\omega\tau \sim 1$ ), где разложение в ряд по степеням  $H$  невозможно, были предложены вариационные методы для расчета  $\sigma_{ij}$  (см., например, работы [76, 77]).

Из общих соображений ясно, что в области слабых полей ( $\omega\tau \ll 1$ ) электрон на квазиклассической траектории в  $\mathbf{p}$ -пространстве (см. п. 4 § 5 гл. 11) проходит лишь по малому участку поверхности Ферми между двумя последовательными столкновениями. Поэтому гальваномагнитные эффекты в этом случае не будут зависеть сколь угодно существенно от формы всей поверхности Ферми. Иначе обстоит дело в области сильных полей ( $\omega\tau \gg 1$ ), когда фазовая точка электрона между столкновениями успевает оббежать большую часть замкнутой траектории или даже опишет ее многократно. Тогда форма поверхности Ферми будет очень существенно влиять на характер кинетического процесса.

Если мы ограничимся квазиклассическим приближением, когда можно приближенно говорить и о траектории электрона в обычном пространстве, то из уравнения движения (14.46) следует, как это уже отмечалось (в гл. 11), что при магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ , проекция на плоскость  $x, y$  траектории электрона в обычном пространстве подобна его траектории в  $\mathbf{p}$ -пространстве. Она лишь повернута на угол  $\pi/2$  с коэффициентом подобия  $eH/c$ . В случае замкнутых траекторий для средних от составляющих скорости имеем  $\bar{v}_x = \bar{v}_y = 0$  и  $\bar{v}_z \neq 0$ . Но для открытых траекторий (см. гл. 11), которые, например, вытянуты в  $\mathbf{p}$ -пространстве вдоль оси  $p_x$ , движение вдоль оси  $y$  в обычном пространстве неограниченно и поэтому  $\bar{v}_x = 0$ , как и в предыдущем случае, а  $\bar{v}_y \neq 0$  и  $\bar{v}_z \neq 0$ . Это и вносит существенное различие в роль замкнутых и открытых траекторий в кинетических процессах в магнитных полях.

2. Решение кинетического уравнения в квазиклассическом приближении. В работах Лифшица, Азбеля и Каганова [58, 59], посвященных теории гальваномагнитных эффектов в сильных полях при произвольном законе дисперсии, использовалось кинетическое уравнение, которое решалось в квазиклассическом приближении. При этом не делалось никаких специальных предположений о виде интеграла столкновений  $[\partial f/\partial t]_{\text{ст}}$ . Однако качественно из выводов можно получить вообще не привлекая аппарат кинетического уравнения, а лишь приняв факт существования времени релаксации  $\tau(\varepsilon)$ . Чамберс [75, 55] предложил соответствующий метод расчета, которым мы здесь и воспользуемся. Выражение для плотности тока, согласно (14.33), можно записать в такой форме:

$$j = \frac{e}{4\pi^3 h^3} \int v f_1 d^3 p, \quad (14.62)$$

где интеграл берется по всему  $\mathbf{p}$ -пространству. Добавку к функции распределения  $f_1$  ищем в виде

$$f_1 = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon, \quad (14.63)$$

где  $\Delta \varepsilon$  — средняя энергия, которую получает электрон в электрическом поле  $E$  после его последнего столкновения. В принятом приближении о существовании времени релаксации величина  $\Delta \varepsilon$  равна интегралу по времени  $t$ :

$$\Delta \varepsilon = \int_{-\infty}^t dt \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(t) \exp \left[ -\int_t^0 \frac{ds}{\tau(s)} \right]. \quad (14.64)$$

Заметим, что вектор  $\mathbf{v}(t)$ , взятый в момент  $t$ , отличается от вектора  $\mathbf{v}$  в (14.62), т. е. от  $\mathbf{v}(0)$  (как и  $\tau(s)$  соответственно от  $\tau(0)$ ), если  $\tau$  зависит от  $\varepsilon(\mathbf{p})$  вследствие движения электрона по его траектории в магнитном поле  $H$ . В случае сильных полей, когда электроны между последовательными столкновениями успевают много раз оббежать свои замкнутые траектории или большие участки открытых траекторий, величины  $\mathbf{v}(H)$  и  $\tau^{-1}(s)$  в (14.64) являются быстропеременными функциями  $t$ . Поэтому в пределе можно  $\tau^{-1}(s)$  заменить средним значением  $\tau^{-1}$  вдоль траектории. Тогда для тензора электропроводности  $\sigma_{ij}$  из (14.62) — (14.64) будем иметь

$$\sigma_{ij} = -\frac{e^2}{4\pi^3 h^3} \int v_i \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3 p \int_{-\infty}^0 dt v_j(t) \exp \left( \frac{t}{\tau} \right). \quad (14.65)$$

Интегрирование в (14.65) и в следующих формулах ведется по всему  $\mathbf{p}$ -пространству. Дальнейшее преобразование выражения (14.65) зависит от того, равны ли нулю или отличны от нуля средние значения компонент скорости. Если  $\bar{v}_i, \bar{v}_j \neq 0$ , то  $v_j(t)$  в (14.65) можно заменить на  $\bar{v}_j$ , поскольку  $\exp(t/\tau)$  — лишь медленно спадающая

функция. Таким образом, мы находим в пределе очень сильных полей величину, не зависящую от  $H$ :

$$\sigma_{zz}(\infty) = -\frac{e^2}{4\pi^3 h^3} \int v_z \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3 p \frac{\bar{v}_z}{\tau^{-1}}. \quad (14.66)$$

Величина компоненты тензора электропроводности, определяемая формулой (14.66), оказывается меньше, чем величина этой же компоненты при  $H=0$ , т. е.

$$\sigma_{zz}(0) = -\frac{e^2}{4\pi^3 h^3} \int v_z^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3 p. \quad (14.67)$$

Это различие обусловлено анизотропией  $v_z$  и  $\tau^{-1}$ . Если в металле существуют открытые траектории, то компоненты  $\sigma_{yy}(\infty)$  и  $\sigma_{yz}(\infty)$  тоже не зависят от  $H$ , как и (14.66), но обычно по величине эти компоненты меньше  $\sigma_{zz}(\infty)$ , поскольку открытые траектории заполняют лишь часть поверхности Ферми.

Если  $\bar{v}_j = 0$  для  $j = x, y, z$ , то нет членов, не зависящих от магнитного поля  $H$ . В этом случае необходимо более общее рассмотрение [58, 5]. Состояние электрона удобно описывать не декартовыми слагающими импульса  $p_x, p_y$  и  $p_z$ , а координатами, связанными с квазиклассической траекторией электрона в  $p$ -пространстве. Этими координатами являются энергия  $\varepsilon$  и проекция импульса на магнитное поле  $p_z$ , определяющие траекторию (как сечение поверхности Ферми плоскостью  $p_z = \text{const}$ ), и, наконец, положение фазовой точки электрона на траектории. Удобнее всего это положение определить по времени  $t$  движения электрона от какой-то выбранной начальной точки траектории в данную. Формулы преобразования от координат  $p_x, p_y, p_z$  к  $\varepsilon, p_z$  и  $t$  находим с помощью закона дисперсии и уравнения движения электрона в магнитном поле (14.46) и формулы для скорости

$$v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}, \quad (14.68)$$

которые дают [см. (11.78)]

$$dt = \frac{c}{eH} \frac{dp_{\perp}}{v_{\perp}}, \quad (14.69)$$

где  $v_{\perp}$  и  $p_{\perp}$  — векторы с компонентами  $v_x, v_y$  ( $v_z=0$ ) и  $p_x, p_y$  ( $p_z=0$ ). В выбранных переменных кинетическое уравнение для функции распределения  $f(\varepsilon, p_z, t)$  в силу (14.26) имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \dot{\varepsilon} + \frac{\partial f}{\partial t} \dot{t} + \frac{\partial f}{\partial p_z} \dot{p}_z + \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{ст}} = 0, \quad (14.70)$$

причем

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{ст}} \equiv \tau^{-1} \hat{W} \{f\},$$

где  $\hat{W} \{f\}$  — интеграл (оператор) столкновения, вид которого нам здесь несуществен,  $\tau$  — время релаксации. Используя уравнение движения (14.46) и (14.43), находим обобщенные скорости  $\dot{p}_z, \dot{\varepsilon}$  и  $\dot{t}$ :

$$\dot{p}_z = eE_z, \quad \dot{\varepsilon} = eEv, \quad \dot{t} = 1 - \frac{c}{v_{\perp}^2 H} [v_{\perp} \cdot E]_z. \quad (14.71)$$

Линеаризуя \*) уравнение (14.70) относительно  $E$  ( $(\partial f / \partial p_z) \dot{p}_z \approx 0, \dot{t} \approx \omega_H$ ), получаем

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} eE v + \frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\hat{W} \{f\}}{\tau} = 0, \quad (14.72)$$

где, как обычно, положено

$$f = f_0 + f_1 = f_0 - e \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \psi_i E_i, \quad f_0 = \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon - \xi}{kT} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad i = x, y, z. \quad (14.73)$$

Здесь  $\psi_i$  ( $i = x, y, z$ ) — векторная функция, дающая искомые «добавки» к функции распределения  $f_0$ . Подставляя (14.73) в (14.72), находим

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial t} + \hat{W} \{\psi_i\} = v_i. \quad (14.74)$$

\*) Это можно сделать, если предположить, что энергия, приобретаемая электроном в электрическом поле за время свободного пробега, мала не только по сравнению с энергией Ферми, но и с тепловой энергией  $kT$ , характеризующей ширину зоны размытия распределения Ферми.

Граничные условия уравнений (14.74), соответствующие решениям, описывающим замкнутые траектории, тождественны требованию периодичности функций  $\psi_i$  с периодом  $T_H$  [см. формулу (11.81)], а для открытых траекторий — требованию конечности  $\psi_i$  при  $t = \pm \infty$ .

Усредняя уравнение (14.74) по времени  $t$  [по правилу  $\bar{v} = T_H^{-1}(\varepsilon, p_z) \int_0^{T_H} v dt$ , где  $T_H(\varepsilon, p_z)$  — циклотронный период, см. формулу (11.81)], находим

$$\overline{\hat{W}_p \{\psi_i\}} = \bar{v}_i \quad (i = x, y, z). \quad (14.75)$$

Для открытых траекторий (см. гл. 11) среднее в (14.75) означает переход к пределу при  $T \rightarrow \infty$ . Равенство (14.75) можно рассматривать как граничное условие, наложенное на функции  $\psi_i$ .

Случай больших магнитных полей означает, что в уравнении (14.74) член  $\partial\psi_i/\partial t \approx \psi_i/T_H$  значительно превышает член с оператором столкновений:  $\hat{W}\{\psi_i\} \approx \psi_i/\tau$ ; действительно, условие  $|\partial\psi_i/\partial t| \gg |\hat{W}\{\psi_i\}|$  означает, что  $T_H \ll \tau$  или  $r_H \ll l$  (где  $l$  — средняя длина свободного пробега). Это позволяет воспользоваться методом последовательных приближений при решении (14.74) путем разложения искомых решений в ряд по степеням обратного магнитного поля (см. [59]).

В случае замкнутых траекторий из уравнения движения (14.46) следует, что

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = 0 \quad \text{и} \quad \bar{v}_z \neq 0. \quad (14.76)$$

Итак, будем искать решение уравнений (14.74) при условии (14.75) в виде ряда по степеням  $H^{-1} = \gamma$ :

$$\psi_i = \sum_{k=0}^{\infty} \gamma^k \psi_i^{(k)}. \quad (14.77)$$

Подставляя (14.77) в (14.74) и приравнявая члены с одинаковыми степенями  $\gamma$ , получаем систему уравнений для функций  $\psi_i^{(k)}$  из (14.77):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi_i^{(0)}}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \psi_i^{(1)}}{\partial t} + \hat{W}\{\psi_i^{(0)}\} &= v_i, \\ \frac{\partial \psi_i^{(k)}}{\partial t} + \hat{W}\{\psi_i^{(k-1)}\} &= 0 \quad (k=2, 3, 4, \dots). \end{aligned} \right\} \quad (14.78)$$

Интегрируя (14.78), находим

$$\left. \begin{aligned} \psi_i^{(k)} &= C_i^{(k)} - \tilde{\psi}_i^{(k)}, \\ \tilde{\psi}_i^{(0)} &= 0, \\ \tilde{\psi}_i^{(1)} &= \int_0^t [\hat{W}\{C_i^{(0)}\} - v_i] dt, \\ \tilde{\psi}_i^{(k)} &= \int_0^{\tau} \hat{W}\{\psi_i^{(k-1)}\} dt \quad (k=2, 3, 4, \dots). \end{aligned} \right\} \quad (14.79)$$

Величины  $C_i^{(k)}$  зависят только от  $\varepsilon$  и  $p_z$  и находятся из условий периодичности (14.75). Из системы (14.79) и условий (14.75) можно в пределе сильных полей найти все  $\tilde{\psi}_i^{(k)}$ , если известен вид оператора  $\hat{W}$ . Однако для ряда важных общих следствий теории нам нет необходимости знать конкретный вид оператора столкновений  $\hat{W}$ . Асимптотические значения величин, характеризующих измеряемые значения соответствующих кинетических коэффициентов, можно получить, если известна лишь топология изонергетических поверхностей вблизи поверхности Ферми для двух типов траекторий: 1) замкнутых и 2) открытых (при заданном направлении вектора  $\mathbf{H}$  в интервале размытия порядка  $kT$  функции распределения Ферми).



В первом случае в силу (14.76) из (14.79) находим

$$\left. \begin{aligned} \psi_x &= -\frac{c}{eH} [p_y - C_x^{(1)}] + \dots, \\ \psi_y &= \frac{c}{eH} [p_x - C_y^{(1)}] + \dots, \\ \psi_z &= C_z^{(0)} \bar{v}_z + \dots \end{aligned} \right\} \quad (14.80)$$

Из (14.80) видно, что  $\psi_x$ ,  $\psi_y$ , с одной стороны, и  $\psi_z$ , с другой, при сильных полях ( $H^{-1} \rightarrow 0$ ) имеют различную асимптотику.

Во втором случае при произвольной ориентации поля разложение всех компонент  $\psi_i$  начинается с нулевого члена:

$$\psi_i = C_i^{(0)} + \frac{c}{eH} \psi_i^{(1)} + \dots \quad (14.81)$$

Для частного случая «гофрированного цилиндра» (см. гл. 11) и поля  $H$ , перпендикулярного к его оси  $x$ , когда  $\bar{v}_x = 0$ ,  $\bar{v}_y \neq 0$ ,  $\bar{v}_z \neq 0$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} \psi_x &= -\frac{c}{eH} [p_y - C_x^{(1)}] + \dots, \\ \psi_y &= C_y^{(0)} \bar{v}_y, \quad \psi_z = C_z^{(0)} \bar{v}_z. \end{aligned} \right\} \quad (14.82)$$

Для компонент вектора плотности тока  $j$  из (14.34) и (14.73) получаем

$$i_i = -\frac{2e^2\tau}{(2\pi\hbar)^3} \int v_i \psi_j E_h d^3p = \sigma_{ij} E_j \quad (i, j = x, y, z); \quad (14.83)$$

отсюда очевиден способ получения явного вида компонент тензора  $\sigma_{ij}$ .

Подставляя в эти выражения для  $\sigma_{ij}$  решения  $\psi_i$  (14.80) для случая замкнутых траекторий, получаем

$$\sigma_{ij}(H) = \begin{pmatrix} \frac{a_{xx}}{H^2} & \frac{a_{xy}}{H} & \frac{a_{xz}}{H} \\ \frac{a_{yx}}{H} & \frac{a_{yy}}{H^2} & \frac{a_{yz}}{H} \\ \frac{a_{zx}}{H} & \frac{a_{zy}}{H} & a_{zz} \end{pmatrix}; \quad (14.84)$$

при этом разложение элементов матрицы  $a_{ij}$  по  $H^{-1}$  начинается, вообще говоря, с нулевого члена. Эти элементы являются функционалами от  $C_i^{(h)}$  и, таким образом, зависят от оператора столкновений  $\hat{W}$ . Мы рассмотрим нулевой член разложения по  $H^{-1}$  элемента  $a_{xy}^{(0)} (= -a_{yx}^{(0)})$ .

Подставляя в (14.83) решение (14.80), используя (14.76) для замены  $v_x$  и переходя к переменным  $\varepsilon$ ,  $t$ ,  $p_z$  с помощью (14.46) и (14.69), находим

$$a_{xy}^{(0)} = -\frac{2e^2}{\hbar^3} \int v_x (p_x - C_y^{(1)}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3p = \frac{e^2}{\pi m \hbar^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \int dp_z \oint p_x dp_y.$$

Интеграл  $\oint p_x dp_y = \pm S(\varepsilon, p_z)$ , где  $S(\varepsilon, p_z)$  — площадь сечения поверхности  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon$  плоскостью  $p_z = \text{const}$ , а знак определяется направлением обхода, т. е. знаком эффективной массы (см. гл. 11). Итак, для  $\sigma_{xy} = a_{xy}/H$  в приближении асимптотически больших полей и учитывая, что  $\partial f_0/\partial \varepsilon = -\delta(\varepsilon - \zeta)$ , находим

$$\sigma_{xy} = \frac{2ce}{H\hbar^3} \int [S_-(\zeta, p_z) - S_+(\zeta, p_z)] dp_z. \quad (14.85)$$

Если рассматриваемые замкнутые траектории электронов лежат на замкнутых поверхностях Ферми, то

$$\sigma_{xy} = \frac{2ce}{H\hbar^3} [V_-(\zeta) - V_+(\zeta)]. \quad (14.86)$$

Здесь  $V_+(\zeta)$  — объем, ограниченный замкнутыми поверхностями  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \zeta$ , внутри которого энергия меньше  $\zeta$  (т. е.  $m^* > 0$ ), а  $V_-(\zeta)$  — такой же объем, внутри которого

энергии больше  $\zeta$  (т. е.  $m^* < 0$ ). Поскольку при  $T = 0$  электронами заняты только состояния с энергией меньше  $\zeta$ , то из (14.86) следует \*):

$$\sigma_{xy} = \frac{ce(n_1 - n_2)}{H}. \quad (14.87)$$

Здесь  $n_1$  — число занятых электронных состояний с  $m^* > 0$  («электроны»), а  $n_2$  — число свободных состояний с  $m^* < 0$  («дырки»).

Таким образом, в сильных полях в случае *замкнутых* траекторий при произвольном операторе столкновений [58, 59] \*\*) имеем  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy} \sim H^{-2}$ ,  $\sigma_{ij} \sim H^{-1}$  ( $i \neq j$ ), т. е. эти компоненты стремятся к нулю при  $H \rightarrow \infty$  (но по-разному), а  $\sigma_{zz}$  не зависит от  $H$  [см. (14.66)]. Поэтому, если существуют только замкнутые траектории, то зависимость компонент тензора проводимости  $\sigma_{ij}$  или сопротивления  $\rho_{ij}$  \*\*\*) от  $H$  такая же, как и в случае модели свободных электронов (см. выше). А именно диагональные члены  $\rho_{ii}$  при  $H \rightarrow \infty$  дают насыщение, а  $\rho_{xy} = -\rho_{yx} \approx H/(n_2 - n_1)ce$ . Другие же компоненты насыщаются в слабых полях; значения полей насыщения, зависят от анизотропии поверхности Ферми и направления  $H$ . Если  $n_2 = n_1$ , то  $\sigma_{xy}^{(0)} = 0$  и, следовательно, необходимо проводить расчет до второго приближения; это дает

$$\sigma_{xy} \sim H^{-2}. \quad (14.88)$$

Поэтому

$$\rho_{\alpha\beta} \sim H^2, \quad \rho_{\alpha z} \sim H, \quad \rho_{zz} \sim \text{const} \quad (\alpha, \beta = x, y). \quad (14.89)$$

3. «Дырки» и понятие компенсации в металлах. Равенство числа электронов и «дырок» не является особым случаем, поскольку все металлы с четным числом валентных электронов обладают электронами проводимости только из-за перекрытия энергетических полос, когда  $n_2 = n_1$ . Естественно, что это имеет место лишь при малом перекрытии и при  $T = 0^\circ \text{K}$ . С повышением температуры и при наличии в зоне размытия открытых или самопересекающихся траекторий (см. гл. 11) равенство  $n_2 = n_1$  нарушается. При  $T > 0^\circ \text{K}$   $n_2 - n_1 \sim n \exp(-\Delta\epsilon/kT)$ , где  $\Delta\epsilon$  — расстояние от поверхности Ферми до ближайшей открытой поверхности. Каганов и Песчанский [80] специально рассмотрели случай металлов с почти равными числами электронов и «дырок»:  $n_2 - n_1 = \Delta n \ll n = 1/2(n_1 + n_2)$ . Введение дополнительного малого параметра  $\Delta n/n \ll 1$  позволило уточнить зависимость компонент тензора сопротивления  $\rho_{ij}$  от магнитного поля  $H$ .

В связи с изложенной проблемой гальваномагнитных, а также и других кинетических явлений в металлах с электронной и дырочной проводимостью оказалось весьма полезным понятие *компенсации* в металлах, введенное впервые Фосеттом и Ридом [81]. Металл называется *компенсированным*, если полное число  $n_1$  электронов проводимости на элементарную ячейку решетки Браве, просуммированное по «электронным участкам» поверхности Ферми (т. е. если все сечения — «циклотронные орбиты» — для этих участков имеют электронный характер, см. гл. 11), равно полному числу  $n_2$  «дырок», просуммированному по всем «дырочным участкам» (см. гл. 11). Являются ли металлы компенсированными или нет, зависит от полного числа занятых состояний на элементарную ячейку, которое равно  $rZ$ , где  $Z$  — порядковый номер элемента, а  $r$  — число атомов на ячейку. В каждой бриллюэновской зоне имеется точно по два состояния на элементарную ячейку из-за спинового вырождения (в неферромагнитных металлах). Поэтому  $F$  заполненных зон содержат  $2F$  занятых состояний, а  $J$  незаполненных дырочных зон —  $(2J - n_2)$  состояний и электронные зоны —  $n_1$  состояний. В итоге будет иметь

$$rZ = 2F + (2J - n_2) + n_1,$$

или

$$-n_A = (n_1 - n_2) = rZ - 2(F + J), \quad (14.87a)$$

где  $n_A$  — алгебраическая сумма чисел электронов и дырок, которую можно назвать *полным числом носителей тока* на элементарную ячейку. Это имеет существенное значение для гальваномагнитных явлений в области высоких полей. Случаи  $n_A \neq 0$  и  $n_A = 0$  приводят к качественно различным свойствам металлов. Из (14.87a) следует, что металл *никогда* не может быть компенсированным, если  $rZ$  *нечетно*, а  $n_A$  тогда должно быть равно положительному или отрицательному *нечетному* целому числу. Если же  $rZ$  *четно*, то  $n_A$  может быть равно положительному или отрицательному *четному* числу, или же металл *может быть* компенсированным, если

$$2J = rZ - 2F. \quad (14.87b)$$

Опыт показывает (см. табл. 14.3), что пока все изученные немагнитные металлы с четными  $rZ$  являются компенсированными.

\*) В случае более частных предположений о виде этого оператора аналогичные результаты получили также Мак-Клюр [78] и Чамберс [79].

\*\*) Впервые эти формулы получил Колер [47].

\*\*\*) О связи компонент тензора  $\sigma_{ij}$  и  $\rho_{ij}$  см., например, задачу в конце § 21 в монографии Ландау и Лифшица (1957).

Значения полного числа носителей тока  $n_A$  (на элементарную ячейку) в различных металлах, а также сводка основных работ по изучению гальваномагнитных эффектов в области сильных полей (из работы Фосетта [111])

Группа	Металл	$n_A$ теория [81]	$n_A$ эксперимент	Наличие открытых траекторий	Работы по измерению магнетосопротивления, эффекта Холла и магнитного пробоя в тех же веществах
IA	Li	-1	-0,89 [82]	нет	—
	Na	-1	-0,96 [82] -0,94 [83]	»	—
IB	K	-1	-0,96 [82]	»	[82]
	Cu	-1	~ -1	есть	[84—87]
	Ag	-1	-1,04 [88]	»	[88]
IIA	Au	-1	~ -1	»	[73]
	Be	0	0	»	[89]
IIIB	Mg	0	0	»	[90, 91]
	Zn	0	0	»	[92—94]
IIIA	Cd	0	0	»	[94]
	Al	+1	+0,93 [82] +0,98 [95]	?	[52, 95, 96]
IIIB	Ga	0	0	есть	[97]
	In	+1	+0,95 [82]	нет	[98]
	Tl	0	0	есть	[88, 99]
IVA	Sn	0	0	»	[100]
	Pb	0	0	»	[101, 102]
VA	Bi	0	0	нет	[103]
	Sb	0	0	»	[104]
VB	Nb	?	?	есть	[105]
	Ta	?	?	»	[105]
VIB	Mo	0	0	нет	[106, 107]
	W	0	0	»	[106, 107]
VIIIB VIII	Re	0	0	есть	[108, 109]
	Pd	0	0	»	[110]
	Pt	0	0	»	[72]

4. Влияние открытых траекторий. Из (14.89) видно, что в случае  $n_2 = n_1$  магнетосопротивление квадратично возрастает с полем. Поскольку компоненты  $\rho_{xy}$  и  $\rho_{yx}$  содержат также члены, пропорциональные  $H^2$ , то, вообще говоря, и в выражении для поля  $E_y(H)$  появится такого типа член, т. е.

$$E_y(H) = (AH^2 + BH)j, \quad (14.90)$$

где  $A$ ,  $B$  — постоянные, определяемые конкретным видом оператора столкновений и закона дисперсии. В изотропном случае  $A = 0$ .

Член в формуле (14.90), пропорциональный  $H^2$ , обычно называемый «четной поперечной напряженностью», обнаружен в пяти металлах: Sn [112], Cu [85], Ga [97], W [113] и Mo [114]. Клаудер и Кундлер [85] объясняют появление поперечной четной напряженности в Cu возникновением мощного слоя открытых траекторий носителей тока. В случае компенсированных металлов Sn, W и Mo этот эффект находят объяснение в теории (см. [59]).

Из сказанного выше можно сделать вывод, что наблюдаемые на опыте случаи «аномального» возрастания магнетосопротивления (в Be, Zn, Cd, Mg, Ga, Sn, Pb, C, Bi, Sb, As, Mo, W, Ba) согласуются с самыми общими положениями современной электронной теории металлов. Как было показано в работах [56—59], для этого нет необходимости делать какие-то специальные допущения, которые обычно делались ранее (см., например, [43]). Что касается линейного закона магнетосопротивления Капши [36], то, в соответствии с качественным выводом Боровика [69], он относится к переходной области от квадратичной зависимости магнетосопротивления в слабых полях к квадратичной зависимости с другим коэффициентом в сильных полях.

При отличных от нуля температурах, когда  $\partial f_0 / \partial \varepsilon \neq -\delta(\varepsilon - \zeta)$ , уже нельзя считать  $v_{x,y} = 0$  везде, ибо могут появиться открытые траектории. Это приводит к появлению нулевых членов разложения по  $H^{-1}$  в функции  $\psi_i$ . Из-за множителя  $\partial f_0 / \partial \varepsilon$  эти нулевые члены пропорциональны  $\exp(-\Delta \varepsilon_i / kT)$  (см. выше стр. 332). Эти же члены появляются во всех, кроме  $\sigma_{zz}$ , компонентах тензора  $\sigma_{ij}$ , но эти члены пренебрежимо малы

вплоть до полей  $H_0 \exp(\Delta\epsilon_i/kT)$ , которые в настоящее время недостижимы. Кроме того, при значительно более слабых полях возникают квантовые эффекты (см. § 7).

Рассмотрим теперь случай, когда в интервале  $\delta\epsilon = kT$  есть *открытые* траектории. Этот вопрос был впервые исследован в работах [58, 59], а более подробно — в работах Лифшица и Песчанского [62, 63]. Как следует из (14.84), в данном случае все функции  $\psi_i^{(0)}$  отличны от нуля. Следовательно, все компоненты тензора  $\sigma_{ij}$  при  $H \gg H_0$  стремятся к насыщению и существенно зависят от температуры даже при низких температурах, где обычно все кинетические коэффициенты (при  $H=0$ ) металлов слабо зависят от  $T^*$ . Когда имеется одномерное (двугранный угол) или двумерное (телесный угол) множество направлений магнитного поля, приводящих к открытым траекториям, то должна

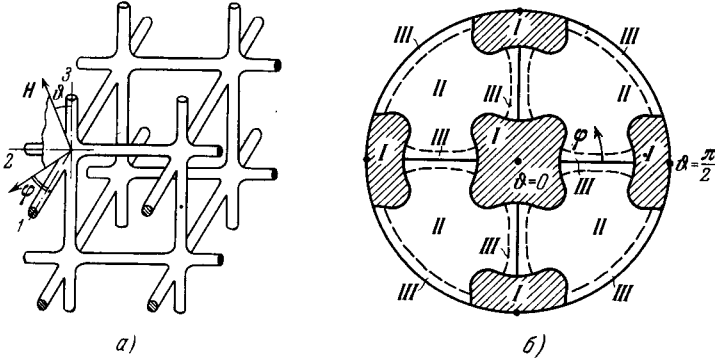


Рис. 14.5. Построение стереографической проекции направлений магнитного поля для различных типов нормальных к полю сечений (траекторий) изоэнергетической поверхности Ферми типа «пространственной сетки». а) Вид поверхности Ферми. Для одного узла решетки показаны оси координат 1, 2 и 3, а также отсчет полярных углов  $\Phi$  (от оси 3) и  $\varphi$  (в плоскости 1—2 от оси 1) для вектора магнитного поля  $H$ . б) Стереографическая проекция (каждая точка круга соответствует определенным значениям полярных углов  $\Phi$  и  $\varphi$ , определяющих направление вектора  $H$  в обратной решетке) направлений магнитного поля. Заштрихованные области (I) — направления поля, при которых существует слой открытых траекторий. В областях II открытые траектории отсутствуют. Области III, отделенные пунктирными линиями, — направления поля, при которых существуют разрывные замкнутые траектории (охватывающие много ячеек). Центр круга проекции соответствует значению  $\Phi = 0$ ; наружная окружность соответствует концам векторов  $H$  с  $\Phi = \pi/2$ ; стрелка у горизонтального диаметра показывает отсчет углов  $\varphi$ .

наблюдаться резкая зависимость  $\sigma_{ij}$  от направления магнитного поля. Когда вектор  $H$  приближается к направлениям, в которых существуют открытые нормальные сечения, то величина слагающих тензора  $\sigma_{ij}$  (или  $\rho_{ij}$ ) существенно изменяется [ибо изменяется характер решений уравнений (14.78)]. Поэтому определение  $\sigma_{ij}$  в сильных полях при различных углах в принципе позволяет выяснить топологию изоэнергетических поверхностей вблизи граничной энергии Ферми. В частном случае поверхности типа «гофрированного цилиндра» при  $H$ , перпендикулярном к его оси, как это следует из (14.83) и (14.82), тензор  $\sigma_{ij}$ , вместо (14.84), принимает вид

$$\sigma_{ij}(H) = \begin{pmatrix} \frac{a'_{xx}}{H^2} & \frac{a'_{xy}}{H} & \frac{a'_{xz}}{H} \\ \frac{a'_{xy}}{H} & a'_{yy} & a'_{yz} \\ \frac{a'_{zx}}{H} & a'_{zy} & a'_{zz} \end{pmatrix}. \quad (14.91)$$

Здесь разложение элементов матрицы  $a'_{ij}$  по степеням  $H^{-1}$  начинается с нулевого члена. Симметрия открытой поверхности может весьма сильно изменить конкретный вид полевой зависимости магнетосопротивления и поля Холла. Так, например, в частном случае «гофрированного цилиндра», когда магнитное поле перпендикулярно к его оси, из (14.91) получаем для тензора магнетосопротивления

$$\rho_{ij}(H) = \begin{pmatrix} H^2 b'_{xx} & H b'_{xy} & H b'_{xz} \\ H b'_{yx} & b'_{yy} & b'_{yz} \\ H b'_{zx} & b'_{zy} & b'_{zz} \end{pmatrix}. \quad (14.92)$$

\*) В случае открытых траекторий тензор  $\sigma_{ij}$  как у компенсированных, так и у некомпенсированных металлов не имеет прямой связи с числом  $n_A$ .

Элементы  $b'_{ij}$  определяются через элементы матрицы  $a'_{ij}$  из (14.91). При произвольном направлении тока сопротивление возрастает квадратично; при токе, направленном вдоль оси  $y$ , оно стремится к насыщению. Поле Холла линейно растет с увеличением магнитного поля.

Более подробное изложение общей теории и анализ частных случаев читатель может найти в цитированных оригинальных работах, а также в детальных обзорах [54, 5, 111]. В обзоре Фосетта [111] также дается достаточно подробное описание экспериментальных методов и результатов. Остановимся кратко на последних. Напомним прежде всего построение стереографической проекции направлений магнитного поля, для которых имеются открытые траектории [62, 63, 55, 111]. На рис. 14.5 приведенное такое построение для типичного случая поверхности Ферми вида «прост-

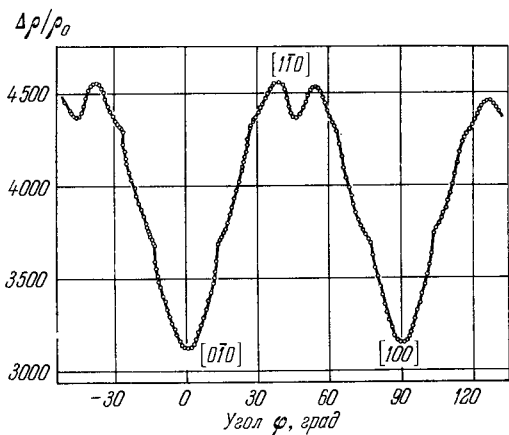


Рис. 14.6. Анизотропия магнетосопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  монокристалла W ( $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}} = 13\,000$ ) при температуре  $T = 4,2^\circ\text{K}$  и  $H = 8,95$  кэ. Плоскость вращения магнитного поля перпендикулярна к оси  $[001]$ ; угол  $\varphi$ , определяющий направление поля в этой плоскости, отсчитывается от оси  $[010]$  (по [115]).

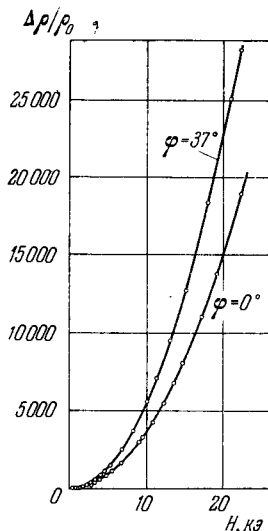


Рис. 14.7. Зависимость магнетосопротивления монокристалла W от магнитного поля в направлениях, соответствующих максимуму (при  $\varphi = 37^\circ$ ) и минимуму (при  $\varphi = 0^\circ$ ) на кривой диаграммы вращения, приведенной на рис. 14.6 (по [115]).

ранственной сетки». В задачу эксперимента и входит построение такой стереографической проекции на основании измерений асимптотического поведения гальваномагнитных эффектов в сильных полях ( $H^{-1} \rightarrow 0$ ). Кроме того, эксперимент дает возможность определить при данной величине поля зависимость магнетосопротивления от ориентации поля в монокристалле. На рис. 14.6 и 14.7 приведены в качестве примера результаты подобного исследования для монокристалла вольфрама (Волкенштейн, Новоселов, Старцев [115]). В табл. 14.3, дана сводка основных экспериментальных источников для исследованных металлов. Эти исследования не во всех случаях дают полные сведения о тензоре  $\sigma_{ij}$  (или  $\rho_{ij}$ ), но то, что установлено, дает возможность получить информацию об общем характере геометрии поверхности Ферми (наличие или отсутствие открытых траекторий и т. п.), а также о принадлежности металла к группе компенсированных или некомпенсированных.

5. Эффект Есаки. Есаки [116] открыл новый гальваномагнитный эффект (нелинейный в смысле отклонения от закона Ома) сильного возрастания магнетосопротивления при определенном значении электрического поля. Есаки объяснил это явление тем, что при возрастании электрического поля скорость дрейфа электронов в скрещенных магнитном и электрическом полях  $v_{\text{дрейф}} = eE/H$  может стать больше скорости звука в металле. Но тогда, в силу «эффекта Черенкова» для звуковых волн, электроны начинают терять энергию за счет излучения фононов, что и обуславливает рост электросопротивления (более подробные сведения об эффекте Есаки можно найти, например, в работе Калашникова [117]).

## § 7. Гальваномагнитные явления в квантующем магнитном поле

1. Общие замечания. До сих пор мы ограничивались рассмотрением гальваномагнитных эффектов хотя и в сильных магнитных полях ( $\omega_H \gg \tau^{-1}$ ), но в квазиклассическом предельном случае ( $\hbar\omega_H < kT$ ). Если последнее неравенство уступает обратному  $\hbar\omega_H \gg kT$ , то становится существенным квантование орбитального движения носителей тока. При этом все термодинамические и кинетические характеристики

сносителей тока, зависящие от плотности состояний на поверхности Ферми, являются немонотонными — осциллирующими функциями магнитного поля. Обусловлено это тем, что при изменении величины магнитного поля уровни Ландау (см. гл. 11) перемещаются относительно уровня Ферми. И всякий раз, когда один из уровней Ландау совпадает с уровнем Ферми, плотность состояний на поверхности Ферми резко возрастает из-за того, что каждый уровень Ландау сильно вырожден (кратность вырождения пропорциональна напряженности магнитного поля). Когда же уровень Ферми находится между уровнями Ландау, плотность состояний минимальна. Ясно, что эти рассуждения имеют силу только тогда, когда тепловые и столкновительные уширения энергетических уровней Ландау, равные по порядку величины соответственно  $kT$  и  $\hbar\tau^{-1}$ , малы по сравнению с разностью энергий соседних уровней Ландау, т. е. когда выполняются неравенства

$$\hbar\omega_H \gg kT, \quad \hbar\omega_H \gg \hbar\tau^{-1}.$$

Наиболее удобными объектами для эксперимента являются полуметаллы и полупроводники, поскольку в них эффективные массы носителей тока  $m^*$  могут быть почти на два порядка меньше массы свободного электрона, что способствует выполнению последних неравенств с большим запасом (ибо  $\omega_H \sim Hm^*$ ).

Ниже роль квантования орбитального движения носителей тока иллюстрируется на примере гальвано- и термомагнитных явлений в полупроводниках и полуметаллах.

Итак, квантуемыми магнитными полями  $H$  будем называть поля, удовлетворяющие приведенным выше неравенствам. Как только что отмечалось (см. также гл. 11), квантование это проявляется в специфической — осциллирующей зависимости от магнитного поля  $H$  электросопротивления и многих других физических свойств.

Первые работы по квантовой теории гальваномагнитных явлений принадлежат Титейка [118], Давыдову и Померанчуку [119]. К более поздним работам относятся исследования Аргириса и Адамса [120], Лифшица [121] и Лифшица и Косевича [61]. Последовательная квантовая теория гальваномагнитных явлений была создана Кубо [122] и Кубо с сотрудниками [123], Адамсом и Холстейном [124]. Обзор квантовой теории гальваномагнитных явлений содержится в работе [125].

Ниже влияние квантования орбитального движения электронов будет проиллюстрировано несколькими наиболее характерными и простыми примерами.

Так, поперечное магнетосопротивление  $\rho_{xx}$  в классической области магнитных полей имеет монотонную зависимость от  $H$ , а продольное магнетосопротивление  $\rho_{zz}$  в случае изотропного закона дисперсии вообще не зависит от  $H$  [см. формулу (14.66)]. В квантуемом же магнитном поле появляется более сложная зависимость от  $H$  не только  $\rho_{xx}$ , но также и  $\rho_{zz}$ .

Явление переноса вдоль квантуемого магнитного поля можно описывать [126] в рамках обычного кинетического уравнения Больцмана, записав его для функции распределения (диагональной матрицы плотности)  $f_{\mu}$  в пространстве квантовых чисел  $\mu$  ( $n, k_y, k_z$ ) представления Ландау в виде

$$eE_z \frac{\partial f_{\mu}}{\partial p_z} = \sum_{\nu} [W_{\mu\nu} f_{\nu} (1 - f_{\mu}) - W_{\nu\mu} (1 - f_{\nu}) f_{\mu}]. \quad (14.93)$$

Для упругого рассеяния вероятности переходов  $W_{\mu\nu}$  равны

$$W_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mu\nu}|^2 \delta(\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}), \quad (14.94)$$

где  $V_{\mu\nu}$  — матричные элементы энергии взаимодействия электрона с рассеивающими центрами,  $\epsilon_{\mu}$  и  $\epsilon_{\nu}$  — энергия электрона в состояниях  $\mu$  и  $\nu$ . Для случая неупругого электрон-фононного взаимодействия формула (14.94) принимает вид

$$W_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |C_{\mathbf{q}}|^2 |\langle \mu | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \nu \rangle|^2 [(N_{\mathbf{q}} + 1) \delta(\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + N_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})], \quad (14.95)$$

где

$$N_{\mathbf{q}} = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1},$$

а  $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$  — энергия фонона,  $C_{\mathbf{q}}$  — фурье-образ константы электрон-фононной связи.

Для вычисления поперечного магнетосопротивления  $\rho_{xx}$  необходимо знать компоненты тензора проводимости  $\sigma_{xy}$  и  $\sigma_{xx}$ . Первая из этих величин точно такая же, как и в классическом случае. Для нахождения компоненты  $\sigma_{xx}$  необходимо знать недиагональные элементы матрицы плотности  $f_{\mu\nu}$ . Последовательное решение задачи вычисления величины  $\sigma_{xx}$  приведено в работе [124]. Результат имеет вид

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{2kT\omega_H} \sum_{\mu\nu} f_{\mu} (1 - f_{\nu}) W_{\mu\nu} (X_{\mu} - X_{\nu})^2, \quad (14.96)$$

где

$$X_{\mu} = -r_H^2 k_{\mu}, \quad r_H = \frac{c\hbar}{eH},$$

а вероятности определяются формулами (14.94) или (14.95). Поскольку в приближении  $\omega_H \tau \gg 1$  имеет место неравенство  $\sigma_{xy} \gg \sigma_{xx}$ , то поперечное магнетосопротивление пропорционально компоненте  $\sigma_{xx}$ :

$$\rho_{xx} \approx \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}^2} = \left(\frac{H}{cen}\right)^2 \sigma_{xx}, \quad (14.97)$$

а продольное

$$\rho_{zz} = \sigma_{zz}^{-1}. \quad (14.98)$$

**2. Ультраквантовый предел.** Рассмотрим ультраквантовый предел, когда характерная энергия электрона ( $kT$  или  $\zeta_0$ ) гораздо меньше энергии  $\hbar\omega_H$ . При этом можно считать, что все электроны занимают самый нижний уровень Ландау с  $n = 0$  и в процессах рассеяния изменяются только квантовые числа  $k_y$  и  $k_z$  (и, возможно, спиновое квантовое число  $\sigma$ ).

Уравнение (14.93) допускает при этом решение вида

$$f_{\nu} = f_{0\nu} - \frac{\partial f_{0\nu}}{\partial \epsilon_{\nu}} \frac{e\hbar H z}{m} E_z \tau, \quad (14.99)$$

где

$$\tau^{-1} = \sum_{k'_y k'_z} W_{0k_{\perp}, 0k'_{\perp}} \left(1 - \frac{k'_z}{k_z}\right), \quad k_{\perp} = (k_y, k_z). \quad (14.99a)$$

В формуле (14.96) также необходимо учитывать лишь члены с  $n = n' = 0$ . Вычисленные компонент  $\rho_{zz}$  и  $\rho_{xx}$  показывает, что в ультраквантовом пределе обе эти величины монотонно зависят от  $H$  в случае упругого рассеяния, причем характер зависимости определяется видом потенциала взаимодействия электрона с рассеивателями. Действительно, квадрат модуля матричного элемента  $|C_q|^2$  зависит от  $|q|$ , а характерная величина изменения импульса в направлении, перпендикулярном к магнитному полю  $q_{\perp}$ , пропорциональна  $r_H = (e\hbar/eH)^{1/2}$ . Поэтому зависимость  $\rho(H)$  в ультраквантовом пределе непосредственно отражает зависимость  $|C_q|^2$  от  $|q|$ . Это иллюстрируется табл. 14.4, заимствованной из работы [124]. В табл. 14.4  $r_s$  — радиус экранирования,  $\epsilon_s = \hbar^2/2mrs^2$ ,  $\zeta_0$  — уровень Ферми при  $H = 0$ .

Таблица 14.4

Зависимость компонент электросопротивления  $\rho_{zz}$  и  $\rho_{xx}$  от магнитного поля в ультраквантовом пределе

Механизм рассеяния	Характер зависимости квадрата фурье-образа константы электрон-фононной связи $ C_q ^2$ от импульса фона $q =  q $	Статистика Максвелла — Больцмана		Статистика Ферми — Дирака	
		$\frac{\rho_{zz}}{\rho_0}$	$\frac{\rho_{xx}}{\rho_0}$	$\frac{\rho_{zz}}{\rho_0}$	$\frac{\rho_{xx}}{\rho_0}$
Точечные дефекты ( $\delta$ -образный потенциал рассеяния)	const	$\sim \frac{\hbar\omega_H}{kT}$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{kT}\right)^2$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^2$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^5$
Акустические фононы (квазиупругое рассеяние)	const	$\sim \frac{\hbar\omega_H}{kT}$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{kT}\right)^2$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^2$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^5$
Пьезоэлектрические фононы; высокие температуры ( $r_H \ll r_s$ )	$(q^2 + r_s^{-2})^{-1}$	$\sim \ln \left(\frac{\hbar\omega_H}{4kT + \epsilon_s}\right)$	$\sim \frac{\hbar\omega_H}{kT}$	$\sim \frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^4$
Ионизованные примеси ( $r_H \ll r_s$ )	$(q^2 + r_s^{-2})$	const	const	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^3$	$\sim \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^3$

Экспериментальное изучение магнетосопротивления в ультраквантовой области является многообещающим и в принципе может дать информацию о процессах рассеяния электронов. Имеющиеся пока данные в мировой литературе относятся в основном к полупроводникам типа  $A_{III}B_V$  с малой эффективной массой (см. [127] и [128]). Интерпретация данных не вполне однозначна (особенно это относится к поперечному магнетосопротивлению). Как показал Херринг [129], вследствие неоднородности распределения примесей в кристалле возникает добавочное магнетосопротивление  $\Delta\rho_{xx}$ , пропорциональное  $H$ . Однако есть надежда, что возможности, которые открывает изучение различных кинетических эффектов в ультраквантовой области, будут реализованы.

**3. Осцилляционные эффекты. а: Эффект Шубникова — де Гааза.** Значительно подробнее исследована квантовая область, определяемая неравенством

$$\hbar\omega_H \gg kT.$$

В ней особенно детально исследуются осцилляционные эффекты. Здесь прежде всего следует упомянуть эффект Шубникова — де Гааза, открытый ими в 1930 г. (см. [130, 131]) на монокристалле  $Bi$ . Этот эффект заключается в осциллирующей зависимости статического удельного электросопротивления электронного проводника от обратной величины внешнего магнитного поля  $H^{-1}$ , которая наблюдается в области низких температур. Для обнаружения этих осцилляций необходимо выполнение следующих неравенств:

$$\zeta_0 > \hbar\omega_H \gg kT, \quad \hbar\tau^{-1},$$

т. е. иными словами, в кристалле должно быть достаточно сильное вырождение электронного «газа», а расстояние между соседними уровнями Ландау  $\hbar\omega_H$  должно заметно превышать ширину теплового размытия уровня Ферми ( $kT$ ), а также уширение уровня Ландау, обусловленное столкновениями электронов ( $\hbar\tau^{-1}$ ).

Вероятность перехода электрона из состояния  $\mu$  во все другие состояния с той же энергией пропорциональна функции плотности состояний  $g(\varepsilon)$ . Поэтому эта вероятность резко возрастает всякий раз, когда  $\varepsilon = n\hbar\omega_H$ , т. е. когда возможны переходы в конечные состояния с  $k_z = 0$ . Обусловленные этим осцилляции сопротивления вполне аналогичны осцилляциям термодинамических величин. Например, формула для продольного магнетосопротивления при рассеянии электронов на точечных дефектах имеет вид (при квадратичном законе дисперсии)

$$\frac{\Delta\rho_{zz}}{\rho_0} = \left(\frac{\hbar\omega_H}{\zeta_0}\right)^{1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{1/2}} \frac{X_r}{\sin \hbar X_r} \cos\left(\frac{2\pi\zeta_0}{\hbar\omega_H} r - \frac{\pi}{4}\right) \exp\left(-\frac{2\pi\Gamma r}{\hbar\omega_H}\right), \quad (14.100)$$

где

$$X_r = r \frac{2\pi^2 kT}{\hbar\omega_H},$$

а  $\Gamma$  характеризует уширение уровней Ландау из-за столкновений. По порядку величины обычно можно считать, что  $\Gamma \sim \hbar\tau^{-1}$ . Детальные вычисления величины  $\Gamma$ , которая определяет амплитуду осцилляций, приведены в работах [125, 132]. Экспериментальные результаты (см. [133]) подтверждают периодическую зависимость  $\rho_{zz}(H^{-1})$ . В случае квадратичного закона дисперсии период осцилляций равен

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{m^*c\zeta_0},$$

и поэтому он зависит, по существу, лишь от концентрации электронов (при заданной величине  $m^*$ ). В некоторых случаях удается по температурной и полевой зависимости амплитуд осцилляций определить эффективную массу  $m^*$  (см. [134]).

В веществах с большим  $g$ -фактором (InSb, InAs) в достаточно сильных полях наблюдалось спиновое расщепление осцилляционных пиков [135], по величине которого и был определен  $g$ -фактор.

См. также более поздние работы по исследованию эффекта Шубникова — де Гааза, главным образом в полуметаллах и полупроводниках [136—154].

**б. Магнитофононный резонанс.** Другой тип осцилляций магнетосопротивления связан с неупругим характером рассеяния в квантовых магнитных полях (магнитофононный резонанс). Он возникает, когда энергия между соседними уровнями Ландау  $\hbar\omega_H$  становится равной энергии оптического фонона  $\hbar\omega_{\text{фон}}$ . При этом вероятность неупругого рассеяния электронов на этих фононах резко возрастает в области низких температур:  $kT < \hbar\omega_{\text{фон}}$ . Вследствие этого магнетосопротивление и другие кинетические коэффициенты, зависящие от рассеяния, должны осциллировать при изменении величины магнитного поля. Физические причины магнитофононного резонанса в случае поперечного магнетосопротивления проще всего понять, если формулу (14.96) представить в несколько ином виде после интегрирования по  $dk$  и  $dk'$ :

$$\sigma_{xx} \approx \int d\varepsilon \sum_{n, n'} \frac{B_{nn'}(\varepsilon) f(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon \pm \hbar\omega_{\text{фон}})]}{\left[\varepsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_H\right]^{1/2} \left[\varepsilon \pm \hbar\omega_{\text{фон}} - \left(n' + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_H\right]^{1/2}}. \quad (14.101)$$



Здесь  $B_{nn'}(\epsilon)$  — некоторая плавная функция энергии  $\epsilon$ . Из (14.101) видно, что при интегрировании по  $d\epsilon$  величина  $\sigma_{xx}$  логарифмически расходится при

$$\hbar\omega_{\text{фон}} = n^* \hbar\omega_H \quad (n^* = 1, 2, 3, \dots), \quad (14.102)$$

поскольку при этом подынтегральное выражение содержит полюсы первого порядка. Эта расходимость устраняется, если учесть уширение уровней Ландау, но величина  $\sigma_{xx}$  по-прежнему будет резко возрастать в магнитных полях, удовлетворяющих условию (14.102). Этот вывод справедлив при любой статистике электронов. Период магнитофонных осцилляций равен  $\Delta(H^{-1}) = e/m^*c\omega_{\text{фон}}$  и, таким образом, зависит от эффективной массы  $m^*$  и предельной частоты  $\omega_{\text{фон}}$  оптических фононов.

Магнитофонный резонанс, теоретически предсказанный Гуревичем и Фирсовым [155], а также Клингером [156], был впервые исследован экспериментально на  $n$ -InSb Пури и Джеблом [157], а затем более детально Шальтом и др. [158] и Цидильковским и др. [159] в  $n$ -InSb, а также в  $n$ -InAs [160—163], в  $n$ -GaAs [164] и  $n$ -Ge [165] как для поперечного, так и для продольного магнетосопротивления.

Интересную особенность имеет магнитофонный резонанс для продольного магнетосопротивления в случае вырожденного электронного газа [см. (166)]. Поскольку основной вклад в проводимость  $\sigma_{zz}$  вносят электроны, расположенные вблизи уровня Ферми  $\zeta_0$ , и время релаксации  $\tau(\epsilon)$  обращается в нуль при условии  $\epsilon \pm \hbar\omega_{\text{фон}} = (n + 1/2) \hbar\omega_H$ , то  $\sigma_{zz}$  имеет минимум (а  $\rho_{zz}$  — соответственно максимум) при выполнении равенства

$$\zeta \pm \hbar\omega_{\text{фон}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_H. \quad (14.103)$$

Резонансные значения магнитного поля зависят в этом случае от концентрации электронов  $n$ , эффективной массы и предельной частоты  $\omega_{\text{фон}}$ . По существу, это осцилляции Шубникова — де Гааза, связанные с неупругим рассеянием электронов.

*в. Спин-магнитофонный резонанс.* В случае магнитофонных переходов ориентация спина электронов не изменяется. Возможно, однако, и иная ситуация, когда расстояние между двумя спиновыми (зеemanовскими) подуровнями одного уровня Ландау (см., например, рис. 15.5) становится равным энергии фонона  $\hbar\omega_{\text{фон}}$ . Тогда возникает неупругое резонансное рассеяние электронов на оптических фононах с изменением ориентации электронного спина, т. е. *спин-магнитофонный резонанс*. Этот резонанс также приводит к появлению осцилляций магнетосопротивления. Условие резонанса имеет вид

$$\epsilon_{n\sigma} - \epsilon_{n\sigma'} = \hbar\omega_{\text{фон}},$$

где  $\sigma, \sigma' = +1/2$  или  $-1/2$  в зависимости от ориентации спина. Возможны, конечно, комбинированные переходы с одновременным изменением номера уровня Ландау и ориентации спина. Этот тип резонанса должен сравнительно легко наблюдаться на опыте в полупроводниках с сильной спин-орбитальной связью, так как прямое фонон-спиновое взаимодействие невозможно.

Впервые спин-магнитофонный резонанс наблюдали в  $n$ -InSb Цидильковский, Аксельрод и Соколов [159], а затем Машовец, Парфеньев и Шальт [167]. Теорию этого явления дали Цидильковский, Аксельрод и Урицкий [168], а также Фирсов и Павлов [169].

## § 8. Термоманнитные явления в квантующем магнитном поле

**1. Общие замечания.** При построении теории гальваномагнитных явлений достаточно рассматривать пространственно-однородные системы в однородном электрическом  $E$  и магнитном  $H$  полях. Когда же мы переходим к рассмотрению квантовой теории термоманнитных явлений, то задача усложняется тем, что необходимо с самого начала рассматривать пространственно-неоднородные системы, чтобы последовательно включить в рассмотрение наряду с полями  $E$  и  $H$  силы статистической природы, обусловленные градиентами температуры  $\nabla_r T$  и химического потенциала  $\nabla_r \zeta$ . В классической теории, основанной на кинетическом уравнении Больцмана, учет градиентов  $\nabla_r T$  и  $\nabla_r \zeta$  не вызывает затруднений. В квантовой теории ситуация изменяется радикальным образом по двум причинам. *Одна* из них заключается в том, что квантовомеханические системы описываются с помощью гамильтониана, всегда зависящего лишь от динамических переменных частиц, поэтому включить в него термодинамические величины типа  $\nabla_r T$  и  $\nabla_r \zeta$  невозможно. *Вторая* причина сводится к тому, что средние значения операторов плотности потока заряда  $j^{(e)}$  и энергии  $j^{(U)}$ , вычисленные с помощью матрицы плотности, не удовлетворяют требованиям термодинамики необратимых процессов — принципу симметрии кинетических коэффициентов Онзагера (14.3)

и соотношению Эйнштейна \*), связывающему коэффициенты диффузии и электропроводности. На это нарушение соотношения Эйнштейна впервые и обратили внимание Касуя [170] и Накаджима [171]. Нарушение принципа симметрии Онгагера и соотношений Эйнштейна было обнаружено Зыряновым и Силиным [8]; они же [8, 9] вскрыли и причины нарушения: пространственные неоднородности намагниченности Ландау  $I_{\text{носит}} [T(r), \zeta(r)]$ . Эти неоднородности вносят вклад в объемную плотность потока заряда и энергии, равный соответственно

$$\text{с rot } I_{\text{носит}}, \quad Q_I,$$

но не вносят никакого вклада в ток проводимости и поток тепла. Иными словами, в [8, 9] были получены с помощью микроскопической теории формулы (14.1).

Формула для тока проводимости была получена также Образцовым [10]. В работах Пелетминского и Барьяхтара [172], Пелетминского [17] были найдены формулы, совпадающие, по существу, с (14.1) и отличающиеся лишь формой записи.

Все термомагнитные коэффициенты определяются в квантовой теории, так же как и в классической, с помощью формулы (14.2) для тока проводимости и потока тепла. Поэтому для этих коэффициентов остается в силе табл. 14.2. Тензоры кинетических коэффициентов, характеризующие ток проводимости и поток тепла, вычислялись в различных модельных предположениях в работах Зырянова [13, 14], Зырянова и Окулова [15], Ахизера, Барьяхтара и Пелетминского [11], Барьяхтара и Пелетминского [16], Зырянова и Калашникова [173], Окулова [174]. Обзору работ по квантовой теории термомагнитных явлений посвящена статья Зырянова и Гусевой [18], в которой читатель может найти подробное изложение вопроса и соответствующие ссылки на литературные источники. Здесь мы ограничимся лишь кратким рассмотрением наиболее интересных, на наш взгляд, квантовых термомагнитных явлений в полупроводниках и полуметаллах с носителями тока, подчиняющимися статистике Ферми — Дирака, а именно:

а) Осцилляционные эффекты в двух случаях: во-первых, когда выполняется условие  $kT \ll \hbar\omega_H \ll \zeta$ , при котором заполнено большое число уровней Ландау (большие квантовые числа:  $n \sim \zeta/\hbar\omega_H \gg 1$ ), и во-вторых, при условии  $kT \ll \hbar\omega_H < \zeta$ , когда заполнено небольшое число уровней Ландау (малые квантовые числа:  $n \sim \zeta/\hbar\omega_H \gtrsim 1$ );

б) явления в ультраквантовом пределе  $kT \ll \zeta < \hbar\omega_H$ . Все носители размещены на одном наименьшем уровне Ландау с  $n = 0$ .

В полупроводниках, где носители тока подчиняются статистике Максвелла — Больцмана из термомагнитных эффектов в квантовом пределе  $kT \ll \zeta \ll \hbar\omega_H$  наибольший интерес представляет дифференциальная термо-э. д. с., обусловленная неравновесностью фоновой подсистемы полупроводника (термо-э. д. с. увлечения).

**2. Осцилляционные термомагнитные эффекты. а. Случай больших квантовых чисел.** Квантовые осцилляции термомагнитных коэффициентов (теплопроводность, дифференциальная термо-э. д. с.) при больших квантовых числах впервые экспериментально наблюдали на очень чистых монокристаллах Вi Стил и Бабискин [175]. Эта работа замечательна прежде всего тем, что в ней установлены весьма важные закономерности общего характера, а именно совпадение периодов и фаз квантовых осцилляций теплопроводности, термо-э. д. с. и электропроводности при больших квантовых числах. Эти закономерности могут быть поняты с точки зрения элементарных представлений об осцилляции плотности состояний. Действительно, при больших квантовых числах зависимостью энергии Ферми  $\zeta_0$  от магнитного поля можно пренебречь, как это отмечалось выше, тогда как при изменениях величины  $H$  уровни Ландау смещаются относительно уровня Ферми и при совпадении с ним какого-либо из уровней Ландау плотность состояний на поверхности Ферми резко возрастает. При больших квантовых числах плотность состояний можно разбить на две части. Первая из них меняется плавно с полем  $H$ , а вторая, малая добавка к ней, — осциллирующая при изменении величины  $H$ . Теплопроводность, электропроводность и термо-э. д. с. зависят от плотности состояний, поэтому все эти величины также можно представить как часть, плавно изменяющуюся с  $H$ , и осциллирующую малую добавку. Следовательно, при больших квантовых числах периоды и фазы осцилляций всех кинетических и термодинамических величин должны совпадать с периодом и фазой осцилляций плотности состояний. Эти качественные соображения можно подтвердить расчетами (см. [18]). Заметим здесь, что периоды и фазы осцилляций при больших квантовых числах нечувствительны к механизму рассеяния носителей тока.

\*) Напомним, что соотношение Эйнштейна является следствием принципа максимума энтропии при термодинамическом равновесии. Как известно из термодинамики, максимуму энтропии соответствует состояние, в котором температура  $T$  и электрохимический потенциал  $\zeta_\varphi = \zeta + e\varphi$  (здесь  $\varphi$  — потенциал электрического поля) постоянны во всей системе; при этом ток проводимости и поток тепла равны нулю. При отклонениях от термодинамического равновесия в системе возникают токи проводимости и поток тепла, пропорциональные при малых отклонениях от равновесия пространственным градиентам  $\nabla_r \zeta_\varphi = e(E - e^{-1} \nabla_r \zeta)$ ,  $E = -\nabla_r \varphi + \nabla_r T$ . Поскольку ток проводимости и поток тепла пропорциональны  $\nabla_r \zeta_\varphi$ , то кинетические коэффициенты перед  $E$  и  $(-1/e) \nabla_r \zeta$  в этих потоках одинаковы. В этом и заключается соотношение Эйнштейна.

Очень интересные экспериментальные результаты по изучению квантовых осцилляций изложены в работе Кунцлера и др. [176], в которой изучались *магнетотермические осцилляции* в Bi, т. е. обратимые изменения температуры адиабатически изолированного образца, возникающие при изменении величины или направления приложенного магнитного поля. Эти осцилляции температуры обусловлены осцилляциями энтропии носителей тока  $S$  и имеют такую же физическую природу, что и осцилляции намагниченности этих носителей  $I_{\text{носит}}$ , поскольку  $S$  и  $I_{\text{носит}}$  определяются как частные производные термодинамического потенциала  $F''$  с помощью формул (5.9):

$$I_{\text{носит}} = - \left( \frac{\partial F''}{\partial H} \right)_{\zeta, T}, \quad S = - \left( \frac{\partial F''}{\partial T} \right)_{\zeta, H}.$$

Осцилляции же  $F''$ , как известно, обусловлены немонойтонной, осциллирующей зависимостью от  $H$  функции плотности состояний  $g(\zeta)$  на поверхности Ферми. Изучение магнетотермических осцилляций и осцилляций термомагнитных коэффициентов позволяет определить форму поверхности Ферми и концентрацию носителей тока.

6. *Случай малых квантовых чисел.* В области небольших квантовых чисел характер осцилляций кинетических коэффициентов изменяется. Амплитуды осцилляций становятся большими, сравнимыми с плавно изменяющейся частью этих коэффициентов, возникает сдвиг фаз осцилляций различных величин. Так, например, Эйтклиф и Ссредлинг [177] на образцах  $n$ -InSb наблюдали сдвиг фаз осцилляций эффекта Холла и поперечного магнетосопротивления. Этот сдвиг фаз зависит от механизма рассеяния носителей тока.

3. *Ультраквантовый предел.* В ультраквантовой области различные термомагнитные коэффициенты вычислялись в работе [173]. В этом пределе зависимость термомагнитных коэффициентов от температуры и магнитного поля определяется механизмом рассеяния носителей тока. Поэтому изучение термомагнитных эффектов в ультраквантовой области позволяет определить наиболее существенные механизмы релаксации носителей тока.

4. *Эффекты увлечения в магнитном поле.* Остановимся теперь на обсуждении дифференциальной термо-э. д. с. в  $n$ -InSb, обусловленной эффектом увлечения; электронов потоком фононов, когда выполняется условие квантового предела  $\hbar\omega_H \gg kT$ . Ниже всюду предполагается, что носители тока подчиняются статистике Максвелла — Больцмана. В таких полупроводниках с помощью квантующего магнитного поля  $H$  можно в широких пределах изменять частоту столкновений электронов с фононами  $\omega_{\text{эл. фон}}$ . Ясно, что все кинетические характеристики электронов, зависящие от  $\omega_{\text{эл. фон}}$ , будут также изменяться в широких пределах, как функции  $H$ . Рассмотрим этот вопрос подробно в рамках простых качественных соображений, основанных на использовании закона сохранения импульса при взаимодействии электрона с фононом и на соотношении неопределенностей. По закону сохранения импульса электрон, имеющий импульс  $p_{\text{эл}}$ , может взаимодействовать лишь с фононами, импульсы которых удовлетворяют условию  $\hbar q \leq p_{\text{эл}}$ . При температуре фононов  $T$  их средней тепловой импульс равен  $\hbar q_T \approx T/s$  ( $s$  — скорость звука). Соотношение между  $p_{\text{эл}}$  и  $T/s$  существенно при изучении  $\omega_{\text{эл. фон}}$ . Так, например, объем фазового пространства импульсов фононов, взаимодействующих с электронами, при  $p_{\text{эл}} \ll \hbar q_T$  определяется величиной  $p_{\text{эл}}$ , а не  $\hbar q_{\text{эл}}$ . В классическом случае, а также в слабых неквантующих магнитных полях, т. е. при  $\hbar\omega_H < kT$ , имеем  $p_{\text{эл}} \sim (mkT)^{1/2}$ . Поэтому число фононов, взаимодействующих с электронами, зависит лишь от температуры, но не зависит от магнитного поля. В случае квантующего магнитного поля порядок величины импульса электрона (характеризующего его движение в плоскости, перпендикулярной к вектору  $H$ ) можно оценить с помощью соотношения неопределенностей, зная локализацию волновой функции электрона. В квантовом пределе при  $kT \ll \hbar\omega_H$  волновая функция локализована на магнитной длине или радиусе циклотронной орбиты  $r_H = (ch/eH)^{1/2}$  (гл. 11). Отсюда следует, что порядок величины импульса электрона равен  $p_{\text{эл}} \approx \hbar/r_H$ . Тогда объем фазового пространства импульсов фононов, взаимодействующих заметным образом с электронами, будет пропорционален величине  $(\hbar/r_H)^2 \sim H$ . Поскольку частота  $\omega_{\text{эл. фон}}$  пропорциональна этому объему, то в квантовом пределе с помощью внешнего магнитного поля можно «управлять» величиной  $\omega_{\text{эл. фон}}$ , изменяя ее в широких пределах.

Сейчас уже нетрудно показать, что ток проводимости, обусловленный увлечением электронов потоком фононов, созданным градиентом температуры, пропорционален  $\omega_{\text{эл. фон}}$ . При наличии такого градиента (который направлен вдоль оси  $x$ , перпендикулярной к вектору  $H$ ) возникает поток фононов в отрицательном направлении оси  $x$ . Плотность этого потока пропорциональна длине свободного пробега фонона:  $i_{\text{ф}} \sim s/\omega_{\text{фф}}$  ( $\omega_{\text{фф}}$  — частота релаксации фононов на фононах, на дефектах решетки, примесях, границах кристаллитов, одним словом, неэлектронная часть времени релаксации фононов).

При столкновениях электронов с фононами электроны приобретают упорядоченный импульс в направлении потока фононов. Величина этого импульса пропорциональна частоте столкновений электрона с фононами  $\omega_{\text{эл. фон}}$  и плотности потока фононов, т. е.  $\sim s/\omega_{\text{фф}}$ , тем самым импульс пропорционален отношению  $\omega_{\text{фон. эл}}/\omega_{\text{фф}}$ . Поэтому ток проводимости, обусловленный эффектом увлечения электронов фононами, определяющий величину термо-э. д. с. увлечения, также пропорционален отношению  $\omega_{\text{эл. фон}}/\omega_{\text{фф}}$ .

Поскольку в квантующем магнитном поле частота  $\omega_{\text{эд. фон}}$  — возрастающая функция  $H$ , то в термо-э. д. с. увлечения также растет с увеличением поля  $H$ . Что касается электронной части термо-э. д. с., не связанной с эффектом увлечения, то она обычно невелика и от поля  $H$  зависит логарифмически. При низких температурах этой частью термо-э. д. с. можно пренебречь. Экспериментально термо-э. д. с. увлечения изучали в  $n$ -InSb Пури и Джебалл [178]. Они обнаружили, что термо-э. д. с. в квантующем магнитном поле почти на два порядка величины больше ее классического значения. Теоретический анализ этих опытов, данный Гусевой и Зыряновым [179], позволяет по экспериментально наблюдаемой зависимости термо-э. д. с. увлечения от  $T$  и  $H$  определить частотную и температурную зависимость неэлектронной части времени релаксации фононов для частот ультразвука порядка  $\omega \sim s(eH/\hbar)^{1/2}$ . Этот анализ привел к выводу, что основным механизмом релаксации продольных длинноволновых [ $q \ll (eH/\hbar)^{1/2}$ ] фононов являются процессы рассеяния их на продольных же тепловых фононах (см. работы Саймонса [180], Зырянова и Талуца [181]). Этот вывод также подтверждается прямыми измерениями коэффициента поглощения продольного звука, проведенными Беммелем и Дрансфельдом [182], Чикарелло и Дрансфельдом [183].

В заключение укажем еще некоторые теоретические и экспериментальные работы по гальвано- и термомагнитным эффектам в полупроводниках [184—208] и в металлах [209—228].

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 14

1. J. P. J a n, Solid State Physics, vol. 5, Acad. press, New York, 1957, p. 1.
2. A. S o m m e r f e l d, N. H. F r a n k, Rev. Mod. Phys. 3, 1 (1931).
3. D. K. C. M a k D o n a l d, K. S a r g i n s o n, Reports on Progress in Physics, vol. 15, London, 1952, p. 249.
4. M. D r e s d e n, Rev. Mod. Phys. 33, 265 (1961).
5. И. М. Л и ф ш и ц, М. И. К а г а н о в, УФН 87, 389 (1965).
6. A. C. V e e r, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Acad. Press, New York, 1963.
7. R. T. D e l v e s, Reports on Progress, in Physics, vol. 28, London 1965, p. 249.
8. П. С. З ы р я н о в, В. П. С и л и н, ЖЭТФ 46, 537 (1964).
9. П. С. З ы р я н о в, В. П. С и л и н, ФММ 17, 934 (1964).
10. Ю. Н. О б р а з ц о в, ФТТ 6, 414 (1964); 7, 573 (1965).
11. А. И. А х и е з е р, В. Г. Б а р ь я х т а р, С. В. П е л е т м и н с к и й, ЖЭТФ 40, 365 (1961); 48, 204 (1965).
12. П. С. З ы р я н о в, ФТТ 5, 3011 (1963).
13. П. С. З ы р я н о в, ФТТ 6, 3563 (1964).
14. П. С. З ы р я н о в, ФММ 16, 13 (1963); ЖЭТФ 47, 206 (1964); Phys. stat. sol. 6, 401 (1964); 7, 223 (1964).
15. П. С. З ы р я н о в, В. И. О к у л о в, ФТТ 7, 1749 (1965).
16. В. Г. Б а р ь я х т а р, С. В. П е л е т м и н с к и й, ЖЭТФ 48, 187 (1965).
17. С. В. П е л е т м и н с к и й, ФММ 20, 777 (1965); ФТТ 7, 2666 (1965).
18. П. С. З ы р я н о в, Г. И. Г у с е в а, УФН 95, 565 (1968).
19. J. M e i x n e r, Ann. der Phys. 35, 701 (1939); 40, 165 (1941).
20. H. V. C a l l e n, Phys. Rev. 85, 16 (1952).
21. H. V. G. C a s i m i r, Rev. Mod. Phys. 17, 343, (1945).
22. H. V. C a l l e n, Phys. Rev. 73, 1349 (1948).
23. P. M a z u r, I. P r i g o g i n e, J. phys. et radium 12, 616 (1951).
24. P. M a z u r, S. R. de G r o o t, Physica 19, 961 (1953).
25. S. R. de G r o o t, Nuovo cim. Suppl. (9) 12, 51 (1954).
26. F. F i e s c h i, S. R. de G r o o t, P. M a z u r, Physica 20, 67, 259 (1954).
27. R. F i e s c h i, S. R. de G r o o t, P. M a z u r, J. V l i e g e r, Physica 30, 245 (1954).
28. S. R. de G r o o t, N. G. v a n K a m p e n, Physica 21, 39 (1955).
29. L. G r a b n e r, J. A. S w a n s o n, J. Mat. Phys. 3, 1050 (1962).
30. W. H. K l e i n e r, Phys. Rev. 142, 318 (1966).
31. R. F i e s c h i, Nuovo cim. Suppl. (10) 1, 1; 2, 1165 (1955).
32. N. H. F r a n k, Zs. Phys. 63, 596; 64, 650 (1930).
33. R. G a n s, Ann. d. Phys. 20, 293 (1906).
34. М. А. К о р е ц, Phys. Zs. UdSSR 5, 877 (1934).
35. R. A. C o l d w e l l - H o r s f a l l, D. t e r H a a r, Phil. Mag. 46, 1149 (1955).
36. П. Л. К а п и ц а, Proc. Roy. Soc. A123, 292 (1929).
37. Y. T a n a b e, Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. A1, 267, 275 (1949); A2, 341. 531 (1950); A3, 91 (1951).
38. R. P e i e r l s, Ann. der Phys. 10, 97 (1931).
39. H. J o n e s, C. Z e n e r, Proc. Roy. Soc. A145, 101, 268 (1934).
40. L. D a v i s, Phys. Rev. 56, 93 (1939).
41. Д. И. Б л о х и н ц е в, Л. Н о р д г е й м, Zs. Phys. 84, 168 (1933).
42. Я. И. Ф р е н к е л ь, Т. А. К о н т о р о в а, Phys. Zs. UdSSR 7, 452 (1935).

43. M. Kohler, Phys. Zs. 39, 9 (1938).
44. K. Ariyama, Sci. Rep. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 34, 344 (1938).
45. E. H. Sondheimer, A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A190, 435 (1947).
46. E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A193, 484 (1948).
47. M. Kohler, Ann. der Phys. 6, 18 (1949).
48. Е. С. Боровик, ЖЭТФ 23, 83, 91 (1952).
49. M. Kohler, Ann. der Phys. 32, 211 (1938).
50. E. Justi, Phys. Zs. 41, 486, 563 (1940).
51. E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus. Ruprecht, Göttingen, 1948.
52. Е. С. Боровик, В. Г. Волоцкая, Н. Я. Фогель, ЖЭТФ 45, 46 (1963).
53. M. C. Jones, E. H. Sondheimer, Phys. Lett. 11, 112 (1964).
54. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, УФН 78, 411 (1962).
55. R. G. Chambers, в сб. «Fermi-Surface», New York, 1960, p. 100.
56. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 30, 814 (1956).
57. И. М. Лифшиц, J. Phys. Chem. Solids 44, 11 (1958).
58. И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов, ЖЭТФ 30, 220 (1955).
59. И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов, ЖЭТФ 31, 63 (1956).
60. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, ЖЭТФ 33, 88 (1957).
61. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, J. Phys. Chem. Solids 4, 1 (1958).
62. И. М. Лифшиц, В. Г. Песчанский, ЖЭТФ 35, 1251 (1958).
63. И. М. Лифшиц, В. Г. Песчанский, ЖЭТФ 38, 188 (1960).
64. Е. С. Боровик, ДАН СССР 69, 737 (1949).
65. Е. С. Боровик, ДАН СССР 70, 601 (1950).
66. Е. С. Боровик, ДАН СССР 75, 639 (1950).
67. Е. С. Боровик, ДАН СССР 95, 485 (1954).
68. Е. С. Боровик, ЖЭТФ 27, 355 (1954).
69. Е. С. Боровик, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 429 (1955).
70. Е. С. Боровик, ЖЭТФ 30, 262 (1956).
71. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 36, 497 (1959).
72. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 38, 1720 (1960).
73. Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 37, 1281 (1959).
74. М. П. Бронштейн, Phys. Zs. UdSSR 2, 28 (1932).
75. R. G. Chambers, Proc. Phys. Soc. 65A, 458 (1952).
76. F. Garcia-Moliner, S. Simons, Proc. Camb. Phil. Soc. 53, 848 (1957).
77. M. Tsuji, J. Phys. Soc. Japan 13, 133, 818, 979 (1958).
78. J. M. McClure, Phys. Rev. 101, 1642 (1956).
79. R. G. Chambers, Proc. Roy. Soc. A238, 344 (1956).
80. М. И. Каганов, В. Г. Песчанский, ЖЭТФ 35, 1052 (1958).
81. E. Fawcett, W. A. Reed, Phys. Rev. 131, 2463 (1963).
82. R. G. Chambers, В. К. Jones, Proc. Roy. Soc. A270, 417 (1962).
83. F. E. Rose, M. T. Taylor, R. Bowers, Phys. Rev. 127, 1122 (1962).
84. J. R. Klauder, J. E. Kunzler, в сб. «Fermi-Surface», New York, 1960, p. 125.
85. J. R. Klauder, J. E. Kunzler, Phys. Rev. Lett. 6, 179 (1961); Phil. Mag. 6, 1045 (1961).
86. J. R. Klauder, Bell Syst. Tech. J. 40, 1 (1961).
87. R. V. Coleman, A. J. Funes, J. S. Plaskett, C. M. Tapp, Phys. Rev. 133, A521 (1964).
88. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 42, 69 (1962).
89. Н. Е. Алексеевский, В. С. Егоров, ЖЭТФ 45, 388 (1963).
90. W. A. Reed, G. F. Brenner, Phys. Rev. 130, 565 (1962).
91. R. W. Stark, T. G. Eck, W. L. Gordon, Phys. Rev. 133, A443 (1964).
92. Ю. П. Гайдуков, Е. С. Ицкевич, ЖЭТФ 45, 71 (1963).
93. M. G. Priestley, L. M. Falicov, G. Weisz, Phys. Rev. 131, 617 (1963).
94. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 43, 2094 (1962).
95. В. Г. Волоцкая, ЖЭТФ 44, 80 (1963).
96. R. J. Valcombe, Proc. Roy. Soc. A275, 113 (1963).
97. W. A. Reed, J. A. Marcust, Phys. Rev. 126, 2398 (1962).
98. В. Г. Волоцкая, ЖЭТФ 45, 49 (1963).
99. A. R. Maskintosh, L. A. Spaniel, R. C. Young, Phys. Rev. Lett. 10, 434 (1963).
100. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, И. М. Лифшиц, В. Г. Песчанский, ЖЭТФ 39, 1201 (1960).
101. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 31, 354 (1961).
102. J. E. Schirber, Phys. Rev. 131, 2459 (1963).
103. W. S. Boyle, G. E. Smith, Progress in Semiconductors, vol. 7, Heywood, London, 1963, p. 1.
104. G. N. Rao, N. H. Zebouni, C. G. Grenier, J. M. Reynolds, Phys. Rev. 133, A141 (1964).
105. E. Budnik, E. Fawcett, W. A. Reed (не опубликовано).
106. E. Fawcett, Phys. Rev. 128, 154 (1962).
107. E. Fawcett, W. A. Reed, Phys. Rev. 134, A723 (1964).

108. Н. Е. Алексеевский и др., ЖЭТФ 44, 1116 (1963).
109. W. A. Reed, E. Fawcett, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 478 (1962).
110. Н. Е. Алексеевский, В. С. Егоров, Г. Е. Карстенс, Б. Н. Казак, ЖЭТФ 43, 731 (1962).
111. E. Fawcett, Adv. Phys. 13, 139 (1964).
112. В. Н. Качинский, ДАН СССР 135, 818 (1960); ЖЭТФ 41, 665 (1961).
113. Н. В. Волкенштейн, В. Н. Качинский, Л. С. Старостина, ЖЭТФ 45, 43 (1963).
114. В. Е. Старцев, Н. В. Волкенштейн, В. А. Новоселов, ЖЭТФ 51, 1311 (1966).
115. Н. В. Волкенштейн, В. А. Новоселов, В. Е. Старцев, ФММ 22, 175<sup>\*</sup> (1966); 24, 677 (1967).
116. L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 8, 4 (1962).
117. С. Г. Калашников, ФТТ 6, 2435 (1964).
118. S. Titeica, Ann. der Phys. 22, 128 (1935).
119. Б. И. Давыдов, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 10, 1294 (1940).
120. P. N. Argires, E. N. Adams, Phys. Rev. 104, 900 (1956).
121. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 30, 774 (1956).
122. R. Kubo, Canad. J. Phys. 34, 1279 (1956); Phys. Rev. Lett. 1, 279 (1958).
123. R. Kubo, et al. J. Phys. Soc. Japan. 14, 56 (1959).
124. E. N. Adams, T. D. Holstein, J. Phys. Chem. Solids 10, 254 (1956).
125. R. Kubo, S. Maуake, N. Hashitsume, Solid. State Physics, vol. 17, Acad. press New York, 1965, p. 270.
126. P. Argires, Phys. Rev. 117, 315 (1960).
127. R. Sladek, J. Phys. Chem. Solids 16, 1 (1960).
128. Х. И. Амирханов, Р. И. Баширов, Ю. Э. Закиев, ЖЭТФ 41, 1699 (1961).
129. C. Herring, J. Appl. Phys. 31, 1939 (1960).
130. L. W. Shubnikov, W. de Haas, Proc. Amst. Acad. 33, 418 (1930).
131. W. I. de Haas, L. W. Shubnikov, Leid. Comm. 207, 210 (1930).
132. Ю. А. Бычков, ЖЭТФ 39, 1401 (1960).
133. H. R. Frederikse, W. Hosler, Phys. Rev. 108, 1136 (1957); 110, 886 (1958).
134. W. Becker, T. Yer, Bull. Am. Phys. Soc. 10, 106 (1965).
135. С. Т. Павлов, Р. В. Парфеньев, Ю. А. Фирсов, С. С. Шалыт, ЖЭТФ 48, 1565 (1965).
136. Y. Eckstein, J. B. Ketterson, Phys. Rev. 137, A1777 (1965).
137. Ch. R. Whiffett, Phys. Rev. 138, A829 (1965).
138. L. G. Hуman, L. Siklossy, Phys. Rev. 139, A271 (1965).
139. J. R. Burke, Jr., R. S. Aligair, B. B. Houston, Jr., J. Babiskin, P. G. Siebenmann, Phys. Rev. Lett. 14, 360 (1965).
140. Т. О. Yer, W. M. Becker, Phys. Rev. 144, 741 (1966).
141. G. A. Audifite, R. A. Stradling, Phys. Lett. 20, 119 (1966).
142. E. Braun, G. Landwehr, Zs. Naturforsch. 21a, 495 (1966).
143. H. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, J. Babiskin, P. G. Siebenmann, Phys. Rev. 158, 775 (1967).
144. B. L. Booth, A. W. Ewald, Phys. Rev. Lett. 18, 491 (1967).
145. W. Giriat, Phys. Lett. 24A, 515 (1967).
146. P. Drath, G. Lavdweher, Phys. Lett. 24A, 504 (1967).
147. J. R. Sybert, H. J. Mackey, R. E. Miller, Phys. Lett. 24A, 655 (1967).
148. R. I. Bashirov, Phys. Lett. 25A, 593 (1967).
149. J. Копор'ка, Sol. State. Comm. 5, 809 (1967).
150. H. Miyazawa, H. Ikoma, H. Maeda, Sol. State Comm. 5, 847 (1967).
151. M. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 22, 830 (1967).
152. Л. С. Дубинская, Г. Е. Пикус, И. И. Фарбштейн, С. С. Шалыт, ЖЭТФ 54, 754 (1968).
153. Л. С. Дубинская, В. А. Носков, И. Г. Тагцев, И. И. Фарбштейн, С. С. Шалыт, Письма ЖЭТФ 8, 79 (1968).
154. M. Yamamoto, J. Phys. Soc. Japan, 24, 73 (1968).
155. В. Л. Гуревич, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ 40, 198 (1961); 47, 734 (1964).
156. М. И. Клингер, ФТТ 3, 1342 (1961).
157. S. Puri, T. Geballe, Bull. Am. Phys. Soc. 8, 309 (1963).
158. С. С. Шалыт, Р. В. Парфеньев, В. М. Муждаба, ФТТ 6, 647 (1964); ЖЭТФ 47, 444 (1964).
159. И. М. Цидильковский, М. М. Аксельрод, В. И. Соколов, ФТТ 7, 316 (1965).
160. М. М. Аксельрод, И. М. Цидильковский, В. И. Соколов, Phys. stat. sol. 8, K15 (1965).
161. И. М. Цидильковский и др., Phys. stat. sol. 9, K91 (1965).
162. И. М. Цидильковский, М. М. Аксельрод, Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Kyoto, 1966, p. 362.
163. М. М. Аксельрод, И. М. Цидильковский, Письма ЖЭТФ 4, 205 (1966).

164. М. М. Аксельрод, В. И. Соколов, И. М. Цидильковский, Phys. stat. sol. 9, K163 (1965).
165. В. И. Соколов, И. М. Цидильковский, ФТП 1, 835 (1967).
166. Р. В. Поморцев и др., ЖЭТФ 54, 1348 (1968).
167. Д. В. Машовец и др., ЖЭТФ 47, 2007 (1964).
168. И. М. Цидильковский, М. М. Аксельрод, З. И. Урицкий, Phys. stat. sol. 12, 667 (1965).
169. Ю. А. Фирсов, С. Т. Павлов, ЖЭТФ 49, 1664 (1965).
170. Т. Касуя, J. Phys. Soc. Japan 14, 410 (1959).
171. S. Nakajima, Prog. Theor. Phys. 20, 948 (1958).
172. С. В. Пелетминский, В. Г. Барьяхтар, ФТТ 7, 446 (1965).
173. П. С. Зырянов, В. П. Калашников, ФММ 18, 166 (1964).
174. В. И. Окулов, ФТТ 8, 2405 (1966).
175. M. C. Steele, J. Babiskin, Phys. Rev. 98, 359 (1955).
176. I. E. Kunzler, F. S. L. Hsu, W. S. Boyle, Phys. Rev. 128, 1084 (1962).
177. G. A. Antcliffe, R. A. Stradling, Phys. Lett. A20, 119 (1966).
178. S. M. Puri, T. H. Geballe, Phys. Rev. 136, A1767 (1964).
179. Г. И. Гусева, П. С. Зырянов, Phys. stat. sol. 8, 759 (1965).
180. S. Simons, Proc. Phys. Soc. 83, 749 (1964).
181. П. С. Зырянов, Г. Г. Талуц, ЖЭТФ 49, 1942 (1965).
182. Н. Е. Вётмел, К. Dransfeld, Phys. Rev. 117, 1245 (1960).
183. J. S. Ciccarello, K. D. Dransfeld, Phys. Rev. 134, A1517 (1964).
184. В. Н. Луцкий, А. А. Жирнов, М. И. Елинсон, ФТТ 7, 521 (1965).
185. В. С. Львов, ФТТ 7, 1680 (1965); 8, 1351 (1966).
186. В. А. Кудинов, Б. Я. Мойжес, ФТТ 7, 2309 (1965).
187. И. И. Фарбштейн и др., ФТТ 7, 2383 (1965).
188. Р. Г. Тарханян, ФТТ 7, 2688 (1965).
189. Л. С. Дубинская, ФТТ 7, 2821 (1965).
190. А. И. Ансельм, Ю. Н. Образцов, Р. Г. Тарханян, ФТТ 7, 2837 (1965).
191. Э. А. Завадский, Ю. Т. Коврижных, И. Г. Факидов, ФТТ 7, 3582 (1965).
192. J. McKenna, H. L. Frish, Ann. of Phys. 33, 156 (1965).
193. К. Д. Цэндал, А. Л. Эфрос, ФТТ 8, 378 (1966).
194. Е. Г. Стрельченко, ФТТ 8, 965 (1966).
195. С. И. Пекар, ФТТ 8, 1115 (1966).
196. М. И. Даунов, ФТТ 8, 1574 (1966).
197. М. Ережков, ФТТ 8, 1807 (1966).
198. А. В. Калюш, ФТТ 8, 1859 (1966).
199. Г. И. Гусева, П. С. Зырянов, ФММ 24, 1124 (1967); Phys. stat. sol. 25, 775 (1968).
200. O. Beckman et al., Phys. Rev. Lett. 18, 773 (1967).
201. L. M. Roth, S. H. Groves, P. W. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 19, 576 (1967).
202. M. A. Kinch, Phys. Lett. 24A, 23 (1967).
203. К. Д. Товстюк, П. И. Воронюк, Phys. stat. sol. 23, 75 (1967).
204. А. Г. Самойлович и др., Phys. stat. sol. 23, 229 (1967).
205. C. N. Plávitu, Phys. stat. sol. 24, 361 (1967).
206. J. H. Wilson, W. F. Love, S. C. Miller, Phys. Rev. 165, 923 (1968).
207. В. П. Калашников, А. М. Злобин, Phys. stat. sol. 28, 105 (1968).
208. Б. М. Аскеров, Ф. М. Гашимзаде, Phys. stat. sol. 28, 783 (1968).
209. M. C. Jones, E. H. Sondheimer, Phys. Rev. 155, 567 (1967).
210. D. J. Sellmyer, J. Ahn, J. P. Jan, Phys. Rev. 161, 618 (1967).
211. R. C. Young, Phys. Rev. 163, 676 (1967).
212. R. S. Newbower, J. E. Neighbor, Phys. Rev. 18, 538 (1967).
213. D. C. Tsui, R. W. Stark, Phys. Rev. Lett. 19, 1317 (1967).
214. Ch. C. Chen, S. Fujita, J. Phys. Chem. Solids, 28, 607 (1967).
215. J. Kolodziejczak, Phys. stat. sol. 19, 373 (1967).
216. A. Seeger, E. Mann, K. Clausecker, Phys. stat. sol. 24, 721 (1967).
217. Н. Е. Алексеевский и др., ЖЭТФ, 54, 350 (1968).
218. Ю. А. Богод, В. Б. Красовицкий, Письма ЖЭТФ 7, 301 (1968).
219. Ю. А. Богод, В. В. Еременко, ФММ 25, 175 (1968).
220. А. М. Злобин, ФММ 25, 605 (1968).
221. J. W. McClure, W. J. Spry, Phys. Rev. 165, 809 (1968).
222. J. M. Dishman, J. A. Rayne, Phys. Rev. 166, 728 (1968).
223. К. Танакто, S. K. Suri, A. L. Jain, Phys. Rev. 170, 664 (1968).
224. J. R. Reitz, A. W. Overhauser, Phys. Rev. 171, 749 (1968).
225. R. B. Thomas, Jr., Phys. Rev. 171, 827 (1968).
226. H. F. Budd, Phys. Rev. Lett. 20, 1099; 21, 425 (1968).
227. A. F. Clark, R. L. Powell, Phys. Rev. Lett. 21, 802 (1968).
228. Ю. А. Богоди и др., Phys. stat. sol. 28, K155 (1968).

## МАГНЕТООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Под магнетооптическими явлениями в широком смысле понимают эффекты, происходящие при взаимодействии света \*) с веществом обязательно в присутствии внешнего магнитного поля (не связанного с электромагнитным полем световой волны).

В гл. 2 уже рассматривалось одно важное магнетооптическое явление — эффект *Зеемана*, заключающийся в изменении частоты света, излучаемого атомами, помещенными во внешнее магнитное поле. В гл. 13 было исследовано другое магнетооптическое явление — *циклотронный резонанс*. Здесь будет кратко описано, что происходит со светом, проходящим через вещества, подвергнутые воздействию внешнего магнитного поля [при этом источник света находится вне действия этого магнитного поля, см. Хвольсон (1923), Френкель (1935), Ван-Флек (1932), М. Борн (1937), Волькенштейн (1951), Ландау и Лившиц (1957), Соколов (1961)].

Рассмотрим прежде всего два основных магнетооптических явления с распространением линейно поляризованного света через однородно намагниченное вещество, лишенное собственных атомных магнитных моментов: 1) вращение плоскости поляризации света, если луч света распространяется параллельно вектору магнитного поля, — эффект *Фарадея* и 2) магнитное двойное лучепреломление, если луч света распространяется перпендикулярно к направлению магнитного поля, — эффект *Коттона — Мутона* или *Фохта*. Прежде всего остановимся на элементарной макроскопической теории этих явлений.

### § 1. Феноменологическая теория эффекта Фарадея и эффекта Коттона — Мутона (Фохта)

Если вещество помещено во внешнее магнитное поле, то, даже будучи изотропным при  $H = 0$ , оно становится анизотропным по отношению к внешним электромагнитным и другим воздействиям. Мы начнем с рассмотрения более общего случая веществ (кристаллов), когда благодаря их *анизотропной* внутренней структуре оптические свойства становятся *анизотропными* и характеризуются *тензорами* диэлектрической ( $\epsilon_{ik}$ ) и магнитной ( $\mu_{ik}$ ) проницаемости. Компоненты этих тензоров определяют связь между компонентами векторов электрической ( $D$ ) и магнитной ( $B$ ) индукции и слагающими векторов соответствующих напряженностей поля ( $E$  и  $H$ ) \*\*):

$$D_i = \epsilon_{ik} E_k, \quad B_i = \mu_{ik} H_k \quad (i, k = 1, 2, 3). \quad (15.1)$$

Как обычно, если в одночленном выражении встречается по два одноименных индекса, это означает суммирование по всем их возможным значениям (в данном случае от 1 до 3). В наиболее общем случае формулы (15.1) могут быть записаны так:

$$D_i = D_{0i} + \epsilon_{ik} E_k, \quad B_i = B_{0i} + \mu_{ik} H_k, \quad (15.1a)$$

где  $D_{0i}$  и  $B_{0i}$  — «спонтанные» значения индукции в случае пироэлектрического или ферромагнитного кристалла.

Тензоры  $\mu_{ik}$  и  $\epsilon_{ik}$ , естественно, зависят от термодинамических величин, характеризующих состояние вещества (температуры  $T$ , давления  $p$  и т. п.), от его структуры и химического состава. Помимо этого, они также зависят от частоты внешнего электромагнитного поля \*\*\*) , а также и от напряженностей внешних статических полей  $E_e$  и  $H_e$ , наложенных на вещество, через которое пропускается электромагнитная волна. Эта зависимость от магнитного поля,  $\epsilon_{ik}(H_e)$ ,  $\mu_{ik}(H_e)$ , и определяет характер

\*) Под светом здесь подразумевают не только видимую, инфракрасную и ультрафиолетовую области спектра, но также миллиметровые, субмиллиметровые и сантиметровые (СВЧ) электромагнитные волны.

\*\*) Тензоры  $\epsilon_{ik}$  и  $\mu_{ik}$  при  $\omega \neq 0$  связывают компоненты не самих напряженностей полей, а их фурье-компоненты. В случае плоских волн эта оговорка не нужна.

\*\*\*) При очень больших значениях напряженностей поля может также нарушиться и линейная связь (15.1). Тогда тензоры  $\epsilon_{ik}$  и  $\mu_{ik}$  сами будут функциями амплитуд электромагнитного поля.



магнетооптических эффектов; ее конкретный вид можно получить лишь с помощью микроскопической теории вещества, взаимодействующего с электромагнитным полем. Однако из общих термодинамических соображений в статическом случае ( $\omega \rightarrow 0$ ) или из обобщенного принципа симметрии кинетических коэффициентов (Онзагер [1], Каллен [2]) можно (при  $\omega \neq 0$ ) между компонентами тензоров  $\varepsilon_{ik}$  и  $\mu_{ik}$  установить некоторые универсальные соотношения симметрии\*).

Для того чтобы вывести соотношения симметрии (сначала для случая  $\omega = 0$ ), необходимо воспользоваться основным уравнением первого и второго начал термодинамики для диэлектрической среды. По аналогии с магнитной средой [см. формулы (5.2), (5.3)] будем иметь

$$dF = -S dT + \zeta d\rho' + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}, \quad (15.2)$$

где  $(1/4\pi) \mathbf{E} d\mathbf{D}$  — плотность «электрической работы», равной изменению свободной энергии  $dF$  при изотермическом процессе ( $dT = 0$ ) и постоянной плотности вещества ( $d\rho' = 0$ ),  $\zeta$  — химический потенциал,  $S$  — плотность энтропии. Часто бывает удобнее в качестве термодинамической «координаты» пользоваться полем  $\mathbf{E}$ , а не индукцией  $\mathbf{D}$ . Для этого надо перейти от  $F$  к другому термодинамическому потенциалу  $F'$  [см. (5.4)]:

$$F' = F - \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \mathbf{D}. \quad (15.3)$$

Тогда (15.2) примет вид

$$dF' = -S dT + \zeta d\rho' - \frac{1}{4\pi} \mathbf{D} d\mathbf{E}, \quad (15.4)$$

$$\mathbf{D} = -4\pi \left( \frac{\partial F'}{\partial \mathbf{E}} \right)_{T, \rho'} \quad (15.5)$$

Если от каждой  $i$ -й компоненты векторного равенства (15.5) взять производную по «координатам»  $E_k$  и использовать (15.1), то будем иметь

$$-4\pi \frac{\partial^2 F'}{\partial E_i \partial E_k} = \frac{\partial D_i}{\partial E_k} = \varepsilon_{ik} \quad (i, k = x, y, z). \quad (15.6)$$

Так как  $\partial^2 F' / \partial E_i \partial E_k = \partial^2 F' / \partial E_k \partial E_i$ , из (15.6) сразу находим, что тензор  $\varepsilon_{ik}$  симметричен, т. е.

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}. \quad (15.7)$$

Интегрируя (15.4) и используя (15.1), находим для свободных энергий диэлектрика

$$F' = F_0(T, \rho') - \frac{1}{8\pi} \varepsilon_{ik} E_i E_k, \quad F = F_0(T, \rho') + \frac{1}{8\pi} \varepsilon_{ik}^{-1} D_i D_k. \quad (15.8)$$

Симметричный тензор второго ранга  $\varepsilon_{ik}$  можно, как известно, привести к главным осям т. е. к диагональному виду:  $\varepsilon_{ik}^{(0)} = \varepsilon_{ik} \delta_{ik}$ .

В зависимости от симметрии кристалла может быть три случая:

1) Все диагональные элементы тензора  $\varepsilon_{ik}^{(0)}$  равны — оптически *двуосный* кристалл (триклинная, моноклинная и ромбическая системы).

2) Два диагональных элемента тензора одинаковы, но не равны третьему. Это случай *одноосного* кристалла (ромбоэдрическая и гексагональная системы).

3) Изотропные кристаллы, в которых все три диагональных (главных) значения тензора  $\varepsilon_{ik}^{(0)} = \varepsilon \delta_{ik}$  совпадают (кубические кристаллы, изотропные жидкости и газы).

Более сложным является случай переменного электромагнитного поля ( $\omega \neq 0$ ) когда одновременно включено внешнее статическое поле  $\mathbf{H}_e$ . Для установления и в этом случае свойств симметрии коэффициентов  $\varepsilon_{ik}$  необходимо воспользоваться обобщенным принципом симметрии кинетических коэффициентов [1, 2]. Не имея возможности остановиться на изложении этого принципа, отсылаем читателя к монографии Ландау и Лифшица (1957). Из этого принципа следует, что при  $\mathbf{H}_e = 0$ , но при  $\omega \neq 0$  тензор по-прежнему симметричен:

$$\varepsilon_{ik}(\omega) = \varepsilon_{ki}(\omega). \quad (15.9)$$

Если же среда прозрачна (отсутствует поглощение), то

$$\varepsilon_{ik}(\omega) = \varepsilon_{ki}^*(\omega), \quad (15.9a)$$

\*) Поскольку здесь рассматриваются лишь «слабомагнитные» тела, то ниже везде считается, что магнитная восприимчивость близка к нулю и, следовательно, тензор  $\mu_{ik}(\omega) \approx \delta_{ik}$  и сводится к скаляру. Таким образом, среда считается немагнитной по отношению к *переменному* электромагнитному полю света. Этим, однако, не исключается, что среда может иметь отличную от единицы *статическую* проницаемость  $\mu$ .

откуда в силу (15.9) вытекает условие вещественности всех  $\varepsilon_{ik}$ . Однако в присутствии постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}_e$ , как это следует из обобщенного принципа Онзагера, тензор  $\varepsilon_{ik}(\omega, \mathbf{H}_e)$  уже несимметричен и должен удовлетворять условию

$$\varepsilon_{ik}(\omega, \mathbf{H}_e) = \varepsilon_{ki}(\omega, -\mathbf{H}_e). \quad (15.10)$$

Тогда из (15.10) и (15.9) следует, что этот тензор для случая прозрачной среды не вещественный, а лишь эрмитовский, т. е. его вещественная часть  $\varepsilon'_{ik}$  симметрична, а мнимая  $\varepsilon''_{ik}$  антисимметрична ( $\varepsilon_{ik} = \varepsilon'_{ik} + i\varepsilon''_{ik}$ ):

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon'_{ik}(\omega, \mathbf{H}_e) &= \varepsilon'_{ki}(\omega, \mathbf{H}_e) = \varepsilon'_{ik}(\omega, -\mathbf{H}_e), \\ \varepsilon''_{ik}(\omega, \mathbf{H}_e) &= -\varepsilon''_{ki}(\omega, \mathbf{H}_e) = -\varepsilon''_{ik}(\omega, -\mathbf{H}_e). \end{aligned} \right\} \quad (15.11)$$

Из (15.11) следует, что в прозрачной среде компоненты  $\varepsilon'_{ik}$  — четные, а  $\varepsilon''_{ik}$  — нечетные функции поля  $\mathbf{H}_e$ . Наряду с тензором диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ik}$  удобно рассматривать также обратный тензор  $\varepsilon'_{ik}$ , обладающий теми же свойствами симметрии, который можно обозначить так:

$$\varepsilon_{ik}^{-1} = \eta_{ik} = \eta'_{ik} + i\eta''_{ik}, \quad E_i = \eta_{ik} D_k. \quad (15.12)$$

Заметим, что  $\eta'_{ik} \neq (\varepsilon'_{ik})^{-1}$  и  $\eta''_{ik} \neq (\varepsilon''_{ik})^{-1}$ .

Из тензорной алгебры известно, что *антисимметричный* тензор второго ранга эквивалентен аксиальному вектору. Антисимметричные тензоры  $\varepsilon''_{ik}$  и  $\eta''_{ik}$  обозначим соответственно через  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{G}$ . Соотношения между  $\varepsilon''_{ik}$  и  $\mathbf{g}$  и  $\eta''_{ik}$  и  $\mathbf{G}$  можно записать с помощью совершенно антисимметрического тензора третьего ранга  $\varepsilon_{ikl}$  \*):

$$\varepsilon''_{ik} = \varepsilon_{ikl} g_l, \quad \eta''_{ik} = \varepsilon_{ikl} G_l. \quad (15.13)$$

Поэтому

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon''_{xy} &= -\varepsilon''_{yx} = g_z, & \varepsilon''_{zx} &= -\varepsilon''_{xz} = g_y, & \varepsilon''_{yz} &= -\varepsilon''_{zy} = g_x, \\ \eta''_{xy} &= -\eta''_{yx} = G_z, & \eta''_{zx} &= -\eta''_{xz} = G_y, & \eta''_{yz} &= -\eta''_{zy} = G_x. \end{aligned} \right\} \quad (15.13a)$$

С помощью векторов  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{G}$  формулы (15.1) и (15.12) можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} D_i &= (\varepsilon'_{ik} + i\varepsilon_{ikl} g_l) E_k = \varepsilon'_{ik} E_k + i[E\mathbf{g}]_i, \\ E_i &= (\eta'_{ik} + i\varepsilon_{ikl} G_l) D_k = \eta'_{ik} D_k + i[D\mathbf{G}]_i. \end{aligned} \right\} \quad (15.14)$$

Связь между коэффициентами в первом и втором уравнении (15.14) дается следующими соотношениями \*\*):

$$\eta'_{ik} = \frac{1}{\|\varepsilon_{ik}\|} [\varepsilon_{ik}^{-1} \|\varepsilon'_{ik}\| - g_i g_k],$$

$$G_i = \frac{1}{\|\varepsilon_{ik}\|} \varepsilon'_{ik} g_k,$$

где  $\|\varepsilon_{ik}\|$  и  $\|\varepsilon'_{ik}\|$  — определители тензоров  $\varepsilon_{ik}$  и  $\varepsilon'_{ik}$ .

Вектор  $\mathbf{g}$  носит название *вектора гирации*, а среду с зависимостью  $\mathbf{E}$  от  $\mathbf{D}$  типа (15.14) именуют *гиротропной* средой.

Для того чтобы выяснить характер распространения света в гиротропной среде при произвольном значении поля  $\mathbf{H}_e$ , надо воспользоваться решением общей задачи распространения электромагнитных волн в анизотропном веществе (немагнитном, т. е. с  $\mu_{ik}(\omega) = \delta_{ik}$ , и прозрачном), для которой зависимость индукции от времени дается фактором  $\exp(-i\omega t)$ . Ограничимся случаем монохроматической плоской волны. Тогда уравнения Максвелла

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (15.15)$$

примут вид

$$i\omega \mathbf{H} = c \text{rot } \mathbf{E}, \quad i\omega \mathbf{D} = -c \text{rot } \mathbf{H}. \quad (15.16)$$

Зависимость  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{B}$  плоской волны, распространяющейся в прозрачной среде, от  $r$  пропорциональна  $\exp[i(\mathbf{k}r)]$ , где  $\mathbf{k}$  — вещественный (нет затухания!) волновой

\*) Очевидно, что  $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = 1 = -\varepsilon_{321} = -\varepsilon_{132} = -\varepsilon_{213}$ , все остальные компоненты с двумя или тремя одинаковыми индексами равны нулю.

\*\*) Вывод этих соотношений см., например, в задаче к § 21 книги Ландау и Лифшица (1957).

вектор. Произведя дифференцирование по координатам в правых частях (15.16), находим

$$\frac{\omega}{c} \mathbf{H} = [\mathbf{k} \mathbf{E}], \quad \frac{\omega}{c} \mathbf{D} = -[\mathbf{k} \mathbf{H}]. \quad (15.17)$$

Введем вектор  $\mathbf{n}$  по формуле

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \mathbf{n}, \quad (15.18)$$

тогда уравнения (15.17) примут вид

$$\mathbf{H} = [\mathbf{n} \mathbf{E}], \quad \mathbf{D} = -[\mathbf{n} \mathbf{H}]. \quad (15.19)$$

Подставляя  $\mathbf{H} = [\mathbf{n} \mathbf{E}]$  в выражение для  $\mathbf{D}$ , получим вместо (15.19)

$$\mathbf{D} = [\mathbf{n} [\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}]] = n^2 \mathbf{E} - \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}). \quad (15.20)$$

В изотропном случае  $[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) = 0]$ , используя (15.1) с  $\varepsilon_{ik} = \varepsilon \delta_{ik}$ , находим из (15.20)

$$n^2 = \varepsilon, \quad (15.21)$$

где  $n$  — показатель преломления\*). В анизотропном случае (15.20) с учетом (15.1) дает \*\*)

$$n^2 E_i - n_i n_k E_k = \varepsilon_{ik} E_k. \quad (15.22)$$

Если нас интересует вопрос о поляризации электромагнитной волны в анизотропной гиротропной среде, необходимо еще раз напомнить, что вектор  $\mathbf{n}$  (или  $\mathbf{k}$ ) перпендикулярен не к  $\mathbf{E}$ , а к  $\mathbf{D}$ . Пусть одна из координатных осей, скажем  $Oz$ , направлена вдоль вектора  $\mathbf{k}$  (или  $\mathbf{n}$ ). Две другие (поперечные) координатные оси обозначим через  $\alpha, \beta = x, y$ . Поперечные составляющие уравнения (15.20) будут тогда иметь вид  $D_\alpha = n^2 E_\alpha$ . Подставляя сюда  $E_\alpha = \eta_{\alpha\beta} D_\beta$ , находим

$$\left( n'_{\alpha\beta} + i n''_{\alpha\beta} - \frac{1}{n^2} \delta_{\alpha\beta} \right) D_\beta = 0. \quad (15.23)$$

Выберем теперь оси  $x, y$  вдоль главных осей двумерного тензора  $\eta'_{\alpha\beta}$ , главные значения которого обозначим  $n_{0x}^{-2}$  и  $n_{0y}^{-2}$ . Тогда в силу (15.13) уравнения (15.23) примут вид

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{1}{n_{0x}^2} - \frac{1}{n^2} \right) D_x + i G_z D_y &= 0, \\ -i G_z D_x + \left( \frac{1}{n_{0y}^2} - \frac{1}{n^2} \right) D_y &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (15.24)$$

Из условия совместимости этой системы однородных уравнений находим

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_{0x}^2} + \frac{1}{n_{0y}^2} \right) \pm \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{n_{0x}^2} - \frac{1}{n_{0y}^2} \right)^2 + G_z^2 \right]^{1/2}. \quad (15.25)$$

Если статическое поле  $\mathbf{H}_e = 0$ , то антисимметричная часть тензоров  $\varepsilon_{ik}$  и  $\eta_{ik}$  отсутствует ( $\varepsilon''_{ik} = \eta''_{ik} \equiv 0$ ) и, следовательно, равен нулю вектор гирации.  $\mathbf{g} = \mathbf{G} \equiv 0$ , и  $n = n_{0x}$  или  $n_{0y}$ . Однако при  $\mathbf{H}_e \neq 0$   $n_{0x}$  и  $n_{0y}$  в (15.24) отличаются от значений при  $\mathbf{H}_e = 0$ , ибо от  $\mathbf{H}_e$  зависит не только вектор  $\mathbf{G}$ , но и тензор  $\eta'_{ik}$ .

Исключая  $n^{-2}$  в (15.24) с помощью (15.25), находим для отношения поперечных компонент индукции

$$\left( \frac{D_y}{D_x} \right)_\pm = \frac{i}{G_z} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_{0x}^2} - \frac{1}{n_{0y}^2} \right) \pm \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{n_{0x}^2} - \frac{1}{n_{0y}^2} \right)^2 + G_z^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (15.26)$$

\*) Заметим, что формула (15.20) примет более простой вид в изотропной среде, где  $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}$ , и, следовательно,  $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) = 0$ . В анизотропной же среде хотя  $\mathbf{n} \perp \mathbf{D}$ , но вектор  $\mathbf{D}$  в общем случае не параллелен вектору  $\mathbf{E}$ . В анизотропном случае  $|\mathbf{n}|$  тоже обычно называют показателем преломления, однако его связь с законом преломления света не столь проста, как в изотропном случае.

\*\*) Условие совместимости уравнений (15.22) ( $i = x, y, z$ ) требует обращения в нуль определителя из их коэффициентов:

$$\| n^2 \delta_{ik} - n_i n_k - \varepsilon_{ik} \| = 0.$$

Чисто мнимое значение этого отношения означает, что волна в среде эллиптически поляризована и главные оси эллипса совпадают с осями  $x$  и  $y$ . Из (15.26) видим, что

$$\left(\frac{D_y}{D_x}\right)_+ \cdot \left(\frac{D_y}{D_x}\right)_- = 1,$$

т. е. если

$$(D_y)_+ = ia (D_x)_+,$$

то

$$(D_y)_- = -\frac{i}{a} (D_x)_-,$$

где  $a$  — вещественное число. Это означает, что отношения главных осей эллипсов поляризации одинаковы, но эллипсы повернуты друг относительно друга на угол  $90^\circ$ , а направления вращения в них противоположны.

Выясним характер зависимости вектора  $G$  и тензора  $\eta'_{ik}$  от статического поля  $H_e$ . Поскольку  $G = 0$  при  $H_e = 0$  и, кроме того, слагающие этого вектора (как и эквивалентный ему тензор  $\eta'_{ik}$ ) — нечетные функции поля, то в слабых полях в первом приближении будем иметь

$$G_i = \alpha_{ik} (H_e)_k, \quad (15.27)$$

где тензор второго ранга  $\alpha_{ik}$ , вообще говоря, несимметричный. Компоненты симметричного тензора  $\eta'_{ik}$  должны быть четными функциями  $H_e$ , т. е. в первом приближении имеем

$$\eta'_{ik} = \eta_{ik}^{(0)'} + \beta_{iklm} (H_e)_l (H_e)_m, \quad (15.28)$$

где  $\beta_{iklm}$  — тензор 4-го ранга. Не останавливаясь более на случае анизотропных гиротропных сред, рассмотрим более простой случай *изотропной гиротропной* среды с  $\eta_{ik} = \epsilon_0^{-1} \delta_{ik}$ , где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная среды при  $H_e = 0$ . В рассматриваемом случае (15.14) дает

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1}{\epsilon_0} D + i [DG], \\ D &= \epsilon_0 E + i [EG], \end{aligned} \right\} \quad (15.29)$$

где

$$G = -\frac{1}{\epsilon_0^2} g. \quad (15.30)$$

Формула (15.27) при этом принимает вид

$$g = \alpha H_e. \quad (15.31)$$

Скалярный коэффициент  $\alpha$  может быть как положительным, так и отрицательным. В уравнениях (15.24) теперь имеем  $n_{0x} = n_{0y} = n_0 = \epsilon_0^{1/2}$ . Вместо (15.25) будем иметь

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_0^2} \mp G_z$$

или, в том же приближении,

$$n_{\mp}^2 = n_0^2 \pm n_0^4 G_z = n_0^2 \mp g_z. \quad (15.32)$$

Из (15.26) в данном случае находим, что

$$D_x = \mp i D_y. \quad (15.33)$$

Следовательно, в изотропной гиротропной среде мы имеем дело с *круговой* поляризацией ( $|D_x| = |D_y|$ ) и с двумя, *право-* и *левополяризованной*, волнами [два знака в (15.33)]. Различие показателей преломления для этих двух волн [ $n_- \neq n_+$  в (15.32)] означает, что при вхождении плоской волны в гиротропную среду возникают две поляризованных по кругу преломленных волны, то есть имеет место *двойное круговое преломление*.

Пусть линейно поляризованная плоская волна ( $E \parallel D \parallel Oz$ ) падает из вакуума нормально (вдоль оси  $Oz$ ) на плоскопараллельную гиротропную пластинку толщиной  $l$ . Такую волну можно представить как сумму двух волн, поляризованных по кругу, с противоположными направлениями вращения, которые, после перехода в гиротропную среду, будут в ней распространяться с различными скоростями (из-за различия волновых векторов:  $k_{\pm} = \frac{\omega}{c} n_{\pm}$ ). Обозначив амплитуду волны через  $D_0$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \frac{D_0}{2} [\exp(ik_+z) + \exp(ik_-z)], \\ D_y &= \frac{iD_0}{2} [-\exp(ik_+z) + \exp(ik_-z)]. \end{aligned} \right\} \quad (15.34)$$

Введя обозначения

$$k = \frac{1}{2}(k_+ + k_-) \quad \text{и} \quad \kappa = \frac{1}{2}(k_+ - k_-),$$

найдем

$$D_x = D_0 \exp(ikz) \cos \kappa z, \quad D_y = D_0 \exp(ikz) \sin \kappa z,$$

где  $0 \leq z \leq l$ . При выходе волны из гиротропной пластинки находим согласно (15.32)

$$\frac{D_y}{D_x} = \operatorname{tg} \kappa l \approx \operatorname{tg} \left( \frac{\omega g z l}{2cn_0} \right), \quad (15.34a)$$

если принять, что  $n_+ + n_- \approx 2n_0$ . Вещественность отношения (15.34a) указывает, что при выходе из пластинки в вакуум волна опять становится линейно поляризованной, но повернутой относительно первоначального направления поляризации на угол  $\kappa l$ . Это явление поворота направления поляризации света после прохождения гиротропной среды носит название *эффекта Фарадея*. Угол поворота пропорционален пройденному волной пути. Угол удельного (на единице длины) вращения вдоль направления волнового вектора равен [в силу (15.34)]

$$\kappa = l^{-1} \arctg \frac{D_y}{D_x} = \frac{\pi}{\lambda} (n_- - n_+) = \frac{\omega g \cos \vartheta}{2cn_0} = \frac{\omega \alpha \cos \vartheta}{2cn_0} H_e, \quad (15.35)$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами  $\mathbf{g}$  (или  $\mathbf{H}_e$ ) и  $\mathbf{k}$  (или  $\mathbf{n}$ ). При заданном направлении магнитного поля  $\mathbf{H}_e$  при изменении знака  $\mathbf{k}$  направление вращения в волне (по отношению к оси вдоль вектора  $\mathbf{k}$ ) меняется на обратное: правое  $\rightleftharpoons$  левое. Поэтому, если в гиротропной среде луч испытывает многократные внутренние отражения от поверхностей пластинки, то углы вращения будут аддитивно складываться. Связь  $\kappa$  с напряженностью поля  $\mathbf{H}_e$  была установлена на опыте еще Фарадеем в 1846 г. и имела вид

$$\kappa = R_V H_e, \quad (15.35a)$$

где  $R_V$  — так называемая постоянная Верде.

Когда волновой вектор  $\mathbf{k}$  перпендикулярен к полю  $\mathbf{H}_e$ , т. е.  $\vartheta = \pi/2$ , линейный эффект по полю, даваемый формулой (15.32), исчезает (поскольку  $g_z = g \cos \vartheta = 0$ ). Поэтому при  $\vartheta \parallel \pi/2$  следует учитывать высшие члены в разложении вектора  $\mathbf{g}$  и тензора  $\eta_{ik}$  по полю (начиная с квадратичных). В силу аксиальной симметрии вокруг направления магнитного поля  $\mathbf{H}_e$  два главных значения симметричного тензора  $\eta_{ik}$  будут, как и в случае одноосного кристалла, одинаковыми. Направление луча по-прежнему совмещаем с осью  $Oz$ , а направление поля  $\mathbf{H}_e$  — с осью  $Ox$ ; главные значения  $\eta_{ik}$  вдоль и поперек магнитного поля обозначим через  $\eta_{\parallel}$  и  $\eta_{\perp}$ ; их разность будет пропорциональна  $H_e^2$ .

Чисто квадратичный эффект при  $\mathbf{n} \perp \mathbf{g}$  носит название *эффекта Коттона—Мутона* или *Фохта* \*). В данном случае в уравнениях (15.24) и (15.25) следует положить  $G_z = 0$ ,  $n_{0x}^2 = \eta_{\parallel}$  и  $n_{0y}^2 = \eta_{\perp}$ . Одно решение примет вид

$$\frac{1}{n_{\parallel}^2} = \eta_{\parallel}, \quad D_y = 0, \quad (15.36)$$

т. е. линейно поляризованной волны, с вектором  $\mathbf{D}$  вдоль оси  $x$ , т. е. векторы  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{H}_e$  параллельны друг другу. Это так называемый *обыкновенный луч*.

Второе решение:

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} = \eta_{\perp}, \quad D_x = 0, \quad (15.36a)$$

т. е. линейно поляризованная волна, с вектором  $\mathbf{D}$  вдоль оси  $y$ , т. е. векторы  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{H}_e$  перпендикулярны друг другу. Это так называемый *необыкновенный луч*. Пусть на плоскопараллельную пластинку из гиротропного изотропного вещества, находящуюся в параллельном ее плоскости поле  $\mathbf{H}_e$ , падает нормально линейно поляризованная волна. В гиротропной среде будут распространяться две волны — обыкновенная и необыкновенная с векторами  $\mathbf{D}$ , соответственно лежащими в плоскостях  $xz$  и  $yx$ . По выходе из гиротропной пластинки свет оказывается эллиптически поляризованным. Это есть явление магнитного двойного лучепреломления. Разность фаз  $\Delta$  двух лучей на единице длины пластинки эмпирически может быть выражена формулой

$$\Delta = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \frac{\omega}{2\pi c} = A_{\text{KM}} H_e, \quad (15.37)$$

\*) Впервые он наблюдался в 1907 г. Коттоном и Мутоном [3], в затем более подробно изучен Фохтом [4].

где  $\omega$  — частота света, а  $A_{\text{KM}}$  — постоянная Коттона — Мутона; последняя зависит в общем случае от природы вещества, длины волны света и температуры.

Познакомившись достаточно подробно с общими чертами феноменологической теории магнетооптических явлений, обратимся к краткому изложению их микроскопической теории, учитывающей электронную структуру вещества.

## § 2. Микроскопическая теория

Следует различать магнетооптику газообразных тел, т. е. систем практически не взаимодействующих друг с другом атомов или молекул, и магнетооптику конденсированных тел, в которых, наряду с системой ионных остовов (подвижной в жидкостях и плазме и слабо колеблющейся и упорядоченной в кристаллах), имеется система коллективизированных электронов (ферми-жидкость электронов проводимости в металлах и полупроводниках и «неподвижная» электронная система, осуществляющая химическую связь в кристаллах диэлектриков).

В последнее время (с 1956 г.) магнетооптическим явлениям в полупроводниках уделяется очень большое внимание (см. обзоры [5—7]), поскольку изучение этих явлений дает весьма ценную информацию об электронной (зонной) структуре этих веществ.

1. Классическая электронная теория магнетооптических эффектов. *а. Общее рассмотрение.* Остановимся на элементарной лоренцевской квазиклассической теории магнетооптических эффектов.

Пусть электрическое поле световой волны  $\mathbf{F}$  частоты  $\omega$  с учетом лоренцевской поправки можно записать в виде

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} = \left( \mathbf{E}_0 + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_0 \right) \exp(i\omega t) = \mathbf{F}_0 \exp(i\omega t),$$

где  $\mathbf{E}_0$  — амплитуда электрического поля,  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{P}_0$  — вектор поляризации и его амплитуда. Тело помещено во внешнее однородное постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_e = H_e \mathbf{h}_e$  ( $\mathbf{h}_e$  — постоянный единичный вектор поля). Тогда уравнение движения связанного электрона под действием поля  $\mathbf{F}$  примет вид

$$\ddot{\mathbf{p}} + \omega_0^2 \mathbf{p} + \gamma \dot{\mathbf{p}} - \frac{eH_e}{mc} [\dot{\mathbf{p}} \mathbf{h}_e] = \frac{e^2}{m} \mathbf{F}_0 \exp(i\omega t), \quad (15.38)$$

где  $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$  — электрический момент электрона в атоме,  $\gamma$  — постоянная затухания,  $\gamma = \tau^{-1}$ , где  $\tau$  — время релаксации,  $\omega_0$  — собственная частота электрона в атоме. Ищем решение (15.38) в виде

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 \exp(i\omega t). \quad (15.39)$$

Подставляя (15.39) в (15.38) и производя суммирование по всем  $N$  электронам в единице объема:  $\sum_{\text{ед. об.}} \mathbf{p}_0 = \mathbf{P}_0$ , находим

$$\mathbf{E}_0 = \alpha \mathbf{P}_0 - i\beta [\mathbf{P}_0 \mathbf{h}_e], \quad (15.40)$$

где

$$\alpha = \frac{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}{Ne^2 m^{-1}} - \frac{4\pi}{3}, \quad \beta = \frac{H_e \omega}{Nec}. \quad (15.41)$$

Если электромагнитное поле имеет вид плоской световой волны \*)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{n'_0 r}{v} \right) \right], \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{n'_0 r}{v} \right) \right],$$

то уравнения поля после замены  $\mathbf{E}_0$  по (15.40) примут вид

$$\left. \begin{aligned} -\frac{c}{v} [n'_0 \mathbf{H}_e] &= \alpha' \mathbf{P}_0 - i\beta [\mathbf{P}_0 \mathbf{h}_e], & \left[ \text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}} + 4\pi \mathbf{P}) \right], \\ \frac{c}{v} [n'_0 (\alpha \mathbf{P}_0 - i\beta [\mathbf{P}_0 \mathbf{h}_e])] &= \mathbf{H}_e, & \left[ \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}} \right], \\ n'_0 (\alpha' \mathbf{P}_0 - i\beta [\mathbf{P}_0 \mathbf{h}_e]) &= 0, & [\text{div } (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0], \end{aligned} \right\} \quad (15.42)$$

где  $\alpha' = \alpha + 4\pi$ .

Уравнения (15.42) в рамках сделанных предположений описывают все магнетооптические эффекты. Рассмотрим два частных случая:  $\mathbf{H}_e \parallel n'_0$  (эффект Фарадея) и  $\mathbf{H}_e \perp n'_0$  (эффект Коттона — Мутона).

\*) Здесь вектор  $n'_0$  означает орт волновой нормали [в отличие от вектора  $\mathbf{n}$ , введенного в формуле (15.18)].

б. Эффект Фарадея. В этом случае  $\mathbf{h}_e \parallel \mathbf{n}'_0$  и уравнения (15.42) примут вид

$$-\frac{c}{v} [n'_0 \mathbf{H}_e] = \alpha' \mathbf{P}_0 - i\beta [P_0 \mathbf{n}'_0], \quad (15.43a)$$

$$\frac{c}{v} [n'_0 (\alpha P_0 - i\beta [P_0 \mathbf{n}'_0])] = \mathbf{H}_e, \quad (15.43б)$$

$$(n'_0 (\alpha' P_0 - i\beta [P_0 \mathbf{n}'_0])) = 0, \quad (15.43в)$$

$$(n'_0 \mathbf{H}_e) = 0. \quad (15.43г)$$

Пусть световой луч распространяется вдоль оси  $Oz$ . Тогда  $n'_{0x} = n'_{0y} = 0$  и  $n'_{0z} = 1$ . Из (15.43г) следует, что вектор  $\mathbf{H}_0$  волны лежит в плоскости  $xy$  (волны поперечные), а из (15.43в) находим, что  $P_{0z} = 0$ . Введем обозначения:

$$A = \frac{c^2}{v^2} \alpha - \alpha', \quad B = \beta \left( \frac{c^2}{v^2} - 1 \right); \quad (15.44)$$

тогда (15.43a) и (15.43б) можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} AP_{0x} - iBP_{0y} &= 0, \\ iBP_{0x} + AP_{0y} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (15.45)$$

Однородная система уравнений (15.45) имеет нетривиальное решение при условии

$$A^2 - B^2 = 0, \text{ т. е. } A = \pm B. \quad (15.46)$$

В случае  $A = B$  имеем из (15.45)  $P_{0y} = -iP_{0x}$ , или

$$P_x = P_{0x} \exp(i\omega t), \quad P_y = P_{0y} \exp \left[ i \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right) \right]. \quad (15.47)$$

Такое соотношение составляющих  $\mathbf{P}$  отвечает левому вращению (если смотреть на конец вектора  $\mathbf{P}$  со стороны  $+Oz$ ). Обозначим, как и прежде,  $c/v_+ = n_+$ . Тогда из (15.44) и (15.46) будем иметь

$$n_+^2 \alpha - \alpha' = \beta n_+^2 - \beta,$$

или, в силу (15.41),

$$n_+^2 - 1 = 4\pi N \frac{e^2}{m} \left[ \omega_0^2 - \omega^2 - \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m^2} - \frac{eH_e}{mc} \omega + i\gamma\omega \right]^{-1}. \quad (15.48)$$

Если пренебречь эффектом затухания ( $\gamma = 0$ ), то (15.48) примет вид

$$\frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m} \left[ \omega_0^2 - \omega^2 - \frac{eH_e}{mc} \omega \right]^{-1}. \quad (15.49)$$

При наличии нескольких собственных частот электронов  $\omega_{0i}$  и при слабых внешних полях, т. е. при условии, что ларморовская частота

$$|\omega_L| = \frac{|e| H_e}{2mc} \ll \omega, \quad (15.50)$$

будем иметь вместо (15.49) выражение

$$\frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \frac{e^2}{m} [\omega_{0i}^2 - (\omega - \omega_L)^2]^{-1}. \quad (15.51)$$

В случае  $A = -B$  аналогично находим для показателя преломления  $n_-$  правого вращения выражение

$$\frac{n_-^2 - 1}{n_-^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \frac{e^2}{m} [\omega_{0i}^2 - (\omega + \omega_L)^2]^{-1}. \quad (15.52)$$

Получим теперь формулу для вращения плоскости поляризации, возникающего при прохождении света через прозрачное тело, помещенное в однородное магнитное поле  $\mathbf{H}_e$  (параллельное оси  $Oz$ ). Предположим, что тело имеет длину  $l$  вдоль оси  $Oz$ . Воспользуемся формулой (15.34). В силу условия (15.50) и формул (15.51) и (15.52) имеем

$$n_- - n_+ = n(\omega + \omega_L) - n(\omega - \omega_L) \approx \frac{dn}{d\omega} 2\omega_L.$$

Подставляя это выражение в (15.35) и принимая во внимание, что

$$\omega \frac{dn}{d\omega} = -\lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad \text{п} \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda},$$

будем иметь для удельного фарадеевского вращения

$$\kappa = \frac{\omega}{2c} (n_- - n_+) = \frac{e\lambda}{2mc^2} \frac{dn}{d\lambda} H_e \quad (15.53)$$

(формула Беккереля [8]). Вне линий поглощения  $dn/d\lambda < 0$  (нормальная дисперсия), заряд электрона  $e = -|e|$ , поэтому вращение совпадает с направлением поля (левое вращение!). Внутри полос поглощения знак вращения обратный. Эффект Фарадея тесно связан с эффектом Зеемана, когда фарадеевское вращение плоскости поляризации происходит в том же внешнем поле  $\mathbf{H}_e$ , которое одновременно действует на источник света

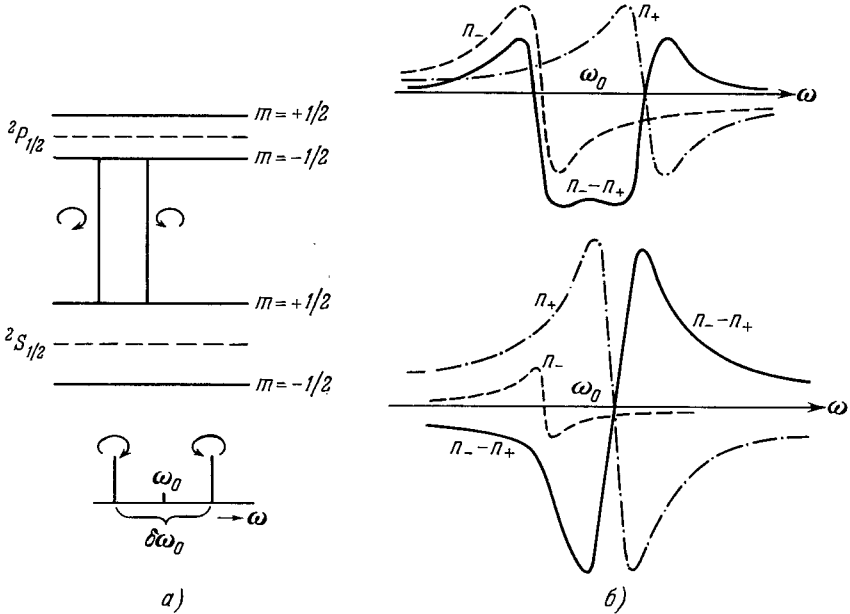


Рис. 15.1. Дисперсия показателей преломления право- и левополяризованных волн  $n_-(\omega)$  и  $n_+(\omega)$  для линий зеемановского дублета  ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ . а) Схема энергетических уровней с указанием разрешенных переходов и поляризаций линий (верхний график), а также расположение линий дублета в спектре (нижний график);  $\omega_0$  — частота несмещенной линии (при  $H_e = 0$ ); б) кривые дисперсии показателей преломления  $n_-(\omega)$  и  $n_+(\omega)$  и их разности  $n_-(\omega) - n_+(\omega)$ ; верхний график — случай одинаковой интенсивности обоих зеемановских дублетов; нижний график — случай их резко различной интенсивности.

и приводит к зеемановскому расщеплению спектральных линий. Для иллюстрации этого рассмотрим простейший случай спектральной линии  ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ , дающий при  $\mathbf{H}_e \neq 0$  зеемановский дублет (дублет, поскольку наблюдение ведется вдоль направления вектора  $\mathbf{H}_e$ ). Схема уровней с указанием разрешенных переходов и поляризаций приведена на рис. 15.1, а. На рис. 15.1, б показана дисперсия показателей преломления  $n_+$  и  $n_-$  и их разности  $n_- - n_+$ , т. е. согласно формуле (15.53), вращение  $2\kappa c/\omega$  для случая одинаковой и различной интенсивности обоих зеемановских дублетов.

в. Эффект Коттона — Мутона (Фохта). В этом случае  $n_z = 1$ ,  $n_x = n_y = 0$ ,  $h_{ey} = 1$ ,  $h_{ex} = h_{cy} = 0$ , и поэтому после простых преобразований из (15.42) вместо (15.45) получим

$$\left. \begin{aligned} (n^2\alpha - \alpha') P_{0x} + i\beta (n^2 - 1) P_{0z} &= 0, \\ (n^2\alpha - \alpha') P_{0y} &= 0, \\ (n^2\alpha - \alpha' + 4\pi) P_{0z} - i\beta (n^2 - 1) P_{0x} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (15.54)$$

где  $n = c/v$ . Условие разрешимости системы (15.54) гласит:

$$(n^2\alpha - \alpha') (n^2 - 1) (n^2\alpha^2 - \alpha'\alpha - \beta^2 n^2 + \beta^2) = 0. \quad (15.55)$$

Множитель  $(n^2 - 1)$  в уравнении (15.55) не равен нулю (так как  $n \neq 1$ ), поэтому остаются две возможности для выполнения условия (15.55).

1)  $n^2\alpha - \alpha' = 0$ . Тогда в силу (15.54)  $P_{0x} = P_{0z} = 0$ , а  $P_{0y} = 0$  и произвольно. Из (15.40) в этом случае ( $[\mathbf{P}_0 \mathbf{h}_e] = 0$ ) имеем  $E_y = \alpha P_y$ , т. е. вектор  $\mathbf{E}$  параллелен вектору  $\mathbf{h}_e$ . И для показателя преломления обыкновенной волны получаем следующую формулу дисперсии:

$$n_{\parallel}^2 = 1 + \frac{4\pi}{\alpha},$$



или по (15.41) при  $\gamma=0$  получаем обычный закон дисперсии (нет зависимости от  $\mathbf{H}_e$ ):

$$\frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \frac{e^2}{m} [\omega_{0i}^2 - \omega^2]^{-1}. \quad (15.56)$$

2)  $n^2(\alpha^2 - \beta^2) - (\alpha\alpha' - \beta^2) = 0$ . Тогда в силу (15.54) имеем  $P_{0y} = 0$  и  $\beta P_{0x} = -i\alpha P_{0z}$ . Поэтому согласно (15.40) получаем

$$E_{0y} = E_{0z} = 0 \text{ и } E_{0x} \neq 0.$$

Таким образом, мы снова видим, что в этом случае *необыкновенного* луча колебания электрического вектора происходят в направлении, перпендикулярном и к направлению волны, и к внешнему полю. Закон дисперсии для показателя  $n_{\perp}$  принимает вид

$$n_{\perp}^2 = \frac{\alpha\alpha' - \beta^2}{\alpha^2 - \beta^2} = 1 + \frac{4\pi\alpha}{\alpha^2 - \beta^2},$$

или

$$n_{\perp}^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4\pi}{\alpha - \beta} + 1 + \frac{4\pi}{\alpha + \beta} \right);$$

легко видеть, что

$$n_{\perp}^2 = \frac{1}{2} (n_+^2 + n_-^2). \quad (15.57)$$

Следовательно, (15.51) и (15.52) в совокупности с (15.57) дают нам закон дисперсии для второго, *необыкновенного* луча с показателем преломления  $n_{\perp}$ . Из этих формул можно в принципе определить постоянную Коттона — Мутона  $A_{\text{KM}}$  из формулы (15.37)

Эффект Коттона — Мутона (Фохта), так же как эффект Фарадея, может находиться в связи с эффектом Зеемана. На рис. 15.2 показаны кривые дисперсии магнитного двойного лучепреломления в области зеемановского триплета (триплет — поскольку наблюдение ведется в перпендикулярном направлении к вектору  $\mathbf{H}_e$ ) при двух значениях напряженности магнитного поля  $|\mathbf{H}_{e1}|$  и  $|\mathbf{H}_{e2}| (> |\mathbf{H}_{e1}|)$ .

2. Основы квантовой теории магнетооптических эффектов. Изложим кратко основные положения квантовой теории [Шютц (1936)] магнетооптических явлений в *прозрачных* средах ( $\gamma = 0$ ).

При квантовомеханическом расчете вращения плоскости поляризации следует исходить из известной дисперсионной формулы Крамерса — Гейзенберга [9] \*), которая дает выражение для индуцированного электрического момента  $\mathbf{P}'_s$  атома (или молекулы) в стационарном состоянии  $s$  как функцию электрического вектора падающей световой волны частоты  $\omega$ :  $\mathbf{E}(t) = \text{Re} \mathbf{E} \exp(i\omega t)$ , а именно:

$$\mathbf{P}'_s = \text{Re} \frac{1}{\hbar} \sum_{s' (\neq s)} \left[ \frac{\mathbf{P}_0(s's) (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}_0^*(s's))}{\omega_0(s's) - \omega} + \frac{\mathbf{P}_0^*(s's) (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}_0(s's))}{\omega_0(s's) - \omega} \right] \exp(i\omega t), \quad (15.58)$$

где  $\omega_0(s's)$  — собственные частоты атома (или молекулы), соответствующие переходам  $s' \rightarrow s$ ;  $\mathbf{P}_0(s's)$  — недиагональный матричный элемент электрического момента невозмущенного атома;  $\mathbf{P}_0^*(s's)$  — соответствующая комплексно сопряженная величина;  $s$  — сокращенная запись совокупности четырех квантовых чисел  $n_j l m_j s$  \*\*).

\*) См., например, курсы квантовой механики: Блохинцев (1961), Дирак (1960), а также работу [40].

\*\*) Эта формула получается в теории возмущений; кроме того, поле электромагнитной волны рассматривается приближенно как чисто классическая величина (т. е. пренебрегается эффектами квантования поля).

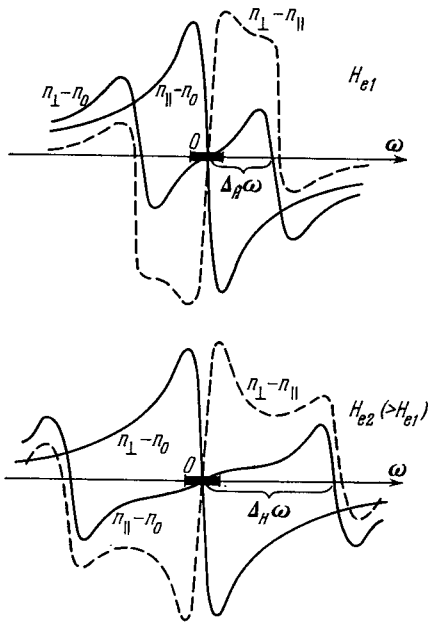


Рис. 15.2. Дисперсия показателей преломления необыкновенной волны  $n_{\perp}(\omega)$  и обыкновенной волны  $n_{\parallel}(\omega)$  (сплошные кривые) и разности этих показателей  $n_{\perp}(\omega) - n_{\parallel}(\omega)$  при эффекте Коттона — Мутона (пунктирные кривые) вблизи зеемановского триплета. По оси абсцисс отложены частоты  $\omega$ . Верхний график соответствует полю  $H_{e1}$  меньшему, чем  $H_{e2}$  на нижнем графике.  $\Delta_H(\omega)$  показывает полуширину зеемановского триплета по оси частот;  $n_0$  — значение показателя преломления вдали от линии спектра.

Выражение (15.58) остается справедливым и для атома (молекулы) во внешнем магнитном поле  $H_e$ , если величины  $\omega_c(s's)$  и  $P_0(s's)$  заменить соответственно через  $\omega(s's)$  и  $P(s's)$ , в которых учитывается изменение энергетических уровней атома под действием внешнего магнитного поля. Тогда для обеих поляризованных по кругу составляющих поля световой волны [см. (15.34)], распространяющейся вдоль оси  $z$  (параллельно внешнему полю), будет иметь место (15.58) для  $E_x = iE_y$  (левое вращение)

$$P'_{xs}(t) = \frac{2}{\hbar} \sum_{s'(\neq s)} \left[ \left( \frac{|P_x(s's)|^2}{\omega(s's) - \omega} \right)_+ + \left( \frac{|P_x(s's)|^2}{\omega(s's) + \omega} \right)_- \right] E_x(t) \quad (15.59)$$

и для  $E_x = -iE_y$  (правое вращение)

$$P'_{xs}(t) = \frac{2}{\hbar} \sum_{s'(\neq s)} \left[ \left( \frac{|P_x(s's)|^2}{\omega(s's) + \omega} \right)_+ + \left( \frac{|P_x(s's)|^2}{\omega(s's) - \omega} \right)_- \right] E_x(t). \quad (15.60)$$

Индексы плюс и минус у круглых скобок означают, что при суммировании по  $s'$  надо принимать во внимание соответственно только левые ( $m'_j = m_j + 1$ ) или только правые ( $m'_j = m_j - 1$ ) составляющие поляризации. Для слагающих по оси  $y$  получим аналогичные формулы.

Индукированный момент в единице объема при статистическом равновесии будет выражаться формулой

$$P'(t) = NZ^{-1} \sum_s P'_s(t) \exp(-\mathcal{E}_s/kT); \quad Z = \sum_s \exp(-\mathcal{E}_s/kT), \quad (15.61)$$

где  $\mathcal{E}_s$  — энергия  $s$ -го состояния атома. Отсюда получаем показатели преломления  $n_+$  и  $n_-$ . Общий закон дисперсии [см. (15.51) или (15.52)] имеет вид

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{P_x(t)}{E_x(t)} = \frac{4\pi}{3} N \frac{P_y(t)}{E_y(t)}. \quad (15.62)$$

Для удельного фарадеевского вращения плоскости поляризации света находим в приближении  $n^2 + 2 \approx 3$  и  $\bar{n} = (n_+ + n_-)/2$

$$\kappa = (n_- - n_+) \frac{\omega}{2c} = \frac{2N\omega^2}{ncZ\hbar} \sum_{s \neq s'} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_s}{kT}\right) \left[ \left( \frac{|P_x(s's)|^2}{\omega^2(s's) - \omega^2} \right)_- - \left( \frac{|P_x(s's)|^2}{\omega^2(s's) - \omega^2} \right)_+ \right]. \quad (15.63)$$

Формула (15.63) является основой для теоретического исследования эффекта Фарадея. В области частот, далеких от зеэмановских компонент линии поглощения, в (15.63) можно  $\mathcal{E}_s$ ,  $\omega(s's)$  и  $P(s's)$  разложить в ряд по степеням  $H_e$  и ограничиться линейными членами. Тогда, проведя суммирование по  $m_j$  и  $m'_j$ , получаем

$$\kappa = \frac{H_e}{Z_0} \sum_{njl; n'j'l'} \left[ a(s's) \frac{\omega^2}{[\omega_0^2(s's) - \omega^2]^2} + b(s's) \frac{\omega^2}{[\omega_0^2(s's) - \omega^2]^2} + \frac{c(s's)}{T} \frac{\omega^2}{[\omega_0^2(s's) - \omega^2]^2} \right] \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{0s}}{kT}\right), \quad (15.64)$$

где  $\mathcal{E}_{0s}$  — не возмущенные поля энергии стационарных состояний атома, а  $a(s's)$ ,  $b(s's)$  и  $c(s's)$  — величины, зависящие от внутренней структуры электронной оболочки атома. Член с  $c(s's)$  дает в первом приближении температурную зависимость  $\kappa$  и носит название *парамагнитного* вращения, а первые два члена (15.64) практически не зависят от температуры, и их обычно называют *диамагнитным* вращением. Формула (15.64), так же как и (15.63), может быть конкретизирована для частных случаев. За подробностями отсылаем читателя к оригинальным работам (см., например, [11]). Квантовомеханическую теорию магнетооптических явлений (эффект Фарадея, Коттона — Мутона и т. п.) впервые рассмотрел Крониг [12] для двухатомных молекул. Розенфельд [13] решил эту задачу для атомов; Кроль [14] — для одноэлектронных систем в релятивистском приближении; Крамерс [15] — для парамагнитных ионов; Сербер [16] — для произвольных молекул и Карролл [17] уточнил расчет [12] для двухатомных. Позднее Гуссенс [18] развил более детальную квантовомеханическую теорию для молекул, Хуген [19] рассмотрел аномальную дисперсию в кислороде, Эбергардт и др. [20] исследовали магнитное вращение в Si и Vg, Стефенс [21] и Стоун [22] рассчитали вращение для молекул тетраэдральной симметрии, Тобиас и Кауцманн [23] рассмотрели линейные молекулы и, наконец, Любченко [24] исследовал эффект Фарадея на примесных центрах в кристаллах. Случай многоатомных молекул низкой симметрии рассмотрел Грэнверг [25].

Во всех перечисленных работах рассматривается, как правило, случай диамагнитных веществ. Парамагнитное вращение в рамках квазиклассической теории было рассмотрено Дорфманом [26] и Френкелем [27].

Квантовомеханическая теория эффекта Фарадея в парамагнитных конденсированных системах оказывается более сложной, чем для веществ с диамагнитными атомами или молекулами. Теория эффекта Фарадея для ферромагнетиков будет обсуждаться ниже (см. гл. 25).

Еще Гольдгаммер в 1899 г. [28], а позднее Дорфман в 1923 г. [26] подвергли критике классическую теорию магнетооптических явлений. В работах Ковадло [29] и Серовой [30] была разработана теория эффекта Фарадея для квантового электронного газа с учетом релятивистских поправок. В работах Шена [31], Шена и Блумбергера [32] дается теоретическое обобщение формул фарадеевского вращения для парамагнитных редкоземельных ионов и описываются опыты (на образцах  $\text{CaF}_2$  с примесями ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ ), которые показали интересные особенности этого явления, связанные с особой электронной структурой редкоземельных ионов.

В связи с парамагнитным вращением заметим, что за последнее время магнетооптические явления в области микроволн используются как весьма полезный источник информации при изучении парамагнитного резонанса. Не имея возможности остановиться на описании этих интересных исследований, укажем лишь на основные работы. Открытие эффекта вращения на радиоволнах принадлежит Вилсону и Хулу [33], а первые теоретические объяснения дали Кастлер [34] и Опеховский [35]. Экспериментально эти явления изучались в работах Непримерова [36], Курушина [37], Ишмутдинова, Непримерова, Шекуна [38], теоретически в работах Цырульниковой, Шапошниковой [39] и Шекуна [40]. В работе Скроцкого, Зырянова и Изюмовой [41] развита изящная макроскопическая трактовка влияния ЭПР на эффект Фарадея в оптической области (обусловленного спин-орбитальным взаимодействием), допускающая простое сравнение с опытыми данными. В работе Ройцина [42] теоретически исследованы микроволновые аналоги эффектов Фарадея и Коттона — Мутона в полупроводниках с учетом влияния электрической компоненты электромагнитной волны (в предположении, что парамагнитный центр обладает не только магнитным, но и электрическим дипольным моментом). Укажем также на более поздние работы из этой области [43, 44].

### § 3. Магнетооптические свойства полупроводников

За последнее время большое внимание уделяется теоретическому и опытному изучению магнетооптических явлений в кристаллах полупроводников. Измерение этих эффектов может дать очень ценную информацию об электронной системе полупроводников, в частности об эффективных массах электронов и дырок. Вместе с тем возможные переходы электронов под влиянием электромагнитного поля в полупроводниках между квантовыми уровнями Ландау, возникающими во внешних магнитных полях, приводят к большой совокупности магнетооптических явлений, специфичных для полупроводникового электронного спектра. Некоторые из них наблюдаются при поглощении электромагнитного поля в полупроводнике, и их теперь называют *магнетопоглощением* (хотя эти явления могут проявляться и как свойства дисперсии «света» в среде в зависимости от частоты внешнего поля). Первым назовем *циклотронный резонанс* (ЦР), уже рассмотренный в гл. 13. Далее следует указать эффект *магнетооптических осцилляций* в области края собственного поглощения полупроводников, открытый в 1957 г. одновременно Гроссом, Захарченей и Павинским [45], Берстейном и Пикусом [46, 47], а также Звердлингом и Лаксом [48]. Этот эффект обусловлен прямыми переходами электронов с уровней Ландау валентной полосы на такие же уровни в полосе проводимости. После теоретических работ Рот и др. [49], Гуревича и Урицкого [50] и Урицкого [51] этот эффект используется как один из лучших способов исследования зонной структуры полупроводников (см., например, работу Аронова [52], в которой теория этого эффекта обобщается на случай скрещенных электрического и магнитного полей, а также работы [53—70]).

Упомянем еще *магнитное поглощение при косвенных переходах* электронов (с участием излученного или поглощенного фонона, необходимого для сохранения квазимпульса при переходе), а также *магнитное поглощение при запрещенных переходах*, которые возникают при расщеплении валентных полос, благодаря спин-орбитальному взаимодействию, в Ge, GaAs и др. (см. [71, 72]). Большой интерес представляет *эффект Зеемана на примесных уровнях* при переходах электронов или дырок на возбужденные уровни [75]. Помимо этого, переходы их с основного уровня на уровни Ландау полосы проводимости и валентной приводят к магнетооптическим осцилляциям на примесях (см. [5]). Не менее интересным является *эффект Зеемана на экситонах*, впервые исследованный экспериментально Гроссом и Захарченей [73] и теоретически — в работе Самойлович и др. [74] (см. также [5, 76, 77]). Большое внимание теперь уделяется эффектам Фарадея и Коттона — Мутона (Фохта) в полупроводниках (см. [5], а также Мосс [6]). В работах Митчелла [78], Клингера и Чабана [79] было впервые указано на возможность получения с помощью эффекта Фарадея ценной информации о зонной структуре полупроводников. Первые опыты по измерению эффекта Фарадея при микроволновых частотах в Ge провели Рау и Каспари [80] и в инфракрасной области — Кимзел [81] и Смит и др. [82]. Подробную библиографию работ до 1962 г. можно найти в работах Лакса и Звердлинга [5], Мосса [6, 7]. Теорию явления впервые развили Стефенс и Лидьярд [83].

Рассмотрим в качестве примера квазиклассическую теорию эффектов Фарадея и Коттона — Мутона в полупроводниках. По аналогии с (15.38) рассмотрим уравнение движения электрона проводимости с эффективной массой  $m^*$  под влиянием внешнего переменного Ехр ( $i\omega t$ ) электрического поля частоты  $\omega$  в присутствии внешнего постоянного магнитного поля  $H_e$  вдоль оси  $Oz$ :

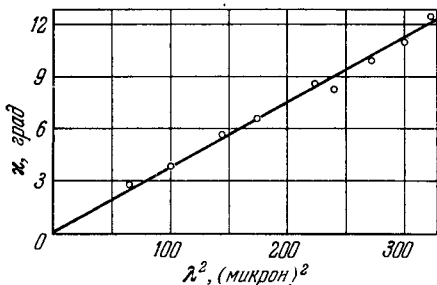


Рис. 15.3. Удельное фарадеевское вращение  $\alpha$  в полупроводниковом соединении GaAs как функция квадрата длины волны света  $\lambda^2$ . Напряженность внешнего магнитного поля  $H_e = 8100$  э; толщина образца вдоль луча  $l = 0,795$  мм [7].

$$\ddot{u} + \frac{1}{\tau} \dot{u} - \frac{ieH_e}{m^*c} u = \frac{eE}{m^*} \exp(\pm i\omega t), \quad (15.65)$$

где  $u = x + iy$  — комплексная амплитуда отклонения носителей тока в плоскости  $xy$ , а  $\tau$  — их время релаксации. Решение (15.65) имеет вид

$$u = \frac{eE}{m^*\omega} \frac{1}{(-\omega \pm \omega_H \pm i\tau^{-1})} \exp(\pm i\omega t) = u_0 \exp(\pm i\omega t). \quad (15.66)$$

Отсюда получаем хорошо известную формулу для комплексной диэлектрической проницаемости при концентрации носителей тока  $N$ :

$$(n_{\pm} - ik_{\pm})^2 = \epsilon^* + \frac{Nu_0e}{E} = \epsilon^* + \frac{Ne^2}{m^*\omega} \frac{1}{(-\omega \pm \omega_H \pm i\tau^{-1})}, \quad (15.67)$$

где  $n_{\pm}$  — показатель преломления,  $k_{\pm}$  — коэффициент поглощения (индексы плюс и минус соответствуют двум противоположным круговым поляризациям света),  $\omega_H = eH_e/m^*c$  — циклотронная частота носителя тока и  $\epsilon^*$  — диэлектрическая проницаемость. Разложив (15.67) на вещественную и мнимую части, находим

$$n_{\pm}^2 - k_{\pm}^2 = \epsilon^* - \frac{Ne^2}{m^*\omega} \frac{(\omega \pm \omega_H)}{[(\omega \pm \omega_H)^2 \pm \tau^{-2}]}, \quad (15.68a)$$

$$2n_{\pm}k_{\pm} = \frac{Ne^2}{m^*\omega} \frac{1}{[(\omega \pm \omega_H)^2 \pm \tau^{-2}]}. \quad (15.68b)$$

Из (15.68b) видно, что возможно резонансное поглощение (при  $\omega = \omega_H$ ) для одной из циркулярно поляризованных компонент света, какой именно — это зависит от направления вращения, знака (ориентации)  $H_e$  и от знака заряда носителя тока  $e$ . Из формул (15.68) можно в принципе получить все магнетооптические эффекты в квазиклассическом приближении (см. обзор Мосса [7]). Мы остановимся только на эффектах Фарадея и Коттона — Мутона, которые в основном определяют дисперсию, связанную с циклотронным резонансным поглощением. По общей формуле (15.35) получаем, в силу (15.68a), для фарадеевского вращения в предельном случае слабого поглощения ( $\omega\tau \gg 1$ ,  $k^2 \ll n^2$ ) и слабых магнитных полей ( $\omega_H \ll \omega$ )

$$\alpha = \frac{Ne^2}{m^*} \frac{\omega_H}{2nc^2\omega^2} = \frac{Ne^2}{2nc^2\omega^2 m^*} H_e \quad (\omega \gg \omega_H, \tau^{-1}). \quad (15.69)$$

Из (15.69) видно, что в этом приближении  $\alpha$  пропорционально  $H_e$  и не зависит от  $\tau$ , т. е. от механизма рассеяния носителей тока в полупроводнике. На рис. 15.3 для GaAs приведена зависимость  $\alpha$  ( $\lambda^2$ ) при  $H_e = 8100$  э, которая имеет строго линейный ход в интервале длин волн от 10 до 20 мкм (см. Мосс и Уалтон [84]). Из этой прямой находим, что для GaAs  $m^* = 0,074 m_0$ .

Для связанных электронов пользуемся формулой (15.53) (см. также [7]).

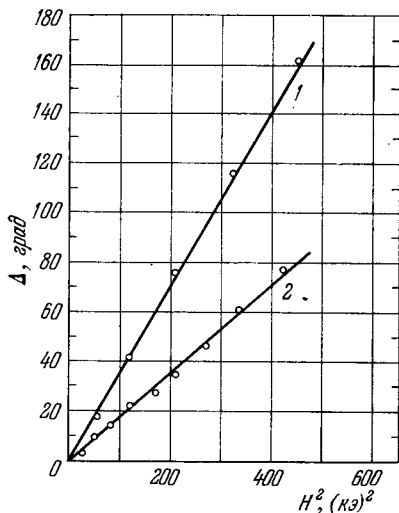


Рис. 15.4. Эффект Коттона — Мутона в полупроводниковом соединении InSb. Экспериментальные точки (кружки) и проведенные по ним прямые 1 и 2 дают сдвиг фаз  $\Delta$  как функцию квадрата напряженности внешнего магнитного поля  $H^2$  в килоэстедсах<sup>2</sup>. 1 — длина волны  $\lambda = 18,2$  мкм, концентрация носителей тока  $N = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, эффективная масса носителя  $m^*/m = 0,023$ ; 2 —  $\lambda = 22,6$  мкм,  $N = 4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $m^*/m = 0,019$ .

Для сдвига фаз в эффекте Коттона — Мутона, согласно (15.37) и (15.68а), находим

$$\Delta = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \frac{\omega}{2c} \approx \frac{Ne^4}{2nc^3\omega^3 m^{*3}} H_e^2. \quad (15.70)$$

Из (15.70) и (15.69) легко находим, что

$$\frac{\chi}{\Delta} = \frac{\omega_H}{\omega}. \quad (15.71)$$

Формула (15.71) дает еще один способ определения циклотронной частоты. На рис. 15.4 приведены для InSb зависимости  $\Delta$  от  $H^2$  при разных  $\lambda$ ,  $N$  и  $m^*$  по данным Палика и др. [85], которые имеют вид прямых в соответствии с (15.70). Значения эффективных масс  $m^*$ , полученные из измерений обоих эффектов, находятся в хорошем согласии друг с другом.

При переходе к *квантовой* теории необходимо учитывать квантование уровней энергии в магнитном поле по Ландау. Поэтому континуум уровней полосы проводимости (при квадратичном законе дисперсии при  $H_e=0$ ) расщепляется на подполосы с полной энергией

$$\varepsilon_c = \left(n_c + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_H^{(c)} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c^*}, \quad (15.72)$$

для валентной полосы имеем

$$\varepsilon_v = \varepsilon_g - \left(n_c + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_H^{(v)} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_v^*}, \quad (15.73)$$

где  $\omega_H^{(c)} = eH_e/m_c^*c$ ,  $\omega_H^{(v)} = eH_e/m_v^*c$  и  $\varepsilon_g$  — ширина энергетической щели.

На рис. 15.5 представлена схема магнитных уровней для валентной полосы и полосы проводимости в случае, когда имеются «тяжелые» и «легкие» дырки [7]. Приведенный результат справедлив для простых энергетических полос для квадратичного закона дисперсии и когда экстремум находится при  $k=0$ . Здесь также не учитывается эффект электронного спина. Квантовые «поправки» к дисперсионным магнетооптическим эффектам имеют существенное значение, когда закон дисперсии отклоняется от квадратичного (см. работы [86, 87]), а также при учете осцилляций в области сильных магнитных полей. Донован и Вебстер [88] развили феноменологическую теорию эффекта Фарадея для анизотропных полупроводников (см. также [89]). Рот [90] дала более строгую квантовую теорию эффекта Фарадея для кристаллов, используя представления о переходах между валентной полосой и полосой проводимости, а также переходах внутри полос. Она применила их к полупроводникам типа Ge и соединений  $A_{III}B_{V}$ . Строгую квантовую трактовку эффектов Фарадея и Коттона — Мутона для межполосных переходов дали Халперн и др. [91]. Там же имеется достаточно подробная библиография других исследований (см. также [92—94]). Теорию эффекта Фарадея в полупроводниках с электронами с анизотропной эффективной массой в сильном (квантующем) магнитном поле развили Гуревич и Ипатова [95]. В работе Ипатовой и Казаринова [96] рассмотрена теория эффекта Фарадея вблизи линий поглощения экситонов большого радиуса.

Среди магнетооптических эффектов в полупроводниках наблюдаются также *магнетоплазменные* эффекты (см. гл. 13). Спитгер и Фэн [97] наблюдали в большом числе полупроводников *отражение инфракрасного света* при частотах выше и ниже плазменной частоты свободных носителей тока. Эти измерения позволили им определить эффективную массу таких носителей. (Подробнее см. обзор Лакса и Звердлинга [5].) Вторым магнетоплазменным эффектом является *вращательная дисперсия при отражении* (аналог магнетооптического эффекта Керра в ферромагнетиках, см. гл. 25), по этому вопросу см. работы [98—103].

Следует упомянуть еще магнетооптический аналог эффекта де Гааза — ван Альфена. Этот эффект связан с квантованием уровней в сильно вырожденных полупроводниках при низких температурах (см. гл. 11 и [52, 104]).

Как указал Энгелер [105], результаты для  $Bi$ , полученные Ботлем и Роджерсом [106], вначале ошибочно считали экспериментальным доказательством существования таких осцилляций типа де Гааза — ван Альфена. Фактически они наблюдали осцилляции магнетопоглощения, обусловленные прямыми переходами между уровнями Ландау различных полос. Этот эффект в  $Bi$  исследовали также Броун и др. [107].

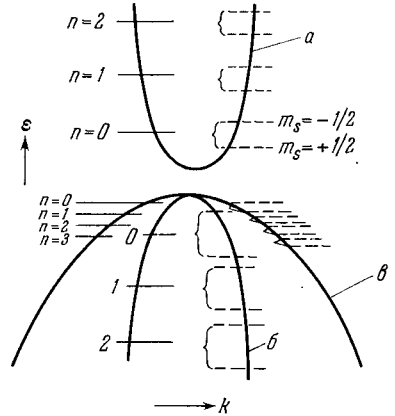


Рис. 15.5. Схема расположения уровней Ландау (сплошные горизонтальные линии, с указанием значения квантового числа  $n = 0, 1, 2, 3$  слева от каждой линии), а также их всемагнетронские расщепления в том же магнитном поле. Справа от каждого уровня Ландау пунктирными горизонтальными линиями показана пара всемагнетронских линий с магнитными квантовыми числами  $m_s = \pm 1/2$  в полосе проводимости (верхняя часть графика) и в валентной полосе (нижняя часть графика). Жирные параболы дают закон дисперсии  $\varepsilon(k)$ :  $a$  — для электронов в полосе проводимости,  $b$  — для легких дырок и  $c$  — для тяжелых дырок в валентной полосе.

Для разработки количественной квантовой теории магнетооптических эффектов (включая и ЦР) начали применяться также квантостатистические методы, в частности метод функций Грина (см., например, работы [108, 72]).

Магнетооптические свойства собственных и примесных полупроводников исследовались также в работах [109—129]. Рассматривались также специальные вопросы магнетооптических эффектов на горячих электродах [130, 131], при учете многофоновых процессов переходов [132, 133], а также магнетооптические явления в световых пучках высокой интенсивности, полученные с помощью лазеров [134, 135]. Среди неметаллических веществ, на которых проводились магнетооптические исследования, появились также и полимеры (см. [136]).

## § 4. Магнетооптические свойства металлов

Более сложная ситуация наблюдается при попытках исследования магнетооптических явлений в металлах. Это прежде всего связано с тем, что металлы непрозрачны в видимом свете, за исключением тонких пленок. Поэтому методически легче измерять, например, эффект Фарадея не на просвет, а в отраженном свете. Это и есть упомянутый выше аналог магнетооптического эффекта Керра в ферромагнетиках\*). Если наблюдать вращение плоскости поляризации и эллиптичность при отражении света от поверхности неферромагнитного металла при магнитном поле  $H_e$ , перпендикулярном к поверхности, то получаем *полярный отражательный эффект Фарадея*. Впервые этот эффект обнаружил Майорана [137] в Al, Ag, Au, Pt и Bi. Затем эти измерения были с большой точностью проведены в работах [138—140]. Несмотря на малость эффекта, эти измерения очень важны, так как они могут дать полезную информацию о свойствах поверхности Ферми металлов. За подробностями теории и эксперимента отсылаем читателя к работе Штерна и др. [141], в которой дается общая феноменологическая и полумикроскопическая теория эффекта и приведены результаты измерений для Al и Ag, а также к более поздним работам [142—149].

## § 5. Геликоны

Твердые кристаллические тела — металлы и полупроводники — в известном смысле похожи на газообразную заряженную плазму, состоящую из свободных отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных тяжелых ионов. Кристалл, как и газовая плазма, представляет собой квазинейтральную смесь носителей положительного и отрицательного заряда. Однако имеется существенное различие между этими физическими системами. В кристалле металла или полупроводника положительные ионы сильно связаны внутрикристаллическими силами и могут принимать участие лишь в малых звуковых (и в некоторых случаях в оптических) колебаниях около своих положений равновесия — узлов решетки. Подвижность легких электронов гораздо больше, но и на них оказывает сильное влияние поле кристалла. Это, естественно, делает задачу плазмы в твердом теле более сложной, нежели в газообразной плазме. Однако, несмотря на это различие, специфические для плазменного состояния типы электромагнитных колебаний могут возбуждаться и в электронной системе кристаллов. В свою очередь эти колебания могут быть использованы как источники информации о некоторых чертах структуры электронного энергетического спектра металлов и полупроводников. Следует напомнить еще об одном различии плазмы твердого тела и газообразной. Дело в том, что в газовой плазме обычно имеют дело с концентрацией носителей заряда  $n$  порядка или даже менее  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому к этим носителям можно применять классическую статистику Больцмана (слабое вырождение). В полупроводниках и в особенности в металлах эти концентрации гораздо выше — в пределах от  $10^{17}$  до  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому здесь необходимо пользоваться статистикой Ферми — Дирака.

Нас здесь будут интересовать только те свойства электромагнитных волн, распространяющихся со слабым затуханием в заряженной плазме твердого тела, которые не зависят сколько-нибудь существенно от деталей структуры электронного энергетического спектра в нем. Плазму в кристалле можно определить заданием четырех параметров: концентраций электронов  $n_e$  и дырок  $n_d$ , их эффективных масс  $m_e^*$  и  $m_d^*$ , времени релаксации  $\tau$  и, наконец, функции распределения по импульсам. Концентрации  $n$  и массы  $m^*$  входят в формулы, описывающие распространение электромагнитных колебаний в плазме через плазменную частоту  $\omega_{\text{плзм}} = (4\pi n e^2 / m^*)^{1/2}$  и циклотронную частоту  $\omega_H = eH_e / m^* c$ . Предполагается, что кристаллы достаточно однородные по составу и структуре, поэтому выполняется условие слабого затухания волны  $\omega_H \tau \gg 1$ .

Волны в плазме твердого тела можно условно разбить на два типа: 1) волны, похожие, на обычные поперечные электромагнитные волны, фазовая скорость которых в основном определяется скоростью света в вакууме, и 2) специфически плазменные волны (близкие к продольным звуковым), фазовая скорость которых определяется

\*) В ферромагнитных металлах этот эффект, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием, оказывается порядка  $1^\circ$ . В неферромагнитных металлах в магнитных полях порядка  $10^3$  э он составляет всего  $0,001^\circ$ .

скоростью Ферми  $v_F$  [а в квазиклассическом случае средней тепловой скоростью  $v \approx (3kT/m)^{1/2}$ ].

Здесь мы остановимся в виде примера на одном низкочастотном плазменном колебании ( $\omega \ll \omega_H$  и  $\omega \ll \omega_{\text{плзм}}$ ), носящем название *геликонов*. Этот случай интересен хотя бы потому, что для него уже имеется много экспериментальных результатов и он прост для понимания физического механизма возбуждений плазменных колебаний.

Относительная простота этого случая заключается в том, что в случае замкнутых

циклотронных орбит электронов (в отсутствие электромагнитного облучения кристалла) при выполнении условия  $\omega \ll \omega_H$  движение носителей заряда относительно силовых линий магнитного поля будет адиабатическим, т. е. заряды будут следовать за силовыми линиями («прилипать» к ним). Поэтому амплитуды колебаний, индуцируемые электрическим полем  $E$  электромагнитной волны в направлении, перпендикулярном к плоскости, в которой лежат векторы  $E$  и  $H_e$ , т. е. в холловском направлении (см. гл. 14), будут одинаковыми для всех носителей заряда (независимо от их эффективной массы). Если плазма скомпенсированная, т. е.  $n_e = n_d$ , то электронный ток в холловском направлении будет исчезающе мал (практически равен нулю), ибо ток электронов будет компенсироваться током дырок. Однако при этом в холловском направлении будет осуществляться движение массы. Кинетическая энергия этого движения определяет механизм *магнетогидродинамических* волн, или волн *Альфвена* (последний открыл эти волны при изучении солнечных пятен, см. [150]).

Если плазма не скомпенсирована, т. е. если  $n_e \neq n_d$ , то компенсация холловских токов электронов и дырок нарушается и природа колебаний будет определяться этими токами. Эти колебания для металлов и полупроводников были впервые предсказаны Константиновым и Перелем [151] и независимо Эгграном [152]. В этих работах указывалось, что при наличии сильного постоянного магнитного поля  $H_e$ , направленного нормально к поверхности металла, последний становится «прозрачным» для радиоволн и при этом могут возникать возбуждения со слабым затуханием в виде плоских циркулярно поляризованных электромагнитных волн с волновым вектором, параллельным полю  $H_e$ . Эти возбуждения были названы «геликонами» (helicon \*). Как уже отмечалось, условия для возникновения геликонов сводятся к требованиям, чтобы 1) их частота  $\omega$  была меньше циклотронной частоты  $\omega_H = eH_e/mc$ , т. е.  $\omega \ll \omega_H$ , и 2)  $\omega_H \tau \gg 1$ , где  $\tau$  — время релаксации свободных носителей тока в кристалле металла или полупроводника [72].

Константинов и Перель [151] нашли, что спектр геликонов имеет вид

$$\omega(\pm) = \mp \frac{k^2 c H_e}{4\pi n e} \left[ 1 \pm \frac{i}{\omega_H \tau} \right],$$

где индексы минус и плюс соответствуют правому и левому вращению в циркулярно поляризованной (спиральной) геликоновой волне. Эффективная диэлектрическая проницаемость для волны с поляризацией «плюс» отрицательна. Поэтому эта волна затухает резко (на расстоянии, равном длине волны). Для волны с поляризацией «минус» диэлектрическая проницаемость положительна, и эта волна затухает слабо. Относительное затухание этой геликоновой волны равно  $(\omega_H \tau)^{-1}$ , и оно уменьшается с ростом магнитного поля  $H_e$ .

Экспериментально геликоны уже наблюдались в металлах (в Na [156], в In [157], в Cu, Ag, Au, Pb, Zn, Sn, Cd и Hg [158]) и в полупроводниках [159].

Исследовалось также взаимодействие геликонов с фонами [160, 166]).

Приведем в качестве иллюстрации схему установки и результаты наблюдений геликонов в Na по работе Боуэrsa и др. [156]. Схема установок показана на рис. 15.6: цилиндрический образец  $A$  из чистого монокристалла Na (длиной 30 мм и диаметром 4 мм, с отношением удельных электросопротивлений  $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}} \approx 7500$ ) помещался внутри двух коаксиальных соленоидов  $B_1$  и  $B_2$ , включенных соответственно в первичную  $C_1$  и вторичную  $C_2$  цепи. При замыкании и размыкании первичной цепи в образце возбуждались вихревые токи, присутствие которых обнаруживалось во вторичной цепи. К образцу перпендикулярно к его оси могло прикладываться внешнее постоян-

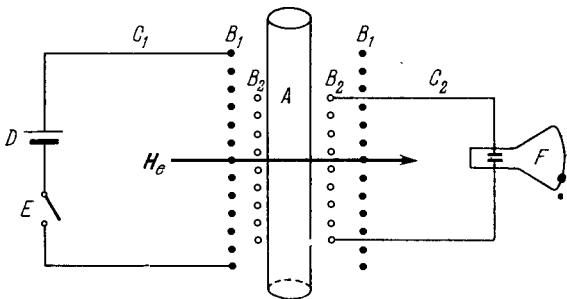


Рис. 15.6. Схема экспериментальной установки по наблюдению геликонов.  $A$  — цилиндрический образец чистого Na (длина 30 мм, диаметр 4 мм);  $B_1 B_1$  — соленоид (300 витков) первичной цепи  $C_1$ ;  $B_2 B_2$  — соленоид (1200 витков) вторичной цепи  $C_2$ ;  $D$  — источник тока в цепи  $C_1$ ;  $E$  — устройство для размыкания и замыкания цепи  $C_1$ ;  $H_e$  — внешнее магнитное поле;  $F$  — осциллограф. Температура опыта  $4,2^\circ\text{K}$ . (Из работы [156].)

\*) Ранее подобные возбуждения были обнаружены в ионосферной физике и названы «свистунами» (whistler) (см. Стори [153], Бреммер [154] и Гинзбург [155]).

ное магнитное поле  $H_e$ , значительно большее переменного магнитного поля (не превышающего нескольких сот эрстед), создаваемого первичной обмоткой. На рис. 15.7 показаны осциллограммы напряжения во вторичной обмотке как функции времени для различных значений поля  $H_e$  ( $H_e = 3600, 7200$  и  $10\ 800$  э). В нулевом поле ( $H_e = 0$ , самая верхняя осциллограмма на рис. 15.7) происходит нормальное быстрое затухание вихревых токов. На остальных трех осциллограммах (при  $H_e \neq 0$ ) наблюдались гораздо более медленно затухающие колебания с частотами, пропорциональными полю  $H_e$  (например, в поле  $H_e = 10^4$  э частота равна  $32$  гц). Эти колебания и представляют собой результат распространения геликонов в электронной плазме исследуемого металлического образца.

Более подробные сведения о геликонах можно найти в обзорных [167—171, 253], а также в оригинальных статьях [172—198].

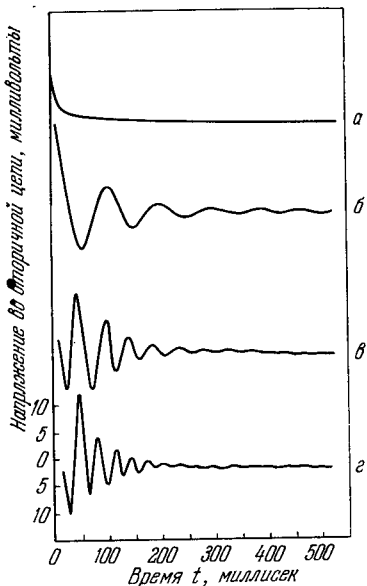


Рис. 15.7. Осциллограммы, показывающие зависимость напряжения во вторичной обмотке (см.  $V_2, B_2$  на рис. 15.6) при различных значениях внешнего магнитного поля  $H_e$ . а.  $H_e = 0$ . б.  $H_e = 3600$  э. в.  $H_e = 7200$  э. г.  $H_e = 10\ 800$  э. По оси абсцисс отложено время в миллисекундах, а по оси ординат — напряжение в милливольтках. Свойства образца:  $\rho_{300^\circ \text{K}} \rho_{4,2^\circ \text{K}} \approx 7500$ ,  $\omega_H \tau \approx 40$  при  $H_e = 10\ 000$  э.

## § 6. Фотомангнитный эффект (эффект Кикоина — Носкова)

Рассмотрим кратко еще один магнетооптический эффект, а именно фотомангнитный эффект \*) (эффект Кикоина — Носкова) в полупроводниках (см. Кикоин, Носков [199]). Это явление заключается в возникновении э. д. с. в освещенном однородном полупроводнике, помещенном в магнитное поле. На рис. 15.8 показана принципиальная схема опыта. На плоскость  $AA'BB'$  прямоугольного кристалла полупроводника нормально падает свет. Фотон  $h\nu$  лучка поглощается и создает в полупроводнике вблизи этой поверхности пару электрон—дырка ( $e^{(-)}$  и  $e^{(+)}$ ). Таким образом, вдоль направления распространения света возникает градиент концентрации неравновесных носителей тока (электронов и дырок), а следовательно, и их диффузия внутрь образца.

Магнитное поле  $H_e$ , перпендикулярное к плоскости  $CABD$  (т. е. направлению света и диффузионного тока), будет, благодаря силе Лоренца, отклонять электроны к

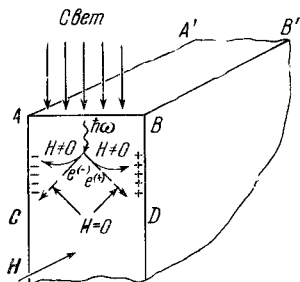


Рис. 15.8. Принципиальная схема опыта по обнаружению фотомангнитного эффекта Кикоина — Носкова. Пучок монохроматического света частоты  $\omega$  падает нормально на поверхность полупроводникового образца  $AA'BB'$ . Фотон  $h\nu$  рождает пару электрон ( $e^{(-)}$ ) — дырка ( $e^{(+)}$ ). Внешнее магнитное поле  $H$ , приложенное нормально к поверхности образца  $CABD$ , «заворачивает» электроны к поверхности  $A'AC$ , а дырки — к  $B'BD$ , что и создает электрическое поле, параллельное ребру  $AB$ .

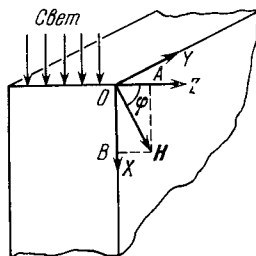


Рис. 15.9. К объяснению квадратичного фотомангнитного эффекта. Пучок света падает на грань образца, параллельную координатной плоскости  $yz$ , внешнее постоянное магнитное поле  $H$  лежит в плоскости  $xz$ , составляя с осью  $Z$  угол  $\phi$ . Компонента поля  $OA$ , равная  $H \cos \phi$ , создает вдоль оси  $y$  э. д. с. и ток обычного (линейного) фотомангнитного эффекта. На этот ток будет действовать слагающая поля по оси  $x$ , равная  $H \sin \phi$ , которая и создает вдоль оси  $Z$  квадратичный фотомангнитный эффект.

плоскости  $CAA'$  и дырки — к  $DBB'$ , на которых, таким образом, будут скапливаться заряды противоположных знаков. Это приведет к возникновению электрического поля

\*) Его называют также фотомангнетоэлектрическим эффектом.



и э. д. с. параллельно ребру  $AB$ . Накопление зарядов и рост э. д. с. будут происходить до тех пор, пока диффузионный ток, созданный светом в магнитном поле, не будет скомпенсирован током проводимости, возникшим под действием э. д. с. Первые теоретические объяснения фотомагнитного эффекта дали Френкель [200] и Ландау и Лифшиц [201] (см. также Лифшиц [202]). Более полную теорию развил Ван-Росбрук [203].

Этот эффект *нечетный* (линейный), поскольку знак э. д. с. изменяется при изменении знака магнитного поля. Если магнитное поле не перпендикулярно к диффузионному току, созданному поглощением света, то возникает еще *квадратичный фотомагнитный эффект*. Схематически физическое объяснение этого эффекта легко понять из рис. 15.9. Пусть поле  $H_e$  лежит в плоскости  $xz$ , составляя с осью  $z$  угол  $\varphi$ . Тогда составляющая поля  $H_z = H_e \cos \varphi$  ( $OA$ ), будет создавать вдоль оси обычную э. д. с. линейного фотомагнитного эффекта. Эта э. д. с. будет создавать ток вдоль оси  $y$ , пропорциональный  $H_e \cos \varphi$ . На этот ток действует слагающая поля  $H_x = H_e \sin \varphi$  ( $OB$ ), что приводит к появлению тока вдоль оси  $z$ , пропорционального  $H_z \cdot H_x = H_e^2 \cos \varphi \cdot \sin \varphi$ . Четный эффект также открыл Кикоин [204]. Он более подробно исследован позже (Кикоин и др. [205, 206]). Феноменологическую теорию этого эффекта дали Каган и Смородинский [207] (см. также [208]). Однако она неприменима в области низких температур (см. Кикоин и Лазарева [209], Николаев [210]).

В присутствии неоднородного магнитного поля фотомагнитный эффект приобретает новые черты (Тауц [211]). За более подробными сведениями по теории и экспериментальным результатам изучения фотомагнитного эффекта и разнообразных его разновидностей отсылаем читателей к обзорам и монографиям по полупроводникам (см. Мосс [6], Гаррета и Гросвалет [212], Тауц [213], Рывкин [214], Баркер [215] \*).

Существует еще фотомагнетотермический эффект [230, 235], заключающийся в появлении в полупроводнике в присутствии поперечного магнитного поля градиента температуры, наличие которого вызывает при освещении диффузионный ток (рис. 15.10). Обнаружен также холловский фотоэффект (см., например, [228, 236]), который можно использовать как средство изучения кристаллов.

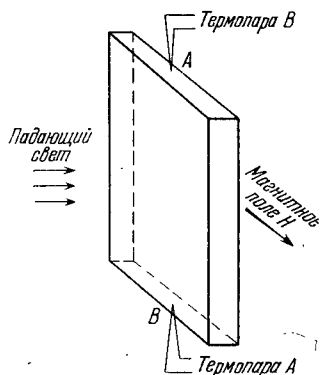


Рис. 15.10. Схема типичного экспериментального устройства для наблюдения фотомагнетотермического эффекта. Градиент температуры измеряется в направлении  $AB$  (между термопарами).

## § 7. Рассеяние света на магнитном поле

В заключение укажем на возможность существования еще одного электродинамического магнетооптического эффекта (предсказанного Померанчуком [245], см. также [246]), когда фотон в присутствии магнитного поля создает электрон-позитронную пару. Этот эффект приводит к рассеянию света на магнитном поле. Этот эффект, очевидно, возможен, когда энергия фотона удовлетворяет условию  $h\nu > 2m_0c^2$ , где  $m_0$  — масса покоя электрона и позитрона. Кроме того, расчет показал [245—251], что поперечник сечения для этого рассеяния будет заметным лишь в полях, близких к некоторому критическому полю  $H_{кр} \approx m^2c^3/eh \approx 10^{13}$  э. Поэтому пока не удалось наблюдать этот интересный эффект экспериментально. В указанных работах рассмотрен также другой квантово-электродинамический процесс более высокого порядка (см. [252]), когда электрон-позитронная пара образуется виртуально, но при этом под влиянием магнитного поля появляется добавочный фотон. Поперечное сечение этого процесса очень мало, но он не требует очень сильных полей. Однако пока такой процесс не рассчитан. В цитированной работе Ортеля [252] указаны также другие возможные процессы подобного рода.

### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 15

1. L. O n s a g e r, Phys. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
2. H. V. C a l l e n, Phys. Rev. 73, 1349 (1948).
3. A. C o t t o n, H. M o u t o n, Comp. rend. 145, 229 (1907).
4. W. V o i g t, Lehrbuch der Magneto und Electrooptik, Leipzig—Berlin, 1908.
5. B. L a a x, S. Z w e r d l i n g, Progress in Semiconductors, vol. 5, London, 1960, p. 221.
6. Т. М о с с, Оптические свойства полупроводников, перев. с англ. ИЛ, М., 1961.
7. T. S. M o s s, Phys. stat. sol. 2, 601 (1962).
8. H. V e s t e r l, Compt. rend. 125, 679 (1897).
9. H. A. K r a m e r s, W. H e i s e n b e r g, Zs. Phys. 31, 681 (1925).

\*) См. также работы [216—244].

10. M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Zs. Phys. 35, 570 (1926).
11. R. Ladenburg, Zs. Phys. 34, 898 (1925).
12. R. de L. Kronig, Zs. Phys. 45, 458, 508 (1927); 47, 702 (1928).
13. L. Rosenfeld, Zs. Phys. 57, 835 (1929).
14. W. Kroll, Zs. Phys. 66, 69 (1930).
15. H. A. Kramers, Proc. Amster. Acad. 33, 959 (1930).
16. R. Serber, Phys. Rev. 41, 489 (1932).
17. T. Carroll, Phys. Rev. 52, 822 (1937).
18. W. J. A. Goossens, Dissertation, Leiden University, 1958.
19. J. T. Hougren, J. Chem. Phys. 32, 1122 (1960).
20. W. H. Eberhardt, Ch. Ch. Wu, H. Renner, J. Mol. Spectrosc. 3, 664 (1959).
21. M. J. Stephens, Mol. Phys. 1, 301 (1958).
22. A. J. Stone, Mol. Phys. 4, 225 (1961).
23. I. Tobias, W. Kauzmann, J. Chem. Phys. 35, 538 (1961).
24. А. Ф. Любченко, Оптика и спектроскопия 10, 379, 477 (1961).
25. M. P. Groenewege, Mol. Phys. 5, 541 (1962).
26. Я. Г. Дорфман, Zs. Phys. 17, 98 (1923).
27. Я. И. Френкель, Zs. Phys. 36, 234, 621 (1926).
28. Д. А. Гольдгаммер, Уч. записки Казанск. ун-та, кн. 4, 109 (1899).
29. Г. Г. Ковадло, ЖЭТФ 11, 312 (1941).
30. Ф. Г. Серова, ЖЭТФ 18, 780 (1948).
31. Y. R. Shen, Phys. Rev. 133, A511 (1964).
32. Y. R. Shen, N. Bloembergen, Phys. Rev. 133, A515 (1964).
33. M. C. Wilson, C. F. Hull, Jr., Phys. Rev. 74, 711 (1948).
34. A. Kastler, Compt. rend. 288, 1640 (1949); J. phys. et rad. 11, 255 (1950); Physica, 17, 191 (1951).
35. W. Orzechowski, Rev. Mod. Phys. 25, 264 (1953).
36. Н. И. Непримеров, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 368 (1954); 20, 1236 (1956).
37. А. И. Курушин, ЖЭТФ 37, 297 (1959).
38. Ф. С. Ишамутдинов, Н. И. Непримеров, Л. Я. Шекун, ЖЭТФ 34, 1019 (1958).
39. Л. М. Цырульникова, И. Г. Шапошников, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1251 (1956).
40. Л. Я. Шекун, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1262, 1265 (1956).
41. Г. В. Скромный, П. С. Зырянов, Т. Г. Изюмова, ЖЭТФ 35, 1471 (1958)
42. А. Б. Ройцин, ФТТ 5, 2395 (1963).
43. В. Г. Показаньев, Г. В. Скромный, ЖЭТФ 49, 163 (1965).
44. Y. Hayashi, M. Fukui, H. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan 23, 312 (1967).
45. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, П. П. Павинский, ЖТФ 27, 2177 (1957).
46. E. Burstein, G. S. Picus, H. A. Gebble, Phys. Rev. 103, 825, 826 (1956).
47. E. Burstein, G. S. Picus, Phys. Rev. 105, 1123 (1957).
48. S. Zwerdling, B. Lax, Phys. Rev. 106, 51 (1957).
49. L. M. Roth, B. Lax, S. Zwerdling, Phys. Rev. 114, 90 (1959).
50. Л. Э. Гуревич, З. И. Урицкий, ЖТФ 28, 932 (1958); ФТТ 1, 1188 (1960).
51. З. И. Урицкий, Изв. вузов, Физика, № 1, 143 (1959).
52. А. Г. Аронов, ФТТ 5, 552 (1963).
53. Л. Э. Гуревич, И. П. Ипатова, З. И. Урицкий, Proc. Intern. Conf. Semicond., Prague, 1960, p. 328.
54. Л. И. Коровин, ФТТ 3, 1790 (1961); Phys. stat. sol. 15, 751 (1966).
55. Л. И. Коровин, Е. В. Харитонов, ФТТ 4, 2813 (1962); 5, 2035 (1963); 7, 2162 (1965).
56. J. Kolodziejczak, B. Lax, Y. Nishina, Phys. Rev. 128, 2655 (1962).
57. E. D. Palik, R. F. Wallis, Phys. Rev. 130, 41 (1963).
58. E. D. Palik, D. L. Mitchell, Phys. Rev. 135, A763 (1964).
59. I. M. Voswabva, Proc. Phys. Soc. 84, 389 (1964).
60. Б. М. Аскеров, Ф. М. Гашимзаде, ФТТ 7, 3631 (1965).
61. D. L. Mitchell, E. D. Palik, R. F. Wallis, Phys. Rev. Lett. 14, 827 (1965).
62. M. V. Hobden, Phys. Lett. 16, 107 (1965).
63. Л. И. Коровин, Е. В. Харитонов, Phys. stat. sol. 14, 445 (1966); ФТТ 8, 181 (1966).
64. Q. H. F. Vrehen, Phys. Rev. 145, 675 (1966).
65. C. R. Pidgeon, R. N. Brown, Phys. Rev. 146, 575 (1966).
66. W. Zawadzki, Q. H. F. Vrehen, B. Lax, Phys. Rev. 148, 849 (1966).
67. C. R. Pidgeon, D. L. Mitchell, R. N. Brown, Phys. Rev. 154, 737 (1967).
68. W. S. Vaer, J. Phys. Chem. Solids 28, 677 (1967).
69. O. Akimoto, H. Nasegawa, J. Phys. Soc. Japan 22, 181 (1967).
70. M. Zvára, Phys. Stat. Sol. 27, K159 (1968).
71. J. Halpern, B. Lax, J. Phys. Chem. Solids 26, 911 (1965).
72. З. И. Урицкий, Г. В. Шустер, Phys. stat. sol. 11, 105 (1965); ФТТ 7, 3415 (1965).

73. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, *J. phys. et rad.* 1, 68 (1957).
74. А. Г. Самойлович, Л. Л. Коренблит, *ДАН СССР* 100, 55 (1955).
75. R. F. Wallis, H. J. Rowlden, *J. Phys. Chem. Solids* 8, 318 (1959).
76. И. П. Ипатов, Р. Ф. Казаринов, *ЖЭТФ* 41, 209 (1961).
77. Е. Мажерникова, *Phys. stat. sol.* 22, 113 (1967).
78. E. W. J. Mitchell, *Proc. Phys. Soc.* B68, 973 (1955).
79. М. И. Клингер, М. М. Чабан, *ЖТФ* 26, 938 (1956).
80. R. R. Rau, M. E. Caspari, *Phys. Rev.* 100, 632 (1955).
81. H. von Kimmel, *Zs. Naturforsch.* 18a, 1016 (1957).
82. S. D. Smith, T. S. Moss, K. W. Taylor, *J. Phys. Chem. Solids* 11, 131 (1959).
83. M. J. Stephen, A. B. Lidiard, *J. Phys. Chem. Solids* 9, 43 (1958).
84. T. S. Moss, A. K. Walton, *Proc. Phys. Soc.* 74, 13i (1959); *Physica* 25, 1142 (1959).
85. E. D. Palik, S. Teitler, R. F. Wallis, *J. App. Phys.* 32, 2132 (1961); *Phys. Rev.* 123, 1631 (1961).
86. E. O. Kone, *J. Phys. Chem. Solids* 1, 249 (1957).
87. J. Kolodziejczak, *Acta phys. Polon.* 21, 637 (1962).
88. B. Donovan, J. Webster, *Proc. Phys. Soc.* 79, 46 (1962).
89. S. Teitler, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 1487 (1963).
90. L. M. Roth, *Phys. Rev.* 133, A542 (1964).
91. J. Halpern, B. Lax, Y. Nishina, *Phys. Rev.* 134, A140 (1964).
92. H. S. Bennett, E. A. Stern, *Phys. Rev.* 137, A488 (1965).
93. А. И. Косинская, З. И. Урицкий, *Phys. stat. sol.* 23, 57 (1967).
94. S. Kielich, *Acta phys. Polon.* 31, 929 (1967).
95. Л. Э. Гуревич, И. П. Ипатов, *ЖЭТФ* 37, 1324 (1959).
96. И. П. Ипатов, Р. Ф. Казаринов, *ЖЭТФ* 41, 209 (1961).
97. W. G. Spitzer, H. Y. Fan, *Phys. Rev.* 106, 882 (1957).
98. L. Sniadower, J. Rautuszkiewicz, R. R. Gatazka, *Phys. stat. sol.* 6, 549 (1964).
99. M. E. Brodwin, R. J. Vernon, *Phys. Rev.* 140, A1390 (1965).
100. L. C. Robinson, *Phys. Rev.* 145, 91 (1966).
101. S. H. Groves, C. R. Pidgeon, J. Feinleib, *Phys. Rev. Lett.* 17, 643 (1966).
102. H. Piller, *J. Appl. Phys.* 37, 763 (1966).
103. L. Sniadower, *Phys. stat. sol.* 25, 233 (1968).
104. P. Byszewski, J. Holzman, J. Kolodziejczak, *Phys. stat. sol.* 27, K125 (1968).
105. W. E. Engeler, *Phys. Rev.* 129, 1509 (1963).
106. W. S. Botle, K. F. Rodgers, *Phys. Rev. Lett.* 2, 338 (1959).
107. R. N. Brown, J. G. Mavroides, B. Lax, *Phys. Rev.* 129, 2055 (1963).
108. G. Ciobanu, L. Bányai, *Phys. stat. sol.* 3, 2299 (1963).
109. T. P. Das, A. N. Jette, R. S. Knox, *Phys. Rev.* 134, A1079 (1964).
110. C. H. Henry, *Phys. Rev.* 140, A256 (1965).
111. Б. П. Захарченя, И. Б. Русанов, И. И. Тахистова, *ФТТ* 8, 3602 (1966).
112. E. J. Johnson, D. M. Larsen, *Phys. Rev. Lett.* 16, 655 (1966).
113. R. L. Bell, R. T. Rogers, *Phys. Rev.* 152, 746 (1966).
114. P. Byszewski, B. Kalinska, J. Kolodziejczak, *Phys. stat. sol.* 23, K53, (1967).
115. U. K. Mishra, A. K. Walton, *Phys. stat. sol.* 24, K87 (1967).
116. F. C. Brown, B. C. Cavenett, W. Hayes, *Proc. Roy. Soc.* A300, 78 (1967).
117. A. K. Walton, U. K. Mishra, *Proc. Phys. Soc.* 90, 1111 (1967).
118. C. J. Summers, S. D. Smith, *Proc. Phys. Soc.* 92, 205 (1967).
119. P. C. Harper, *Proc. Phys. Soc.* 92, 793 (1967).
120. S. Kurita, *J. Phys. Soc. Japan* 22, 1150 (1967).
121. T. H. Lee, H. Y. Fan, *Phys. Rev.* 165, 927 (1968).
122. I. W. Shepherd, *Phys. Rev.* 165, 985 (1968).
123. J. C. Kemp, W. M. Ziniker, J. A. Glaze, J. C. Cheng, *Phys. Rev.* 171, 1024 (1968).
124. H. Paus, F. Lüty, *Phys. Rev. Lett.* 20, 57 (1968).
125. E. Courtenis, *Phys. Rev. Lett.* 21, 3 (1968).
126. P. R. Wallace, R. K. Chandles, J. Harnad, *Canad. J. Phys.* 46, 243 (1968).
127. W. Thielemann, *Phys. stat. sol.* 26, K 29 (1968).
128. B. Garlen, H. Seliger, *Phys. stat. sol.* 29, K27 (1968).
129. Nguyen Van Huong, *Acta phys. Polon.* 23, 635 (1968).
130. Ю. В. Гуляев, *Письма ЖЭТФ* 1, 11 (1965).
131. И. П. Ипатов, Р. Ф. Казаринов, А. В. Субатиев, *ФТТ* 7, 2129 (1965).
132. R. J. Button, B. Lax, M. H. Weiler, M. Reine, *Phys. Rev. Lett.* 17, 1005 (1966).
133. M. H. Weiler, M. Reine, B. Lax, *Phys. Rev.* 171, 949 (1968).

134. S. Kielich, Phys. Lett. 25A, 517 (1967); Acta phys. Polon. 32, 405 (1967).  
 135. N. Van Tran, J. H. McFee, C. K. N. Patel, Phys. Rev. Lett. 21, 735 (1968).  
 136. R. A. Harris, J. Chem. Phys. 46, 3398, 4481 (1967).  
 137. Q. Majorana, Nuovo cim. 2, 1 (1944).  
 138. E. A. Stern, Bull. Am. Phys. Soc. 5, 150 (1960).  
 139. E. A. Stern, R. D. Myers, Bull. Am. Phys. Soc. 3, 416 (1958).  
 140. J. C. McGroddy, E. A. Stern, Bull. Am. Phys. Soc. 8, 392 (1963).  
 141. E. A. Stern, J. C. McGroddy, W. E. Harte, Phys. Rev. 135, A1306 (1964).  
 142. J. L. Callies, C. Rigaux, J. Phys. Chem. Solids 25, 1363 (1964).  
 143. Л. А. Афанасьева, Г. А. Болотин, М. М. Носков, ФММ 19, 944 (1965).  
 144. J. C. McGroddy, A. J. McAlister, E. A. Stern, Phys. Rev. 139, A1844 (1965).  
 145. J. C. Phillips, Phys. Rev. 140, A1254 (1965).  
 146. J. P. d'Haenens, D. L. Cartes, Phys. Rev. 140, A1992 (1965).  
 147. J. P. van der Ziel, P. S. Pershan, L. D. Malmstrom, Phys. Rev. Lett. 15, 190 (1965).  
 148. P. S. Pershan, J. P. van der Ziel, L. D. Malmstrom, Phys. Rev. 143, 574 (1966).  
 149. P. Grosse, K. Winzer, Phys. stat. sol. 26, 139 (1968).  
 150. H. Aliven, Cosmical Electrodynamics, Clarendon Press, Oxford, 1950, Ch. 4.  
 151. О. В. Константинов, В. И. Перель, ЖЭТФ 38, 161 (1960).  
 152. P. Aigrain, Proc. Inter. Conf. Semicond. Phys., Prague, 1960, p. 224.  
 153. L. R. Storey, Phil. Trans. Roy. Soc. A246, 113 (1953).  
 154. Н. Времмер, Handbuch der Physik, Bd. 16, Berlin, 1958, S. 570.  
 155. В. Л. Гинзбург, Распространение электромагнитных волн в плазме, Физматгиз, М., 1960, гл. III.  
 156. R. Bowers, C. Legendy, F. Rose, Phys. Rev. Lett. 7, 339 (1961).  
 157. P. Cotti, P. Wyder, A. Quattronani, Phys. Lett. 1, 50 (1962).  
 158. M. T. Taylor, J. R. Merrill, R. Bowers, Phys. Rev. 129, 2525 (1963).  
 159. A. Libchaber, R. Veilex, Phys. Rev. 127, 774 (1962).  
 160. D. N. Langenberg, J. Bok, Phys. Rev. Lett. 11, 549 (1963).  
 161. J. J. Quinn, S. Rodriguez, Phys. Rev. Lett. 11, 552 (1963).  
 162. J. J. Quinn, S. Rodriguez, Phys. Rev. 133, A1589 (1964).  
 163. C. C. Grimes, S. J. Buchsbaum, Phys. Rev. Lett. 12, 357 (1964).  
 164. R. E. Prange, Phys. Lett. 12, 181 (1964).  
 165. C. C. Grimes, G. Adams, P. H. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 15, 409 (1965).  
 166. J. L. Stanford, E. A. Stern, Phys. Rev. 144, 534 (1966).  
 167. Proc. 7th Intern. Conf. Phys. Semicond., vol. 2 — Plasma Effects in Solids, ed. J. Bok, Dunad, Paris, 1964; статьи S. J. Buchsbaum, p. 3, R. Bowers, p. 19; N. Perrin, B. Perrin, W. Mercoureff, p. 37; Y. Kanai, p. 45; J. Maurer, A. Libchaber, J. Bok, p. 49; P. Aigrain, p. 83; C. C. Grimes, p. 87.  
 168. А. А. Веденов, УФН 84, 533 (1964).  
 169. Э. А. Канер, В. Г. Скобов, УФН 89, 367 (1966).  
 170. D. P. Morgan, Phys. state sol. 24, 9 (1967).  
 171. J. Mertsching, Phys. state sol. 26, 9 (1968).  
 172. J. Furdyna, Phys. Rev. Lett. 13, 426 (1964); 14, 635 (1965); 16, 646 (1966).  
 173. A. W. Overhauser, S. Rodriguez, Phys. Rev. 141, 431 (1966).  
 174. J. C. McGroddy, J. L. Stanford, E. A. Stern, Phys. Rev. 141, 437 (1966).  
 175. M. A. Lampert, J. J. Quinn, S. Tosima, Phys. Rev. 152, 661 (1966).  
 176. C. Greebe, W. F. Druyvesteyn, Philips Res. Repts 21, 423 (1966).  
 177. P. B. Miller, P. C. Kwock, Phys. Rev. 166, 629 (1967).  
 178. A. L. McWhorter, J. N. Walpole, Phys. Rev. 163, 618 (1967).  
 179. W. A. Reed, P. P. Meinke, Phys. Rev. 163, 664 (1967).  
 180. G. Weisbuch, A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. 19, 498 (1967).  
 181. P. Antoniewicz, Phys. Lett. 24, A83 (1967).  
 182. S. W. Hui, Phys. Lett. 24, A265 (1967).  
 183. P. K. Larsen, K. Saermark, Phys. Lett. 24, A374 (1967).  
 184. K. Saermark, P. K. Larsen, Phys. Lett. 24A, 668 (1967).  
 185. Э. А. Канер, В. Г. Скобов, Phys. Lett. 25A, 105 (1967).  
 186. P. A. Penz, J. Appl. Phys. 38, 4047 (1967).  
 187. W. Schilz, Sol. Stat. Comm. 5, 503 (1967).  
 188. H. Gobrecht, A. Taussen, J. Danekwerts, Sol. Stat. Comm. 5, 551 (1967).  
 189. B. W. Maxfield, Sol. Stat. Comm. 5, 585 (1967).  
 190. H. Nasegawa, A. Koayama, J. Phys. Soc. Japan. 23, 575 (1967).  
 191. В. С. Эдельман, ЖЭТФ 54, 1726 (1968).  
 192. И. П. Крылов, ЖЭТФ 54, 1738 (1968).  
 193. Е. П. Вольский, В. Т. Петрашов, Письма ЖЭТФ 7, 427 (1968).  
 194. Г. М. Недлин, Р. Х. Шапиро, ФТТ 10, 2223 (1968).  
 195. R. C. Alig, Phys. Rev. 165, 833 (1968).  
 196. J. R. Housck, R. Bowers, Phys. Rev. 166, 397 (1968).

197. J. R. Merrill, Phys. Rev. 166, 716 (1968).
198. J. M. Goodman, Phys. Rev. 171, 641 (1968).
199. И. К. Кикоин, М. М. Носков, Phys. Zs. UdSSR 5, 586; 6, 478 (1934).
200. Я. И. Френкель, Phys. Zs. UdSSR 5, 597 (1934); 8, 185 (1935).
201. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. UdSSR 9, 477 (1936).
202. Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. UdSSR 9, 641 (1936).
203. W. van Roosbroeck, Phys. Rev. 101, 1713 (1956).
204. И. К. Кикоин, ДАН СССР 3, 418 (1934).
205. И. К. Кикоин, Ю. А. Быковский, ДАН СССР 109, 735 (1956); 116, 381 (1957).
206. И. К. Кикоин, С. Д. Лазарева, ДАН СССР 135, 1371 (1960).
207. Ю. М. Каган, Я. А. Смородинский, ЖЭТФ 34, 1376 (1958).
208. Г. И. Харус, И. М. Цидильковский, ФММ 10, 341 (1960).
209. И. К. Кикоин, С. Д. Лазарева, ЖЭТФ 39, 1971 (1960).
210. И. Н. Николаев, ЖЭТФ 45, 1678 (1963).
211. J. Tauc, Czechoslov. J. Phys. 6, 421 (1956).
212. C. Garreta, J. Grosvalet, Progress in Semiconductors, vol. 1, London, 1956, p. 165.
213. Я. Тауц, Фото- и термоэлектрические свойства в полупроводниках, перев. с англ., ИЛ, М., 1962.
214. С. М. Рыбкин, Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Физматгиз, М., 1963.
215. R. E. Barker, Jr., Phys. Rev. 149, 663 (1966).
216. А. П. Комар, Н. М. Рейнов, С. С. Шалыт, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 444 (1955).
217. S. W. Kurnick, R. N. Zitter, J. Appl. Phys. 27, 278 (1956).
218. W. W. Gärtner, Phys. Rev. 105, 823 (1957); 126, 1680 (1962).
219. T. Vuck, F. Mckim, Phys. Rev. 106, 904 (1957).
220. J. Dixon, Phys. Rev. 107, 374 (1957).
221. R. N. Zitter, Phys. Rev. 112, 852 (1958); 139, A2021 (1965); Phys. Rev. Lett. 14, 14 (1965).
222. M. Cardona, W. Paul, J. Phys. Chem. Sol. 7, 127 (1958).
223. A. Amith, Phys. Rev. 116, 330 (1959).
224. M. Bernard, J. Phys. Chem. Sol. 8, 332 (1959).
225. А. А. Гринберг, ФТТ 2, 153 (1960).
226. T. Young, Phys. Rev. 117, 1274 (1960).
227. А. Р. Мооре, J. O. Kessler, Phys. Rev. Lett. 4, 121 (1960).
228. Р. Н. Бубе, Н. Е. Мcdonald, Phys. Rev. 128, 2062, 2071 (1962).
229. К. Thiessen, Н. Hornung, Phys. stat. sol. 2, 1158 (1962).
230. W. W. Gärtner, С. Lосcoe, Н. Mette, Phys. Rev. 126, 1680 (1962).
231. В. К. Субашнев, ФТТ 5, 556 (1963).
232. Э. А. Завадский, Ю. Т. Коврижных, И. Г. Факидов, ФТТ 6, 173 (1964).
233. В. П. Сушков, М. И. Иглицин, ФТТ 6, 3107 (1964).
234. T. Sakurai, M. Ishigame, Phys. Rev. 135, A1619 (1964).
235. T. J. Martin, J. C. Anderson, Phys. Lett. 11, 109 (1964).
236. J. Dresner, J. Phys. Chem. Sol. 25, 505 (1964); Phys. Rev. 143, 558 (1966).
237. Ю. М. Каган, В. И. Собакин, ФТТ 7, 2565 (1965); Письма ЖЭТФ 2, 71 (1965).
238. И. К. Кикоин, С. Д. Лазарева, ФТТ 7, 2564 (1965); Письма ЖЭТФ 2, 75 (1965); J. Phys. Chem. Sol. 28, 1237 (1967).
239. В. А. Гридин, В. Ф. Елесин, ФТТ 7, 730 (1965).
240. Н. L. Mette, A. Boatright, Phys. Rev. 140, A919 (1965).
241. В. И. Собакин, ДАН СССР 167, 318 (1966).
242. R. W. Teale, D. W. Temple, Phys. Rev. Lett. 19, 904 (1967).
243. Р. И. Лягущенко, Р. В. Парфенов, И. И. Фарбштейн, С. С. Шалыт, И. М. Ясиевич, ФТТ 10, 2241 (1968).
244. U.ENZ, Н. van der Heide, Sol. Stat. Comm. 6, 347 (1968).
245. И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 9, 915 (1939); J. Phys. USSR 2, 65 (1940).
246. Н. Y. Tzu, Proc. Roy. Soc. A192, 231 (1948).
247. J. S. Toll, Dissertation, Princeton Univ., 1952.
248. Н. П. Клепиков, ЖЭТФ 26, 19 (1958).
249. Н. Roesbl, Acta phys. Austr. 6, 105 (1952).
250. T. Erber, Proc. Intern. Conf. High Magn. Fields, 1961, p. 706.
251. T. Erber, Discovery 24, № 2, 16 (1963).
252. G. K. Oertel, Nature 202, 684 (1964).
253. А. Максфилд, УФН 103, 233 (1971).

## МАГНИТНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

## § 1. Введение

За последнее время парамагнитные свойства вещества оказались весьма существенным фактором в важной физической проблеме получения сверхнизких температур (менее  $1^\circ \text{K}$ ). Значение магнитного метода охлаждения обусловлено тем, что методы охлаждения, основанные на процессе сжижения газов, т. е. использующие изменения энтропии при парообразовании, по мере понижения давления газа становятся все менее эффективными, так что технически уже невозможно получить заметное изменение энтропии за конечное время. Наиболее низкая температура, полученная таким методом с помощью жидкого гелия, а именно откачкой паров над жидким наиболее распространенным изотопом  $\text{He}^4$ , составляет  $0,71^\circ \text{K}$ . За последние годы очень редкий изотоп  $\text{He}^3$  стал довольно доступным в достаточно больших количествах. Этот изотоп гелия обладает относительно высоким значением скрытой теплоты испарения, поэтому достаточно небольшого количества жидкого  $\text{He}^3$  (около  $1 \text{ см}^3$ ), чтобы откачкой паров над жидким  $\text{He}^3$  охладить опытную аппаратуру от  $1^\circ \text{K}$  примерно до  $0,3^\circ \text{K}$ . Это и есть тот предел охлаждения, которого можно достичь таким способом. Для получения более низких температур (вплоть до  $10^{-7}^\circ \text{K}$  (необходимо иметь такую физическую систему, в которой 1) энтропия  $S$  при температурах вблизи  $1^\circ \text{K}$  была бы еще вполне заметной и при этом 2) сильно зависела от какого-то отличного от температуры физического параметра, легко варьировемого извне. Еще в 1926 г. независимо друг от друга Дебай [1] и Джиок [2] предложили использовать в качестве такой системы парамагнетики \*). Они хорошо подходят для этой цели, поскольку в отсутствие магнитного поля их элементарные магнитные моменты направлены хаотически, что соответствует относительно большой энтропии  $S$  (магнитный беспорядок). Включая при гелиевых температурах сильные магнитные поля ( $10^3 - 10^4 \text{ э}$ ), парамагнетики (обычно это соли) можно намагнитить, т. е. перевести их в состояние магнитного порядка и тем самым уменьшить их энтропию  $S$ .

## § 2. Магнитный метод охлаждения

1. Качественное рассмотрение. В основе магнитного метода охлаждения \*\*) лежит использование магнетокалорического эффекта, когда при адиабатическом (без теплообмена с окружающей средой) намагничивании парамагнетика мы имеем дело с двумя эффектами, связанными с действием магнитного поля на атомную магнитную систему: во-первых, энергия системы элементарных магнетиков уменьшается за счет появления добавочной отрицательной потенциальной энергии во внешнем магнитном поле —  $(\mu_B \cdot H)$ , и, во-вторых, вырождение микросостояний системы снимается (зеемановское расщепление), т. е. уменьшаются статистические веса микросостояний  $[g_n$  в формуле (5.21)]. Эти причины и приводят при низких температурах к уменьшению аддитивного члена в выражении для «магнитной части» энтропии системы, пропорционального  $R \ln g_0$ , где  $g_0$  — статистический вес основного состояния. В силу условия адиабатичности, т. е. постоянства, или неубывания, энтропии, это ее уменьшение должно компенсироваться за счет иных источников внутри самой системы. Последнего можно достичь путем увеличения интенсивности теплового движения, т. е. нагреванием

\*) Первые экспериментальные исследования с помощью этого метода выполнили де Гааз и др. [3], Джиок и Мак-Дугалл [4], Кэрти и Симон [5], после чего этот метод прочно вошел в физику низких температур как основной метод получения сверхнизких температур.

\*\*) Физически сходную идею адиабатической деполаризации предложили и экспериментально осуществили Шеферд и Фехер [6]. Они охлаждали систему путем адиабатической деполаризации системы ионов  $\text{OH}^-$  в кристалле  $\text{KCl}$ , используя электрокалорический и пьезокалорический эффекты. Этот метод по аналогии можно было бы назвать электрическим методом охлаждения. Однако этот путь еще не получил широкого применения в технике сверхнизких температур.

системы от начальной температуры  $T_i$  до конечной температуры  $T_f$ . Энтропия при этом возрастает на величину

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT,$$

где  $C_p$  — теплоемкость вещества. Напротив, при адиабатическом размагничивании парамагнетика энергия элементарных носителей магнитного момента возрастает, поэтому растет и магнитная часть энтропии тела, интенсивность теплового движения при этом падает вместе с его энтропией, что и приводит к понижению температуры.

Такая наглядная интерпретация процесса магнитного охлаждения возможна лишь в том случае, когда элементарные магнитные вещества образуют идеальный газ. В противном случае взаимодействие между элементарными магнитными моментами усложняет все явление. В частности, например, взаимодействие не дает возможности, используя магнитное охлаждение, точно достичь  $0^\circ \text{K}$  (тепловая теорема Нернста).

Приведем еще наглядную графическую иллюстрацию принципа магнитного метода охлаждения. На рис. 16.1 схематически изображена  $(T - S)$ -диаграмма. Энтропия парамагнетика складывается из энтропии его кристаллической решетки  $S_{\text{реш}}$ , связанной с тепловыми колебаниями атома, и магнитной части  $S_{\text{магн}}$ , связанной с его спиновой (магнитной) системой. При обычных температурах ( $T \gg 100^\circ \text{K}$ )  $S_{\text{магн}} \ll S_{\text{реш}}$ . Однако при очень низких температурах ( $T \ll 1^\circ \text{K}$ ) ситуация существенно меняется. Энтропия решетки  $S_{\text{реш}}$  уменьшается с понижением температуры пропорционально  $T^3$  и при  $T \ll 1^\circ \text{K}$  становится уже еле заметной. Магнитная же часть энтропии  $S_0^{\text{магн}}$  в отсутствие магнитного поля ( $H = 0$ ) при  $T \approx 1^\circ \text{K}$  слабо зависит от температуры. Только при еще более низких температурах ( $T < \Theta_{\text{кр}}$ )  $S_0^{\text{магн}}$  начинает заметно уменьшаться. Здесь  $\Theta_{\text{кр}}$  — некая критическая температура, величина которой определяется внутренними взаимодействиями между магнитными ионами, а также их взаимодействием с внутрикристаллическим (лигандным, см. гл. 10) полем\*), всегда снижающими энтропию магнитной подсистемы кристалла. Кривая  $S_0^{\text{магн}} + S_{\text{реш}} \approx S_0^{\text{магн}}$  и дает ход энтропии ниже  $1^\circ \text{K}$ . При наложении сильного магнитного поля  $H$  в кристалле возникает магнитный порядок в пределе очень сильных полей  $H_s$ , стремящийся к магнитному насыщению (полному магнитному порядку), что и приводит к существенному снижению энтропии. Это и изображено кривой  $S_{H_s}^{\text{магн}} + S_{\text{реш}}$  на рис. 16.1. Таким образом, намагничивание парамагнетика, как и сжижение газа при условии изотермичности ( $T = \text{const}$ ), приводит к выделению тепла, которое необходимо убрать из системы. С другой стороны, если адиабатически, т. е. изоэнтропически, размагнитить парамагнетик, выключив магнитное поле, не допуская притока тепла к системе извне, то это тепло будет черпаться из внутренних ресурсов системы; и поэтому она охладится.

Несмотря на высокую современную технику в осуществлении тепловой изоляции, никогда не удастся избежать паразитного притока тепла. Однако вредное влияние этого паразитного притока тепла будет тем меньше, чем больше теплоемкость рабочего вещества. Большая теплоемкость также очень полезна, если требуется с помощью рабочего вещества охладить до низкой температуры какое-либо другое вещество, которое не может быть само эффективно адиабатически охлаждено размагничиванием, например, если оно диамагнитно. Из опыта известно, что все парамагнетики в области температур, близких к критической точке  $\Theta_{\text{кр}}$ , имеют максимум теплоемкости, поэтому наиболее удобно использовать рабочее вещество именно в этой области температур. Поэтому, вообще говоря, следует располагать набором парамагнетиков с различными значениями  $\Theta_{\text{кр}}$ .

\*) Эти внутренние взаимодействия всегда приводят к какому-то более «упорядоченному», чем парамагнитное, состоянию. В некоторых случаях это может быть ферроили антиферромагнитное. Во всяком случае этому состоянию, как более упорядоченному, всегда соответствует меньшая энтропия  $S_0^{\text{магн}}$ .

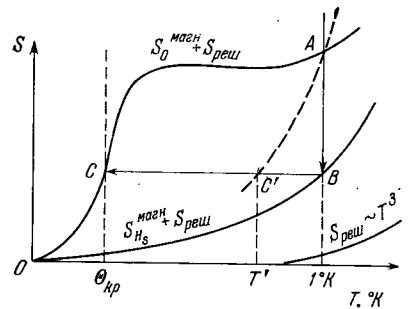


Рис. 16.1. Схематическая иллюстрация магнитного метода охлаждения с помощью энтропийной диаграммы  $(T - S)$  парамагнетика.  $S_0^{\text{магн}}$  — энтропия магнитной подсистемы при  $H = 0$ ,  $S_{H_s}^{\text{магн}}$  — то же при  $H = H_s$  ( $H_s$  — поле, создающее в парамагнетике насыщение),  $S_{\text{реш}}$  — энтропия решетки,  $\Theta_{\text{кр}}$  — критическая температура, определяемая внутренним взаимодействием,  $AB$  — изотермическое намагничивание,  $BC$  — адиабатическое размагничивание. Пунктирная кривая  $AC'$  — температурная зависимость  $S_{H_s}^{\text{магн}} + S_{\text{реш}}$  при поле  $H < H_s$ .

На рис. 16.1 показан тепловой цикл, используемый для охлаждения. Он состоит из изотермы  $AB$  и адиабаты  $BC$ . Конечная температура цикла  $T_K \sim \Theta_{кр}$  будет соответствовать той точке  $(S - T)$ -диаграммы, в которой  $S_0^{\text{магн}}(T_K) = S_{H_S}^{\text{магн}}(1^\circ \text{K})$ . Из рис. 16.1 видно, во-первых, что при  $T \ll \Theta_{кр}$  энтропия уже очень слабо зависит от величины внешнего магнитного поля; в этой области парамагнетик становится малоэффективным как агент цикла магнитного охлаждения. Во-вторых, возможный эффект охлаждения (прямая  $BC$ ) при заданном начальном изотермическом уменьшении энтропии (прямая  $AB$ ) сильно зависит от формы кривой  $S_0^{\text{магн}}(T)$ . Если эта кривая имеет крутой наклон (пунктирная кривая  $AC'$  на рис. 16.1), то конечная температура  $T_K = T'$  оказывается более высокой, чем  $\Theta_{кр}$ , достигаемая в случае «плоской» кривой энтропии (сплошная кривая  $S_0^{\text{магн}}(T)$ ). Поскольку теплоемкость парамагнетика равна  $T(\partial S/\partial T)_H$ , то чем более плоской будет кривая  $S_0^{\text{магн}}(T)$ , тем меньше будет производная  $(\partial S/\partial T)_H$ , и, следовательно, для достижения более низкой температуры желательнее, чтобы при  $H = 0$  теплоемкость была малой. Или иначе можно сказать, что относительное понижение температуры дается выражением  $\Delta T/T = \Delta S/\bar{C}_p$ , где  $\bar{T}$  и  $\bar{C}_p$  — средние значения температуры и теплоемкости цикла.

Таким образом, парамагнетик может быть эффективным рабочим веществом для получения сверхнизких температур, если величина энергии взаимодействия его атомных магнитных моментов  $\epsilon_{\text{магн}} \approx k\Theta_{кр}$  будет мала по сравнению с их средней тепловой энергией при  $T \approx 1^\circ \text{K}$ , т. е.  $\Theta_{кр} \ll 1^\circ \text{K}$ , а энергия этих моментов в магнитном поле, наоборот, будет порядка или даже больше тепловой энергии, т. е.  $\mu_B H \gg kT$  (чтобы можно было достичь магнитного насыщения и тем самым заметно снизить энтропию  $S_0^{\text{магн}}$ ).

**2. Термодинамическая теория.** Используя выражение (5.21) для статистической суммы и (5.20) для свободной энергии, можно найти энтропию  $S = -(\partial F''/\partial T)_H$  и намагниченность  $M = -(\partial F''/\partial H)_T$ . Примем, что момент количества движения парамагнитного иона в основном состоянии равен  $\hbar \sqrt{J(J+1)}$ . При  $H = 0$  этот уровень  $(2J+1)$ -кратно вырожден, если пренебречь внутренними взаимодействиями. Далее, если более высокие уровни считать незанятыми (низкие температуры), то статистическая сумма будет равна

$$Z = (2J+1)^N, \quad (16.1)$$

откуда для энтропии и намагниченности получаем

$$S = R \ln(2J+1), \quad M = 0. \quad (16.2)$$

Из (16.2) видно, что энтропия не зависит от температуры, и поэтому теплоемкость равна нулю. Эти формулы, конечно, приближенные и справедливы для  $T \gg \Theta_{кр}$  (см. горизонтальный участок кривой  $S_0^{\text{магн}}$  на рис. 16.1).

В магнитном поле  $(2J+1)$ -кратно вырожденный уровень расщепляется на  $2J+1$  эквидистантных уровней с расстоянием между ними, равным  $g\mu_B H$ , где  $g$  — фактор Ланде. Поэтому при  $T = 1^\circ \text{K}$  и  $H \approx 10^4$  э имеем  $g\mu_B H \approx kT$  и будут заняты лишь нижние уровни, что снижает энтропию. Действительно, если включить магнитное поле  $H$ , то в этом случае статистическая сумма

$$Z(H, T) = \left[ \sum_{m_J = -J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B H}{kT}\right) \right]^N. \quad (16.3)$$

При малых полях  $g\mu_B H \ll kT$  находим

$$Z = (2J+1)^N \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{C}{R} \frac{H^2}{T^2} + \dots \right), \quad (16.4)$$

где  $C$  определяется по (9.7), а  $R = kN$ ,  $N$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана. Из (16.4) находим

$$S = R \ln(2J+1) - \frac{1}{2} \frac{CH^2}{T^2}, \quad M = \frac{C}{T} H. \quad (16.5)$$

Таким образом, энтропия уменьшается с ростом поля и с понижением температуры (см. кривую для  $S_{H_S}^{\text{магн}}(T)$  на рис. 16.1), а намагниченность подчиняется закону Кюри [см. (9.3)]. Из (16.5) можно также вычислить магнитную часть теплоемкости:

$$C_M = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{CH^2}{T^2}. \quad (16.6)$$

Первое условие пригодности парамагнетика для целей магнитного охлаждения, требующее, чтобы энергия  $g\mu_B H$  в поле  $H \approx 10^4$  э была порядка  $kT$  (для  $T \approx 1^\circ \text{K}$ ), выполняется для многих ионов группы железа и редких земель. Второе условие требу-



ет, чтобы расщепление и уширение основного уровня, вызываемые силами взаимодействия при  $1^\circ \text{K}$ , были малы по сравнению с  $kT$ . Силы взаимодействия между ионами парамагнетика могут быть различного происхождения:

- 1) магнитное дипольное взаимодействие;
- 2) электростатическое обменное взаимодействие между магнитно активными ионами;
- 3) взаимодействие магнитного иона с электрическими полями его немагнитного окружения (лигандное поле, см. гл. 10), приводящее к штарковскому расщеплению уровней;
- 4) взаимодействие магнитного момента электронной оболочки с магнитным моментом атомного ядра, приводящее к появлению СТС в спектрах.

Учет взаимодействий *первого* и *второго* типа представляет большие трудности, поскольку он требует решения в рамках задачи многих тел. Так как обменное взаимодействие быстро спадает с расстоянием, а в методе адиабатического размагничивания используют парамагнитные соли, в которых магнитные ионы сильно разбавлены их немагнитным окружением (для понижения точки  $\Theta_{\text{КР}}$ ), то на первый взгляд можно было бы предположить, что обменное взаимодействие намного меньше магнитного дипольного. Однако это не так, поскольку в солях мы имеем дело не с прямым обменным взаимодействием магнитных ионов, а с косвенным обменом, осуществляющимся через посредство возбужденных состояний промежуточных диамагнитных ионов (см. гл. 22). Ширина энергетической полосы около уровня основного состояния, возникающая из-за этих взаимодействий, имеет в интересующих нас полях порядок  $10^{-2} \text{ см}^{-1}$  (напомним, что единица энергии  $1 \text{ см}^{-1}$  соответствует в температурной шкале  $1,438^\circ \text{K}$ ). В общем случае энергию взаимодействия двух магнитных ионов  $i$  и  $j$  можно записать в виде

$$w_{ij} = r_{ij}^{-3} [(1 + A_{ij}) \mu_i \mu_j - 3 (r_{ij}^{-2}) (\mu_i r_{ij}) (\mu_j r_{ij})], \quad (16.7)$$

где  $(r_{ij}^{-3}) A_{ij}$  — параметр обменного взаимодействия, а для изотропного парамагнетика  $\mu_i = g \mu_B J_i$ . Ван-Флек и Пенни [7] использовали разложение статистической суммы  $Z$  с энергией (16.7) в ряд по степеням  $T^{-1}$  и вычислили несколько первых членов разложения, что справедливо при высоких температурах. К сожалению, ряд сходится очень медленно, и поэтому не удается получить хорошего решения для области температур, где величина  $kT$  становится порядка ширины полосы энергий, обусловленной взаимодействием магнитных ионов (16.6). Ван-Флек [8] получил выражение для части теплоемкости, обусловленной взаимодействием (16.7); она, так же как и (16.6), зависит от  $T^{-2}$ ;

$$C_{\text{вз}} = \frac{1}{6} RQ \frac{\tau_1^2}{T^2}, \quad (16.8)$$

где

$$\tau_1 = g^2 \mu_B^2 \frac{N}{V} \frac{J(J+1)}{k} = \frac{3C}{V}, \quad Q = \left( \frac{N}{V} \right)^{-2} \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-6} (2 - A_{ij}^2), \quad (16.9)$$

сумма берется по всем парам магнитных ионов\*). Для магнитной восприимчивости относительно внешнего поля получаем

$$\chi = \frac{C}{T - \left[ \left( \frac{4}{3} - \overline{N}_{\text{РЗМ}} \right) - \Theta_{\text{ПМ}} \right] + \frac{4}{3} \eta \frac{\tau_1^2}{T} + \dots}, \quad (16.10)$$

где  $\overline{N}_{\text{РЗМ}}$  — усредненный размагничивающий фактор образца,  $\Theta_{\text{ПМ}}$  — парамагнитная точка Кюри, а

$$\eta = \frac{1}{12} \left[ 1 + \frac{3}{J(J+1)} \right] \Theta_{\text{ПМ}}. \quad (16.11)$$

Если предположить, что обменный параметр  $A_{ij}$  не зависит от ориентации моментов ионов относительно  $r_{ij}$  и быстро спадает с расстоянием, то в приближении ближайших соседей для величины  $\Theta_{\text{ПМ}}$  имеем

$$\Theta_{\text{ПМ}} = -z_1 \frac{r_{ij}^{-3} A_{ij} g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k}; \quad (16.12)$$

$S$  — спиновое квантовое число иона,  $z_1$  — число ближайших соседей узла решетки.

В магнитных расчетах с парамагнитными солями необходимо различать *внешнее* поле (например, поле соленоида или электромагнита)  $H_e$ , *внутреннее* поле (измеренное внутри узкой длинной полости, параллельной силовым линиям в образце)  $H_i$  и, наконец, *локальное* поле, действующее на данный ион,  $H_{\text{лок}}$ , которое равно сумме  $H_i$  и эффективного поля ионного окружения. Восприимчивость  $\chi$  можно также определять по отношению ко всем трем полям:  $\chi_e = M/H_e$ ,  $\chi_i = M/H_i$  и  $\chi_{\text{лок}} = M/H_{\text{лок}}$ . Как

\*) Если нет обменного взаимодействия ( $A_{ij} \approx 0$ ), то в случае кубической решетки (например, квасцы) приведенное в (16.9) выражение для  $Q$  дает  $Q \approx 14,4$ .

мы видели, связь между  $H_e$  и  $H_i$  при условии однородной намагниченности определяется с помощью размагничивающего фактора (в общем случае тензора  $\bar{N}_{ij}$ ). Определение  $H_{\text{лок}}$  сопряжено с большими трудностями. Этот вопрос рассмотрел впервые Лорентц (1934), а затем Онзагер [9]. См. также Зейтц (1949) и Ван-Флек и Пенни [7].

Третий тип взаимодействия, приводящий к эффекту Штарка, оказывает влияние на энтропию и теплоемкость парамагнетика при  $H=0$ , а также на  $\chi$  и  $M$  в слабых и сильных магнитных полях. Этот эффект приводит к уменьшению энтропии, а его вклад в теплоемкость зависит от температуры по закону  $T^{-2}$ , т. е. тому же, что и эффект магнитного и обменного взаимодействия [см. (16.8)].

Расщепление, обусловленное эффектом Штарка, может быть порядка  $10^4$  см $^{-1}$ . Наинизший орбитальный подуровень (см. гл. 10) — основное состояние — обладает спиновым вырождением, которое не может быть снято прямым влиянием электрического поля лигандов. Возможен еще небольшой косвенный эффект спин-орбитального взаимодействия, приводящий к слабому расщеплению, порядка  $0,1$  см $^{-1}$ . Если спиновое вырождение основного состояния четное, то по теореме Крамерса [10] оно может быть снято магнитным полем (см. гл. 10).

Наконец, четвертый тип взаимодействий может появиться, если ядро парамагнитного иона обладает отличным от нуля магнитным моментом или электрическим квадрупольным моментом (или тем и другим). Взаимодействие ядерного момента с электронной оболочкой иона приводит к слабому расщеплению основного уровня иона (расщепление СТС). Это расщепление состоит из двух частей, обусловленных: 1) магнитным взаимодействием между магнитными моментами электронной оболочки и ядра и 2) электростатическим взаимодействием между ядерным квадрупольным моментом и электрическим потенциалом (в месте расположения ядра), создаваемым электронами ионной оболочки. Первая составляющая порядка  $10^{-2}$  см $^{-1}$ , а вторая еще меньше. Поэтому при температуре выше  $\Theta_{\text{кр}}$  можно пренебречь их влиянием на кривую намагничивания и энтропию. Вклад же в теплоемкость оказывается, как и в (16.8), пропорциональным  $T^{-2}$ . То обстоятельство, что все перечисленные вклады в теплоемкость оказываются пропорциональными  $T^{-2}$ , затрудняет их экспериментальное разделение. Здесь может помочь «разбавление» магнитных ионов парамагнетика путем замены их в кристалле эквивалентными немагнитными ионами (см. Бенци и Кук [11]), поскольку штарковское расщепление и СТС слабо зависят от разбавления (см. де Клерк и Полдер [12]), в то время как магнитные и особенно обменные взаимодействия зависят от него весьма существенно.

Количественное выражение магнетокалорического эффекта, т. е. изменение температуры  $dT$ , вызванное адиабатическим изменением напряженности магнитного поля  $dH$ , можно получить из основного уравнения первого и второго начала термодинамики \*), используя условие адиабатичности ( $dS=0$ ). Вводя термодинамический потенциал  $U'$  [см. (5.1)]

$$U' = U - \frac{1}{8\pi} H^2 \quad (16.13)$$

и считая, что плотность парамагнетика не изменяется ( $d\rho'=0$ ), получаем

$$dS = \frac{1}{T} (dU' - H dI) = 0. \quad (16.14)$$

Выбирая в качестве независимых переменных температуру и магнитное поле (отвлекаясь от указанного выше различия между  $H_e$ ,  $H_i$  и  $H_{\text{лок}}$ ), из (16.14) получаем

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial U'}{\partial T} - H \frac{\partial I}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U'}{\partial H} - H \frac{\partial I}{\partial H} \right) dH = 0,$$

и, следовательно,

$$dT = - \frac{\left( \frac{\partial U'}{\partial H} - H \frac{\partial I}{\partial H} \right)}{\frac{\partial U'}{\partial T} - H \frac{\partial I}{\partial T}} dH. \quad (16.15)$$

Используя известные термодинамические соотношения

$$\frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)$$

и определение теплоемкости  $C_H$  при постоянном поле, находим

$$\frac{\partial U'}{\partial H} - H \frac{\partial I}{\partial H} = T \frac{\partial I}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial U'}{\partial T} - H \frac{\partial I}{\partial T} = C_H;$$

\*) Анализ термодинамических соотношений для процесса адиабатического охлаждения проведен в работе Киришнера [13].

поэтому вместо (16.15) будем иметь

$$dT = - \frac{T \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H}{C_H} dH. \quad (16.16)$$

Поскольку в обычных парамагнетиках намагниченность уменьшается с повышением температуры и, следовательно, производная  $(\partial I / \partial T)_H$  отрицательна, то отрицательное  $dH$  (т. е. уменьшение поля при размагничивании) влечет за собой по (16.16) отрицательное  $dT$ , т. е. *охлаждение* парамагнетика. Однако могут быть и такие случаи, когда производная  $(\partial I / \partial T)_H$  положительна, например в антиферромагнетиках (см. гл. 22), тогда адиабатическое размагничивание будет вызывать *нагревание* (см. Курти [14]) \*). Поскольку  $dU'$  в (16.14) является полным дифференциалом, то

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_H = - \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H, \quad (16.17)$$

и поэтому зависимость температуры от поля при изэнтропическом процессе можно получить интегрированием (16.17) или (16.16):

$$T - T_0 = - \int_{H_0}^H \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_H dH = - T \int_{H_0}^H \frac{\left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H}{C_H} dH. \quad (16.18)$$

Оценим порядок величины этого эффекта (см. Рихеман [17]). Как мы видели, при высоких температурах ( $kT \gg \mu_B H$ ) в парамагнетиках приближенно имеет место закон Кюри (9.3); поэтому

$$\partial I / \partial T = - CH / T^2$$

и (16.16) примет вид

$$T dT = \frac{CH}{C_H} dH. \quad (16.19)$$

Интегрируя (16.19) в пределах от какой-то начальной температуры  $T_i$  до конечной  $T_f$  и от  $H_i = H$  до  $H_f = 0$ , получаем (считая  $\Delta T = T_f - T_i \ll T_i + T_f = 2T$ )

$$\Delta T = - \frac{CH^2}{2C_H T}. \quad (16.20)$$

Например, в случае кислорода

$$C_H = 0,156 \cdot 4,18 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{г}, \\ C = 0,0316$$

и при

$$T = 293^\circ \text{C}$$

имеем

$$\Delta T = -0,83 \cdot 10^{-11} \cdot H^2.$$

Даже при

$$H = 30\,000 \text{ э}$$

величина

$$|\Delta T| \approx 0,007^\circ,$$

т. е. эффект явно ничтожный. Однако при очень низких температурах теплоемкость тела резко уменьшается; можно считать, что при  $T \approx 1^\circ \text{K}$  практически играет роль лишь электронная часть теплоемкости, которая почти в 100 раз меньше теплоемкости кристалла при обычных температурах. Тогда (16.20) дает

$$\text{при } T \approx 1^\circ \text{K} \quad |\Delta T| = 2,43 \cdot 10^{-7} H^2$$

и

$$\text{при } H = 3000 \text{ э} \quad |\Delta T| \approx 2,2^\circ.$$

\*) Киттель [15] и Вольф [16] независимо предложили новый метод получения температур ниже  $1^\circ \text{K}$ , используя тот факт, что энтропия некоторых парамагнитных солей возрастает при изотермическом приложении магнитного поля:  $(\partial S / \partial H)_T > 0$ . Это и обуславливает тот факт, что охлаждение должно происходить при намагничивании, а не размагничивании таких солей.

Этот результат количественно явно неправилен, однако он показывает, что при очень низких температурах магнетокалорический эффект может иметь относительно гораздо большее значение, чем при комнатных температурах. Количественная ошибка, допущенная в приведенном расчете, заключается в том, что мы без всякого основания допустили справедливость закона Кюри вплоть до самых низких температур. Как уже указывалось выше, при таких температурах намагниченность парамагнетиков уже не подчиняется закону Кюри (9.3). В данном случае он должен быть заменен более общим законом Кюри — Вейсса (9.47). При этом вместо (16.20) получаем

$$\Delta T = \frac{CH^2}{2C_H(T + \Delta)}. \quad (16.21)$$

Из формулы (16.21) видно, что даже при  $T = 0^\circ\text{K}$   $\Delta T \neq 0$ , так как  $\Delta \neq 0$ . Это означает, что благодаря наличию взаимодействия между элементарными носителями магнитного момента парамагнетика, обуславливающего появление константы  $\Delta$ , абсолютный нуль точно недостижим. Вместе с тем из (16.21) следует, что для целей магнитного охлаждения наиболее подходящими являются те вещества, у которых постоянная  $\Delta$  имеет минимальное значение.

Из (16.19) интегрированием получаем

$$\int_{T_i}^{T_f} T dT = \frac{C}{C_H} \int_{H_i}^{H_f} H dH_1,$$

или

$$T_f^2 - T_i^2 = \frac{C}{C_H} (H_f^2 - H_i^2). \quad (16.20a)$$

Пусть  $H_f = 0$  и  $T_f \approx 0$ , тогда  $T_i^2/H_i^2 \approx C/C_H$ , и, следовательно, из (16.20a) находим

$$T_i = H_i \frac{T_i}{H_i}. \quad (16.20b)$$

**3. Опытные результаты.** В упомянутых выше первых опытах по магнитному охлаждению [4] в качестве рабочего вещества использовался сульфат гадолиния  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и была получена температура незначительно ниже  $1^\circ\text{K}$ . Де Гааз и др. [3], размагничивая такой же препарат от поля 27 600 э при начальной температуре  $1,35^\circ\text{K}$  до поля в 850 э, получили более низкую температуру, а именно  $0,13^\circ\text{K}$ .

Еще большего успеха добились, когда вместо упомянутого вещества стали пользоваться солями типа квасцов, в которые входят ионы переходных элементов группы железа. Хороший результат получили де Гааз и Вирсма [18] с помощью хромо-калиевого сульфата  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в пемагнитных квасцах  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ; была достигнута температура  $0,0044^\circ\text{K}$ . Объем образца при этом был равен  $56 \text{ см}^3$  и процесс размагничивания велся от поля в 24 075 э при  $1,174^\circ\text{K}$  до поля в 1 э. Еще более низкая температура в  $0,003^\circ\text{K}$  была получена при аналогичных опытах с размагничиванием хромо-калиевых квасцов. В ряде работ по глубокому охлаждению были обнаружены новые интересные данные о характере магнитных свойств хромо-калиевых  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и железо-аммониевых квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (см. [19—21]). Прежде всего было установлено, что магнитная восприимчивость этих веществ растет с уменьшением температуры и при определенном значении  $T = T_{\text{макс}}$  достигает максимума. Кроме того, было найдено, что эти квасцы при очень низких температурах становятся ферромагнетиками или антиферромагнетиками.

Хромо-калиевые квасцы имеют точку Кюри  $\Theta$ , равную  $0,0040^\circ\text{K}$ , а железо-аммониевые —  $0,042^\circ\text{K}$ ; соответственно для  $T_{\text{макс}}$  было найдено  $0,0037^\circ\text{K}$  и  $0,035^\circ\text{K}$ . Ниже температур Кюри квасцы обладали и остаточной намагниченностью  $I_R$  (порядка нескольких  $\text{гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ ) и, следовательно, гистерезисными петлями.

К настоящему времени исследовано уже довольно много парамагнитных веществ и в качестве рабочих материалов в методе адиабатического размагничивания, а также как объектов исследования физических свойств в области сверхнизких температур — от  $1$  до  $10^{-3}^\circ\text{K}$ .

Подробную сводку экспериментальных данных по этим веществам можно найти в обстоятельном обзоре де Клерка [22], в обзоре Амблера и Хадсона [23] или в монографии Гарретта [24]. Исследования магнитных свойств при сверхнизких температурах проводятся в двух различных температурных интервалах, граница между которыми для каждого парамагнитного вещества определяется температурой  $T_{\text{макс}}$ , отвечающей максимуму восприимчивости\*). В области  $T > T_{\text{макс}}$  при сравнительно высокой температуре вещества ведут себя как парамагнетики, подчиняющиеся закону Кюри — Вейсса (6.6). В области  $T < T_{\text{макс}}$  магнитные свойства оказываются более сложными, поскольку они в значительной степени определяются внутренними электрическими и магнитными взаимодействиями. Здесь очень существенными становятся явления

\*) Численные значения  $T_{\text{макс}}$  для разных веществ варьируют в довольно широком интервале от  $T \approx 10^{-2}^\circ\text{K}$  и выше.

релаксации и гистерезиса, столь характерные для ферро- и антиферромагнетизма. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в гл. 23. Магнитные свойства парамагнитных солей, исследованных по методу адиабатического размагничивания, описаны в обзорах [22—24].

### § 3. Метод магнитного охлаждения для ядерных парамагнетиков

Описываемый выше метод адиабатического размагничивания с помощью парамагнитных солей дает возможность получить охлаждение до  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  °К. Этот предел (обозначим его через  $T_{\text{мин}}$ ), как мы видели, определяется величиной внутренних взаимодействий. Минимальная температура, достигаемая с помощью адиабатического размагничивания таких веществ, может быть оценена по порядку величины из соотношения

$$kT_{\text{мин}} \sim \mu_{\text{Б}} H_{\text{вз}},$$

где  $H_{\text{вз}}$  — эффективное магнитное поле внутренних взаимодействий. Для солей с сильным разведением магнитных ионов

$$H_{\text{вз}} \sim \frac{\mu_{\text{Б}}}{(10a)^3},$$

где  $a$  — порядка размера атома ( $\sim 10^{-8}$  см). Таким образом,

$$T_{\text{мин}} \sim \frac{\mu_{\text{Б}}^2}{k \cdot 10^9 a^3} \sim 10^{-3} \text{ °К}. \quad (16.22)$$

Одним из способов понижения  $T_{\text{мин}}$ , как это видно из (16.22), могло быть дальнейшее увеличение разбавления парамагнитных ионов путем замещения их изолированными магнитно нейтральными ионами. Однако при этом в такое же число раз будет уменьшаться и максимально возможное изменение энтропии  $\Delta S$  при заданном объеме вещества. Поскольку количество тепла, которое может быть поглощено системой после ее размагничивания, т. е. ее охлаждающая способность, по порядку величины пропорционально  $T_{\text{мин}} \Delta S$ , то способы, вызывающие уменьшение  $\Delta S$ , нецелесообразны.

Из формулы (16.22) вытекает еще одна возможность уменьшения  $T_{\text{мин}}$ , которая не приводит к уменьшению  $\Delta S$ , а именно уменьшение числителя дроби в правой части равенства. Это можно сделать, если вместо электронного магнетона Бора  $\mu_{\text{Б}}$  в выражении для  $H_{\text{вз}}$  был бы в 1000 раз меньший ядерный магнетон  $\mu_{\text{яд}}$ , т. е. если в качестве охладителя использовать «ядерный» парамагнетик, в котором носителями магнетизма являются атомные ядра.

Идею о возможности ядерного охлаждения впервые независимо высказали Гортер [25] и Кэрти и Симон [26]. Симон [27] подробно проанализировал необходимые экспериментальные условия осуществления ядерного охлаждения. Первый эксперимент по ядерному охлаждению выполнили Хаттон и Коллин [28]. Большую роль в развитии метода сыграли также работы Кэрти с сотрудниками [29—33].

Здесь возникают, однако, свои специфические трудности. Во-первых, для выполнения условия  $g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} H_e \approx kT_i$  для первоначального намагничивания ядерного парамагнетика из-за малости  $\mu_{\text{яд}}$  необходимы большие магнитные поля. Поэтому нужно, чтобы начальная температура была максимально низкой ( $H_e \approx kT_i / \mu_{\text{яд}} \approx 10^7 T_i$ , т. е. при  $T_i \approx 10^{-2}$  °К требуются поля  $\approx 10^5$ — $10^4$  э), а этого можно достичь, если ядерному размагничиванию предпослать обычное адиабатическое размагничивание электронного парамагнетика. Второй трудностью является очень медленный теплообмен между системой ядерных магнитных моментов и кристаллической решеткой. Так, например, время установления теплового равновесия (время релаксации) в системе «ядерные спины + кристаллическая решетка» в диэлектриках при температурах  $10^{-2}$  °К может достигать недель. Более удобными в этом смысле являются металлы, в которых передача энергии от ядерных спинов к решетке осуществляется через электроны проводимости, что уменьшает времена релаксации до минут и даже секунд (при температурах  $1$ — $0,01$  °К \*).

### § 4. Время релаксации при адиабатическом размагничивании

**1. Электронные системы.** В связи с изложенным можно сказать, что при использовании методов магнитного охлаждения возникает существенный вопрос о кинетике этого процесса, т. е. о времени установления теплового равновесия между элементарными носителями магнитного момента (например, электронными спинами в незаполненных слоях атомных оболочек или ядерными спинами) и кристаллической решеткой. Вообще, процесс намагничивания парамагнетиков существенно зависит от взаимодей-

\*) Осгуд и Гудкинд [34] получили с помощью адиабатического размагничивания ядерных спинов в меди (от полей  $\sim 57$  э и температур  $0,013$  °К) температуру, близкую к  $0,003$  °К.

ствия между атомными магнетиками. Теория показывает, что непосредственное действие магнитного поля на атомный магнитный момент сводится к прецессии этого момента вокруг направления магнитного поля, т. е. к диамагнитному эффекту. Однако, если учесть, например, для реальных газов, что атомы вещества испытывают столкновения, то необходимо привлечь во внимание, что при каждом акте удара направленные магнитных моментов атомов, вообще говоря, должны изменяться. Методы статистической механики (как было указано в гл. 9) автоматически и достаточно точно учитывают этот эффект теплового движения для процессов намагничивания макроскопических тел. Однако при этом мы узнаем лишь окончательный результат, который соответствует термодинамически равновесному состоянию.

Вопрос же о времени установления (времени релаксации) этого термодинамически равновесного состояния должен решаться методами физической кинетики. Для случая одно- и двухатомных парамагнитных газов этот вопрос был подробно исследован Гуревичем [35], который показал, что для одноатомных газов, атомы которых находятся в S-состоянии (пары щелочных металлов), времена релаксации порядка  $10^{-5}$  сек. В случае двухатомных молекул в силу несферической симметрии их электронной оболочки и в  $\Sigma$ -состоянии возможно «намагничивание» (изменение ориентации) даже изолированной молекулы. Гуревич нашел, что магнитная восприимчивость, соответствующая этому процессу, составляет  $2/3$  от полной восприимчивости газа. Остальное намагничивание происходит вследствие столкновений; его время релаксации, как и в случае одноатомного газа, оказалось равным  $10^{-5}$  сек. Такое разделение «процесса» намагничивания двухатомных парамагнитных газов должно приводить к своеобразной дисперсии магнитной восприимчивости.

Таким образом, для того чтобы при адиабатическом размагничивании магнитная энергия, равная  $2\mu_B H$ , могла перейти от кристаллической решетки к элементарным моментам, должно существовать взаимодействие между спинами и колебаниями решетки. Кинетику установления теплового равновесия между спинами и решеткой наиболее полно и последовательно исследовали Ахиезер и Померанчук [36], которые, вместо полученной ранее Гайтлером и Теллером [37] сильно завышенной величины, нашли, что время, по истечении которого температура спинов и кристаллической решетки будет отличаться менее чем на 1%, при начальной температуре спинов  $0,0001^\circ \text{K}$  и начальной температуре решетки много меньше  $0,0001^\circ \text{K}$  не превышает 1 сек. Для проведения кинетического расчета авторы прежде всего должны были сделать определенные предположения относительно энергетического спектра спиновой системы. Вид этого спектра определяется кристаллическим электрическим полем (см. гл. 10), магнитным и обменным взаимодействием между магнитными моментами отдельных ионов решетки. В результате этого взаимодействия с электрическим полем решетки происходит полное (если число электронов в системе четно) или частичное (для нечетного числа электронов) снятие вырождения.

Кроме того, благодаря магнитному и обменному взаимодействию из каждого уровня изолированного иона создается энергетическая полоса, содержащая  $N$  тесно расположенных уровней ( $N$  — число ионов в кристалле). Ширина полосы по порядку величины равна энергии взаимодействия между двумя соседними моментами и составляет в типичных случаях около  $0,02^\circ \text{K}$ . Таким образом, в рассматриваемой системе возбужденный ионный уровень не локализуется в определенном месте решетки.

Слабовозбужденное состояние спиновой системы можно рассматривать как совокупность элементарных возбуждений, с которыми связаны распространяющиеся в кристалле волны. Каждое элементарное возбуждение является квазичастицей и характеризуется вектором квазимпульса  $p$ , определяющим энергию  $\epsilon(p)$  этой квазичастицы («экситона»). Авторы предполагают, что экситоны подчиняются квантовой статистике Ферми—Дирака\*). Приняв это предположение, можно легко составить обычное кинетическое уравнение, если энергию взаимодействия между экситонами и фононами (тепловыми колебаниями решетки) представить в виде ряда по степеням составляющих тензора деформаций, соответствующего тепловым колебаниям. Решение кинетического уравнения дает возможность вычислить энергию, передаваемую решеткой спинам, а затем и время релаксации, т. е. время установления теплового равновесия между системой спинов и решеткой.

2. Ядерная система. Еще более сложными являются физические процессы, обуславливающие установление теплового равновесия при ядерном охлаждении. В упомянутых опытах Кэрги и др. на Cu, а также на Pt и Na (см. работу [38]) была достигнута температура  $20 \cdot 10^{-6}^\circ \text{K}$ . Из этих опытов можно было определить порядок величины характеристической температуры  $\Theta_{кр}$ , обусловленной внутренними взаимодействиями. Для этого нужно обобщить формулу (16.20б), с тем чтобы учесть внутренние взаимодействия, добавляя к внешнему полю эффективное магнитное поле  $H_{вз}$ , а именно:

$$T_f = \sqrt{H_f^2 + H_{вз}^2} \frac{T_i}{H_i},$$

\*) Справедливость этого предположения может быть проверена, например, по температурному ходу энтропии, который должен в этом случае иметь линейный характер. По-видимому, это в некоторой степени имеет место, например, в калиево-хромовых квасцах.

и при  $H_j \approx 0$  имеем

$$T_j = H_{вз} \frac{T_i}{H_i}.$$

Если положить

$$\mu_{яд} H_{вз} \approx k \Theta_{кр},$$

находим для конкретного случая опытов Кэрти с

$$H_i = 27,8 \cdot 10^3 \text{ э}, \quad T_j \approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K},$$

$$T_i = 0,012^\circ \text{K},$$

что

$$\Theta_{кр} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}.$$

С другой стороны, механизм взаимодействия СТС с электронами проводимости [39, 40] приводит к  $\Theta_{кр} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}$ , т. е. к температурам на порядок ниже наблюдаемой. Киттель [41] объясняет это тем, что более высокую температуру  $\Theta_{кр}$  может обусловить наличие электрического квадрупольного момента ядер атомов меди, приводящее к более высокой энергии взаимодействия. Использование метода ядерного охлаждения сопряжено, вообще говоря, с большими техническими трудностями, и поэтому пока работы по этому методу не получили еще широкого распространения. Основная трудность заключается в том, чтобы охлажденная система ядерных спинов могла через электроны проводимости охладить кристаллическую решетку и чтобы во всей системе наступило тепловое равновесие при температуре  $T_{яд}$ , достигнутой в результате адиабатического размагничивания ядер. Дело в том, что электроны проводимости рабочего вещества (металла) при ядерном охлаждении получают тепло от внешних источников (через обычную теплопроводность, излучение, внутреннее трение, вихревые токи и т. п.), в противоположность ядрам, которые могут получить тепло только через электроны проводимости. Это внешнее тепло, получаемое электронами проводимости, и ограничивает возможности практической реализации метода ядерного охлаждения. Кэрти [33] показал, что при начальном магнитном поле  $H_i = 50 \cdot 10^3 \text{ э}$  и начальной температуре  $T_i = 10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$  температура электронов проводимости может быть  $7 \div 3 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$ .

## § 5. Типичная схема магнитных установок для получения сверхнизких температур

Схема типичной экспериментальной установки для получения сверхнизких температур методом адиабатического размагничивания изображена на рис. 16.2. Образец парамагнитной соли *A* помещают внутри камеры *B*, наполненной газообразным гелием, установленной в дьюар *B* с жидким гелием. При этом образец монтируется в камере

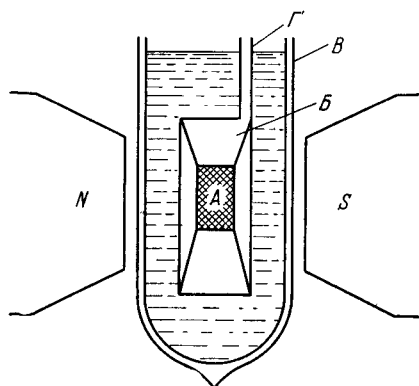


Рис. 16.2. Схема холодильной установки по методу адиабатического размагничивания парамагнитных солей. *A* — образец из парамагнитной соли; *B* — камера, заполненная газообразным гелием; *B* — дьюар с жидким гелием; *G* — трубка для откачки гелия из камеры *B*; *N* и *S* — полюсы электромагнита.

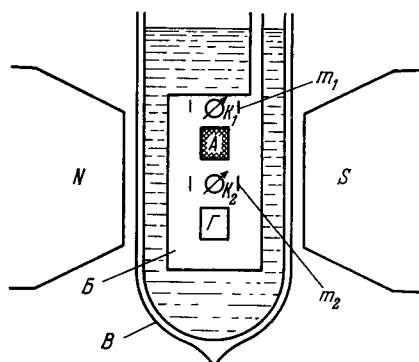


Рис. 16.3. Схема холодильной установки непрерывного (циклического) действия по методу адиабатического размагничивания. *A* — образец из парамагнитной соли (рабочее вещество); *B* — камера, заполненная газообразным гелием; *B* — дьюар с жидким гелием; *N* и *S* — полюсы электромагнита; *K*<sub>1</sub> и *K*<sub>2</sub> — тепловые ключи, *m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub> — намагничивающие устройства ключей; *G* — образец исследуемого вещества.

*B* с помощью креплений из материала с низкой теплопроводностью. Температура гелия в дьюаре *B* откачкой понижается примерно до  $1^\circ \text{K}$ . Тепло, выделяющееся в образце *A* при намагничивании, отводится с помощью газообразного гелия в камере *B* к жидкому

гелию, налитому в дьюар *B*. Магнитное поле создается электромагнитом. Перед размагничиванием образец газ из камеры *B* откачивается через трубку *Г*, и таким образом образец *A* практически теплоизолирует от внешней среды. Такая схема позволяет получить температуры до  $10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}$ . Естественный отогрев соли происходит за время порядка нескольких десятков часов.

В настоящее время разработана непрерывно (циклически) действующая магнитная холодильная установка, работающая по методу адиабатического размагничивания (см. схему на рис. 16.3 и работы [42—45]). Здесь, так же как и в обычной схеме (рис. 16.2), парамагнитная соль *A* (рабочее вещество) последовательно соединяется через тепловые ключи \*)  $K_1$  и  $K_2$ : при намагничивании с гелиевым дьюаром *B*, а при размагничивании с исследуемым веществом *Г*. Имея около тепловых ключей  $K_1$  и  $K_2$  маленькие намагничивающие устройства  $m_1$  и  $m_2$ , можно легко переводить тепловые ключи из сверхпроводящего в нормальное состояние и обратно.

Если исследуемое вещество *Г* (рис. 16.3) также после первоначального охлаждения из-за теплового контакта с рабочим веществом *A* изотермически намагнитить, а затем, отключив ключ  $K_2$ , адиабатически размагнитить, то мы будем иметь холодильную установку для двухступенчатого каскадного охлаждения (см. Дарби и др. [46]). Преимущество этого типа установки заключается в том, что в ней требуются более слабые магнитные поля. Если в качестве вещества *A* взять железо-аммониевые квасцы, а в качестве вещества *Г* — разбавленные хромо-калиевые квасцы, то в последних можно достичь температуру около  $0,003 \text{ }^\circ\text{K}$  с помощью магнитного поля, равного всего лишь  $4000 \text{ э}$ , тогда как при одноступенчатом намагничивании потребовалось бы поле в  $15\,000 \text{ э}$ .

Сложнее схема экспериментальной установки, используемой при ядерном охлаждении (см. рис. 16.4. [31]). В этой установке различают четыре различных этапа

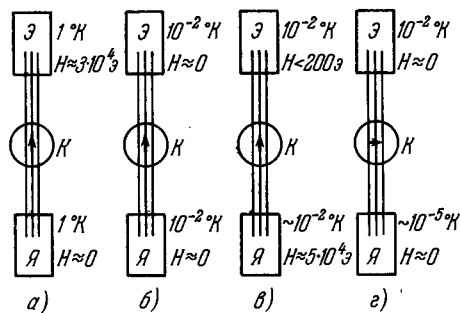


Рис. 16.4. Схема работы холодильной установки по методу ядерного охлаждения. Э — электронный парамагнитный образец (соль), Я — ядерный парамагнитный образец (металл), К — тепловой ключ; три параллельные линии, соединяющие прямоугольнички Э и Я, символизируют тепловой контакт между ними [который открыт при вертикальном положении ключа К (↑) и разомкнут при горизонтальном положении ключа К (→)]. Вся система (Э — К — Я) помещена в дьюар с жидким гелием, не изображенный на чертеже. Этап а): Образец Э изотермически намагнитен в поле  $3 \cdot 10^4 \text{ э}$ , ключ К открыт, и образец Я находится в нулевом поле; оба образца охлаждены в гелии под откачкой до  $1^\circ \text{K}$ . Этап б): образец Э адиабатически размагничивается, и температура образца падает до  $10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$ . Этап в): образец Я изотермически намагничивается в поле  $5 \cdot 10^4 \text{ э}$ , и тепло поглощается образцом Э. Этап г): адиабатическое размагничивание образца Я при разомкнутом ключе.

а) — г). Установка содержит два рабочих вещества — электронный (Э) и ядерный (Я) парамагнитные образцы (соль и металл). Вначале оба образца находятся в тепловом контакте (тепловой ключ К открыт!) при температуре около  $1^\circ \text{K}$  (образцы охлаждены в гелии под откачкой; предполагается, что все устройство находится внутри дьюара с жидким гелием под откачкой \*\*) и электронный парамагнетик намагничивается изотермически до полей  $H \approx 3 \cdot 10^4 \text{ э}$  (этап а). Когда тепло намагничивания поглощается окружающей средой (жидким гелием), магнитное поле адиабатически выключается (этап б), при этом температура образца Э понижается до  $10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$ , а вместе с ним и образец Я, поскольку они находятся в тепловом контакте. Затем производят изотермическое намагничивание ядерного парамагнетика (Я) в поле  $H \approx 5 \cdot 10^4 \text{ э}$

\*) Тепловым ключом называют устройство, теплопроводность которого может по желанию экспериментатора меняться в широких пределах. Обычно тепловые ключи представляют собой теплосоппротивления из сверхпроводящих веществ, теплопроводность которых в сверхпроводящем и нормальном состоянии в области температур  $0,1 \div 0,01 \text{ }^\circ\text{K}$  может меняться на 4 порядка величин.

\*\*) В действительности аппаратура оказывается еще более сложной (см., например, рис. 3 в работе Кэрты [31]).



(этап *е*). При этом тепло намагничивания поглощается образцом Э (во время этого этапа надо принять меры к тому, чтобы магнитные поля рассеяния в области образца Э были по возможности слабыми, меньше  $200 \text{ э}$ , для предотвращения заметного повышения температуры образца Э). Наконец, этап *з*) заключается в адиабатическом размагничивании ядерного парамагнетика (*Я*) и получении в нем температуры  $T \approx 10^{-5} \text{ }^\circ\text{K}$ .

Тепловой ключ *К* при этом должен быть закрыт. Обычно ядерный парамагнетик — это металл, и для уменьшения вредного влияния вихревых токов образец *Я* изготавливается в виде очень тонких проволочек, концы которых запрессовываются в электронный парамагнетик.

## § 6. Использование сверхпроводящего фазового перехода для получения низких температур

Мендельсон и Мур [47], а также Кеззом и Кок [48] обратили внимание, что адиабатический переход между сверхпроводящим и нормальными состояниями может быть связан с магнетокалорическим эффектом, который может быть использован для получения низких температур. Они и экспериментально доказали существование этого эффекта. Принцип метода можно легко понять из следующих рассуждений. Из опыта известно, что сверхпроводник ниже его критической температуры  $\Theta_{\text{СП}}$  можно перевести в нормальное состояние, помещая его в критическое магнитное поле  $H_{\text{КМ}}$  (см. гл. 8). При этом оказывается [см. (8.9)], что разность энтропий нормального  $S_{\text{Н}}$  и сверхпроводящего состояния  $S_{\text{СП}}$

$$S_{\text{Н}} - S_{\text{СП}} = -\frac{H_{\text{КМ}}}{4\pi} \frac{dH_{\text{КМ}}}{dT}. \quad (16.23)$$

Поскольку  $dH_{\text{КМ}}/dT < 0$ , то  $S_{\text{Н}} - S_{\text{СП}} > 0$ , исключая случай, когда  $H_{\text{КМ}} = 0$  и  $dH_{\text{КМ}}/dT = 0$ , т. е. когда  $T = \Theta_{\text{СП}}$  и  $T = 0^\circ \text{K}$ , где производная  $dH_{\text{КМ}}/dT$  должна

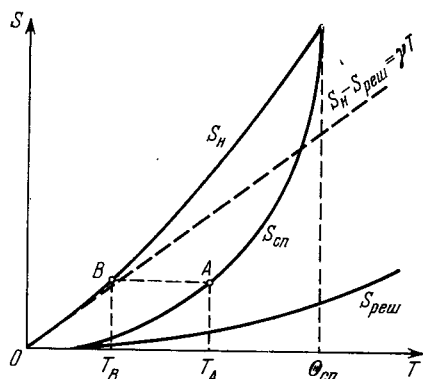


Рис. 16.5. Диаграмма ( $T - S$ ) для сверхпроводника, иллюстрирующая метод получения сверхнизких температур, основанный на использовании [сверхпроводящего фазового перехода.  $S_{\text{Н}}$  и  $S_{\text{СП}}$  — кривые температурного хода энтропии для нормального и сверхпроводящего состояний.  $S_{\text{реш}}$  — энтропийная кривая решетки; пунктирная прямая — электронная энтропия нормального состояния ( $S_{\text{Н}} - S_{\text{реш}} = \gamma T$ );  $\Theta_{\text{СП}}$  — температура сверхпроводящего фазового перехода (при  $H=0$ );  $T_{\text{А}}$  — температура сверхпроводника, охлажденного в отсутствие магнитного поля;  $AB$  — адиабатическое намагничивание образца, переводящее его в нормальное состояние при температуре  $T_{\text{В}}$  [ $S_{\text{СП}}(T_{\text{А}}) = S_{\text{Н}}(T_{\text{В}})$ ].

обращаться в нуль в согласии с третьим началом термодинамики. Таким образом, сверхпроводящее состояние, как упорядоченное состояние, обладает меньшей энтропией. На рис. 16.5 схематически приведена диаграмма ( $S - T$ ) для сверхпроводника. Энтропия решетки уменьшается с температурой по закону  $T^3$  и поэтому не играет существенной роли. Разность энтропий  $S_{\text{Н}} - S_{\text{реш}} = \gamma T$ , как это следует для вырожденного электронного газа (см. гл. 11) (пунктирная прямая на рис. 16.5). Из (16.23) и диаграммы, приведенной на рис. 16.5, ясно, что при изотермическом разрушении сверхпроводимости магнитным полем тепло должно поглощаться образцом. Если же намагничивание производится адиабатически (пунктирная прямая  $AB$  на рис. 16.5), то температура образца должна упасть от  $T_{\text{А}}$  до  $T_{\text{В}}$ . Таким образом, сверхпроводник, охлажденный в нулевом поле до температуры  $T_{\text{А}}$ , затем, после адиабатического намагничи-

вания, охлаждается до температуры  $T_B$ , где его энтропия нормального состояния  $S_N(T_B)$  равна энтропии  $S_{СП}(T_A)$ . Как было найдено экспериментально на Sn (см. [49, 50]), такой метод адиабатического намагничивания сверхпроводника весьма полезен для получения температур в интервале от  $0,3^\circ$  до  $1^\circ$  К. Более подробные сведения можно найти в книге Мендельсона [50].

## § 7. Использование адиабатического размагничивания металлов и некоторые другие вопросы

Обычно в методе адиабатического размагничивания электронных парамагнетиков используются неметаллические вещества — соли. Однако было показано, что для этой цели могут быть использованы также и некоторые металлические сплавы редких земель. А именно в ряде сплавов системы Th — Er (с 0,82; 2,3; 5,2 и 0,6 ат. % Er) при размагничивании от полей  $H \approx 8 \cdot 10^3$  э и при  $T_i \approx 0,73^\circ$  К удавалось снизить температуру до  $0,07^\circ$  К (см. Паркс и Литл [51]). Использовались сплавы Y с Gd (0,3 и 1,0 ат. % Gd), с Dy (1,0 ат. % Dy) и Ho (0,6 и 1,0 ат. % Ho). Эти сплавы парамагнитны в интервале от  $1,2^\circ$  до  $4,2^\circ$  К. Они адиабатически размагничивались от поля  $H_i = 11 \cdot 10^3$  э и  $T_i = 1,25^\circ$  К. Наинизшая конечная температура  $T_f = 0,76^\circ$  К была получена в монокристаллах Y — Ho (с 1,0 ат. % Ho) при намагничивании вдоль оси  $a$  гексагонального кристалла (см. также работу Нельсона и Лёгволда [52]).

Преимущества металлических сплавов перед парамагнитными солями — диэлектриками заключается в том, что при  $T \lesssim 1^\circ$  К их теплопроводность гораздо выше. В диэлектриках существует только теплопроводность решетки, которая изменяется пропорционально  $T^3$  и очень мала в этой области температур. Поэтому при температурах ниже  $0,1^\circ$  К из-за исключительно низкой теплоемкости устанавливается очень низкая скорость теплообмена между парамагнитной солью и образцом, подвергающимся охлаждению.

В металлах теплопроводность в основном определяется электронами проводимости и изменяется с температурой линейно. При  $T \lesssim 0,1^\circ$  К она существенно выше, чем для диэлектриков.

Кроме того, металл более прочен, чем обычно используемые при методе адиабатического размагничивания охлаждающие соли, которые разлагаются при соприкосновении с воздухом или при нагревании. Неприятности, которые связаны с возбуждением вихревых токов в металлах при размагничивании, в этих сплавах не столь велики благодаря большому значению их остаточного удельного электросопротивления.

В качестве примера исследования, целью которого был выбор охлаждающих парамагнитных систем, можно указать на работу [52].

Абрагам [53] и Джеффрис [54] указали, что при вращении анизотропного парамагнитного кристалла в магнитном поле при низких температурах должна возникать поляризация атомных ядер. Робинзон [55] наблюдал периодическое изменение температуры в кристалле  $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , в котором 2% диамагнитных ионов La замещены ионами Cl, при его вращении в магнитных полях в интервале от  $1 \cdot 10^3$  до  $4 \cdot 10^3$  э с частотами от 0,75 до 6 *гц*.

Упомянем также идею адиабатического вращательного охлаждения в системе парамагнитных ионов, обладающих заметной анизотропией  $g$ -фактора [56, 57]. Сликтер и Холтон [58] рассмотрели адиабатическое размагничивание во вращающейся системе отчета.

Азбель [59] предложил идею нового способа получения низких температур с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена, в которой реализуется существенная зависимость от температуры осциллирующей части магнитного момента. Оценки показывают, что относительное изменение температуры  $\Delta T/T$  при адиабатическом размагничивании или намагничивании может достигать  $1 \div 10\%$ , и поэтому при повторном проведении циклов адиабатического намагничивания и изотермического размагничивания, можно достичь сколь угодно низкой температуры. Однако пока эта идея не была реализована на опыте.

Весьма существенным является также вопрос об установлении температурной шкалы в области ниже  $1^\circ$  К. В связи с этим в качестве примера можно указать на весьма обстоятельное исследование Блока и др. [60], в котором устанавливается температурная шкала с помощью этилсульфата неодима при  $T < 1^\circ$  К.

В заключение можно сказать, что метод магнитного охлаждения не только интересное и мощное средство изучения магнитных свойств веществ при сверхнизких температурах, но также дает богатейшую информацию о всей совокупности их физических свойств.

Интересно отметить, что Шелленг и Фридберг [61] исследовали явление адиабатического охлаждения антиферромагнетика при его намагничивании. См. также работу по установлению температурной шкалы от  $2^\circ$  до  $0,002^\circ$  К [62], а также работы [63, 64].

Альтшулер [65] (см. также [66]) предложил теоретически новый метод адиабатического размагничивания, промежуточный между описанными выше электронным

и ядерным методами. Он заключается в размагничивании ядерных моментов в полях взаимодействия СТС, создаваемых внешними магнитными полями, путем поляризации 4f-электронов ионов редкоземельных элементов, находящихся в синглетном основном состоянии. Андрес и Бэчер [67] осуществили на опыте этот метод охлаждения в соединении  $\text{PrVl}$  от начальной ( $0,026^\circ \text{K}$ ) до конечной температуры  $0,01^\circ \text{K}$ . Подробности см. в цитированных выше работах, а также более поздних [68—72].

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 16

1. P. D e b y e, *Ann. der Phys.* 81, 1154 (1926).
2. W. F. G i a u q u e, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 1864, 1870 (1927).
3. W. J. d e H a a s, E. C. W i e r s m a, H. A. K r a m e r s, *Leiden Comm.* № 229a, *Physica*, 1, 1 (1933).
4. W. F. G i a u q u e, D. P. M c D o u g a l l, *Phys. Rev.* 43, 768 (1933).
5. N. K u r t i, F. S i m o n, *Nature* 133, 907 (1934).
6. I. S h e p h e r d, G. F e h e r, *Phys. Rev. Lett.* 15, 194 (1965).
7. J. H. V a n V l e c k, W. G. P e n n e y, *Phil. Mag.* 17, 961 (1934).
8. J. V a n V l e c k, *J. Chem. Phys.* 5, 320 (1937).
9. L. O n s a g e r, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
10. H. A. K r a m e r s, *Proc. Amster. Acad.* 32, 1176 (1929).
11. R. J. B e n z i e, A. H. C o o k e, *Nature* 164, 837 (1949); *Proc. Phys. Soc.* A63, 210, 213 (1950).
12. D. d e K l e r k, D. P o l d e r, *Physica* 8, 508 (1941).
13. I. K i r s c h n e r, *Acta Phys. Hung.* 15, 325 (1963).
14. N. K u r t i, *J. phys. et rad.* 12, 282 (1951).
15. Ch. K i t t e l, *Physica* 25, 88S (1958).
16. W. P. W o l f, *Phys. Rev.* 115, 1196 (1959).
17. M. R e e h e m a n n, *Low Temperature Physics*, Oxford, 1937.
18. W. J. d e H a a s, E. C. W i e r s m a, Доклад на 7-м международном конгрессе холода, 1936.
19. D. d e K l e r k, M. J. S t e e n l a n d, C. G. G o r t e r, *Physica* 15, 649 (1949).
20. M. J. S t e e n l a n d, D. d e K l e r k, C. G. G o r t e r, *Physica* 15, 711 (1949); M. J. S t e e n l a n d, L. C. v a n d e r M a r e l, D. d e K l e r k, C. G. G o r t e r, *Physica* 15, 906 (1949).
21. A. H. C o o k e, *Proc. Phys. Soc.* A62, 269 (1949).
22. Д. де Клерк, в книге «Физика низких температур», ИЛ, М., 1959, гл. VII.
23. В. Амблер, Р. П. Хадсон, УФН 67, 445 (1959).
24. C. G. V. G a r r e t t, *Magnetic Cooling*, Harvard Univ. Press, Cambridg, Massachusetts, 1954.
25. C. G. G o r t e r, *Phys. Zs.* 35, 923 (1934).
26. N. K u r t i, F. S i m o n, *Proc. Roy. Soc.* A149, 152 (1935).
27. F. E. S i m o n, *Le Magnetism*, vol. 3, Strasbourg, 1940, p. 1.
28. J. H a t t o n, B. V. K o l l i n, *Proc. Roy. Soc.* A199, 222 (1949).
29. N. K u r t i, F. N. H. R o b i n s o n, F. E. S i m o n, D. A. S p o h r, *Nature* 178, 450 (1956).
30. M. V. H o b b d e n, N. K u r t i, *Phil. Mag.* 4, 1092 (1959).
31. N. K u r t i, *Science Prog.* № 179, 401 (1957).
32. N. K u r t i, *Cryogenics* 1, 2 (1960).
33. N. K u r t i, *Adv. Cryogen Engineering* 8, 1 (1963).
34. E. B. O s g o o d, J. M. G o o d k i n d, *Cryogenics* 6, 54 (1966).
35. Л. Э. Гуревич, ЖЭТФ 7, 544 (1937); 14, 318 (1944).
36. А. И. Ахнезер, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 14, 342 (1944).
37. W. H. H e i t l e r, E. T e l l e r, *Proc. Roy. Soc.* A155, 629 (1936).
38. C. F r o i d e v a u x, E. L. H a h n, R. W a l s t e d t, *Proc. VII Int. Conf. Low Temperature Physics*, Toronto, 1961, p. 118.
39. H. F r ö h l i c h, F. R. N. N a b a r r o, *Proc. Roy. Soc.* A175, 382 (1940).
40. M. A. R u d e r m a n, Ch. K i t t e l, *Phys. Rev.* 96, 99 (1954).
41. Ch. K i t t e l, *Phys. Rev.* 104, 1807 (1956).
42. J. G. D o u n t, C. V. H e e r, *Phys. Rev.* 76, 985 (1949).
43. C. V. H e e r, C. B. B a r n e s, J. C. D o u n t, *Phys. Rev.* 91, 412 (1953).
44. C. V. H e e r, C. B. B a r n e s, J. C. D o u n t, *Phys. Rev.* 93, 362 (1954); *Rev. Sci. Instr.* 25, 1088 (1954).
45. Р. А. Ченцов, УФН 61, 303 (1957).
46. J. D a r b y, J. H a t t o n, B. V. R o l l i n, *Proc. Phys. Soc.* A63, 2 (1951); J. D a r b y, J. H a t t o n, B. V. R o l l i n, E. F. S e y m o u r, N. S. S i l s b e e, *Proc. Phys. Soc.* A64, 861 (1951).
47. K. M e n d e l s s o h n, J. R. M o o r e, *Nature* 133, 413 (1934).
48. W. H. K e e s o m, J. A. K o k, *Physica* 1, 595 (1934).
49. M. Y a q u b, *Cryogenics* 1, 1 (1960).

50. К. Мендельсон, в книге «Физика низких температур», ИЛ, М., 1959, гл. X.
51. R. D. Parks, W. A. Little, Proc. VII Int. Conf. Low Temperature Physics, Toronto, 1961, p. 114; Phys. Rev. Lett. 6, 539 (1961).
52. D. T. Nelson, S. Legvold, Phys. Rev. 123, 80 (1961).
53. A. A. Bragam, Cryogenics 3, 42 (1963).
54. C. D. Jeffries, Cryogenics 3, 41 (1963).
55. F. N. H. Robinson, Phys. Lett. 4, 180 (1963).
56. G. S. Bogle, A. H. Cooke, S. Whitley, Proc. Phys. Soc. A64, 93 (1951).
57. T. L. Estle, H. R. Hart, J. C. Wheatley, Phys. Rev. 112, 1576 (1958).
58. C. P. Slichter, W. C. Holton, Phys. Rev. 122, 1701 (1961).
59. М. Я. Азбелъ, ЖЭТФ 45, 396 (1963).
60. J. Blok, D. A. Shirley, N. J. Stone, Phys. Rev. 143, 78 (1966).
61. J. H. Schelleng, S. A. Friedberg, J. Appl. Phys. 34, 1087 (1963).
62. R. P. Hudson, R. S. Kaeser, Physics 3, 95 (1967).
63. S. J. Williamson, J. A. Cape, Phys. Rev. Lett. 21, 370 (1968).
64. W. R. Abel, J. C. Wheatley, Phys. Rev. Lett. 21, 597 (1968).
65. С. А. Альтшулер, Письма ЖЭТФ 3, 177 (1966).
66. С. А. Альтшулер, М. А. Теплов, Письма ЖЭТФ 5, 209 (1967).
67. K. Andres, E. Bucher, Phys. Rev. Lett. 21, 1221 (1968).
68. Н. Е. Алексеевский, Письма ЖЭТФ 4, 468 (1966).
69. A. E. Clark, E. Callen, Phys. Rev. Lett. 23, 307 (1969).
70. J. R. McColl, C. D. Jeffries, Phys. Rev. 1B, 2917 (1970).
71. K. Anders, E. Bucher, Phys. Rev. Lett. 24, 1181 (1970).
72. A. E. Clark, R. S. Alben, J. Appl. Phys. 41, 1195 (1970).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ  
С АТОМНЫМ МАГНИТНЫМ ПОРЯДКОМ  
СИЛЬНОМАГНИТНЫЕ ТЕЛА —  
ФЕРРОМАГНЕТИКИ,  
АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ,  
ФЕРРИМАГНЕТИКИ

*Ферромагнитных свойств ясна причина —  
Непарный электрон в них виноват:  
Все атомы по направлению спина,  
Глядящего вперед или назад,  
Построены, как войско на парад.  
Во внешнем поле, разрушая стены,  
Сливаются соседние домены.  
Так создает гармонию Вселенной  
Ничтожных сил суммарный результат!*

(Джон Апдайк, Танцы твердых тел, Журнал «Химия и жизнь» № 11, стр. 56, 1969 г.).

В третьей части излагаются основные физические представления о веществах, обладающих магнитным порядком, т. е. каким-то упорядоченным расположением атомных носителей магнитного момента, — ферромагнетиках, антиферромагнетиках, ферримагнетиках, которые принято называть сильномагнитными телами.

Изложение этой части книги начинается с подробного феноменологического анализа кривых намагничивания и специфических черт немагнитных свойств веществ с атомным магнитным порядком, что позволяет сформулировать основные задачи теории (гл. 17). Затем дается феноменологическое описание ферромагнетизма (теория молекулярного поля и статистико-термодинамическая трактовка ферромагнитных фазовых превращений) (гл. 18) и основы микроскопической (квантовомеханической) трактовки проблемы (гейзенберговская модель, теория спиновых волн и ее развитие) (гл. 19).

В последующих главах рассматриваются специфические особенности ферромагнитных свойств металлов (гл. 20) и металлических сплавов (гл. 21). В гл. 22 рассмотрены проблемы антиферромагнетизма и ферримагнетизма. Гл. 23 посвящена изложению основных проблем физики магнитных материалов. В гл. 24 рассмотрено поведение ферро-, ферри- и антиферромагнетиков в переменных магнитных полях — дисперсия магнитной проницаемости и различные типы магнитного резонанса.

В двух заключительных главах описаны специфические особенности некоторых равновесных и кинетических свойств ферро- и антиферромагнетиков (гл. 25), а также применения методов ядерной физики и изучению магнитных свойств вещества: магнитная нейтронография, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и эффект Мессбауэра (гл. 26).

Раздел магнетизма, к которому относится третья часть книги, имеет большое теоретическое значение. Явление магнитного порядка весьма интересно само по себе и ценно как источник богатой информации о совокупности других, немагнитных свойств этих веществ. Все немагнитные свойства в той или иной степени зависят сами от магнитного порядка или влияют на него. Благодаря относительной простоте изучения магнитных свойств удается развить косвенные методы исследования немагнитных — механических, структурных, оптических и т. п. — свойств, непосредственное изучение которых представляет более трудную задачу. Не менее интересны вещества с магнитным порядком и в практическом аспекте. Из них изготавливаются многочисленные технические магнитные материалы, находящие широкое распространение в ведущих отраслях современной техники, где во многих случаях эти материалы играют определяющую роль. Магнитные свойства ферромагнитных веществ используются также при различных методах промышленного контроля изготавливаемых из этих материалов изделий и для целей магнитной дефектоскопии.

## САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ И ПРИРОДА АТОМНЫХ НОСИТЕЛЕЙ МАГНЕТИЗМА ВЕЩЕСТВ

### § 1. Основные свойства ферромагнетиков

**1. Поведение ферромагнетика во внешнем магнитном поле; магнитное насыщение.** Как уже указывалось (гл. 6) и как будет подробно рассмотрено ниже, ферромагнитным атомным порядком обычно называется параллельная ориентация магнитных моментов всех атомных носителей магнетизма в веществе \*).

Среди кристаллов чистых элементов имеется только девять ферромагнетиков (около 10% всех элементов таблицы Менделеева): это три *3d*-металла: Fe, Co и Ni — и шесть *4f*-металлов: Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm (из них коллинеарным ферромагнитным порядком обладают Fe, Co, Ni, и, возможно, Gd). Практически необозримо число ферромагнитных сплавов и соединений. При этом в основном ферромагнитными материалами являются металлы, а также металлургические сплавы и соединения. Число известных ферромагнетиков неметаллического класса пока весьма невелико \*\*); это, например, ионные соединения типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0,4 > x > 0,2$ ),  $\text{EuO}$  (Маттиас и др. [1]),  $\text{Eu}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{EuI}_2$  (Мак-Гир и Шафер [2]),  $\text{CrBr}_3$  (Тсубокава [3], Диллон [4]), соединения типа халкогенидов со структурой шпинели;  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  (Бальтцер и др. [5]), соединения типа  $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см., например, Форд и Джеффрис [6]),  $\text{Dy}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Кук и др. [7]), модамит  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Абрахамс [8]), см. также [9—11, 64—63].

В основном неметаллические тела с атомным магнитным порядком относятся к антиферро- или ферримангнетикам.

Если подойти к описанию ферромагнетика с чисто феноменологической стороны, то можно сказать, что отличительной особенностью поведения ферромагнетиков во внешних магнитных полях  $H$  является специфический вид их кривой намагничивания  $I(H)$  (см. рис. 4.5), впервые (1870 г.) наиболее детально изученной Столетовым [12, 13]. Для выяснения физической природы магнитных свойств этих веществ необходимо прежде всего проанализировать вид кривой намагничивания и ее изменения, возникающие при внешних воздействиях (температуры, давления и т. п.). Из рис. 4.5 видно, что в отсутствие поля ( $H = 0$ ) отсутствует и намагниченность ( $I = 0$ ), т. е. в этом случае в исходном состоянии образец не обладает результирующей намагниченностью \*\*\*). С увеличением поля намагниченность образца начинает расти сначала медленно, потом очень быстро,

\*) Вопрос о детальной классификации веществ с атомным магнитным порядком не столь прост из-за наличия неколлинеарных типов магнитного упорядочения (см. гл. 6). Более подробно этот вопрос будет изложен в гл. 18, 20 и 22. Здесь мы ограничимся для простоты условным рассмотрением двух основных типов коллинеарного магнитного порядка: ферромагнитного (параллельного) и антиферромагнитного (антипараллельного).

\*\*\*) У большинства из них точка Кюри лежит ниже  $1^\circ \text{K}$ ; только у соединений европия, в  $\text{CrBr}_3$  и халкогенидах она порядка  $100^\circ \text{K}$ .

\*\*\*) Исключением могут служить очень малые однодоменные образцы (см. гл. 23), а также случаи, когда образец при охлаждении от высоких температур случайно находился уже в присутствии внешнего магнитного поля.

и в полях порядка  $10^2$  э наступает насыщение  $I_s$ , после достижения которого намагниченность испытывает лишь слабый и практически линейный рост (*парапроцесс*). Процесс намагничивания до насыщения принято называть *техническим намагничиванием*, а соответствующий участок кривой  $I(H)$  — *технической кривой намагничивания*. Область парапроцесса при  $I > I_s$  называют *истинным намагничиванием* \*). Наиболее ярким внешним проявлением магнитных свойств ферромагнетика и является прежде всего существование магнитного насыщения  $I_s$ , достигаемого, как правило, в сравнительно слабых полях. В случае парамагнетиков также существует эффект магнитного насыщения (см. гл. 9). Однако, исключая область температур, близких к  $0^\circ$  К, его практически не наблюдают даже в самых сильных достижимых полях ( $\approx 10^5$  э). В случае же

типичных ферромагнитных тел магнитные поля насыщения  $H_s$  даже при комнатной температуре могут не превышать нескольких единиц или

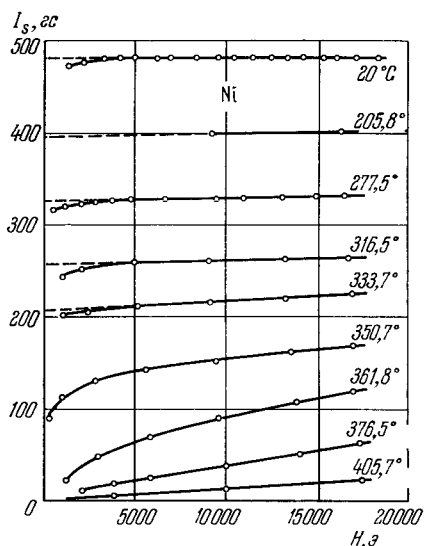


Рис. 17.1. Изотермы намагниченности никеля (Вейсс и Форрер [14]).

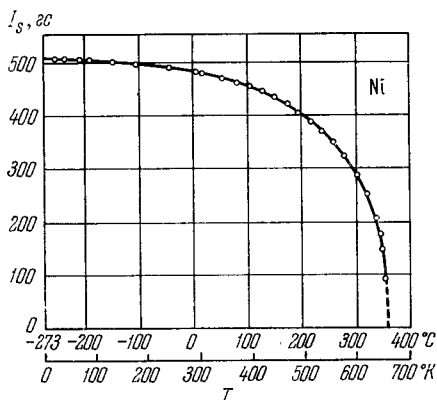


Рис. 17.2. Температурная зависимость магнитного насыщения никеля (Вейсс и Форрер [14]).

десятков эрстед. Как будет показано ниже, величина поля насыщения ферромагнетика определяется его магнитной анизотропией. Даже в наиболее совершенных монокристаллах ферромагнетиков насыщение достигается в очень слабых полях (порядка или даже меньше  $1-10$  э) лишь при намагничивании вдоль небольшого числа (одной или нескольких) главных осей симметрии кристалла — *осей легчайшего намагничивания*. Для остальной бесконечной совокупности направлений насыщение наступает в полях порядка сотен эрстед \*\*).

**2. Магнитное насыщение и самопроизвольная намагниченность.** Опыт показывает, что величина насыщения  $I_s$  сравнительно слабо зависит от упругих и пластических деформаций и других «дефектов» кристаллической решетки, если они затрагивают не очень большую долю всего объема ферромагнетика. Но некоторые структурные изменения в веществе могут приводить к весьма резким изменениям величины  $I_s$  и даже к ее полному

\*) Такие термины введены потому, что в технических применениях ферромагнетиков интересуются в первую очередь участком кривой до достижения насыщения  $I_s$ . Термин «истинное намагничивание» означает, что на этом участке кривой рост намагниченности определяется внешним полем, в то время как на участке технической кривой, как будет показано ниже, внешнее поле не меняет величины самопроизвольно существующей в магнетике намагниченности  $I_s$ , а лишь изменяет ее распределение по объему образца.

\*\*) В ферромагнетиках с очень резкой анизотропией магнитных свойств поля насыщения для некоторых направлений в монокристаллах могут достигать величин, превышающих  $10^4$  э.



исчезновению или, наоборот, к возникновению. Например, в сплавах при изменении расположения по узлам кристаллической решетки атомов различных компонент (т. е. характера и степени атомного порядка)  $I_s$  может резко менять величину. Можно, наконец, уничтожить насыщение, нагревая ферромагнетик. На рис. 17.1 приведено семейство магнитных изотерм никеля для разных температур  $T$  (от  $20^\circ$  до  $405,7^\circ$  С). Из кривых видно, что с ростом  $T$  насыщение  $I_s$  сначала медленно, а потом довольно быстро падает и, начиная с некоторой температуры, практически отсутствует (рис. 17.2). Ферромагнетик выше этой температуры лишается своих характерных магнитных свойств и превращается в парамагнетик с магнитной восприимчивостью, подчиняющейся во многих случаях обычному закону Кюри — Вейсса (6.6). Из кривых рис. 17.1 и 17.2, однако, трудно установить вполне определенную температуру, при которой происходит магнитное превращение — ферромагнетизм  $\rightleftharpoons$  парамагнетизм, поскольку этот переход «размазывается» в присутствии внешнего поля благодаря увеличению удельного веса парапроцесса с ростом  $T$ . Из приведенных данных можно лишь указать некоторую переходную температурную область. На кривой рис. 17.2 для  $I_s(T)$  это отмечено пунктирным «хвостом». Можно исключить этот хвост и проэкстраполировать кривую  $I_s(T)$  от более низких температур до пересечения с осью  $T$ . Тогда для каждого ферромагнетика получим определенную критическую температуру  $\Theta$ , выше которой можно считать, что ферромагнетизма уже не существует. Температуру  $\Theta$  принято называть точкой Кюри, по имени открывшего ее в 1896 г. французского физика Пьера Кюри [15].

Более прямые доказательства «точечного» характера магнитного превращения, т. е. существования критической температуры — «точки» Кюри, можно получить при косвенном изучении этого превращения, например измеряя температурный ход совокупности немагнитных свойств ферромагнетиков в интересующей нас области температур. Как упоминалось выше, на всех немагнитных физических свойствах ферромагнетиков лежит специфический отпечаток их особой магнитной природы. Все эти свойства обладают, как принято говорить, ферромагнитными аномалиями, которые наглядно выявляются при их сравнении с аналогичными свойствами слабомагнитных веществ. Детальное изучение температурного хода этих аномалий показало, что они исчезают с потерей ферромагнетиком его характерных магнитных свойств (см. Герлах [16]) и практически не зависят от внешнего магнитного состояния тела, т. е. от того, намагничено оно или размагничено. Такая слабая чувствительность аномалий к магнитному состоянию ферромагнетика при условии относительной слабости парапроцесса позволяет сделать вывод, что насыщение  $I_s$  есть проявление внутренних свойств ферромагнетиков, а не эффект внешнего поля, как это имеет место в парамагнетиках. Изучение температурной зависимости ферромагнитных аномалий позволило достаточно точно определить зависимость  $I_s(T)$  в переходной области вблизи  $\Theta$ . [Подробнее см. гл. 18 и книгу Белова (1959).] В качестве примера на рис. 17.3а и 17.3б приведены кривые температурной зависимости теплоемкости и температурного коэффициента удельного электросопротивления для одного и того же материала — никеля; максимумы этих аномалий достаточно близки друг к другу и к точке Кюри  $\Theta$  \*).

На основании изложенного естественно высказать гипотезу, что основным внутренним свойством ферромагнитных тел является наличие в них в интервале температур от  $0^\circ$  К до точки Кюри  $\Theta$  самопроизвольной (спонтанной) намагниченности, не зависящей от внешнего магнитного поля и по величине равной наблюдаемому магнитному насыщению  $I_s$ .

\*) Эти максимумы могут быть довольно чувствительны к структурным несовершенствам измеряемых образцов и наличию примесей в них, причем по-разному для разных свойств, что, конечно, лишает возможности «прецизионного» определения  $\Theta$  по положению этих максимумов [см. гл. 18 и книгу Белова (1959)].

Самопроизвольная намагниченность  $I_s$  существенно зависит от температуры и выше точки Кюри полностью исчезает. Гипотезу самопроизвольной намагниченности наиболее детально развил в 1907 г. П. Вейсс [17] и несколько раньше (1892—1896 гг.), в менее разработанной форме, Б. Розинг [18].

Сразу возникает вопрос: почему в естественном равновесном состоянии \*) при  $H = 0$  ферромагнитные образцы не обладают результирующей намагниченностью? Как будет показано ниже, отсутствие суммарного магнитного момента в образце является следствием требования термодинамического равновесия. Выше (гл. 5) указывалось, что в ферромагнетике возможно состоя-

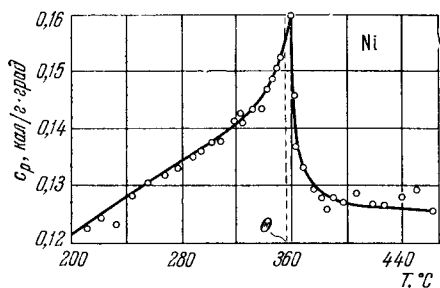


Рис. 17.3а. Аномалия теплоемкости никеля вблизи точки Кюри  $\theta$ .

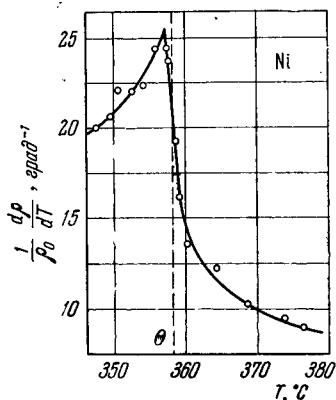


Рис. 17.3б. Аномалия температурного коэффициента удельного электросопротивления никеля вблизи точки Кюри  $\theta$ .

ние, когда при нулевом поле ( $H = 0$ ) индукция и намагниченность отличны от нуля ( $B = 4\pi I \neq 0$ ), но при условии, что  $\text{div } \mathbf{I} = 0$  и  $\text{Div } \mathbf{I} = 0$ , т. е. что при этом векторы  $\mathbf{I}_s (\neq 0)$  так распределены по объему образца, что в нем не возникают магнитные заряды, которые создавали бы поле. Отсюда становится понятным второе предположение Вейсса — гипотеза областей самопроизвольной намагниченности, или доменов, согласно которой ферромагнетик в термодинамически равновесном состоянии разбивается на отдельные малые, но макроскопические области (домены), намагниченные до насыщения  $I_s$  (отвечающего данной температуре). Однако распределение направлений векторов  $\mathbf{I}_s$  по этим доменам таково, что средняя результирующая намагниченность по всему объему образца равна нулю:  $\sum_i \mathbf{I}_{si} v_i = 0$ , где  $v_i$  — относительный объем  $i$ -й области.

Действие магнитного поля на ферромагнетик по гипотезе доменов заключается в основном не в истинном увеличении намагниченности (т. е. в слабом парапроцессе), а лишь в преодолении влияния вторичных факторов, приводящих к стабилизации термодинамически равновесной (а иногда и неравновесной) доменной структуры, которое и составляет физическое содержание процессов намагничивания ферромагнетиков, определяющих характерный нелинейный вид их кривых намагничивания и петель гистерезиса.

В соответствии с упомянутыми выше двумя гипотезами теорию ферромагнетизма можно разделить на две части:

1) теория самопроизвольной намагниченности (в доменах), объясняющая самую природу ферромагнетизма, и

2) теория возникновения и изменения ферромагнитных областей (доменов), или теория технической кривой намагничивания, объясняющая поведение ферромагнитных тел во внешнем магнитном поле.

В такой последовательности ниже и будет вестись изложение теории ферромагнетизма.

\*) Этого состояния можно достичь, например, при медленном охлаждении ферромагнитного образца от температур выше точки Кюри в надежной магнитной «защите», т. е. при строгом соблюдении условия  $H = 0$ .

## § 2. Основные свойства антиферромагнетиков и ферромагнетиков

Как отмечалось в гл. 6, кроме параллельного упорядоченного расположения атомных магнитных моментов, соответствующего ферромагнетизму, может иметь место и другой тип магнитного порядка, когда моменты атомов хотя и образуют упорядоченное распределение, но такое, что в каждой магнитной элементарной ячейке кристалла результирующий магнитный момент равен нулю. На рис. 17.4, *a* — *в* представлены примеры антиферромагнитного упорядоченного распределения спиновых магнитных моментов одинаковых магнитно активных атомов (ионов), образующих г.д.к. кристаллическую решетку, при котором достигается *полная* компенсация магнитного момента в кристалле. Как известно, в кристаллографическом смысле г.д.к. решетку можно представить в виде совокупности четырех вставленных друг в друга простых кубических подрешеток (п.к.) с ребром куба  $d$ . На рис. 17.4 эти четыре подрешетки обозначены символами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ . Каждый атом кристалла имеет по 12 ближайших соседей, например, атом типа  $A$  — по четыре соседа из каждой из трех подрешеток  $B$ ,  $C$ ,  $D$ . В следующей координационной зоне имеется шесть соседей из своей подрешетки. Знаками плюс и минус на рис. 17.4 обозначены две возможные антипараллельные ориентации магнитных моментов. На рис. 17.4, *a* показана антиферромагнитная структура в виде чередующихся плоских слоев, параллельных граням куба (100). Таким образом, одна из магнитных подрешеток (атомы со знаком плюс) совпадает с кристаллографическими подрешетками (п.к.)  $A$  и  $C$ , а вторая (атомы со знаком минус) — с  $B$  и  $D$ . В случае, изображенном на рис. 17.4, *б*, имеем восемь магнитных подрешеток, попарно образованных из четырех кристаллографических подрешеток  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  в виде вставленных друг в друга тетрагональных решеток  $A_+$  и  $A_-$ ,  $B_+$  и  $B_-$ ,  $C_+$  и  $C_-$ ,  $D_+$  и  $D_-$  с удвоенной длиной ребра куба  $2d$  вдоль осей  $[100]$  и с ребрами длиной  $d$  вдоль осей  $[010]$  и  $[001]$ . Наконец, на рис. 17.4, *в* изображен случай, когда параллельные спины заполняют «косые» плоскости и при этом намагниченности соседних плоскостей оказываются антипараллельными. Таким образом, весь кристалл разбивается на четное число магнитных подрешеток с параллельными атомными магнитными моментами в подрешетке данного типа, но с антипараллельной ориентацией магнитных моментов в подрешетках разного типа. *Магнитная подрешетка* кристалла обладает своей самопроизвольной намагниченностью. В случае двух подрешеток с парциальными намагниченностями  $I_{s1}$  и  $I_{s2}$  эти векторы антипараллельны и равны по величине и весь кристалл в целом не намагничен:  $I_{s1} + I_{s2} = 0$  (при этом предполагается, что  $H = 0$ ). Вещества с подобными магнитными структурами называют *антиферромагнетиками*, а состояния с таким магнитным порядком — *антиферромагнетизмом*. Теоретически такой тип магнитного порядка предсказали Ландау [19] и Неель [20].

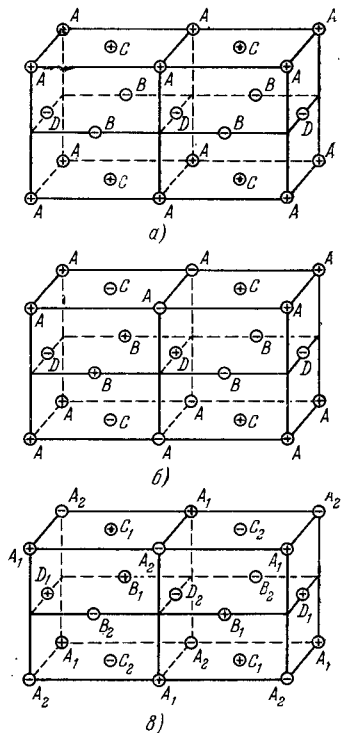


Рис. 17.4. Антиферромагнитное расположение атомных магнитных моментов в г.д.к. решетке. Положения магнитных атомов показаны светлыми кружками; плюс — спин направлен вверх, минус — спин направлен вниз. *a*) Чередующиеся плоскости (100); *б*) восемь магнитных подрешеток; *в*) «косые» плоскости.

В отличие от парамагнетиков такой кристалл будет обладать специфическими магнитными и другими физическими свойствами.

В области не очень сильных полей (менее  $10^2$  э) кривая намагничивания антиферромагнетика мало чем отличается от кривой намагничивания парамагнетика и, следовательно, его восприимчивость  $\chi_{\text{афм}}$  не зависит от внешнего поля, а по величине в типичных случаях заключена в интервале  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  гс/э. Однако при более сильных полях кривые  $I(H)$  могут перестать быть прямыми линиями — возникают нелинейные участки, а иногда и резкие скачки. В силу этого восприимчивость  $\chi_{\text{афм}}$  становится сложной функцией поля. Магнитные и другие физические

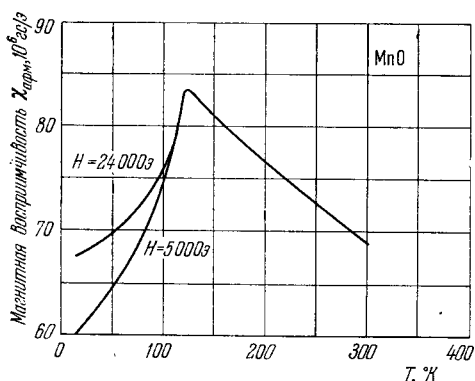


Рис. 17.5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости типичного антиферромагнетика  $\text{MnO}$  (поликристаллический образец) при полях  $H = 5000$  и  $24\,000$  э (Бизетт и др. [21]).

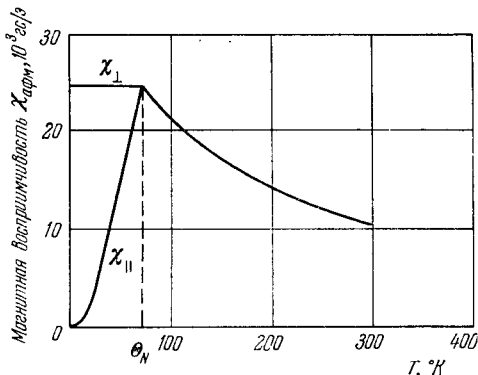


Рис. 17.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (на моль) антиферромагнитного монокристалла  $\text{MnF}_2$ , измеренная вдоль тетрагональной оси ( $\chi_{||}$ ) и в перпендикулярной к ней плоскости ( $\chi_{\perp}$ );  $\Theta_N$  — точка Нееля.

свойства антиферромагнетиков обладают также специфической температурной зависимостью. На рис. 17.5 приведена типичная кривая  $\chi_{\text{афм}}(T)$  для поликристаллического образца антиферромагнетика  $\text{MnO}$ . Вначале  $\chi_{\text{афм}}$  растет с температурой и при  $T = 120^\circ \text{K}$  достигает максимума, а затем подчиняется обычному закону Кюри — Вейсса [см. формулу (6.6)]. Температура, соответствующая максимуму кривой  $\chi_{\text{афм}}(T)$ , аналогична температуре Кюри ферромагнитных тел. Выше нее антиферромагнетик теряет свои специфические магнитные свойства и превращается в парамагнетик. Вблизи этой критической температуры, называемой *антиферромагнитной точкой Кюри*  $\Theta_{\text{афм}}$  или *точкой Нееля*  $\Theta_N$ , наблюдается максимум аномалий немагнитных свойств антиферромагнетиков (теплоемкости, коэффициента теплового расширения, температурного коэффициента электропроводности и т. п.). Таким образом, антиферромагнетизм наблюдается лишь в температурном интервале с верхним пределом в точке Нееля ( $T_{\text{афм}}^{\text{макс}} = \Theta_N$ ). Нижний предел этого интервала может быть равен нулю, но может и отличаться от него ( $T_{\text{афм}}^{\text{мин}} > 0^\circ \text{K}$ ). В области температур  $T < T_{\text{афм}}^{\text{мин}}$  вещество обычно находится в ферромагнитном состоянии \*).

В монокристаллах антиферромагнетиков наблюдается магнитная анизотропия восприимчивости  $\chi_{\text{афм}}$ . Это видно, например, из рис. 17.6, где изображены кривые  $\chi_{\text{афм}}(T)$  для монокристалла  $\text{MnF}_2$  ( $\Theta_N = 72^\circ \text{K}$ ). Восприимчивость  $\chi_{\text{афм}||}$ , измеренная параллельно тетрагональной оси кристалла, стремится к нулю при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ , а  $\chi_{\text{афм}\perp}$ , измеренная в направлениях, перпендикулярных к этой оси, практически не меняется с температурой, лишь слабо возрастая при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ .

\*) Примером веществ, имеющих  $T_{\text{афм}}^{\text{мин}} > 0$ , могут служить некоторые редкоземельные металлы (см. гл. 20).

Из приведенных типичных свойств антиферромагнетиков можно заключить, что самопроизвольная намагниченность магнитных подрешеток существенно зависит от температуры и в точке Нееля исчезает.

Отметим еще одно важное обстоятельство. В некоторых случаях антиферромагнитный порядок, подобный изображенному на рис. 17.4, а — в,

может быть не только между параллельными кристаллографически плоскостями, заполненными одинаковыми магнитно активными атомами, но и между плоскостями с атомами с различными магнитными моментами или плоскостями, заполненными хотя и атомами с одинаковыми моментами, но с различным числом узлов в соседних плоскостях. В этих случаях, несмотря на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия, в кристалле возможна неполная компенсация магнитного момента кристалла в упорядоченном состоянии. На рис. 17.7, а, б приведены схемы двух типов таких магнитных порядков в случае кристаллов с двумя магнитными подрешетками. Появляется отличная от нуля результирующая разностная намагниченность магнитных подрешеток:  $I_s = I_{s1} + I_{s2} \neq 0$ . Такие вещества носят название *нескомпенсированных антиферромагнетиков*, а соответствующее состояние называется *нескомпенсированным антиферромагнетизмом*. Типичными представителями этих веществ являются окислы

переходных *d*-металлов типа *ферритов* (например, магнетит  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , см. гл. 6), и поэтому в этом случае начали пользоваться термином *ферримагнетики* (для веществ) и соответственно *ферримагнетизм* (для магнитного состояния). Существование отличной от нуля разностной спонтанной намагниченности  $I_s$  делает *ферримагнетики* во многом похожими на обычные ферромагнетики. Особенности нескомпенсированного антиферромагнетизма, т. е. ферримагнетизма, будут рассмотрены в гл. 22.

### § 3. Молекулярное поле Вейсса

**1. Общая идея метода.** Вопрос о природе внутренних взаимодействий, обуславливающих появление самопроизвольной намагниченности в ферромагнетиках и антиферромагнетиках, был кратко рассмотрен в гл. 6. Здесь мы еще раз остановимся на этом вопросе в качественной форме.

Для объяснения спонтанного магнитного момента ферромагнетиков, как уже отмечалось выше, Розинг [18] и Вейсс [17] \*) предложили гипотезу о существовании в них *внутреннего* эффективного *молекулярного* поля  $H_{\text{мол}}$ , которое, подобно внешнему магнитному полю  $H$  в парамагнетиках, создает в кристалле ферромагнетиков параллельную ориентацию атомных магнитных моментов при  $H = 0$ . В качестве меры энергии этого гипотетического молекулярного поля можно рассматривать величину средней тепловой энергии, приходящейся на один атом в точке Кюри,

\*) Неель [20] и Ландау [19] обобщили эту гипотезу на случай антиферромагнетиков и ферримагнетиков.

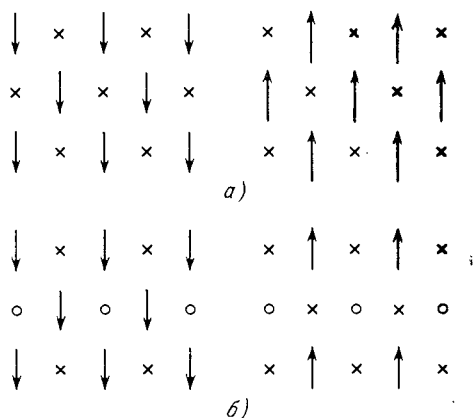


Рис. 17.7. Два основных типа ферримагнитного атомного порядка. Стрелками указаны магнитные узлы (длина стрелки указывает величину атомного момента, направление стрелки — ориентацию намагниченности подрешетки) в левой половине рисунка для одной подрешетки, в правой — для другой (узлы «чужой» подрешетки в обеих половинах рисунка обозначены крестиками). Кружками обозначены узлы, занятые магнитно-нейтральными атомами. а) Случай двух магнитных подрешеток с одинаковым числом узлов, но занятых ионами с различными по величине и направлению магнитными моментами (стрелки разной длины). б) Случай двух магнитных подрешеток с разным числом узлов, занятых ионами с одинаковыми по величине, но антипараллельными магнитными моментами.

т. е. величину порядка  $k_B\Theta$ , поскольку при этих температурах происходит разрушение магнитного порядка. Так как во многих ферромагнетиках точка Кюри достигает нескольких сотен и даже может превысить тысячу градусов Кельвина, то должно существовать взаимодействие, ответственное за ферромагнетизм, величина энергии которого, приходящаяся на один атом, будет порядка  $\epsilon_{вв} \approx k_B\Theta \approx 10^{-16} \cdot 10^3 \approx 10^{-13} \text{ эрг}$  ( $0,1 \text{ эв}$ ). В атомных электронных оболочках в основном мы встречаемся лишь с двумя типами взаимодействий — электрическими и магнитными. Поэтому естественно сравнивать приведенную здесь величину  $\epsilon_{вв}$  с электрическим или магнитным атомным взаимодействием. Как отмечалось,

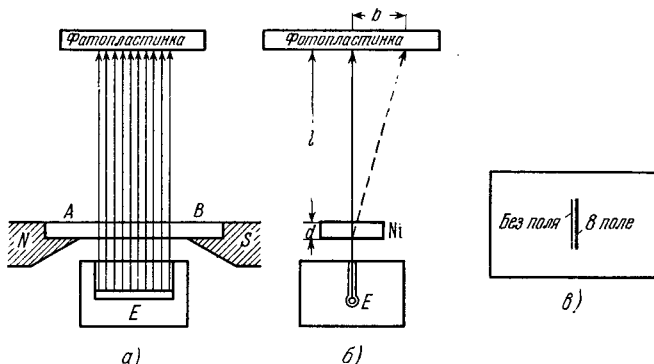


Рис. 17.8. Схема опыта Дорфмана по исследованию природы молекулярного поля в ферромагнетиках [22].  $E$  — радиоактивный источник  $\beta$ -лучей;  $AB$  — просвечиваемый  $\beta$ -лучами образец (тонкая фольга никеля);  $N$  и  $S$  — полюсы электромагнита, намагничивающего образец. а) Вид схемы в направлении, перпендикулярном к намагниченности образца. б) Вид вдоль направления намагниченности. в) Изображение пучка на фотопластинке, неотклоненное (без поля) и отклоненное при намагничивании образца).

магнитные взаимодействия могут обеспечить точки Кюри не выше  $1-10^\circ \text{ К}$  \*). Таким образом, единственный выход — это принять, что природа энергии, обуславливающая атомный магнитный порядок, по крайней мере в ферромагнетиках с точками Кюри, равными  $1000^\circ \text{ К}$ , не магнитная, а электрическая. Объяснение этого парадоксального с точки зрения представлений классической физики результата может быть надежно получено лишь на основе квантовой механики. Как было уже сказано в гл. 6, ответственным за появление молекулярного поля в ферро- и антиферромагнетиках является обменное электрическое взаимодействие.

**2. Опыты Дорфмана.** Предположение о том, что молекулярное поле в обычных ферромагнетиках вызвано магнитным взаимодействием элементарных носителей магнетизма, которое высказывалось в классической физике, было еще до появления квантовой теории ферромагнетизма экспериментально опровергнуто Дорфманом [22]. Опыт Дорфмана, схема которого представлена в двух проекциях на рис. 17.8, состоит в том, что через тонкую никелевую фольгу, толщиной  $d \approx 20 \text{ мкм}$ , помещенную между полюсами электромагнита, нормально к ее поверхности пропускался узкий пучок быстрых электронов ( $\beta$ -частиц от какого-нибудь радиоактивного препарата). После прохождения через фольгу пучок электронов попадал на фотопластинку, на которой отмечался их след. При постановке опыта предполагалось, что если никелевая фольга будет намагничена до насыщения параллельно ее поверхности и, следовательно, перпендикулярно к скорости электронов в пучке, то молекулярное поле  $H_{\text{мол}}$  будет ориентировано во всем образце параллельно внешнему полю. Если это

\*) Малость магнитного (спин-спинового и спин-орбитального) взаимодействия атомных носителей магнитных моментов обусловлена тем, что в выражение, определяющее величину его энергии, входит малый параметр  $v^2/c^2 \approx 10^{-4}$  (поскольку  $v$  — атомные скорости порядка  $10^8 \text{ см/сек}$ , а  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ ).

поле магнитной природы, то пучок электронов после прохождения через фольгу должен отклоняться под действием суммарного поля  $B + H_{\text{мол}}$ , что должно быть замечено по смещению следа электронов на фотопластинке. Ожидаемое отклонение  $b \approx 10 \text{ мм}$  показано на рис. 17.8,  $b$  пунктирной стрелкой. Однако на опыте было обнаружено значительно меньшее отклонение пучка электронов ( $b \approx 0,3 \text{ мм}$ ), которое соответствовало действию поля  $B \approx 10^4 \text{ э}$ , то есть величине магнитной индукции в образце. На основании этого опытного результата и был сделан вывод о немагнитной природе молекулярного поля. Опыты по отклонению электронов и мезонов в образце железа толщиной в  $15 \text{ см}$  и образце тонкой фольги железо-кобальтового сплава, толщиной  $0,06 \text{ см}$ , полностью подтвердили результат, полученный ранее Дорфманом (см. [23—27]). Теоретически этот вопрос подробно рассмотрел Ваннье [28].

Неудачи с попыткой «магнитной» интерпретации  $H_{\text{мол}}$ , естественно, привели к попыткам «электрического» объяснения. Но в рамках классической теории получить его для такого, казалось, чисто магнитного явления, как ферромагнетизм, не удалось. Только квантовая механика смогла разрешить эту трудность классической теории.

#### § 4. Определение природы атомных носителей магнитного момента по гиромагнитному эффекту

**1. Общее рассмотрение.** Известно, что основными атомными носителями магнитного момента во многих ферромагнетиках являются электронные спины. Это было доказано в опытах по измерению магнетомеханического отношения в этих телах (см. гл. 10) с помощью эффекта Барнетта

(см. [29—33]) или эффекта Эйнштейна — де Гааза (см. [34—38]). За подробностями отсылаем читателя к обзорам Барнетта [30] и Ауверса [32], к оригинальным работам Скотта [37, 38], а также к монографиям Беккера и Деринга (1939), Вонсовского и Шура (1948), Дорфмана (1955), Бозорта (1956). Здесь лишь вкратце остановимся на общей термодинамической трактовке гиромагнитных явлений [см. Ландау и Лифшиц (1957)].

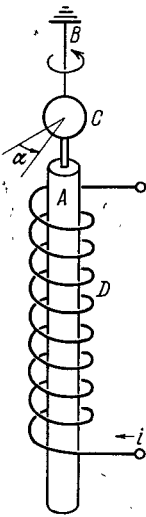


Рис. 17.9а. Схема установки по измерению эффекта Эйнштейна—де Гааза. А—образец; В—упругая нить подвеса, стрелкой около нити показано направление закручивания, измеряемое углом  $\alpha$ ; С—зеркальце, жестко связанное с образцом; D — намагничивающий, соленоид, по которому проходит ток  $i$ .

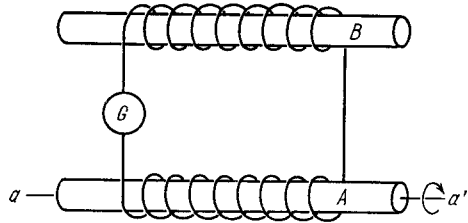


Рис. 17.9б. Схема установки по измерению эффекта Барнетта. А — вращаемый образец ферромагнетика ( $aa'$  — ось образца, стрелка указывает направление вращения). Намагниченность, возникающая в образце А при его вращении, индуцирует ток в цепи, измеряемой гальванометром G. В — неподвижный образец с компенсационной обмоткой.

В гиромагнитных опытах либо наблюдают возникновение вращения (механического момента) в результате изменения магнитного момента, вызванному внешним магнитным полем (рис. 17.9а), — эффект Эйнштейна—

де Гааза либо, наоборот, вращая тело с помощью внешних механических сил, наблюдают изменение магнитного момента (рис. 17.9б) — эффект Барнетта. В первом случае тело вращается только из-за возникновения в нем намагниченности без участия внешних механических сил. Во втором случае, наоборот, в теле создают намагниченность без участия внешнего магнитного поля, лишь приводя тело во вращение. Из этих опытов вытекает, что момент импульса тела  $L$  (отнесенный к единице объема) связан с намагниченностью  $I$ . А так как момент  $L$  пропорционален угловой скорости тела  $\omega$ , то и она должна быть связана с намагниченностью. Это согласуется с общими соображениями симметрии, поскольку величины  $\omega$  и  $I$  обе являются аксиальными векторами и одинаково меняют свой знак при изменении знака времени. Далее, из классической механики известно [Ландау, Лифшиц (1965)], что момент  $L$  является обобщенным импульсом, сопряженным обобщенной координате  $\omega$ . Связь между ними дается известным соотношением

$$L = - \frac{\partial F^I}{\partial \omega}. \quad (17.1)$$

Здесь  $F^I$  — свободная энергия (см. гл. 5), являющаяся функцией  $\omega$  и  $I$ . Гиромагнитные явления описываются в  $F^I$  добавочным слагаемым  $F_{\text{ГМ}}^I$ , которое в первом приближении содержит лишь члены, пропорциональные произведениям первых степеней слагающих векторов  $\omega$  и  $I$ :

$$F_{\text{ГМ}}^I = - \sum_{k,l} \beta_{kl} \omega_k I_l \quad (k, l = x, y, z), \quad (17.2)$$

где  $\beta_{kl}$  — постоянный тензор гиромагнитных отношений. Из (17.1) и (17.2) находим выражение для гиромагнитной части момента импульса тела:

$$(L_{\text{ГМ}})_k = - \frac{\partial F_{\text{ГМ}}^I}{\partial \omega_k} = \sum_l \beta_{kl} I_l. \quad (17.3)$$

Как мы видели выше, вместо размерного тензора  $\beta_{kl}$  чаще пользуются безразмерным тензором гиромагнитных отношений (в единицах  $mc/e$ )

$$\zeta_{kl} = \frac{e}{mc} \beta_{kl} \quad (17.4)$$

или обратным ему тензором магнетомеханических отношений (в единицах  $e/2mc$ )

$$g_{kl} = \frac{2mc}{e} \beta_{kl}^{-1}. \quad (17.5)$$

Из (17.2) можно найти эквивалентное магнитное поле, возникающее при вращении тела:

$$H_l^{(\text{ГМ})} = - \frac{\partial F_{\text{ГМ}}^I}{\partial I_l} = \frac{mc}{e} \sum_k \zeta_{kl} \omega_k. \quad (17.6)$$

Поэтому, если известна восприимчивость вещества  $\chi$ , то, зная поле (17.6), можно вычислить намагниченность, создаваемую в теле вращением с угловой скоростью  $\omega$ , равную

$$I_l^{(\text{ГМ})} = \chi H_l^{(\text{ГМ})} \quad (l = x, y, z).$$

**2. Схема основных гиромагнитных опытов.** Опишем теперь схему двух упомянутых выше основных гиромагнитных опытов: Барнетта — по определению намагниченности, возникающей при вращении, и Эйнштейна — де Гааза — по определению вращения, возникающего при намагничивании, доказавших спиновую природу магнетизма в ряде ферромагнитных тел. Эти эксперименты аналогичны двум основным гироскопическим опытам с механическим волчком, которые заключаются в следующем.



1. Пусть волчок  $K$  вращается в поле тяготения вокруг своей оси  $AO$ , проходящей через его центр массы, и опирается без трения в точке  $O$  на горизонтальную плоскость  $BOD$ . Ось  $AO$  составляет угол  $\varphi$  с вертикалью  $CO$ . Если бы волчок не вращался вокруг своей оси  $AO$ , то под действием силы тяжести  $P$  он упал бы на горизонтальную плоскость  $BOD$ . При вращении вокруг оси  $AO$  волчок не падает, а совершает прецессионное движение при  $\dot{\varphi} = \text{const}$  вокруг вертикали  $CO$  (рис. 17.10).

2. Если на тот же волчок  $K$ , вращающийся вокруг оси  $AO$ , подействовать внешней силой, приводящей его во вращение вокруг оси  $CO$  при  $\dot{\varphi} = \text{const}$ , т. е. искусственно создать прецессию, то возникает момент силы, который будет стремиться изменить угол  $\varphi$  так, чтобы оси  $AO$  и  $CO$  совпадали.

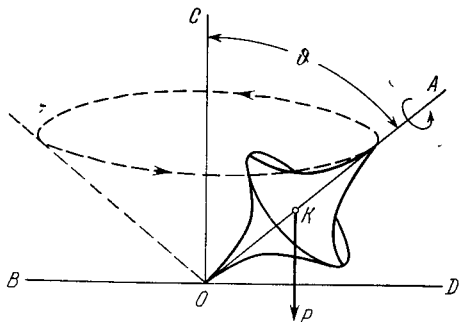


Рис. 17.10. Прецессионное движение тяжелого волчка  $K$ , вращающегося вокруг своей оси  $AO$  (составляющей угол  $\varphi$  с вертикалью  $CO$ ) и опирающегося без трения на горизонтальную плоскость  $BOD$ .  $P$  — сила тяжести. В гиромантных опытах намагниченность направлена вдоль оси  $AO$  волчка, роль силы тяжести  $P$  играет внешнее магнитное поле  $H$ .

а. Опыт Эйнштейна — де Гааза

по обнаружению вращения магнетиков при их намагничивании является макроскопическим аналогом первого основного гироскопического опыта.

В этом случае роль волчка играет

элементарный атомный магнетик, обладающий механическим моментом — спиновым или орбитальным, а роль поля тяготения играет внешнее магнитное поле. Обычно магнетик в виде цилиндрического образца намагничивается вдоль своей оси внешним полем  $H$  и наблюдается возникающее при этом его вращение вдоль той же оси. В настоящее время разработано несколько экспериментальных методов по определению гиромантного отношения путем измерения вращения магнетика при его намагничивании: баллистический [39, 40], резонансный [41] и нулевой [42] методы. Принципиальная схема опыта состоит в следующем (см. рис. 17.9а). Исследуемый образец цилиндрической формы  $A$ , подвешенный на тонкой упругой нити  $B$ , при изменении его магнитного момента вдоль оси образца поворачивается на небольшой угол  $\alpha$ . Этот поворот измеряется по отклонению зеркала  $C$ , жестко связанного с образцом. При баллистическом методе, коммутируя намагничивающий ток  $i$  в соленоиде, в который помещается исследуемый образец, изменяют его намагниченность от  $-I$  до  $+I$ , а затем наблюдают затухающие вращательные колебания образца. Для начального угла отклонения  $\alpha_0$  в типичных случаях получают величины порядка  $1-5 \cdot 10^{-4}$  град. Таким образом, при наблюдениях отражения светового зайчика от зеркала при расстоянии до шкалы около 5 м эти отклонения составляют 1—5 мм. Из-за малости наблюдаемых величин эти опыты требуют высокой техники эксперимента. В табл. 17.1 приведены из обзора Скотта [33] некоторые результаты измерений величины  $g$ , полученные с помощью этих методов для различных ферромагнитных веществ. Видно, что почти во всех случаях магнетомеханическое отношение близко к 2 (наибольшее отклонение, порядка 7%, от этого числа наблюдается у сплава  $Co_{0,5}Ni_{0,5}$ ).

б. Опыт Барнетта аналогичен второму основному гироскопическому опыту в применении к атомным моментам. Вращая магнетик, измеряют его намагниченность вдоль оси вращения из-за ориентировки осей атомных волчков вдоль этого направления. Как и в случае опыта Эйнштейна — де Гааза, необходимо допустить, что между элементарными носителями магнетизма и кристаллической решеткой магнетика имеется взаимодействие типа спин — решетка или орбита — решетка. Только при этом условии вращение тела как целого передается атомным моментам или,

Таблица 17.1

Значения магнетомеханического отношения  $g$  ряда ферромагнитных веществ, полученные при помощи измерений эффекта Эйнштейна—де Гааза (Скотт [33])

Вещество	$g$	Год исследования
Fe	$1,919 \pm 0,002$	1959
Co	$1,850 \pm 0,004$	1956
Ni	$1,835 \pm 0,002$	1951—1959
$Fe_{0,90}Ni_{0,10}$	$1,915 \pm 0,004$	1954
$Fe_{0,75}Ni_{0,25}$	$1,914 \pm 0,004$	1954
$Fe_{0,65}Ni_{0,35}$	$1,912 \pm 0,002$	1955
$Fe_{0,50}Ni_{0,50}$	$1,908 \pm 0,004$	1954
$Fe_{0,35}Ni_{0,65}$	$1,904 \pm 0,004$	1955
$Fe_{0,25}Ni_{0,75}$	$1,895 \pm 0,004$	1955
$Fe_{0,10}Ni_{0,90}$	$1,880 \pm 0,006$	1955
$Co_{0,90}Ni_{0,10}$	$1,850 \pm 0,002$	1960
$Co_{0,50}Ni_{0,50}$	$1,843 \pm 0,002$	1960
Супермаллой	$1,905 \pm 0,002$	1960
$NiO \cdot Fe_2O_3$	$1,849 \pm 0,002$	1961
$Cu_2MnAl$	$1,993 \pm 0,002$	1960
MnSb	$1,978 \pm 0,002$	1960
Пирротит	$1,9 \pm 15\%$	1960

наоборот, их намагниченность вызывает вращение тела как целого. На рис. 17.96 изображена схема, иллюстрирующая основную идею опыта Барнетта. Цилиндрический образец  $A$  магнетика приводится в быстрое вращение с угловой скоростью  $\omega$  вокруг своей оси  $aa'$ . Под влиянием эффективного магнитного поля  $H_{ГМ}$  (17.6), возникающего при этом вращении, появляется намагниченность. В *изотропном* магнетике величина магнитного поля  $H_{ГМ} = \zeta (mc/e) \omega$ . Задавая в опыте  $\omega$ , зная отношение

Таблица 17.2

Значения магнетомеханического отношения  $g$  для ферромагнитных металлов, полученные при использовании эффекта Барнетта (Скотт [33])

Вещество	$g$	Год исследования	Источник
Fe	$1,938 \pm 0,006$	1944	Барнетт [43]
	$1,936 \pm 0,008$	1951	Мейер [44]
	$1,927 \pm 0,004$	1951	Скотт [37]
	$1,929 \pm 0,006$	1952	Барнетт и Кенни [31]
	$1,919 \pm 0,006$	1955	Скотт [45]
	$1,932 \pm 0,008$	1957	Мейер и Броун [46]
	$1,917 \pm 0,002$ *)	1960	Скотт [47]
	$1,919 \pm 0,002$ **)	1960	Скотт [47]
Ni	$1,837 \pm 0,004$	1952	Скотт [38]
	$1,831 \pm 0,004$	1955	Скотт [45]
	$1,830 \pm 0,006$	1955	Скотт [45]
	$1,837 \pm 0,002$	1960	Скотт [47]
Co	$1,866 \pm 0,002$	1944	Барнетт [43]
	$1,859 \pm 0,004$	1952	Барнетт и Кенни [31]
	$1,854 \pm 0,008$	1952	Скотт [38]
	$1,850 \pm 0,004$	1956	Скотт [48]

\*) Цилиндрический образец.  
\*\*) Эллипсоидальный образец.

$mc/e$  и измеряя  $H_{\text{ГМ}}$ , например, методом компенсации [29] или магнетометрическим способом (см. [49—51]), можно определить отношение  $\zeta$ . Легко видеть, что при  $1000 \text{ об/сек}$ , т. е. при  $\omega = 2\pi \cdot 1000 \approx 6000$  и  $mc/e \approx 10^{-7}$ , получаем для  $H_{\text{ГМ}} \approx 6 \cdot 10^{-4}$  э. В табл. 17.2 приведены экспериментальные данные, полученные в опытах типа Барнетта для Fe, Co и Ni. Здесь также для всех веществ значения  $g$  близки к 2\*).

Недавно был открыт новый, независимый способ определения гиромангнитных отношений в ферромагнетиках с помощью опытов по так называемому ферромагнитному резонансу. Подробно это явление будет рассмотрено в гл. 24.

## § 5. Обменное взаимодействие; метод магнитной нейтрографии

Из совокупности гиромангнитных и магниторезонансных опытов можно считать установленным, что самопроизвольная намагниченность во многих ферро- и ферримангнитных веществах (за исключением редкоземельных металлов, их сплавов и соединений) в основном обусловлена спиновым магнетизмом электронов. Участие орбитальных магнитных моментов в этих веществах носит лишь подчиненный характер и приводит к сравнительно небольшим отклонениям в факторах  $g$  от их значения для свободного электрона, равного 2 или, точнее, 2,0023. На примере парамагнетизма электронного газа (гл. 11) мы видели, что его энергия (в данном случае кинетическая, а при учете взаимодействия с решеткой и между электронами также и потенциальная) тесно связана с намагниченностью системы. Это непосредственное следствие принципа Паули. Любое изменение магнитного состояния электронного коллектива связано с существенным изменением его энергии. Минимуму энергии свободного электронного газа соответствует полная компенсация спинового магнитного момента системы.

Именно эта обнаруженная квантовой механикой своеобразная зависимость энергии систем электронов от величины их результирующего спинового магнитного момента открыла возможность теоретического объяснения явления ферромагнетизма как особого свойства системы электростатически взаимодействующих электронов. Эту важную задачу физики магнитных явлений впервые решили в 1928 г. Френкель [59] и несколько позже независимо Гейзенберг [60], показавшие, что указанное свойство газа свободных электронов отнюдь не является общим. При наличии сильного электростатического взаимодействия между электронами зависимость энергии от намагниченности может быть как раз обратной, т. е. делать намагниченное состояние энергетически более выгодным.

Детальный квантовомеханический анализ электрического взаимодействия электронов с учетом их спинового момента показал (см. гл. 18, 19), что наряду с квазиклассической кулоновской энергией взаимодействия, в силу принципа Паули, появляется еще добавочный специфический квантовый вклад в энергию, существенно зависящий от взаимной ориентации электронных спинов. Для двух электронов эту энергию можно представить в таком виде:

$$\mathcal{E}_{\text{об}} = -A(\sigma_1 \cdot \sigma_2), \quad (17.7)$$

где  $A$  — параметр (имеющий размерность энергии), зависящий от взаимного расстояния электронов, а  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — единичные векторы спинов. Эту энергию принято называть *обменной*. Если постоянная  $A$  положительна ( $A > 0$ ), то минимуму  $\mathcal{E}_{\text{об}}$  соответствует параллельная ориентация спинов:  $\sigma_1 \cdot \sigma_2 = +1$ . Если же  $A < 0$ , то минимуму  $\mathcal{E}_{\text{об}}$  отвечает их

\* Барнетт и Джамбони [52] [см. также Дорфман (1955)] предложили еще одну модификацию гиромангнитного опыта, в котором вращение атомных магнитных моментов, ориентированных вдоль оси покоящегося цилиндрического образца, вызывается наложением вращающегося или осциллирующего магнитного поля, перпендикулярного к намагниченности. См. также более поздние работы [53—58, 64, 65].

антипараллельная ориентация, т. е.  $\sigma_1 \cdot \sigma_2 = -1$ . Отсюда мы приходим к упомянутой выше принципиальной возможности существования магнитно-упорядоченных коллективов взаимодействующих электронов, в которых этот «обменный» магнетизм с атомным магнитным порядком носит либо ферромагнитный характер ( $A > 0$ ), либо антиферромагнитный ( $A < 0$ ). Во втором случае, как мы видели, возможна либо полная компенсация результирующей намагниченности в объеме каждой магнитной элементарной ячейки кристалла, т. е. скомпенсированный антиферромагнетизм или просто антиферромагнетизм, либо неполная компенсация результирующей намагниченности в кристалле — нескомпенсированный антиферромагнетизм или ферримагнетизм.

Собственно ферромагнитные вещества и ферримагнетики можно было бы объединить в одну группу магнетиков, поскольку они в общем обладают аналогичными магнитными свойствами (одинаковый характер кривых намагничивания, их температурной зависимости и т. п.). Однако между ферро- и ферримагнетиками могут иметь место и существенные различия в более тонких чертах их магнитных и других физических свойств.

Важно отметить, что в настоящее время имеется прямой экспериментальный метод для определения типа атомного магнитного порядка в ферро-, антиферро- и ферримагнетиках. Этот метод нейтронной магнитной дифракции [см. гл. 20 и 26, а также книгу Изюмова и Озерова (1966)], который дает возможность определять величины и ориентации элементарных атомных моментов в различных узлах кристаллической решетки. Нейтроны, обладая спиновым магнитным моментом, при прохождении их монохроматических пучков через кристалл ферро- или антиферромагнетика испытывают селективные отражения при наличии в кристалле атомного магнитного порядка, подобные селективным отражениям рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл. Определяя максимумы нейтронной магнитной дифракции, можно однозначно установить существование ферро- или антиферромагнитного атомного магнитного порядка. В случае собственно ферромагнитных кристаллов (при  $A > 0$ ) атомная магнитная структура такова, что все атомные магнетики (при температурах, близких к  $0^\circ \text{K}$ ) параллельны друг другу. При антиферромагнитной связи ( $A < 0$ ), например в указанном выше простейшем случае, нейтронная дифракция подтверждает наличие шахматного порядка антипараллельных соседних спинов (см. рис. 17.4, а), когда кристалл разбивается на две (в общем случае на большее число) магнитные подрешетки с парциальными самопроизвольными намагниченностями  $I_{si}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 17

1. B. T. Matthias, R. M. Bozorth, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. Lett. 7, 160 (1960).
2. T. R. McGuire, M. W. Shafer, J. Appl. Phys. 35, 984 (1964).
3. I. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 1664 (1960).
4. J. F. Dillon, Jr., J. Appl. Phys. 33, S1191 (1962).
5. P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, M. Robbins, Phys. Rev. Lett. 15, 493 (1965).
6. N. C. Ford, Jr., C. D. Jeffries, Phys. Rev. 141, 381 (1966).
7. A. H. Cook, D. T. Edmonds, C. B. Finn, W. P. Wolf, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 42 (1961).
8. S. C. Abrahams, J. Chem. Phys. 44, 2230 (1966).
9. R. J. Birgeneau, M. T. Hutchings, W. P. Wolf, J. Appl. Phys. 38, 957 (1967).
10. S. von Molnar, S. Methfessel, J. Appl. Phys. 38, 959 (1967).
11. R. C. LeCraw, H. von Phillipsborn, M. D. Stuge, J. Appl. Phys. 38, 965 (1967).
12. А. Г. Столетов. Pogg. Ann. 144, 439 (1873); Phil. Mag. (4) 45, 40 (1873).
13. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. 1, Гостехиздат, М., 1939.
14. P. Weiss, R. Forger, Ann. de phys. 5, 153 (1926).
15. P. Curie, Ann. chim. phys. (7) 5, 289 (1895).
16. В. Герлах, УФП, 23, 368 (1940).

17. P. Weiss, J. phys. et rad. **6**, 661 (1907).
18. Б. Л. Розинг, ЖРФХО, часть физ. **24**, 105 (1892); **28**, 59 (1896); **42**, 71 (1910).
19. Л. Д. Ландау, Phys. Zs. UdSSR **4**, 675 (1933).
20. L. Néel, Ann. de phys. **17**, 61 (1932).
21. H. Bizette, C. Squire, B. Tsai, Compt. rend. **207**, 449 (1938).
22. Я. Г. Дорфман, Nature **119**, 353 (1927).
23. S. Rossi, Atti Acad. Lincei **11**, 478 (1930); Nature **128**, 300 (1931).
24. N. F. Mott, L. M. Smith, Phys. Rev. **39**, 403 (1932).
25. W. F. G. Swann, Phys. Rev. **49**, 574 (1936).
26. S. Berko, Phys. Rev. **86**, 598 (1952).
27. S. Berko, F. L. Hereford, Phys. Rev. **91**, 1128 (1953).
28. G. H. Wannier, Phys. Rev. **72**, 304 (1947).
29. S. J. Barnett, Phys. Rev. **6**, 171, 239 (1915).
30. S. J. Barnett, Rev. Mod. Phys. **7**, 129 (1937) [см. перевод: УФН **18**, 392 (1937)].
31. S. J. Barnett, A. S. Kenny, Phys. Rev. **87**, 723 (1952).
32. O. von Auwers, Naturwiss. **23**, 202 (1935).
33. G. G. Scott, Rev. Mod. Phys. **34**, 102 (1962).
34. C. W. Richardson, Phys. Rev. **26**, 248 (1908).
35. A. Einstein, W. J. de Haas, Verh. deutsch. phys. Ges. **17**, 152 (1915).
36. A. Einstein, Verh. deutsch. phys. Ges. **18**, 173 (1916).
37. G. G. Scott, Phys. Rev. **82**, 542 (1951).
38. G. G. Scott, Phys. Rev. **87**, 697 (1952).
39. J. Q. Stewart, Phys. Rev. **11**, 100 (1918).
40. A. P. Chattock, L. F. Bates, Phil. Trans. Roy. Soc. **A283**, 257 (1923).
41. W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. **A128**, 276; **A133**, 179 (1931); **A135**, 276 (1932); Helv. phys. Acta **8**, 205 (1935).
42. W. Sucksmith, L. F. Bates, Proc. Roy. Soc. **A104**, 499 (1923).
43. S. J. Barnett, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **75**, 109 (1944).
44. A. J. P. Meyer, Ann. de phys. **6**, 171 (1951).
45. G. G. Scott, Phys. Rev. **99**, 1241 (1955).
46. A. J. P. Meyer, S. Brown, J. phys. et rad. **18**, 161 (1957).
47. G. G. Scott, Phys. Rev. **119**, 84 (1960).
48. G. G. Scott, Phys. Rev. **104**, 1498 (1956).
49. S. J. Barnett, Phys. Rev. **104**, 7 (1917).
50. S. J. Barnett, J. Wach. Acad. **11**, 162 (1921).
51. S. J. Barnett, L. J. Barnett, Phys. Rev. **17**, 404 (1921); **20**, 90 (1922); Proc. Acad. Am. **60**, 126 (1925).
52. J. S. Barnett, L. A. Giamboni, Phys. Rev. **88**, 28 (1952).
53. S. P. Heims, Physica **29**, 1430 (1963).
54. W. N. Sharma, J. Appl. Phys. **36**, 1450 (1965).
55. В. М. Цукерник, ЖЭТФ **50**, 1631 (1966).
56. G. G. Scott, Phys. Rev. **148**, 525 (1966).
57. R. Huguenin, D. Baldock, Phys. Rev. Lett. **16**, 795 (1966).
58. W. M. Lomer, Proc. Phys. Soc. **91**, 933 (1967).
59. Я. И. Френкель, Zs. Phys. **49**, 31 (1928).
60. W. Heisenberg, Zs. Phys. **49**, 619 (1928).
61. C. M. Hogan, Phys. Rev. **188**, 870 (1969).
62. J. T. Ho, J. D. Lister, Phys. Rev. Lett. **22**, 603 (1969).
63. C. H. Cobb, V. Jaccarino, Phys. Rev. **3B**, 1677 (1971).
64. G. G. Scott, H. W. Sturmer, Phys. Rev. **184**, 490 (1969).
65. F. M. Mueller, A. J. Freeman, D. D. Koelling, J. Appl. Phys. **41**, 1229 (1970).

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**

**§ 1. Феноменологическая теория молекулярного поля**

**1. Случай  $H = 0$ ,  $s = 1/2$ , самопроизвольная намагниченность и точка Кюри.** При феноменологическом описании ферромагнетизма взаимодействие, приводящее к самопроизвольной намагниченности, учитывается введением *молекулярного поля*, связанного с намагниченностью. Для иллюстрации теории выберем простейшую модель ферромагнетика — свободный газ электронных спинов \*) (см. Биттер [2]); из  $N$  электронов этого газа соответственно двум возможным проекциям спина выделим  $r$  «правых» и  $(N - r) = l$  «левых». Относительная намагниченность газа правых спинов равна

$$y = \frac{r-l}{N},$$

или

$$r = \frac{N}{2} (1 + y), \quad l = \frac{N}{2} (1 - y). \quad (18.1)$$

Для получения магнитного уравнения состояния необходимо определить, например, свободную энергию газа  $F$  как функцию  $y$  и найти ее минимум. Энтропия газа  $S(y)$  при пренебрежении взаимодействием между электронами равна (по Больцману \*\*)

$$S(y) = k_B \ln W(y) = k_B \ln \frac{N!}{r!l!}; \quad (18.2)$$

$W(y)$  — термодинамическая вероятность состояния с данной величиной намагниченности  $y$ . Допустим, что в отсутствие внешнего поля энергия газа  $U$  не зависит от намагниченности (классический парамагнитный газ). Тогда, согласно (18.1), (18.2) и (5.2) получаем

$$F(y) = TS(y) \approx \frac{1}{2} Nk_B T [(1+y) \ln(1+y) + (1-y) \ln(1-y)]. \quad (18.3)$$

Из условия минимума выражения (18.3)

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} > 0$$

находим, что  $y = 0$ , т. е. самопроизвольной намагниченности нет. Для возможности ее существования необходима зависимость энергии ферромагнетика  $U$  от  $y$ . Следуя Вейссу [3], постулируем эту зависимость в виде простейшей квадратичной формы \*\*\*) , используя четный характер

\*) В этой модели речь идет, разумеется, не о газе свободных электронов (который, по-видимому, не может обладать ферромагнетизмом), а о рассматриваемой как газ совокупности нескомпенсированных спинов в узлах решетки ферромагнитного кристалла. Эту модель впервые предложил Изинг [1].

\*\*) Эта формула точна лишь в пренебрежении взаимодействием между спинами, когда  $W(y)$  действительно дает число возможных состояний, обладающих определенной энергией при любой расстановке «правых» и «левых» спинов по узлам решетки.

\*\*\*) При малых  $y$  формулу (18.4) можно рассматривать как первый член разложения функции  $U(y)$  по степеням малого параметра ( $y \ll 1$ ).

функции  $U(y)$ :

$$U(y) = -NA_1y^2, \quad (18.4)$$

где  $A_1$  — неизвестная пока по своей природе, отнесенная к одному электрону энергия молекулярного поля. При этом из условия минимума  $F$  находим

$$\frac{4A_1}{k_B T} y = \ln \frac{1+y}{1-y}, \quad \text{или} \quad y = \text{th} \frac{\Theta}{T} y, \quad (18.5)$$

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

$$\Theta = \frac{2A_1}{k_B}; \quad (18.6)$$

$\Theta$  и есть определенная выше (см. гл. 17) точка Кюри.

Анализ формулы (18.5) показывает, что при температурах ниже критической ( $T < \Theta$ ) термодинамически устойчивому состоянию с  $\partial^2 F / \partial y^2 > 0$  соответствует отличная от нуля самопроизвольная намагниченность. Выше этой температуры в равновесии всегда  $y = 0$ . Таким образом, если энергия ферромагнетика зависит от намагниченности по (18.4), то он обладает спонтанным магнитным моментом. С ростом температуры от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta$  величина этого момента уменьшается по закону (18.5) от максимального значения  $y = 1$  ( $y = I_s / I_0$ , где  $I_s$  — самопроизвольная намагниченность, зависящая от температуры по (18.5), а  $I_0 = N\mu_B$  — абсолютное насыщение) до  $y = 0$ . Физическое значение этого вывода можно установить, если выяснен порядок величины температуры Кюри  $\Theta$ , определяемой энергией  $A_1$  по формуле (18.6). Из опыта известно, что существует много ферромагнетиков с высокими точками Кюри  $\Theta \sim 1000^\circ \text{K}$ , например Fe, Co и множество сплавов. Поэтому для энергии  $A_1$  в этих случаях получаем из (18.6) величину порядка  $10^{-13}$  эрг/атом. Такая величина энергии атома, как мы видели в гл. 6 и 17, может определяться лишь электрическими силами между электронами, так как максимальное значение магнитной энергии между двумя электронами на атомных расстояниях (в кристаллах, подобных Fe, Co и многим сплавам) не превышает  $10^{-16}$  эрг. Поэтому «магнитное» молекулярное поле может привести к ферромагнетизму лишь с точкой Кюри около  $1^\circ \text{K}$  \*).

На рис. 18.1 приведены теоретические кривые  $y(T/\Theta)$  для значений квантового числа  $J = 1/2, 1$  и  $\infty$ , рассчитанные по (18.5). Там же приведены экспериментальные точки для Ni и Fe. Из сравнения кривой и опытных данных видна качественная справедливость теории. Для более деталь-

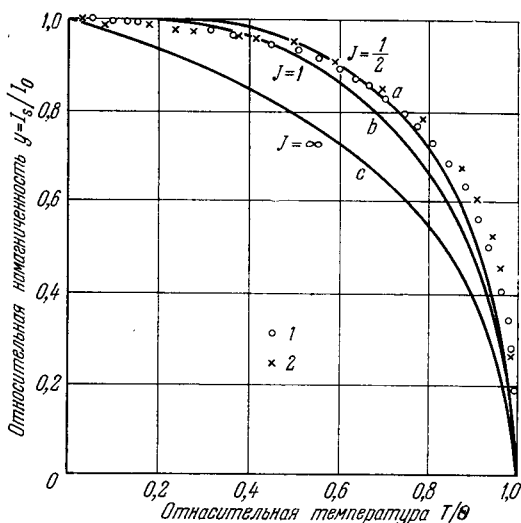


Рис. 18.1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности, рассчитанная по формулам (18.5) и (18.9а) при  $H=0$  для случаев  $J = 1/2$ ,  $J = 1$  и  $J = \infty$  (сплошные кривые). 1 — экспериментальные точки для Ni (Вейсс и Форрер [4]); 2 — для Fe (Поттер [5]).

\* Сейчас известны многие ферро-, антиферро- и ферримагнитные вещества с низкими точками Кюри и Нееля (менее  $10^\circ \text{K}$  и даже порядка  $0,01^\circ \text{K}$ ). Однако здесь мы хотели подчеркнуть, что в реальных телах, где  $\Theta$  порядка  $1000^\circ \text{K}$ , природа обменного взаимодействия уже обязательно электрическая.

ного сравнения приведем асимптотические зависимости  $y(T)$  соответственно при высоких ( $T \ll \Theta$ ) и низких ( $T \approx 0$ ) температурах \*):

$$I_s \approx I_0 \left[ \frac{3}{\Theta} (\Theta - T) \right]^{1/2} \quad (T \ll \Theta), \quad (18.7)$$

$$I_s \approx I_0 \left[ 1 - 2 \exp \left( -\frac{2\Theta}{T} \right) \right] \quad (T \approx 0). \quad (18.8)$$

Оказывается, что формула (18.7) качественно более или менее (см. ниже § 4) согласуется с опытом, а (18.8) явно противоречит ему (см. ниже § 3 и гл. 19).

**2. Влияние внешнего магнитного поля.** Полученный в п. 1 результат о существовании спонтанного момента при  $T < \Theta$  ничего, однако, не говорит о направлении вектора  $I_s$  в теле, т. е. имеет место бесконечная кратность вырождения по направлению. Это вырождение может быть снято

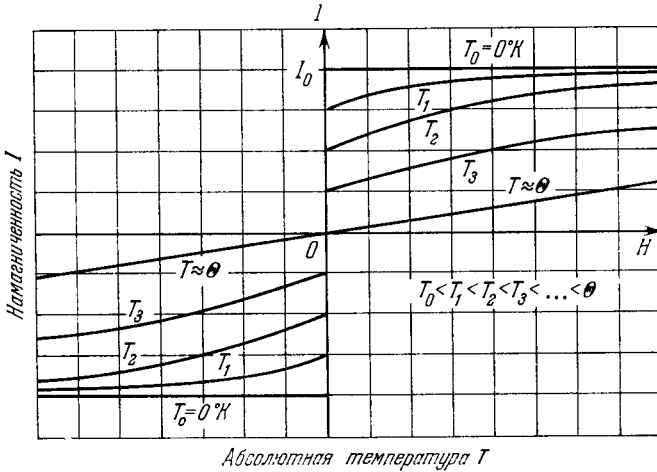


Рис. 18.2. Идеализированные кривые намагничивания изотропного ферромагнетика при различных температурах.

внутренними магнитными взаимодействиями, приводящими к явлению магнитной анизотропии (см. гл. 19 и 23), а также внешним магнитным полем  $H$ , стремящимся ориентировать вектор  $I_s$  вдоль своего направления. Этот последний случай мы здесь и рассмотрим.

При наличии внешнего магнитного поля к энергии (18.4) надо прибавить член  $-(I_s \cdot H)$ , причем  $I_s = N\mu_{\text{Б}}y$ . Тогда условие минимума свободной энергии, вместо (18.5), дает

$$y = \text{th} \left( \frac{\Theta}{T} y + \frac{\mu_{\text{Б}}H}{k_{\text{Б}}T} \right) = \text{th} \frac{\mu_{\text{Б}}}{k_{\text{Б}}T} \left( \frac{k_{\text{Б}}\Theta}{\mu_{\text{Б}}} y + H \right). \quad (18.9)$$

Из формулы (18.9) видна формальная возможность уподобить величину

$$\frac{k_{\text{Б}}\Theta}{\mu_{\text{Б}}} y = H_{\text{мол}} = \mathfrak{H}I, \quad \mathfrak{H} = \frac{k_{\text{Б}}\Theta}{N\mu_{\text{Б}}^2}, \quad (18.10)$$

молекулярному полю, пропорциональному намагниченности  $I$ ; коэффициент пропорциональности  $\mathfrak{H}$  носит название *постоянной молекулярного поля*. Кроме того, из (18.9) вытекает, что при  $T = 0^\circ \text{K}$  имеем  $y(0) = 1$  или  $I_0 = N\mu_{\text{Б}}$ . Таким образом, при  $0^\circ \text{K}$  любое слабое поле снимает вырождение по направлению и намагничивает ферромагнетик вдоль своего направления до насыщения. Кривая намагничивания при  $T = 0^\circ \text{K}$  имеет вид прямых (см. рис. 18.2). С повышением температуры, если  $T$

\*) Используя разложение  $\text{th} x \approx x - x^3/3$  при  $x \ll 1$  и  $\text{th} x \approx 1 - 2 \exp(-2x)$  при  $x \rightarrow \infty$ .



не очень близка к  $\Theta$ , в слабых полях ( $H \ll H_{\text{мол}}$ ) намагниченность практически равна своему значению из (18.5), меньшему, чем насыщение  $I_0$ . С ростом поля намагниченность монотонно возрастает и при  $H \rightarrow \infty$  стремится к  $I_0$ . Из (18.9) видно, что в широкой области значений  $H$  и  $T$  возрастание намагниченности с полем (истинное намагничивание) столь мало, что практически не играет никакой роли по сравнению с величиной самопроизвольной намагниченности, даваемой формулой (18.5). Таким образом, анализ (18.9) позволяет утверждать, что влияние «внутренних» сил на величину намагниченности можно уподобить влиянию молекулярного поля  $H_{\text{мол}}$ . До тех пор пока  $y$  не очень мало по сравнению с единицей, что имеет место почти при всех температурах  $T < \Theta$ , исключая непосредственную близость к точке Кюри, величина  $H_{\text{мол}}$  оказывается порядка  $10^7$  э. Эту оценку можно получить, если воспользоваться равенством

$$\mu_B H_{\text{мол}} \approx k_B \Theta.$$

Поскольку для ферромагнетиков, подобных железу,  $\Theta \approx 1000^\circ \text{K}$ , то мы находим

$$H_{\text{мол}} \approx \frac{k_B \Theta}{\mu_B} \approx \frac{10^{-16} \cdot 10^3}{10^{-20}} \approx 10^7 \text{ э.}$$

Из этой оценки можно определить порядок [величины] и постоянная молекулярного поля  $\mathfrak{H}$ ; при  $I \approx 10^3$  эс имеем

$$\mathfrak{H} = \frac{H_{\text{мол}}}{I} \approx 10^4 \text{ э/эс.}$$

Из этой оценки видно, между прочим, что постоянная  $\mathfrak{H}$  значительно превышает постоянную  $4\pi/3$  в лоренцевской поправке в локальном магнитном поле [ $H_{\text{лок}} = (4\pi/3) I$ ], которую по этой причине в ферромагнетиках можно приближенно не учитывать. Величина эффективного поля  $H_{\text{мол}}$  значительно превосходит обычно используемые на практике внешние стационарные магнитные поля (порядка  $10^4$  э). Наибольшие поля, полученные по методу Капицы [6], в импульсном режиме не превышали  $10^5$ — $10^6$  э. И лишь в самое последнее время получены импульсные магнитные поля до  $10^7$  э методом взрыва (Сахаров [7]).

**3. Обобщение на случай произвольного спинового и орбитального моментов**  
Вывод формулы (18.9) для самопроизвольной намагниченности был основан на использовании простейшей классической модели спинового газа (квантовая природа которого учитывалась существованием только двух возможных спиновых проекций). Формула (18.9) может быть обобщена с помощью метода, использованного в гл. 9, именно согласно (9.5), где  $H$  следует заменить на сумму  $H + H_{\text{мол}}$ , вместо формулы (18.9) будем иметь

$$I(T) = Ng\mu_B J B_J(x) = I_0 B_J \left\{ \frac{Jg\mu_B}{k_B T} [H + \mathfrak{H}I(T)] \right\}. \quad (18.9a)$$

Можно, так же как и в гл. 9, рассмотреть асимптотический случай малых  $x$ :

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2+2J+1}{30J^2} x^3 + \dots \quad (x \ll 1). \quad (18.9b)$$

При  $T = \Theta$  (при  $H = 0$ )  $I(\Theta) = 0$ , и, следовательно, находим связь точки Кюри с постоянной молекулярного поля

$$\mathfrak{H} = \frac{3k_B \Theta}{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}, \quad (18.10a)$$

которая при  $J = 1/2$  и  $g = 2$  переходит в (18.10).

Можно также получить обобщение асимптотических формул (18.7) и (18.8):

$$I_s(T) \approx I_0 \left( \frac{10}{3\Theta} \right)^{1/2} \frac{J+1}{[J^2 + (J+1)^2]^{1/2}} (\Theta - T)^{1/2} \quad \left( \frac{T}{\Theta} \rightarrow 1 \right), \quad (18.7a)$$

$$I_s(T) \approx I_0 \left[ 1 - \frac{1}{J} \exp \left( \frac{-3}{J+1} \frac{\Theta}{T} \right) \right] \quad (T \rightarrow 0^\circ \text{K}). \quad (18.8a)$$

На рис. 18.1 [приведены] кривые (18.9а) для  $J = \infty$ ,  $J = 1$  и  $J = 1/2$ , а также экспериментальные точки для Fe и Ni. Из сравнения теории и опыта видно, что наилучшее совпадение в области не очень низких температур дает кривая с  $J = 1/2$  и при  $g \approx 2$ . Это указывает на то, что в Fe и Ni основными носителями магнетизма, по-видимому, являются электронные спины. Этот вопрос будет рассмотрен ниже более подробно (см. гл. 19—22). Там же будет разобран случай низких температур, где теория молекулярного поля дает грубо неверный результат.

Вблизи  $T = \Theta$  влияние внешнего поля (парапроцесс) становится более активным и явление технического насыщения постепенно исчезает (см. рис. 18.2). Выше точки Кюри ферромагнетик превращается в парамагнетик с линейной зависимостью  $I$  от  $H$  и с восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри — Вейсса (6.6); действительно, если сохранить в разложении (18.9б) лишь первый член, пропорциональный  $x$ , получим

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B \left(T - \frac{2A_1}{k_B}\right)} = \frac{C'}{T - \Theta} \quad (18.11)$$

$$C' = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} = \frac{\Theta}{\mathfrak{N}}, \quad \Delta = \Theta = \frac{2A_1}{k_B},$$

что качественно хорошо подтверждается опытом\*).

4. Аномалии теплоемкости вблизи  $T = \Theta$ . Как уже отмечалось выше (гл. 17), существование самопроизвольной намагниченности проявляется не только в своеобразном магнитном поведении ферромагнетиков. Опыт показывает, что и немагнитные свойства ферромагнитных тел отличаются особенностями (аномалиями), наиболее резко проявляющимися вблизи точки Кюри. Так, например, теплоемкость ферромагнетиков имеет аномальный температурный ход по сравнению с другими типами твердых тел. В самом общем виде эту аномалию можно объяснить тем, что у ферромагнетиков в свободной энергии появляется добавочный член типа (18.4), существенно зависящий от намагниченности. Этот член и дает добавочную (по сравнению с неферромагнитными телами) теплоемкость  $\Delta C_M$ , необходимую для разрушения самопроизвольной намагниченности при нагревании ферромагнетика:

$$\Delta C_M = \frac{dU(T)}{dT} = -\frac{A_1}{N\mu_B^2} \frac{d(I_s^2)}{dT} = -\frac{k_B\Theta}{2N\mu_B^2} \frac{d(I_s^2)}{dT} = -\frac{\mathfrak{N}}{2} \frac{d(I_s^2)}{dT}. \quad (18.12)$$

Используя (18.7) или (18.7а), находим, что в точке Кюри атомная теплоемкость ферромагнитных тел должна испытывать скачок (или разрыв) величиной

$$\Delta C_M(\Theta)_{(J=1/2)} = \frac{3}{2} k_B N = \frac{3}{2} R \quad \text{и} \quad \Delta C_M(\Theta)_{(J>1/2)} = \frac{5J(J+1)}{J^2 + (J+1)^2} R \quad (18.13)$$

( $R$  — универсальная газовая постоянная, если  $N$  — число электронов в моле спинового газа). Ниже, на рис. 18.23, приведены кривые удельной теплоемкости Ni по данным ряда авторов. Из этих кривых видно, что скачок теплоемкости при  $T = \Theta$  существует, однако, величина его не совпадает с теоретическим значением, даваемым формулой (18.13). Таким образом, лишь общая картина наблюдаемой аномалии теплоемкости совпадает с предсказанием теории, основанной на модели молекулярного поля. Отметим наличие небольших остатков аномалии теплоемкости и выше точки Кюри (см. ниже). Скачок теплоемкости в Ni очень подробно проанализирован в работе Краусса и Варнке [10]. Скачок теплоемкости в Fe исследовали Клиникхарт [11] и Цуитхоф [12], в Co — Умино [13]. Сплавы Ni — Fe исследовались в работах [9] и Кайя и Накайама [14], сплавы Ni — Cu — в [11] и работе Грю [15], сплавы Fe — Co — Ni и Co — Ni — в работе [14], сплав Ni<sub>3</sub>Mn — в работе Томпсона [16]. Проведены также подробные исследования скачка теплоемкости вблизи точек Кюри и Нееля в редкоземельных металлах: Gd [17], Tb [18], Dy [19], Ho [20], Er [21], Tm [22] и Sm [23]. Более подробно вопрос о теоретической интерпретации «максимумов» теплоемкости и других свойств вблизи точек Кюри и Нееля, который оказывается гораздо сложнее, чем это предсказывается теорией молекулярного поля, будет обсужден в § 4 (см. также [509, 510]).

5. Магнетокалорический эффект. В гл. 17 мы уже указывали на невозможность точного определения  $I_s(T)$  и точки Кюри из чисто магнитных измерений и на то, что имеются экспериментальные возможности, позволяющие обойти эти затруднения, исключив влияние истинной намагниченности на функцию  $I_s(T)$ . Это делается при помощи исследования температурного хода немагнитных свойств ферромагнетиков.

Одним из наиболее точных косвенных методов определения  $I_s(T)$  и  $\Theta$  является измерение магнетокалорического эффекта (см. гл. 16). Исторически изучение именно

\* При  $T \approx \Theta$  опыт дает отклонение от (18.11), и, кроме того, при количественном сравнении теории с опытом вместо  $\Theta$  (ферромагнитной точки Кюри) в (18.11) следует подставить несколько отличную величину  $\Theta_{\text{пм}} \neq \Theta$  ( $\Theta_{\text{пм}}$  — парамагнитная точка Кюри). Этот вопрос рассмотрен, например, в работах Вонсовского [8, 9]; см. также ниже в § 2, п. 3 и § 4.

этого эффекта и явилось наиболее ярким экспериментальным доказательством существования самопроизвольной намагниченности, а также позволило определить ее зависимость от температуры.

Повышение температуры магнетика  $\Delta T$  при его адиабатическом намагничивании, как это следует из формул (16.15) и (16.18), имеет место лишь при истинном намагничивании ( $H \neq 0$  \*). Происходящее при этом увеличение числа параллельных спинов уменьшает энергию обменного взаимодействия и энергию по отношению к внешнему магнитному полю. Получающийся «выигрыш» в энергии не может «уйти» из системы при условии ее адиабатической тепловой изоляции, поэтому увеличивается тепловая энергия элементарных магнетиков, т. е. происходит нагревание тела. Наоборот, при выключении поля в адиабатически замкнутом магнетике разрушается упорядоченная параллельная ориентация спинов за счет внутренней тепловой энергии тела, что и приводит к его охлаждению (см. гл. 16).

Если вместо формулы (16.13) выбрать другой термодинамический потенциал  $U' = U - (1/4\pi) \mathbf{H}\mathbf{B}$ , то для приращения энтропии (при  $d\rho' = 0$ ) получим вместо (16.14)

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U'}{\partial T} \right)_H dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U'}{\partial H} \right)_T + \frac{B}{4\pi} \right] dH. \quad (18.14)$$

Используя условие адиабатичности  $dS = 0$ , а также соотношения типа

$$\frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right),$$

находим из (18.14)

$$dT = - \frac{T}{4\pi} \frac{\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_H}{C_H} dH, \quad (18.15)$$

где  $C_H = T(\partial S/\partial T)_H$  — теплоемкость. Заменяя в (18.15)  $(\partial B/\partial T)_H$  на  $4\pi(\partial I_s/\partial T)$ , получаем [см. также (16.18)]

$$dT \approx - \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial I_s}{\partial T} \right) dH. \quad (18.16)$$

Величина  $(\partial I_s/\partial T)$  отрицательная (см., например, рис. 18.1), поэтому при адиабатическом увеличении поля ферромагнетик нагревается. Таким образом, вдали от точки Кюри, где  $(\partial I_s/\partial T)$  и  $C_H$  слабо зависят от  $H$ , рост температуры по (18.16) происходит линейно с полем. Приведенные на рис. 18.3 графики  $\Delta T$  для Fe, полученные Поттером [5], подтверждают этот вывод. По наклону этих прямых для  $H \rightarrow 0$  и по данным для  $(\partial I_s/\partial T)_{H=0}$  из (18.16) можно определить теплоемкость  $C_H(T)$  из чисто магнитных измерений и сравнить ее со значениями, полученными из калориметрических измерений. Сравнение вычисленных таким образом значений  $C_H$  с калориметрическими данными [11] дает расхождение примерно в 15—25 %, что достаточно удовлетворительно для такого рода сравнений. Это расхождение связано с качественным описанием теплоемкости решетки (в рамках теории Дебая), что и сказывается на сравнении с калориметрически определяемым значением  $C_H$ , поскольку последнее получается после вычитания из измеренной полной теплоемкости приближенно оцененной теплоемкости решетки.

На основании этих данных можно построить температурную зависимость магнетокалорического эффекта  $\Delta T(T)$ . На рис. 18.4 изображены кривые  $\Delta T(T)$  для трех различных значений поля. Все они имеют максимум в точке Кюри, позволяя тем самым точно определить последнюю.

Весьма важным является вывод зависимости магнетокалорического эффекта от намагниченности. Чтобы найти явный вид этой зависимости воспользуемся соотношением для  $dT$  при  $dS = 0$ , полученным из выражения, аналогичного (18.14), в котором вместо независимой переменной  $H$  выбрана индукция  $B$ . Это дает вместо (18.15)

$$dT = \frac{T}{4\pi C_B} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_B dB. \quad (18.17)$$

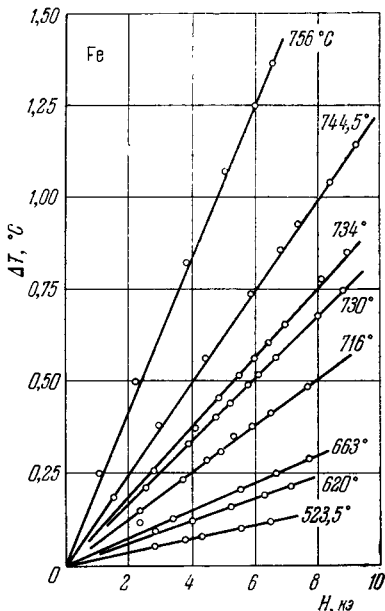


Рис. 18.3. Зависимость магнетокалорического эффекта  $\Delta T$  от магнитного поля  $H$  в Fe при разных температурах (Поттер [5]).

\*) Строго говоря, это не совсем точно, так как на этот эффект оказывает влияние и часть свободной энергии, связанная с энергией магнитной анизотропии, а следовательно, с процессами вращения (подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. 25).

При  $H=0$ , найдя  $(\partial H/\partial T)_B$  из (18.9), а именно:

$$T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_B \approx \frac{H + H_{\text{мол}}}{1 + \frac{k_B(T - \Theta)}{4\pi N \mu_B}} \approx H + H_{\text{мол}}$$

(ибо  $[k_B/4\pi N \mu_B(T - \Theta)] \ll 1$ ), получим

$$dT = \frac{1}{C_B} (H + H_{\text{мол}}) \quad \text{при } I > I_s,$$

$$dT = 0 \quad \text{при } I < I_s,$$

но так как при всех достижимых полях  $H \ll H_{\text{мол}} = \mathfrak{N}I$ , то в ферромагнитной области температур ( $T < \Theta$ )

$$dT = 0 \quad \text{при } I < I_s,$$

$$dT \approx \frac{\mathfrak{N}}{2C_B} dI^2 \quad \text{при } I > I_s,$$

или, интегрируя, получаем

$$\Delta T = \frac{\mathfrak{N}}{2C_B} (I^2 - I_s^2). \quad (18.18)$$

В парамагнитной области (18.18) принимает вид  $\Delta T = (1/2C_B) [(1/\chi) + \mathfrak{N}] I^2$ . Если имеет место закон Кюри—Вейсса (18.11), то, подставляя значение  $\chi$  и используя соотношение  $C' = \Theta/\mathfrak{N}$ , находим

$$\Delta T = \frac{\mathfrak{N}T}{2\Theta C_B} I^2. \quad (18.19)$$

Итак, мы приходим к выводу, что  $\Delta T$  ниже и выше точки Кюри растет пропорционально квадрату истинной намагниченности. Различие между ферромагнитной и парамагнитной областями заключается в том, что в первом случае прямые  $\Delta T(I^2)$  пересекают ось  $I^2$  в точках  $\mathfrak{N}I_s^2/2C_B$ , а во втором — выходят из начала координат.

Кроме того, эти прямые отличаются и угловыми коэффициентами. Для  $T < \Theta$  этот коэффициент практически не зависит от температуры и равен  $\mathfrak{N}/2C_B$ , а для  $T \gg \Theta$  он равен  $\mathfrak{N}T/2\Theta C_B$ , т. е. линейно растет с температурой. Опытные данные для (18.18) и (18.19) приведены на рис. 18.5 (Поттер [5]).

Наиболее интересной является возможность определения самопроизвольной намагниченности  $I_s$  с помощью формулы (18.18). Как видно из рис. 18.5, ниже точки Кюри линейная зависимость  $\Delta T$  от  $I^2$  будет наблюдаться лишь при достаточно сильных полях, когда намагничивание становится истинным. Отклонение от прямолинейности

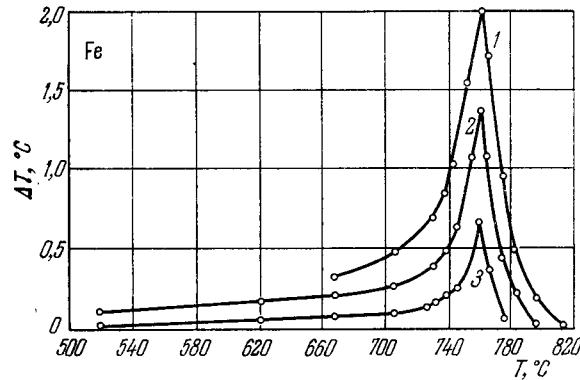


Рис. 18.4. Зависимость магнетокалорического эффекта  $\Delta T$  от температуры  $T$  для Fe при различных полях: 1)  $H=8000$  э; 2) 5000 э; 3) 2000 э (Поттер [5]).

обусловлено тем, что при выводе (18.18) не учтены процессы технического намагничивания, благодаря которым истинное намагничивание начинается еще до того, как достигнуто техническое насыщение во всем образце. Если продолжить прямолинейную часть экспериментальных изотерм до пересечения с осью  $I^2$ , то точки пересечения дадут  $I_s^2$ , соответствующие температурам изотерм. Именно таким образом и определяется самопроизвольная намагниченность вблизи точки Кюри. На кривой  $I_s(T)$  (рис. 18.6) экспериментальные точки для температур вблизи точки Кюри получены путем экстраполяции кривых  $\Delta T(I^2)$  магнетокалорического эффекта.

Измерения магнетокалорического эффекта были проведены на сравнительно небольшом числе ферромагнетиков. Кроме классических исследований Вейсса и Форрера [4] и Поттера [5], упомянем еще работы Сексмита и др. [24, 25], в которых исследовался этот эффект в кобальте, а также в сплаве из системы Cu — Ni (с 27,5% Cu)

и в магний-цинковом смешанном феррите ( $MgO \cdot ZnO \cdot 2Fe_2O_3$ ). А. К. Кикоин [26] провел исследования на соединении  $Sr - Te$ , Ивановский [27] — на  $Co$ , Ивановский и Денисов [28] — на соединении  $Fe_3Al$  и в высококоэрцитивном сплаве альнико и на кобальте

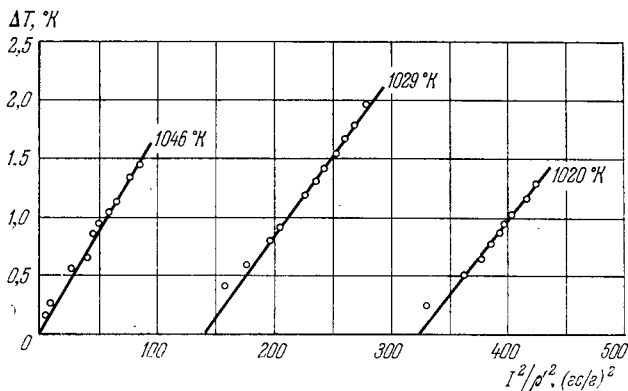


Рис. 18.5. Зависимость магнетокалорического эффекта  $\Delta T$  от квадрата удельной намагниченности  $I^2/\rho'^2$  для  $Fe$  ( $\rho'$  — плотность). Пересечение экспериментальных кривых (каждая из которых соответствует определенной температуре) с осью абсцисс дает значение квадрата удельной самопроизвольной намагниченности  $I_s^2/\rho'^2$  (Поттер [5]).

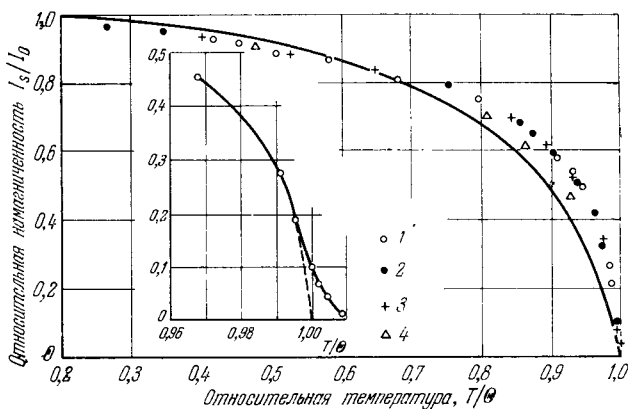


Рис. 18.6. Температурная зависимость относительной самопроизвольной намагниченности  $I_s/I_0$ . Сплошная кривая — теоретическая, построенная по формуле (18.5). На внутреннем графике показан участок кривой вблизи  $T = \Theta$ . Точками показаны экспериментальные данные: 1 — монокристалл  $Fe$  [5]; 2 — электротехническое железо [5]; 3 — армо-железо; 4 —  $Ni$  [4].

[29]; наконец, Карчевский [30] исследовал эффект в ферромагнитных соединениях урана, Гартон и др. [31] — в трихлориде гадолиния, Знаменский и Факидов — в сплаве  $CuMn$  [32], Белов и др. [33] обнаружили аномальный знак магнетокалорического эффекта в ферритах вблизи точки компенсации (см. гл. 22)\*).

## § 2. Уточнение теории молекулярного поля в рамках квазиклассического метода

**1. Общие замечания.** В изложенной выше теории молекулярного поля взаимодействие между электронами учитывалось слишком грубо — введением добавочного члена (18.4) в энергию, зависящего от намагниченности тела. Это эквивалентно тому, что принимается во внимание лишь порядок в расположении спинов на далеких расстояниях (дальний магнитный порядок). С другой стороны, как будет показано ниже, энергия  $A_1$  во многих случаях приводит к силам, действующим заметным образом именно

\*) О методе измерения магнетокалорического эффекта в ферромагнитных полупроводниках см. работу Заветы [34].

на близких расстояниях. Поэтому термодинамически равновесное состояние ферромагнетика должно определяться ближним порядком между спинами \*). Однако, оставаясь в рамках *классического* статистического метода, есть опасность получить результаты, которые могут даже качественно не совпадать с опытом, ибо ферромагнетизм — существово *квантовое* явление. Тем не менее квазиклассическая теория молекулярного поля с учетом порядка на близких расстояниях в иллюстративно-качественном отношении безусловно полезна.

Впервые учет «магнитного порядка» на близких расстояниях в схеме Изинга [1] был сделан в работе Стильбанса [35], который, используя квазихимический метод, развитый в теории упорядочивающихся сплавов, дал теоретическое объяснение «остаткам» аномалии теплоемкости при температурах выше точки Кюри. Эти «остатки» вызваны необходимостью разрушения порядка на близких расстояниях, который еще частично сохраняется и выше точки Кюри.

Разработка этого метода была продолжена Вонсовским [8, 9] [см. также Вонсовский и Шур (1948)], который дал теоретическое объяснение упомянутому выше опытному факту различия между ферромагнитной и парамагнитной точками Кюри и показал, что парамагнитная восприимчивость вблизи точки Кюри имеет конечное значение, а не стремится к бесконечности, как это следует из (18.11), где не учтен ближний порядок.

Канер [36], а также Тредголд [37] развили квазиклассическую статистическую теорию ферромагнетизма, используя метод моментов, применяемый также и в теории упорядочивающихся сплавов (см. Кирквуд [38]).

Квазиклассическая теория ферромагнетизма была также рассмотрена в работах [39—59]. Имеется обширная более поздняя литература (см., например, [60—80]) и обзоры Домба [81] и Браута [82] и, наконец, весьма интересная в связи с рассматриваемой проблемой монография о природе критического состояния Фишера [83], в которой имеется подробная библиография, а также книга Стенли [511].

На первый взгляд может показаться, что такой большой интерес к грубой изинговской модели не оправдан физически. Однако принципиальные трудности, возникающие при теоретической трактовке фазовых переходов второго рода, к которым относятся и многие «магнитные превращения», заставляют обратиться к изинговской модели, рассмотрение которой может помочь в решении этого принципиального вопроса (см. § 3).

В отличие от теории молекулярного поля, когда учитывается только зависимость энергии  $U$  от степени дальнего порядка  $y$ , будем теперь учитывать зависимость  $U$  от ближнего порядка. Если ограничиться взаимодействием ближайших соседей (такое приближение допустимо в случае «короткодействующего» характера обменных сил, см. гл. 19), то энергию  $U$  можно представить в виде

$$U = 2p_{+-}A, \quad (18.20)$$

где  $p_{+-}$  — полное число ближайших антипараллельных соседств во всем кристалле, а  $2A$  — энергия, приходящаяся на пару ближайших соседей. При выбранной нормировке энергия обмена двух параллельных спинов считается равной нулю, а двух антипараллельных — равной  $+2A$ .

Используя обозначения (18.1) для намагниченности системы (вправо), получим

$$I = N\mu_B \left( \frac{2r}{N} - 1 \right) = N\mu_B y. \quad (18.21)$$

Полная энергия системы в присутствии внешнего магнитного поля  $H$  будет иметь вид

$$U(y, p_{+-}, H) = -N\mu_B y H + 2p_{+-}A. \quad (18.22)$$

\*) В этом смысле проблема магнитного порядка является частным случаем общей задачи *кооперативных явлений* взаимодействующих атомных частиц.

Термодинамические свойства системы будут определены, если известна статистическая сумма (5.21), которая в данном случае равна

$$Z = \sum_{y, p_{+-}} g(y, p_{+-}) \exp \left[ -\frac{U(y, p_{+-}, H)}{k_B T} \right]. \quad (18.23)$$

Эта общая формула переходит в формулу теории молекулярного поля, если считать, что число  $p_{+-}$  пропорционально квадрату относительной намагниченности  $y^2$  [замена (18.20) на (18.4)], и принять, что статистический вес  $g(y, p_{+-})$  равен по (18.2)  $\binom{N}{r}$ , т. е. зависит только от  $y = (2r/N) - 1$ . Оба эти условия означают, что в теории Вейсса учитывается лишь порядок на дальних расстояниях, который определяется разностью правых и левых спинов по всему домену, независимо от их детального взаимного расположения. Ближний же порядок считается при этом просто равным дальнему, т. е. числа ближайших соседей разной ориентации у любого спина предполагаются пропорциональными полным числам правых и левых спинов в домене. Это значит, что если из полного числа  $z$  ближайших соседств какого-то спина некоторая доля их  $r'$  относится к правым, а  $1 - r'$  к левым спином, то считается, что  $r' \doteq r/N$ . Таким образом, локальная намагниченность ближайших соседей у каждого спина равна намагниченности, рассчитанной по всему кристаллу, а число  $p_{+-}$  равно

$$p_{+-} = \frac{r}{N} \left( 1 - \frac{r}{N} \right) \frac{zN}{2}. \quad (18.24)$$

В реальном кристалле это не имеет места, так как параллельные спины под действием обменных сил стремятся «слипаться» в отдельные рои, подобно атомам газа при его конденсации или образованию флуктуаций плотности в неидеальном газе. При низких температурах эти флуктуации очень велики. При высоких температурах ( $T > \Theta$ ) приближение, не учитывающее ближнего порядка, более законно. Однако и в этом случае имеются еще флуктуации параллельных спинов в малых объемах, вызываемые силами обмена и приводящие к отличной от нуля локальной намагниченности в отсутствие результирующего магнитного момента во всем объеме ферромагнетика, т. е. в отсутствие дальнего порядка ( $y = 0$ ).

В отличие от теории Вейсса, статистическая сумма (18.23) учитывает ближний порядок. Мерой этого порядка является число антипараллельных соседств  $p_{+-}$ , которое, вообще, связано с дальним порядком  $y$ , но уже не так просто, как в случае теории молекулярного поля. При каждом данном значении  $y$  может быть много распределений с различными значениями  $p_{+-}$  и энергиями  $U(y, p_{+-})$ . Основная трудность в вычислении суммы (18.23) заключается в подсчете статистического веса  $g(y, p_{+-})$ , который равен числу способов распределения  $r$  правых и  $N - r$  левых спинов по  $N$  узлам решетки при заданном числе  $p_{+-}$ . Эта задача становится элементарно простой в случае очень высоких температур, когда энергия обмена не в состоянии поддержать корреляцию между спинами даже на близких расстояниях ввиду интенсивного действия теплового движения, разрушающего ближний порядок ( $k_B T \gg zA_1$ ).

Статистическая задача теории ферромагнетизма в изинговском приближении с учетом ближнего порядка решается точно в единственном случае одномерной цепочки спинов. Изящное математическое решение одномерной задачи Изинга принадлежит Беккеру и Дерингу (1939).

Переход к двух- и трехмерным кристаллам сильно усложняет расчет. Поэтому приходится идти путем приближений. Двухмерный случай подробно рассмотрели Монтролл [40], Крамерс и Ванье [41], Онзагер [42, 43]. (См. также Домб [81], Дыхне и Румер [57] и ниже § 3.)

Наиболее простым приближенным решением трехмерной проблемы Изинга является квазихимический метод, развитый Фаулером и Гугенхеймом [84]. К теории ферромагнетизма этот метод применили Стильбанс [35] и Вонсовский [8, 9]. Остановимся на кратком изложении этого метода.

**2. Квазихимический метод.** Полное число ближайших соседств между  $N$  узлами решетки равно  $1/2 zN$ . Если через  $x$  обозначить долю антипараллельных ближайших соседств, то их полное число  $p_{+-}$  равно

$$p_{+-} = \frac{1}{2} zNx. \quad (18.24a)$$

При полном порядке (ближнем и дальнем) при  $T=0^\circ\text{K}$  величина  $x=0$  и согласно (18.24a)  $p_{+-}=0$ . Обменная энергия кристалла согласно (18.20) равна

$$U = zNAx. \quad (18.25)$$

Таким образом, для того чтобы описать магнитные свойства ферромагнетика, надо определить термодинамически равновесное значение  $\bar{x}$ . При вычислении  $\bar{x}$  и используется квазихимический метод. Изменение числа  $x$  связано с процессом (реакцией) обмена между антипараллельными спинами. Каждая такая реакция изменяет число параллельных и антипараллельных соседств, а следовательно, по (18.25) связана с изменением величины обменной энергии кристалла. Пусть участвующий в реакции обмена положительный спин (+) имел вначале  $z_{1+}$  параллельных и  $z_{1-} = z - z_{1+}$  антипараллельных ближайших соседей, а отрицательный спин (-) имел  $z_{2+}$  антипараллельных и  $z_{2-} = z - z_{2+}$  параллельных соседей. Тогда процесс обмена для положительного спина можно описать реакцией

$$z_{1+} (+ +) + (z - z_{1+}) (+ -) \rightleftharpoons z_{1+} (- +) + (z - z_{1+}) (- -) + 2(2z_{1+} - z) A$$

(последнее слагаемое в правой части дает возрастание энергии обмена при реакции), а для отрицательного — реакцией

$$z_{2-} (- -) + (z - z_{2-}) (- +) \rightleftharpoons z_{2-} (+ -) + (z - z_{2-}) (+ +) + 2(2z_{2-} - z) A.$$

Складывая почленно эти равенства и перенося члены (+ +) и (- -) в одну сторону, находим

$$(z_{1+} + z_{2-} - z) (+ +) + (z_{1+} + z_{2-} - z) (- -) \rightleftharpoons 2(z_{1+} + z_{2-} - z) (- +) + 4(z_{1+} + z_{2-} - z) A.$$

Поэтому, независимо от числа ближайших соседей  $z$  и способа разбиения его на  $z_{1+}$  положительных и  $z_{1-}$  отрицательных соседей, каждая реакция обмена имеет вид

$$(+ +) + (- -) \rightleftharpoons 2(- +) + 4A. \quad (18.26)$$

$4A$  дает работу, затраченную при эндотермической реакции замены двух параллельных соседств двумя антипараллельными. Согласно (18.24a) полное число ближайших соседств между положительными спинами равно

$$p_{++} = \frac{1}{2} zN \left( r' - \frac{x}{2} \right) \quad (18.27)$$

и между отрицательными

$$p_{--} = \frac{1}{2} zN \left( 1 - r' - \frac{x}{2} \right); \quad (18.28)$$

здесь использовано введенное выше обозначение  $r' = r/N$ . При равновесии «реакция» (18.26) требует, чтобы выполнялся «закон действующих масс»

$$\frac{p_{++} \cdot p_{--}}{p_{+-}^2} = \frac{1}{4} \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right). \quad (18.29)$$

Если правую часть (18.29) заменить единицей (что законно при  $k_B T \gg 4A$ ), а в (18.27), и (18.28) положить  $x/2$  равным нулю, то мы снова приходим к приближению Вейсса, не учитывающему ближнего порядка  $x = r'(1 - r')$  [см. (18.24)]. Экспоненциальный фактор  $\exp(4A/k_B T)$  делает более выгодным два параллельных соседства по сравнению с двумя антипараллельными. Соотношение (18.29), безусловно, точнее приближения Вейсса, однако строгого доказательства законности такого уточнения пока еще никем не дано.

Согласно (18.24a), (18.27) и (18.28) «закон действующих масс» (18.29) принимает вид

$$\left( r' - \frac{\bar{x}}{2} \right) \left( 1 - r' - \frac{\bar{x}}{2} \right) = \frac{\bar{x}^2}{4} \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right),$$



откуда, решая квадратное уравнение, находим термодинамически равновесное значение  $\bar{x}$  при заданном дальнем порядке  $r'$ :

$$\bar{x} = \frac{\left\{ 1 + 4r'(1-r') \left[ \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} - 1}{\left[ \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right]}$$

(поскольку  $\bar{x} > 0$ , то корень квадратный со знаком минус не дает физически допустимого решения)\*). Вводя вместо  $r' = r/N$  относительную намагниченность  $y$  по (18.21), находим

$$\bar{x} = \frac{\left\{ 1 - (1-y^2) \left[ \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} - 1}{\left[ \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right]}. \quad (18.30)$$

Найденное равновесное значение  $\bar{x}$ , учитывающее ближний порядок, позволяет дать в рамках данного приближения полное термодинамическое описание рассматриваемой системы. В частности, для равновесного значения энергии, согласно (18.25) и (18.30), имеем

$$\frac{U(y)}{zNA} = \frac{1-y^2}{\left\{ \left[ 1 + (1-y^2) \left( \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right) \right]^{1/2} + 1 \right\}}. \quad (18.31)$$

Если в (18.31)  $\exp(4A/k_B T)$  заменить единицей, то снова (с точностью до аддитивной постоянной) приходим к формуле Вейсса (18.4), если учесть, что  $A_1 = zA/2$ . С помощью (18.31) можно вычислить свободную энергию по известной термодинамической формуле [см. (5.2) и (5.3)]

$$-\frac{\partial [F^I(y)/T]}{\partial (1/T)} = U(y). \quad (18.32)$$

Если интегрирование вести от определенного предела  $1/T = 0$  ( $T = \infty$ ), то константа интегрирования для  $F^I(y)/T$  равна  $-k_B \ln g(y)$  (т. е. энтропии идеального газа спинов при  $k_B T \gg 4A$ ), где  $g(y)$  — статистический вес, равный числу способов распределения спинов по узлам решетки при заданном  $y$ , т. е.

$$g(y) = \frac{N!}{(r'N)! [(1-r')N]}.$$

В приближении Стирлинга

$$\ln g(y) \approx N [2 \ln 2 - (1+y) \ln(1+y) - (1-y) \ln(1-y)]. \quad (18.33)$$

Итак, по (18.32), (18.31) и (18.33) имеем

$$\begin{aligned} \frac{F^I(y)}{Nk_B T} &= (1+y) \ln(1+y) + (1-y) \ln(1-y) - 2 \ln 2 + \\ &+ \frac{z}{2} \int \frac{(1-y^2) d \left( \frac{4A}{k_B T} \right)}{\left\{ 1 + (1-y^2) \left[ \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} + 1}. \end{aligned}$$

Для удобства вычисления интеграла вводим обозначение

$$\left\{ 1 + (1-y^2) \left[ \exp \left( \frac{4A}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} = \alpha(y, T) = \alpha \quad (18.34)$$

и после интегрирования находим

$$\begin{aligned} \frac{F(y)}{Nk_B T} &= (1+y) \ln(1+y) + (1-y) \ln(1-y) - 2 \ln 2 + \\ &+ \frac{z}{2} \left[ (1+y) \ln \frac{\alpha+y}{1+y} + (1-y) \ln \frac{\alpha-y}{1-y} - 2 \ln \frac{\alpha+1}{2} \right]. \quad (18.35) \end{aligned}$$

\* Величина  $\bar{x}$ , входящая в эти равенства, является уже не микроскопической величиной, а ее средним термодинамическим (статистическим) значением, поскольку мы имеем дело с термодинамическим законом (18.29) для равновесных состояний.

Соотношение (18.35) дает зависимость свободной энергии ферромагнетика от температуры  $T$  и намагниченности  $y$ . При  $k_B T \gg 2A$  (18.35) переходит в соответствующую формулу (18.3) теории Вейсса. Фактически при каждой температуре  $T$  осуществляется намагниченность  $y$ , отвечающая минимуму  $F'(y)$ , условием которого является

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{Nk_B F} \frac{\partial F^I(y)}{\partial y} &= -\frac{z-2}{2} \ln \frac{1+y}{1-y} + \frac{z}{2} \ln \frac{\alpha+y}{\alpha-y} = 0, \\ \frac{1}{Nk_B T} \frac{\partial^2 F^I(y)}{\partial y^2} &= -\frac{z-2}{1-y^2} + \frac{z}{\alpha(1-y^2)} > 0. \end{aligned} \right\} \quad (18.36)$$

Равновесные значения намагниченности являются, таким образом, корнями уравнения:

$$\ln \frac{1+y}{1-y} = \frac{z}{z-2} \ln \frac{\alpha+y}{\alpha-y}. \quad (18.37)$$

Исследование этого уравнения показывает, что оно всегда имеет корень  $y = 0$ . Выше некоторой критической температуры  $\Theta$  этот корень единственный и соответствует минимуму  $F^I(y)$ . Для  $0 \leq T \leq \Theta$ , кроме корня  $y = 0$ , который в этом интервале температур соответствует максимуму  $F^I(y)$ , есть еще один корень  $y > 0$  (если исключить симметричные значения  $y < 0$ ), соответствующий минимуму  $F^I(y)$ . Таким образом, ниже критической температуры — точки Кюри  $\Theta > 0$ , — имеется самопроизвольная намагниченность  $y > 0$ . Точка Кюри определяется из условия, что в ней должны удовлетворяться одновременно три равенства:

$$y = \frac{\partial F^I(y)}{\partial y} = \frac{\partial^2 F^I(y)}{\partial y^2} = 0.$$

Последнее вытекает из того, что для  $T > \Theta$

$$\frac{\partial^2 F^I(y)}{\partial y^2} > 0 \quad (y=0)$$

соответствует минимуму  $F'(y)$ , а для  $T < \Theta$

$$\frac{\partial^2 F^I(y)}{\partial y^2} < 0 \quad (y=0)$$

соответствует максимуму  $F^I(y)$ . Таким образом, в самой критической точке  $T = \Theta$  вторая производная должна обращаться в нуль. В силу (18.36) находим для  $y = 0$ , что  $\exp(2A/k_B \Theta) = z/(z-2)$ , и, следовательно,

$$\Theta = \frac{2A}{k_B \ln [z/z-2]}. \quad (18.38)$$

Из (18.38), в согласии с точным решением задачи одномерной модели Изинга, следует, что при  $z = 2$ , т. е. в одномерном случае,  $\Theta = 0$ . При  $z > 2$  точка Кюри  $\Theta > 0$  и увеличивается с ростом  $z$ . Для плоской квадратной решетки ( $z = 4$ ) при  $A > 0$

$$\Theta = \frac{2A}{k_B \ln 2}.$$

Полученные результаты с количественной стороны весьма приближенные. Подробнее см. обзор Ньюэлла и Монтролла [55].

**3. Сравнение с опытом.** Первая проблема, которая может быть решена, хотя бы качественно, в теории, учитывающей ближний порядок, — это проблема различия между пара- и ферромагнитными точками Кюри [8, 9]. При выводе основных формул теории для парамагнитной области надо учесть внешнее магнитное поле, так же как это было сделано в § 1, п. 2. В правой части (18.37) появится при этом член  $2\mu_B H/k_B T$ . При  $T \gg \Theta$  получаем снова закон Кюри — Вейсса (18.11):

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{k_B \left( T - \frac{zA}{k_B} \right)},$$

и, следовательно, для  $\Theta_{\text{пм}}$  согласно (18.11) имеем

$$\Theta_{\text{пм}} = \frac{zA}{k_B}. \quad (18.39)$$

## Парамагнитные и ферромагнитные точки Кюри

Вещества	$\Theta_{\text{ПМ}}, ^\circ\text{К}$ эксперимент	$\Theta, ^\circ\text{К}$ эксперимент	$\Theta_{\text{ПМ}} - \Theta, ^\circ\text{К}$ эксперимент	$\Theta_{\text{ПМ}} - \Theta, ^\circ\text{К}$ теория
Ni ( $z = 12$ )	650	631	19	108
Co ( $z = 12$ )	1428	1403	25	238
Gd ( $z = 12$ )	302,5	289	12,5	50
Fe ( $z = 8$ )	1101	1043	58	172
Плоская решетка ( $z = 4$ ) *)	$4A/k_B$	$2,8A/k_B$	—	$1,2A/k_B$
Линейная цепочка ( $z = 2$ ) **)	$2A/k_B$	0	—	$2A/k_B$

\*) Согласно (18.38) и (18.39)

$$(\Theta_{\text{ПМ}} - \Theta)_{\text{теор}} = \frac{A}{k_B} \left( z - \frac{2}{\ln [z/(z-2)]} \right),$$

что дает  $\approx A/k_B$  при  $z=8$  и  $\approx 2A/k_B$  при  $z=12$ . Отношение  $A/k_B$  определяется из сравнения  $(\Theta_{\text{ПМ}})_{\text{эксп}}$  с формулой (18.39).

\*\*) Две нижние строки относятся к гипотетическим системам — плоской решетке и линейной цепочке спинов; значения  $\Theta_{\text{ПМ}}$  и  $\Theta$ , помещенные во втором и третьем столбцах таблицы, для этих систем — теоретические.

Из сравнения (18.39) и (18.38) видно, что  $\Theta_{\text{ПМ}} > \Theta$ . На рис. 18.7 дана схематическая картина температурной зависимости самопроизвольной намагниченности  $I_s(T)$  и парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{ПМ}}^{-1}$  по теории Вейсса (сплошная кривая) и по теории, учитывающей ближний порядок (пунктирная кривая). В табл. 18.1 приведены экспериментальные значения  $\Theta_{\text{ПМ}}$ ,  $\Theta$  и разности  $\Theta_{\text{ПМ}} - \Theta$  для четырех ферромагнитных элементов и теоретические значения для плоской ( $z = 4$ ) и одномерной ( $z = 2$ ) решеток. Из данных табл. 18.1 видно, что теория качественно удовлетворительна, но количественно, как и следовало ожидать, очень несовершенна. Впрочем, надо указать, что экспериментальная точность в определении  $\Delta\Theta_{\text{эксп}}$  не очень велика. Этот вопрос более детально рассмотрен в работах Бердышева [85] и Зайцева [86] \*).

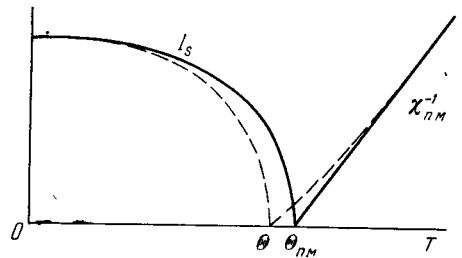


Рис. 18.7. Сравнение температурных зависимостей  $I_s$  (левая часть графика до температур  $T < \Theta$  или  $\Theta_{\text{ПМ}}$ ) и  $\chi_{\text{ПМ}}^{-1}$  (правая часть графика для  $T > \Theta$  или  $\Theta_{\text{ПМ}}$ ) по теории молекулярного поля без учета ближнего порядка (сплошная кривая) и с его учетом (штриховая кривая).

Второй вопрос, получивший также качественное решение в теории, учитывающей ближний порядок, относится к объяснению «остатков»

\*) В работе Зайцева [86] рассмотрение ведется в рамках общей термодинамической теории фазовых переходов второго рода, а в работе Бердышева [85] — модельной квантовой  $s - d$ -обменной теории (см. гл. 20). Нельз [87], обобщив теорию молекулярного поля с учетом флуктуаций мгновенных значений намагниченности, также предсказал различие ферро- и парамагнитной точек Кюри.

ферромагнитных аномалий выше точки Кюри [см. [8, 9] и Вонсовский и Шур (1948)]. Как уже указывалось, все ферромагнитные аномалии имеют довольно резкий максимум при  $T = \Theta$ , после которого они не сразу исчезают, как этого требует теория Вейсса (см. § 1) или термодинамическая теория (см. § 3), учитывающие лишь дальний порядок, а могут сравнительно медленно убывать стремясь асимптотически к нулю при  $T \rightarrow \infty$ . Подробное обсуждение этого вопроса можно найти, например, в обзоре Герлаха [88].

Ландау [89] на примере рассеяния рентгеновских лучей вблизи точек Кюри в упорядочивающихся сплавах показал, что «остатки» аномалий выше точки Кюри хотя бы частично объясняются флуктуациями дальнего порядка при  $T > \Theta$ . Флуктуации самопроизвольной намагниченности особенно резко должны сказываться вблизи точки Кюри, ибо в самой точке Кюри флуктуации  $I_s$  стремятся к бесконечности (см. § 3). Как будет указано в § 3, вблизи точки Кюри имеются особенности термодинамических величин, характер которых еще до конца не выяснен.

Рис. 18.8. Температурная зависимость энергии ферромагнетика  $U(T)$ :  $Oabc$  (— без учета ближнего порядка [по формуле  $U' = \frac{1}{2} zNA(1 - y^2)$ ] и  $Oade$  — с его учетом [см. формулы (18.31) и (18.40)].

Для того чтобы объяснить наличие «остатков» ферромагнитных аномалий выше точки Кюри в качественной теории ближнего порядка, рассмотрим температурную зависимость энергии ферромагнетика (18.31). На рис. 18.8 приведены схематические графики этой зависимости. Кривая  $Oabc$  [ $U = \frac{1}{2}zNA(1 - y^2)$ ] соответствует теории Вейсса [с точностью до постоянного слагаемого она совпадает с (18.4)]. При  $T = \Theta$ , когда  $y \rightarrow 0$ , кривая энергии имеет излом, и при  $T > \Theta$  энергия равна постоянному значению  $\frac{1}{2}zNA$ . Кривая  $Oade$  соответствует (18.31). Вблизи  $T = \Theta$  она не достигает максимума и лишь медленно приближается к своему предельному значению  $\frac{1}{2}zNA$  при  $T \rightarrow \infty$ . Выражение энергии (18.31) при  $T > \Theta$  (где  $y = 0$ ) имеет вид

$$U = zNA \left[ \exp\left(\frac{2A}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (18.40)$$

Кривая  $Oade$  не имеет резкого излома. Медленный рост  $U$  при  $T > \Theta$  соответствует постепенному разрушению ближнего порядка, который исчезает лишь при  $T \rightarrow \infty$ . Если ввести обычное определение параметра ближнего порядка  $\sigma = (2/zN)(p_{++} + p_{--} - p_{+-})$ , то с помощью (18.30), (18.24а), (18.27) и (18.28) легко показать, что

$$\begin{aligned} \text{при } T < \Theta \quad \sigma &\sim y^2, \\ \text{при } T > \Theta \quad \sigma &\sim \text{th}\left(\frac{A}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

На рис. 18.9 приведено схематическое изображение температурной зависимости параметра ближнего порядка; видно, что  $\sigma$  резко уменьшается вблизи  $T = \Theta$  и при  $T > \Theta$  асимптотически стремится к нулю. Такая «нерезкость» температуры Кюри с точки зрения ближнего порядка приводит к тому, что все аномалии ферромагнетиков хотя и имеют крутой максимум при  $T = \Theta$ , но при  $T > \Theta$  не должны сразу идти в нуль, а лишь постепенно убывать в соответствии с постепенным разрушением порядка

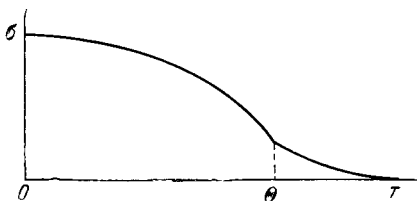


Рис. 18.9. Температурная зависимость параметра  $\sigma$  ближнего магнитного порядка.

на близких расстояниях. В частности, для теплоемкости получаем:

$$\text{при } T < \Theta \quad C_M = -\frac{zNA}{2} \frac{d(y^2)}{dT},$$

$$\text{при } T > \Theta \quad C_M = \frac{zNA}{2k_B T} \frac{4}{[1 + \exp(2A/k_B T)]}.$$

Температурная зависимость  $C_M(T)$  схематически изображена на рис. 18.10\*).

В работе Губанова [90] квазихимический метод распространен на случай аморфных ферромагнетиков, где координационные числа для ближайших соседей в кристаллах заменены на «функцию распределения соседей» в аморфных телах. Однако этот расчет нельзя считать доказательством возможности существования магнитного атомного порядка в аморфных телах (жидкостях) ввиду его квазиклассического характера \*\*)

**4. Метод Бете — Пайерлса — Вейсса.** Способ учета ближнего магнитного порядка в несколько отличной форме от изложенного выше квазихимического метода разработал П. Р. Вейсс [46] на основе работ Бете [95] и Пайерлса [39] (см. также Фирго [51], Браун и Латгинджер [53]). При этом подходе рассматривается кластер (рой) магнитно активных атомов, состоящий из  $i$ -го центрального атома и его  $z$  ближайших соседей. Взаимодействие  $z$  соседних атомов друг с другом и с центральным рассматривается по обычной гейзенберговской схеме обменной связи. Связь же с магнитными атомами, находящимися вне кластера, учитывается с помощью эффективного поля  $H_{\text{эфф}}$ , которое определяется самосогласованным способом. Точка Кюри определяется как температура, ниже которой поле  $H_{\text{эфф}}$  исчезает.

Например, в случае п. к. или о. ц. к. решетки гамильтониан кластера в изинговском приближении можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = -2A s_{zi} \sum_{(б.с.)} s_{zk} - g\mu_B H_{\text{эфф}} \sum_{(б.с.)} s_{zk} - g\mu_B H s_{zi},$$

где  $s_{zi}$  —  $z$ -слагающая спина центрального атома;  $H_{\text{эфф}}$  — эффективное поле, действующее на  $z$  соседних атомов (ближайших к атому  $i$ ) с проекциями спинов  $s_{zk}$ ;  $H$  — внешнее поле, действующее только на центральный атом (оба поля  $H_{\text{эфф}}$  и  $H$  в данном случае направлены вдоль оси  $z$ ). Суммирование ведется по всем ближайшим соседям (б. с.). В случае более сложных решеток, г. ц. к. или гекс. п. у., в  $\hat{\mathcal{H}}$  необходимо еще явно учитывать добавочный член взаимодействия между ближайшими соседями —  $-2A \sum_{(б.с.)} s_{zk} s_{zk}'$ . В модели Изинга обычно предполагается, что  $s_{zi} = s_{zk} = 1/2$ . Тогда

суммарная  $z$ -проекция спинов ближайших соседей равна  $S_z = \sum_{(б.с.)} s_{zk}$ . При этом возможные значения  $S_z$  равны  $-z/2, -(z/2-1), \dots, 0, \dots, z/2$ . Статистический вес состояния с данной энергией, являющийся собственным значением гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}$ , определяется числом возможных размещений спинов с положительной  $z$ -проекцией ( $S_z + z/2$ ) по  $z$  узлам ближайших соседей, т. е.

$$g(S_z) = \frac{z!}{\left(S_z + \frac{z}{2}\right)! \left(S_z - \frac{z}{2}\right)!}.$$

\*) Детальный анализ высокотемпературных разложений для  $C_M$  в схеме Изинга дан в работе Домба и Сайкса [59]; см. также §§ 3 и 4, где дается более близкая к опыту теоретическая зависимость  $C_M(T)$ , и обзоры Домба [81], Броута [82] и книги Фिशера [83] и Стенли [511].

\*\*) Обращаем внимание на сообщение об экспериментальном обнаружении ферромагнетизма в аморфных пленках. Так, в работе Григсона и др. [91] было показано, что в аморфной тонкой пленке железа, осажденного на аморфную угольную подложку при комнатной температуре, имеется намагниченность, составляющая Примерно  $0,16 I_s$  ( $I_s$  — значение насыщения для массивного образца Fe). При кристаллизации пленки величина ее намагниченности возрастает до  $0,65 I_s$ . В работе Мадера и Новика [92] доказано существование ферромагнетизма в аморфных метастабильных сплавах системы Co — Au (в интервале составов с 25—60% Au) в виде пленок толщиной 200—600 Å. См. по этому вопросу также работы [93, 94, 512—519].

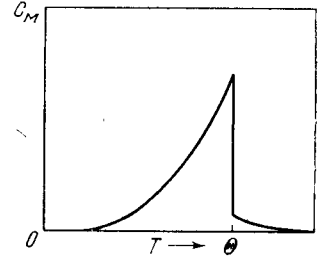


Рис. 18.10. Температурная зависимость  $C_M(T)$  с учетом ближнего порядка.

Следовательно, статистическая сумма имеет вид

$$Z = \sum g(S_z) \exp \left[ -\frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{k_B T} \right].$$

где  $\langle \mathcal{E} \rangle$  — собственные значения оператора. Вычисления этой фазовой суммы, в частности, приводят к формуле (18.38) для точки Кюри. Кривая для температурной зависимости теплоемкости представлена на рис. 18.10.

Результаты расчетов качественно такие же, как и в изложенном выше квазихимическом методе учета ближнего порядка. Заметим, что в методе Вейсса учитывается локальный ближний порядок внутри кластеров и пренебрегается дальним порядком. Поэтому этот метод применим в области температур, близких к точке Кюри (см. также [96, 97, 520]).

**5. Общее качественное описание ферромагнитного превращения.** На основании изложенного можно дать общее качественное описание ферромагнитного превращения. При очень высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ) тепловое движение столь интенсивно, что оно практически разрушает всякую упорядоченную параллельную ориентацию спинов даже в очень малых объемах. При понижении температуры, но при  $T \gtrsim \Theta$  обменные

силы становятся уже достаточно для установления порядка на близких расстояниях. Появляются кластеры параллельных спинов, т. е. флуктуации самопроизвольной намагниченности при  $T \gtrsim \Theta$ . Однако в среднем по всему объему домена число кластеров правой и левой ориентации одинаково, поэтому нет дальнего порядка, нет скачка симметрии, т. е. нет самопроизвольной намагниченности в обычном смысле этого слова. Ориентация локальной намагниченности кластеров сильно зависит от теплового движения, поэтому для их параллельной ориентации требуются гораздо большие магнитные поля, чем для намагничивания ферромагнетика.

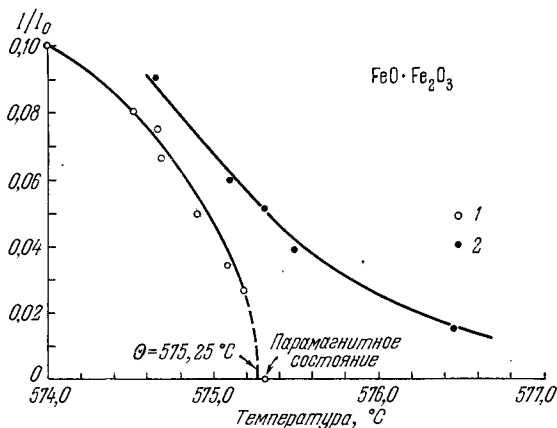


Рис. 18.11. Температурная зависимость относительной намагниченности  $I/I_0$  монокристалла магнетита ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). 1 — в отсутствие внешнего магнитного поля ( $H = 0$ ); 2 — при  $H = 628$  э. По оси абсцисс точка Кюри получена экстраполяцией (см. пунктирную часть кривой для  $H = 0$ ). Справа от пересечения пунктирной кривой на оси абсцисс показана точка, где уже обнаружено парамагнитное состояние. Эти экспериментальные данные служат доказательством точечного характера ферромагнитного превращения (Смит 1981).

ромагнетика при  $T < \Theta$ . Кроме того, при  $T > \Theta$  магнитное поле вызывает одновременно сильное истинное намагничивание, и поэтому в присутствии поля при  $T > \Theta$  вообще мало смысла говорить о самопроизвольной намагниченности. При приближении к точке Кюри энергия обмена, рассчитанная на спин, становится сравнимой с тепловой энергией, и при  $T = \Theta$  имеем  $zA \approx k_B T$ . В этом случае обменное взаимодействие уже может установить не только ближний порядок в виде кластеров упорядоченных спинов с небольшими радиусами корреляции. При  $T = \Theta$  радиус корреляции, а с ним и размер кластера растут настолько, что создается дальний порядок во всем объеме домена. Симметрия всего тела меняется при этом скачком. Дальний порядок начинает непрерывно расти, и уже очень скоро после охлаждения ниже точки Кюри самопроизвольная намагниченность в пределах домена делается столь большой, что даже в присутствии не очень сильного внешнего поля ( $H \ll H_{\text{мол}}$ ), могущего создавать истинную намагниченность (и тем самым «снимать», по существу, магнитный фазовый переход), самопроизвольная намагниченность начинает играть основную роль, задавая тон всему магнитному поведению ферромагнетика.

При *количественной* оценке величины «остатков» аномалий различных свойств ферромагнетиков выше точки Кюри надо проявлять чрезвычайную осторожность. Дело в том, что величина этих «остатков» аномалий и размытость максимумов на кривых температурной зависимости вблизи точки Кюри в значительной степени определяются химической чистотой и однородностью данного ферромагнитного вещества, а также особенностями термодинамического потенциала вблизи точки Кюри (см. ниже).

В связи с обсуждаемым вопросом обращаем внимание на измерения намагниченности в монокристалле магнетита вблизи точки Кюри, которые провел Смит [98]. В этом исследовании с большой степенью точности ( $\sim 0,05^\circ \text{K}$ ) показан точечный характер ферромагнитного превращения. На рис. 18.11 приведены кривые  $I_s(T)$  в непосредственной близости к  $\Theta$  при наличии и в отсутствие внешнего магнитного поля. Таким образом, если флуктуации ближнего порядка существуют и влияют на резкость фазового превращения для кривой  $I_s$ , то это влияние не приводит к размытию точечного характера превращения на величину, большую  $0,05^\circ \text{K}$ . (См. по этому вопросу также работы [99—102].)

### § 3. Термодинамическая теория ферромагнитного превращения

1. Термодинамика фазовых переходов второго рода. Успех феноменологической теории молекулярного поля, несмотря на ее упрощенный характер, показывает, что ряд ее результатов, нашедших качественное подтверждение на опыте, можно получить из общей термодинамической теории.

Переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное по классификации Эренфеста [103] является фазовым переходом второго рода \*). В точке Кюри, где исчезает самопроизвольная намагниченность (дальний магнитный порядок), ферромагнетик сразу меняет свою симметрию. Это прерывное изменение касается только симметрии тела; его состояние при этом меняется непрерывным образом, т. е. остаются непрерывными термодинамический потенциал  $\Phi$  и его *первые* производные (энтропия, объем и т. п.); поэтому, например, в точке Кюри нет скрытой теплоты превращения. Однако *вторые* производные потенциала  $\Phi$  (теплоемкость, сжимаемость и т. п.) терпят разрыв (или скачок) при  $T = \Theta$ . Из общих термодинамических условий равновесия при фазовых переходах *первого рода* известно (см., например, Леонтович [104], Самойлович [105]), что при равновесии в обеих фазах должны быть равны давление, температура и удельные термодинамические потенциалы \*\*), а именно:

$$p_1 = p_2 = p, \quad T_1 = T_2 = T, \quad \Phi_1(p, T) = \Phi_2(p, T). \quad (18.41)$$

Третье условие (18.41) дает функциональную связь между  $p$  и  $T$ , при которых возможно равновесие фаз. Разрешая это уравнение относительно  $p$ , получаем

$$p_1 \rightarrow p_2 = f(T). \quad (18.42)$$

На плоскости  $(T, p)$  соотношение (18.42) дает уравнение *кривой равновесия* двух фаз. Для фазовых превращений *первого рода* при переходе через кривую равновесия *первые* производные потенциала  $\Phi(p, T)$  терпят разрыв, т. е. имеет место скачок энтропии

$$\Delta S = -\Delta \frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial T} \right)$$

и удельного объема

$$\Delta V = \Delta \frac{\partial \Phi}{\partial p} = \left( \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} \right).$$

Поэтому происходит поглощение или выделение тепла:  $\Delta S/T = q$  — теплота перехода.

Фазовые переходы *второго рода* определяются следующими условиями \*\*\*):

1. Термодинамический потенциал  $\Phi(p, T)$  и его *первые* производные непрерывны вдоль кривой равновесия (18.42); поэтому энтропия и удельный объем не имеют скачков

\*) Об исключениях из этого правила см. § 5.

\*\*) Термодинамический потенциал  $\Phi$  (в узком смысле слова), или свободная энергия Гиббса, связаны с энергией системы  $U$  и свободной энергией (Гельмгольца)  $F = U - TS$  соотношением  $\Phi = U - TS + pV = F + pV$  [см. гл. 5 и Ландау и Лифшиц (1964)].

\*\*\*) Здесь используется предположение о возможности дифференцирования термодинамического потенциала  $\Phi$  как функции параметров  $p, T$  и т. д. вблизи точки Кюри. Однако, в силу особенности функции  $\Phi$  в точке  $T = \Theta$  это предположение может и не выполняться (см. ниже).

в точках перехода

$$\Delta S = \Delta V = 0. \quad (18.43)$$

2. Вторые производные потенциала имеют разрыв непрерывности вдоль кривой (18.42), что приводит к скачку теплоемкости

$$\Delta C_p = T \Delta \frac{\partial S}{\partial T} = -T \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial T^2} \right), \quad (18.44)$$

сжимаемости

$$\Delta \alpha = -\frac{1}{V} \Delta \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial p^2} - \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial p^2} \right) \quad (18.45)$$

и коэффициента теплового расширения

$$\Delta \alpha = \frac{1}{V} \Delta \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{V} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial T \partial p} - \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial T \partial p} \right). \quad (18.46)$$

Эти скачки связаны общими термодинамическими соотношениями. Их можно найти, продифференцировав равенства (18.43) вдоль линии фазового перехода, что дает

$$\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} dp_{12} + \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} dT = 0, \quad \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} dp_{12} + \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} dT = 0. \quad (18.47)$$

Поскольку  $dp_{12}$  и  $dT$  — дифференциалы вдоль кривой равновесия (18.42), то  $dT$  можно записать как  $d\Theta$ , где  $\Theta$  — точка Кюри — является функцией давления  $p_{12}$ ; скачки же вторых производных  $\Phi$  в (18.47) можно заменить по (18.44) — (18.46); в итоге находим

$$\frac{d\Theta}{dp_{12}} = \frac{TV \Delta \alpha}{\Delta C_p} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \alpha}. \quad (18.48)$$

Уравнения (18.48) для фазовых переходов второго рода аналогичны уравнению Клапейрона — Клаузиуса для переходов первого рода:  $d\Theta/dp_{12} = T \Delta V / \Delta S$ , которое получается дифференцированием третьего условия (18.41). Однородные уравнения (18.48) имеют нетривиальное решение относительно  $d\Theta/dp_{12}$ , если их детерминант

$$\begin{vmatrix} V \Delta \alpha & -\Delta C_p \\ -\Delta \alpha & \Delta \alpha \end{vmatrix} = 0,$$

откуда и находим искомую связь между скачками (18.44) — (18.46):

$$TV (\Delta \alpha)^2 = \Delta C_p \cdot \Delta \alpha. \quad (18.49)$$

Из (18.48) видно, что скачки термодинамических величин связаны не только между собой по (18.49), но и с величиной смещения точки Кюри, вызванного всесторонним давлением, т. е.  $d\Theta/dp$ .

**2. Сравнение с опытом.** К сожалению, сравнение этих термодинамических соотношений с экспериментом не может быть проведено в полной мере из-за отсутствия достаточного числа необходимых опытных данных для одного и того же вещества \*). Подробное экспериментальное исследование смещения точки Кюри с давлением в различных ферромагнетиках произвел Патрик [106]. Однако наиболее детальный анализ этого вопроса можно найти в работе Д. Блоха [107], где приведен также достаточно полный обзор и библиография важнейших экспериментальных исследований по влиянию высоких давлений на намагниченность и на точки Кюри и Нееля. В табл. 18.2а и 18.2б, заимствованных из работы [107], приведены важнейшие работы по этим исследованиям, и в них указаны диапазоны давлений и температур и исследуемые вещества. Сам Блох провел исследования по влиянию давления на магнитные свойства редкоземельных металлов (Gd, Tb, Dy и Ho), *d*-металлов (Ni и Co), твердых растворов (Ni — Cu, Ni — Si), ряда ферритов со структурой шинели и граната, интерметаллического соединения  $MnAu_2$  и других веществ. В качестве примера на рис. 18.12, а приведены данные его измерений по смещению точки Кюри в Gd и точек Нееля в Tb, Dy и Ho, а на рис. 18.12, б показаны кривые зависимости изменения величины удельной намагниченности  $\sigma = I/\rho'$  ( $\rho'$  — плотность) от давления для Gd, Tb и Dy (при  $T = 77^\circ \text{K}$  и в поле  $H = 29\,000 \text{ э}$ ). Свои опытные результаты и результаты других

\*) Следует также всегда проявлять особую осторожность в связи с упомянутой возможной особенностью функции  $\Phi$  в точке  $T = \Theta$ .



Таблица 18.2а

Важнейшие работы по исследованию изменения намагниченности ферромагнитных и антиферромагнитных веществ под высоким давлением с указанием значений максимальных давления и магнитного поля и области температур при измерениях

Вещество	Максимальное давление, бар	Область температур, °К	Максимальное магнитное поле, э	Источники
Fe, Ni, Fe—Ni, Fe—Co—Pt, Ni—Al, Ni—Cr, Ni—Cu, Ni—Mn	3000	комнатные	11000	[108]
Fe	2000	77—293	2000	[109]
Ni, Fe—Ni, Co	5000	комнатные	слабые поля	[110]
Ni, MnAu <sub>2</sub>	4500	комнатные	10000	[111]
Fe, Ni, Fe—Ni, Ni—Cu	1900	1,7—77	7000	[112]
Fe, Ni, Fe—Ni, Co (монокристалл)	3000	комнатные	12000	[113, 114]
Fe, Ni	15000	200—373	5000	[115, 116]
MnAs	1000	273—373	100000	[117]
Gd, Tb, Dy, Ni, Co, Ni—Cu, Ni—Si, ферриты, MnAu <sub>2</sub>	7000	77—420	30000	[107]

Таблица 18.2б

Важнейшие работы по исследованию влияния давления на точку Кюри и точку Нееля с указанием максимального давления и интервала температур при измерениях

Вещества	Максимальное давление, бар	Область температур, К°	Источники
Fe, Ni, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·FeO	3700	273—1300	[118]
Монели	3000	273—373	[119—121]
Fe—Ni, Ni—Cu, Ni—Al	3000	273—373	[122]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(NiO) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub>	6000	272—373	[123]
MnTe, CrTe, CrTe <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub>	5000	273—373	[124, 125]
MnAs, Mn <sub>2</sub> Sb <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub>	16500	272—373	[126]
CoO	6000	230—550	[127]
Fe, Ni, Co, Gd, Fe—Ni, FeSi, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NiO) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub>	8000	273—1430	[106]
MnF <sub>2</sub>	100	4—77	[128, 129]
MnAu <sub>4</sub> , FeNi, CuMn <sub>1,2</sub> In <sub>0,8</sub>	3000	273—520	[130, 131]
Dy	8500	170—270	[132]
MnF <sub>2</sub> , CoF <sub>2</sub> , MnCO <sub>3</sub> , CoCO <sub>3</sub>	1900	10—300	[133, 134]
Gd, Tb, Dy, Ho, Ni, Co, Ni—Cu, Ni—Si, ферриты, MnAu <sub>2</sub> , Fe—Rh	10000	77—1200	[107]
Fe—Ni (инвар и коллинвар)	25000	?	[135]
Fe, Fe—Ni (инвар)	60000	273—1050	[136]
Ni	60000	273—700	[137]
MnTe	10000	273—350	[138]

авторов. Д. Блох анализирует с точки зрения современных представлений о различных механизмах обменного взаимодействия в *f*- и *d*-металлах и ионных соединениях [косвенный обмен через электроны проводимости

(гл. 20) и косвенный обмен через электронные оболочки немагнитных ионов (гл. 22)]. Во многих случаях ему удалось получить достаточно качественное согласие теории и опыта. За всеми подробностями отсылаем читателей к оригинальной литературе (кроме упомянутых выше, см. также [139—164, 521—523]).

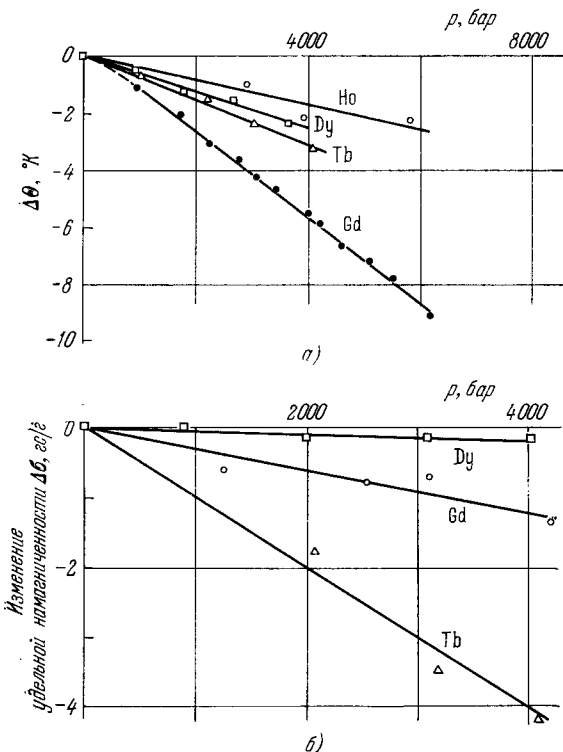


Рис. 18.12. а) Смещение ( $\Delta\Theta$ ) точки Кюри для Gd и точек Нееля для Tb, Dy и Ho под гидростатическим давлением (Д. Блох [107]); б) изменение удельной намагниченности  $\Delta\sigma$ ,  $\text{сГс/г}$  ( $\sigma_s = \sigma_s(p) - \sigma_s(0)$  ( $\sigma_s = I_s/\rho'$ , где  $\rho'$  — плотность) Gd, Tb и Dy с давлением  $p$ , при температуре  $T = 77^\circ \text{K}$  (Д. Блох [107]).

только от координат  $r$ , но и от термодинамических параметров  $T$ ,  $p$ , и т. п. Таким образом, симметрия кристалла с атомной магнитной структурой определяется симметрией как скалярной  $\rho(r)$ , так и векторной функции  $s(r)$  \*\*).

Из кристаллографии известно (см. также гл. 10), что симметрия тела определяется заданием всех возможных преобразований координат, при которых каждый атом кристалла попадает в кристаллографически эквивалентное положение и поэтому все свойства кристалла остаются также инвариантными при любом из таких преобразований (элементов симметрии). Так, например, в кристалле с кубической решеткой операция его поворота на угол, кратный  $90^\circ$ , вокруг оси типа  $\{100\}$  (оси четвертого порядка  $C_4$ ) или операция зеркального отражения в плоскости типа  $(100)$  переводит узлы решетки в эквивалентные места; поэтому такие преобразования для кубических кристаллов являются элементами симметрии. Каждому типу кристаллической решетки (кубической, гексагональной, ромбической и т. п.) можно сопоставить определенный набор таких преобразований симметрии, образующих *точечную группу симметрии* данного кристалла. К этим элементам симметрии еще следует добавить преобразования координат в виде параллельных переносов на определенных расстояния вдоль определенных направлений в кристалле, т. е. трансляции, которые также переводят все узлы решетки в эквивалентные положения. Добавляя трансляции к точечной группе и учитывая

\* См. также изложение этой теории в монографиях Ландау и Лифшица (1964) и Любарского [167]. Применение этой теории к магнитным фазовым переходам произвел в элементарной форме Вонсовский [8, 9] [см. также Вонсовский и Шур (1948) и Гинзбург [168]]. Более детальный теоретико-групповой анализ магнитных переходов дали Дзялошинский [169], Ковалев [170], Солиом [171]; см. также обзор [172] и оригинальные работы [173—190, 524—528].

\*\* Если  $s(r) = 0$ , то кристалл не обладает магнитным порядком, т. е. он либо парамагнетик [когда равно нулю среднее по времени от  $s(r)$ ], либо диамагнетик [когда равны нулю и мгновенные значения функции  $s(r)$  в каждой точке тела].

еще элементы симметрии, являющиеся комбинацией трансляций с поворотами и отражениями (винтовые оси и плоскости зеркального скольжения), получаем *пространственную группу симметрии* кристалла.

Методы кристаллографии дают возможность определить полное число допустимых типов кристаллических решеток. Существует 32 кристаллических класса, каждому из которых соответствует определенная группа точечной симметрии. Эти 32 класса развиваются на семь кристаллических систем, а именно:

Кристаллическая система (сингония)	Кристаллические классы (группы)									
Триклинная . . . . .									$C_1$	$C_i$
Моноклинные . . . . .								$C_s$	$C_2$	$C_{2h}$
Ромбическая . . . . .								$C_{2v}$	$D_2$	$D_{2h}$
Тетрагональная . . . . .	$C_4$	$S_4$	$C_{4h}$	$D_{2d}$	$C_{4v}$			$D_4$	$D_{4h}$	
Ромбоэдрическая . . . . .			$C_3$	$S_6$	$D_3$	$C_{3v}$		$C_{3h}$	$D_{3h}$	
Гексагональная . . . . .	$C_6$	$C_{3h}$	$C_{6h}$	$D_{3h}$	$C_{6v}$	$D_6$		$D_{6h}$		
Кубическая . . . . .			$T$	$T_h$	$T_d$	$O$		$O_h$		

Здесь использованы обозначения Шенфлиса [191] для точечных групп:  $C_i$  — операция инверсии относительно центра симметрии;  $C_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) — поворотная ось  $n$ -го порядка;  $C_{nh}$  — ось  $n$ -го порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии;  $C_s = C_{1h}$ ;  $C_{nv}$  — ось  $n$ -го порядка и плоскости симметрии, проходящие через нее;  $S_n$  — зеркально-поворотная ось  $n$ -го порядка;  $D_n$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ ) — ось  $n$ -го порядка и семейство перпендикулярных к ней осей второго порядка;  $D_{nh}$  — то же, что и  $D_n$ , с добавлением еще плоскостей симметрии, проходящих через оси второго порядка;  $D_{nd}$  — то же, что и  $D_n$ , с добавлением вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через ось  $n$ -го порядка посередине между каждыми двумя соседними горизонтальными осями второго порядка; группа  $T$  получается добавлением к системе осей группы  $D_2$  четырех наклонных осей третьего порядка, повороты вокруг которых переводят оси второго порядка друг в друга; группа  $T_d$  получается из  $T$  добавлением плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через одну ось второго и две оси третьего порядка; группа  $T_h$  получается из  $T$  добавлением трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии, проходящих через каждые две оси второго порядка, а оси третьего порядка становятся зеркально-поворотными;  $O$  — система осей симметрии куба; в группе  $O_h$  к  $O$  добавляются плоскости симметрии. В каждой из 32 точечных групп имеется определенное число элементов симметрии (1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24 и 48). Учет трансляций приводит к тому, что каждому из 32 кристаллических классов соответствует одна или более (до 28) пространственных групп, полное число которых равно 230, как это показал в 1891 г. Федоров [192] \*).

Введенные выше функции плотности  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  должны быть инвариантными по отношению к преобразованиям соответствующей группы симметрии. Тем самым в них учтется дискретная анизотропная структура кристалла в макроскопически усредненном смысле. В связи с тем, что в кристаллах, обладающих магнитной симметрией, необходимо рассматривать две функции плотности, следует сделать некоторые дополнительные замечания. Дело в том, что не все элементы симметрии, допустимые в кристалле при  $\mathbf{s}(\mathbf{r}) \equiv 0$ , т. е. в отсутствие магнитного порядка, будут таковыми при  $\mathbf{s}(\mathbf{r}) \neq 0$ . Действительно, рассмотрим случай о. п. к. ферромагнитного кристалла (Fe), у которого вектор  $\mathbf{I}_s$  направлен вдоль оси [100]. Легко видеть (рис. 18.13), что, например, при преобразованиях симметрии — поворотах вокруг оси [001] на угол  $90^\circ$  или  $180^\circ$  (операции  $C_4$  и  $C_4 \cdot C_4 = C_2$ ), — оставляющих инвариантной функцию  $\rho(\mathbf{r})$ , функция  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  оказывается неинвариантной, так как спиновые магнитные моменты различных узлов при этих поворотах не попадают в эквивалентные положения. Таким образом, класс симметрии функции  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  оказывается более низким (содержит меньше элементов), чем класс симметрии скалярной функции  $\rho(\mathbf{r})$ . Между функциями  $\rho$  и  $\mathbf{s}$  имеется еще одно существенное различие, а именно их различное отношение к операции изменения знака (инверсии) времени (см. также гл. 10). Смысл введения такого преобразования связан с тем, что механические уравнения движения инвариантны к преобразованиям инверсии времени. Поэтому применение этой инверсии к любому термодинамически равновесному состоянию макросистемы должно приводить опять к ее равновесному состоянию. Здесь возможны два случая: либо оба этих состояния (до и после инверсии времени) одинаковы, либо различны. Легко сообразить, что скалярная плотность электронно-ионных зарядов  $\rho(\mathbf{r})$  остается при инверсии времени инвариантной, а векторная функция  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  изменит знак на обратный \*\*).

\*) См. например, приложение IV в книге Любарского [167].

\*\*\*) Это можно усмотреть из того, что магнитный момент  $\mathbf{s}$  является величиной, пропорциональной току  $\mathbf{j}$ , а этот последний пропорционален скорости, которая меняет знак при инверсии времени.

Инверсию времени можно обозначить оператором  $\hat{R}$ . Легко видеть, что если в данном кристалле все свойства инвариантны по отношению к действию преобразования  $\hat{R}$ , то отсюда следует, что для функции  $s(\mathbf{r})$  (если она существует) должно выполняться условие инвариантности, т. е.  $\hat{R}s(\mathbf{r}) = s(\mathbf{r})$ , но, с другой стороны, по самой природе  $s(\mathbf{r})$  мы имеем  $\hat{R}s(\mathbf{r}) = -s(\mathbf{r})$ . Отсюда мы приходим к единственному выводу, что  $s(\mathbf{r}) = -s(\mathbf{r}) = 0$ , т. е. кристалл, инвариантный к преобразованию  $\hat{R}$ , не может обладать атомной магнитной структурой ( $s \equiv 0$ ). В случае кристаллов, не имеющих атомной магнитной структуры, рассмотрение операции  $\hat{R}$  не представляет интереса, так как она

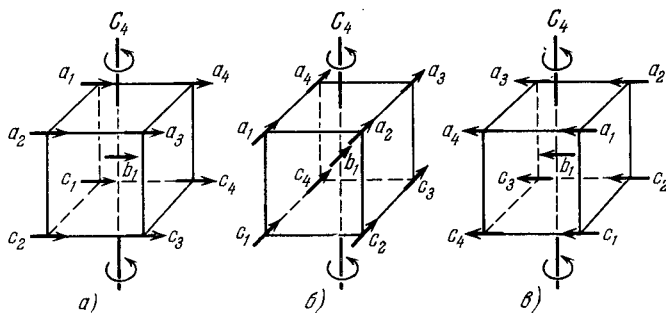


Рис. 18.13. Центрированная кубическая ячейка (о.п.к.) со спинами в узлах (всего 9 узлов:  $a_1, a_2, a_3, a_4$  — на верхней грани,  $b_1$  — в центре куба и  $c_1, c_2, c_3, c_4$  — на нижней грани). а) Исходное положение; б) поворот на  $90^\circ$  ( $C_4$ ); в) поворот на  $180^\circ$  ( $C_4 \cdot C_4 = C_2$ ). Эволюция положений от а) к в) иллюстрирует неинвариантность магнитной кубической решетки к поворотам вокруг осей типа  $C_4$ .

сводится к тождественному преобразованию. В случае же «магнитных» кристаллов учет операции  $\hat{R}$  весьма существен. Свойства таких кристаллов не могут быть инвариантными по отношению к преобразованию  $\hat{R}$ , но они могут оказаться инвариантными по отношению к некоторым комбинациям  $\hat{R}$  с какими-либо из элементов симметрии из 32 обычных классов точечной симметрии. Так, в случае примера рис. 18.13, если одновременно с поворотом на угол  $\pi$  (операция  $C_2$ ) произвести операцию  $\hat{R}$ , то под действием сложной операции  $C_2\hat{R}$  произойдет совмещение эквивалентных узлов и направлений спинов в них. Детальный вывод различных групп симметрии для кристаллов с магнитной атомной структурой был проведен в работе Тавгера и Зайцева [193], Тавгера [194] и в ряде других работ [195—207], а также цитированных выше [169—190]. Всего возможна 1651 магнитная пространственная группа \*).

**4. Теория ферромагнитных превращений по Ландау.** Вернемся к вопросу о природе фазового перехода второго рода. Функции  $\rho(\mathbf{r})$  и  $s(\mathbf{r})$  в точке фазового перехода могут претерпевать изменения как по величине, так и в свойствах симметрии. И величина может меняться либо непрерывно, либо скачком, симметрия же меняется всегда скачком (так как ее изменения сводятся к появлению или исчезновению каких-либо элементов симметрии). В случае фазового перехода первого рода функция  $\rho(\mathbf{r})$  всегда меняется в точке перехода прерывно. Это можно проиллюстрировать с помощью скачка удельного объема. Последний связан с изменением средних расстояний между атомами (переход кристалл — жидкость, жидкость — пар, переходы между различными модификациями кристаллов). Поэтому функция  $\rho(\mathbf{r})$ , расстояние между максимумами которой и соответствует межатомным расстояниям, будет при этом изменяться скачком. Напротив, при фазовых переходах второго рода не наблюдается прерывных изменений величины функций  $\rho(\mathbf{r})$  и  $s(\mathbf{r})$ , а лишь прерывное изменение их симметрии. Так, например, в ферромагнетиках выше точки Кюри  $\Theta$  нет магнитного порядка ( $s \equiv 0$ ), а ниже точки Кюри он появляется ( $s \neq 0$ ). При этом функция  $s(\mathbf{r})$  в отсутствие внешнего

\*) Впервые эти группы были в другой связи предсказаны Шубниковым (см. книги Шубникова, Флинта и Бокя [208] и Кошчика [209]); см. также обзор Опеховского и Гучионе [172], где приведены таблицы магнитных групп (точечных и пространственных).

магнитного поля ( $\mathbf{H} = 0$ ) начиная от  $T = \Theta$  и при дальнейшем понижении температуры ( $T < \Theta$ ) растет непрерывно, без всяких скачков \*).

При построении количественной термодинамической теории ферромагнетизма и антиферромагнетизма в большинстве случаев можно принять, что переход из ферро- или антиферромагнитного состояния в парамагнитное является фазовым переходом *второго* рода, и считать заданной магнитно-кристаллическую симметрию обоих этих состояний. Задача теории сводится к вычислению зависимости намагниченности тела от температуры, давления и внешнего поля. При другом подходе можно не делать никаких предположений о характере фазового перехода и на основе использования только общих свойств симметрии функций  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  решать вопрос о возможности тех или иных магнитно-упорядоченных состояний и характере переходов между ними, затем уже определять зависимость намагниченности от различных термодинамических параметров. Второй путь более общий и последовательный, но и более трудный; поэтому, чтобы лучше уяснить себе конкретное содержание термодинамической теории, мы воспользуемся первым способом.

Напомним еще раз, что существование самопроизвольной намагниченности, по крайней мере в ферро- и антиферромагнетиках с высокими точками Кюри и Нееля ( $\geq 100^\circ \text{K}$ ), связано не с магнитными (релятивистскими) анизотропными взаимодействиями между элементарными магнитными моментами, а с изотропным электростатическим обменным взаимодействием. Влияние магнитного взаимодействия, всегда существующего в кристаллах ферромагнитных тел, во многих ферромагнетиках является, как правило, очень слабым, и в первом приближении его можно рассматривать как малое возмущение. Тогда величину  $I_s$  можно считать интегралом движения по отношению к главному обменному взаимодействию, и в термодинамической теории вектор  $I_s$  допустимо трактовать как независимую переменную, равновесное значение которой можно найти из условия термодинамической устойчивости.

Исходя из приведенных соображений, поведение ферромагнитного тела вблизи точки Кюри удобно описывать с помощью термодинамического потенциала  $\mathcal{F}'$  типа свободной энергии (см. гл. 5), рассматривая его как функцию обычных термодинамических параметров, например плотности  $\rho'$  и температуры  $T$ , и еще одного параметра магнитного порядка  $\eta$  (см. [8, 9], Вонсовский и Шур (1948) и [168]). Величина  $\eta$  определяет степень отклонения симметрии тела в состоянии ниже точки Кюри  $\Theta$  от симметрии состояний выше  $\Theta$ . Ниже предполагается, что два из этих параметров, например  $\rho'$  и  $T$ , могут быть заданы произвольно, а третий,  $\eta$ , определяется из условий минимума потенциала  $\mathcal{F}'$ . В случае ферромагнетизма состояния выше точки Кюри обладают более высокой степенью симметрии, соответствующей беспорядочному распределению правых и левых спинов ( $I_s = 0$ ); поэтому в данном случае (в пренебрежении магнитными силами) в качестве параметра  $\eta$ , определяющего степень «магнитного порядка», можно взять относительную величину самопроизвольной намагниченности  $\eta = I_s/I_0$ .

Для определения термодинамического потенциала  $\mathcal{F}(I, T, \rho', \mathbf{H})$  в присутствии магнитного поля  $\mathbf{H}$  используем одно из равенств (5.5):

$$\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial \mathbf{H}} = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{B} = -\frac{1}{4\pi} \mathbf{H} - \mathbf{I}. \quad (18.50)$$

Интегрируя (18.50) при фиксированной намагниченности ( $d\mathbf{I} = 0$ ), находим

$$\mathcal{F}' = \mathcal{F}'_0(T, \rho', \mathbf{I}) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} - \frac{H^2}{8\pi}. \quad (18.51)$$

\*) Хотя в некоторых кристаллах фазовый переход ферромагнетизм — парамагнетизм может быть и первого рода (см. ниже § 5).

Выше точки Кюри минимуму  $\mathcal{F}'$  соответствует состояние с  $\eta = 0$  (нет самопроизвольной намагниченности), а ниже — состояния с  $\eta \neq 0$  \*).

Вблизи самой точки Кюри параметр  $\eta$  мал, и поэтому там  $\mathcal{F}'$  можно разложить в ряд по степеням  $\eta$ :

$$\mathcal{F}'(\rho', T, \eta) = \mathcal{F}'_0 + \mathcal{F}'_1 \eta + \mathcal{F}'_2 \eta^2 + \mathcal{F}'_3 \eta^3 + \mathcal{F}'_4 \eta^4 + \dots - I \cdot H - \frac{H^2}{8\pi}, \quad (18.52)$$

где  $\mathcal{F}'_0$  и все  $\mathcal{F}'_i$  являются функциями  $\rho'$  и  $T$ .

Прежде чем проводить дальнейшие преобразования, необходимо сделать одно существенное замечание. Как отмечают сами Ландау и Лифшиц (1964) (см. также обзор Румера [56]) и как неоднократно указывалось выше, фазовый переход второго рода представляет собой особую точку термодинамического потенциала, который мы рассматриваем как функцию термодинамических параметров. В этом смысле имеется существенное различие между точками фазового перехода первого и второго рода. В первом случае никаких особенностей для  $\mathcal{F}'$  нет. Действительно, в точке фазового перехода первого рода потенциалы обеих фаз равны [ $\mathcal{F}'_I(\rho', T) = \mathcal{F}'_{II}(\rho', T)$ ] и каждая из функций  $\mathcal{F}'_I$  и  $\mathcal{F}'_{II}$  имеет смысл по обе стороны от линии фазового перехода, где они соответствуют либо абсолютному, либо метастабильному равновесному состоянию. Сама точка является случайным пересечением кривых для этих потенциалов. Во втором случае функции  $\mathcal{F}'_I$  и  $\mathcal{F}'_{II}$  в «чужой» области температур не соответствуют никакому равновесному состоянию (даже метастабильному). Отсюда вытекает важный вывод о невозможности явлений перегрева и переохлаждения при фазовых переходах второго рода (возможны лишь временные явления, связанные с кинетикой установления равновесного распределения моментов, см. ниже). Из сказанного следует, что справедливость разложения (18.52) не очевидна, ибо из-за особенностей в точке фазового перехода второго рода разложение может оборваться на каком-то конечном члене, а коэффициенты разложения могут иметь особенности, как функции параметров  $\rho'$  и  $T$  (подробнее см. обзор Кастелейна и ван Краендонка [210]). Пока еще нельзя сказать, можно ли будет после выяснения особенностей сохранить полученные ниже результаты. В настоящее время проводятся упоминавшиеся уже исследования с моделью Изинга, а также Гейзенберга, которые ставят своей целью выяснить особенность в точке фазового перехода второго рода хотя бы для этой конкретной модели (см. [81, 82, 209–213, 511], а также § 4).

Имея в виду все эти замечания, выясним теперь, какие физические выводы можно получить из разложения (18.52), если оно справедливо.

Выше точки Кюри в более симметричной фазе (с  $\eta = 0$ ) и при  $H = 0$  имеем  $\mathcal{F}' = \mathcal{F}'_0$ . Для того чтобы это соответствовало минимуму  $\mathcal{F}'$ , необходимо выполнение условий

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}'}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} > 0 \quad (T > \Theta). \quad (18.53)$$

Отсюда следует, что выше точки Кюри  $\mathcal{F}'_1(\rho', T) = 0$ . Ниже точки Кюри условие  $\eta = 0$  соответствует неравновесному состоянию. Но так как состояния с положительным значением степени магнитного порядка  $\eta$  физически ничем не отличаются от состояния с отрицательным значением  $\eta$ , то кривые  $\mathcal{F}'(\eta)$  (рис. 18.14) должны быть симметричны относительно оси  $\eta$ . Поэтому ниже точки Кюри  $\eta = 0$  будет соответствовать максимуму  $\mathcal{F}'$ , и, следовательно,  $\mathcal{F}'_1(\rho', T) \equiv 0$  по всей области температур \*\*).  $\mathcal{F}'_2(\rho', T) > 0$  выше точки Кюри в силу (18.53), а ниже точки

\*) Термодинамика не запрещает и обратного расположения этих фаз по температурной шкале, но на опыте его пока не наблюдалось.

\*\*) Доказательство этого может быть получено с помощью теории групп [см. Ландау и Лифшиц (1964)].

Кюри  $\mathcal{F}'_2(\rho', T) < 0$ , так как там минимуму  $\mathcal{F}'$ , т. е. устойчивому состоянию, соответствуют значения  $\eta \neq 0$ . В самой точке Кюри, очевидно, имеем

$$\mathcal{F}'_2(\rho', \Theta) = 0. \quad (18.54)$$

Но для того, чтобы точка Кюри сама соответствовала устойчивому состоянию, т. е. чтобы в ней функция  $\mathcal{F}'(\eta)$  имела минимум при  $\eta = 0$ , необходимо выполнение условий

$$\mathcal{F}'_3(\rho', \Theta) = 0, \quad \mathcal{F}'_4(\rho', \Theta) > 0. \quad (18.55)$$

Здесь возможны два случая: либо  $\mathcal{F}'_3(\rho', T) = 0$  только при  $T = \Theta$ , тогда точка перехода второго рода определяется из двух уравнений (18.54) и (18.55) и, следовательно, является изолированной точкой; либо, в силу свойств симметрии кристалла,  $\mathcal{F}'_3(\rho', T) \equiv 0$ , тогда для точки перехода имеется одно уравнение (18.54), которое дает *линию точек Кюри* на фазовой плоскости  $(T, \rho')$ .

Поскольку мы пренебрегаем магнитной анизотропией ферромагнетика, то векторы  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{H}$  параллельны, а  $\mathcal{F}'_{H=0}$  является анизотропной функцией абсолютной величины намагниченности. Итак, разложение (18.52) в силу всего сказанного выше, примет вид

$$\mathcal{F}' = \mathcal{F}'_0 + a\eta^2 + b\eta^4 + \dots - \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} - \frac{H^2}{8\pi}. \quad (18.56)$$

Согласно (18.54)  $a = \mathcal{F}'_2 = 0$  при  $T = \Theta$ ,  $a < 0$  при  $T < \Theta$  и  $a > 0$  при  $T > \Theta$ .

Разлагая  $a$  вблизи  $T = \Theta$  по степеням малой разности  $T - \Theta$  при постоянном давлении, находим

$$a = \alpha(T - \Theta) + \dots, \quad \alpha > 0. \quad (18.57)$$

В силу (18.55) коэффициент  $b = \mathcal{F}'_4 > 0$  при  $T = \Theta$ , а также в окрестности  $\Theta$ . Таким образом, для малых  $\eta$  (18.56) принимает вид

$$\mathcal{F}' = \mathcal{F}'_0 + \alpha(T - \Theta)\eta^2 + b\eta^4 - \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} - \frac{H^2}{8\pi} \quad (\alpha > 0, b > 0). \quad (18.58)$$

Здесь величина  $b$  в первом приближении берется для точки  $\Theta$ , т. е.  $b = b(\Theta)$ . Выше точки Кюри (при  $\mathbf{H} = 0$ ) равновесному состоянию соответствуют  $\mathcal{F}' = \mathcal{F}'_0$  и  $\eta = 0$ . Ниже точки Кюри равновесное значение  $\eta$  (при  $\mathbf{H} = 0$ ) находим из условия  $\partial \mathcal{F}' / \partial \eta = 0$ , или в силу (18.58)

$$\eta^2 = \frac{\alpha}{2b} (\Theta - T). \quad (18.59)$$

Заменяя  $\eta^2$  через  $I_s^2/I_0^2$ , находим

$$I_s = I_0 \left( \frac{\alpha}{2b} \right)^{1/2} (\Theta - T)^{1/2}. \quad (18.60)$$

С точностью до коэффициента  $(\alpha/2b)^{1/2}$  формула (18.60) совпадает с результатом теории Вейсса (18.7), но, в отличие от (18.7), полученный здесь температурный ход  $I_s$  не зависит от частных предположений модельного характера. Этот вывод являлся бы совершенно строгим термодинамическим выводом, если бы термодинамический потенциал не имел особенностей при  $T = \Theta$ . Фактически, как показывают опыт и более точные расчеты,

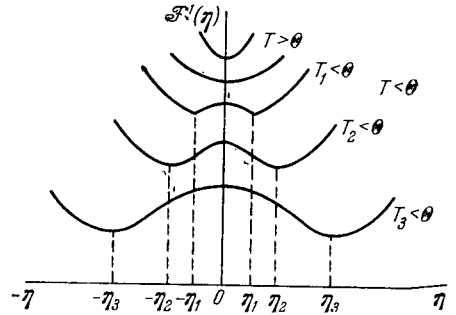


Рис. 18.14. Зависимость термодинамического потенциала  $\mathcal{F}'_2$  от степени магнитного порядка  $\eta$  при различных температурах вблизи точки Кюри  $\Theta$ . Кривым  $\mathcal{F}'(\eta)$  для температур  $T_3 < T_2 < T_1 < \Theta$  соответствуют различные от нуля значения параметра  $\eta$ :  $|\eta_3| > |\eta_2| > |\eta_1| > 0$ .

здесь все обстоит гораздо сложнее (см. ниже § 4). Еще одним недостатком (18.60), как и всех термодинамических выводов, является невозможность определить численно величину коэффициентов  $\alpha$  и  $b$  и их зависимость от давления. Из сравнения (18.60) и (18.7) находим

$$\frac{\alpha}{2b} = \frac{3}{\Theta}. \quad (18.61)$$

Выясним, что происходит с энтропией  $S$  и теплоемкостью  $C_p$  вблизи точки Кюри. Из (18.53), согласно результатам гл. 5, находим

$$S = -\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial T} = S_0 - \alpha \eta^2. \quad (18.62)$$

Здесь  $S_0 = -\partial \mathcal{F}'_0 / \partial T$  — часть энтропии, не зависящая от  $\eta$ , т. е. от самопроизвольной намагниченности. Член  $\partial \mathcal{F}' / \partial \eta \cdot \partial \eta / \partial T$  выпадает в силу условия  $\partial \mathcal{F}' / \partial \eta = 0$ . Отсюда видно, что энтропия изменяется в точке Кюри непрерывно, так как  $\eta$  меняется там тоже непрерывно. Подставляя в (18.62)  $\eta$  из (18.59), находим

$$S = S_0 + \frac{\alpha^2}{2b} (T - \Theta). \quad (18.63)$$

Непрерывность  $S$  при  $T = \Theta$  означает отсутствие скрытой теплоты превращения. Теплоемкость равна (см. гл. 5)

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_{0p} - \alpha T \frac{\partial \eta^2}{\partial T},$$

где  $C_{0p} = T (\partial S_0 / \partial T)_p$ . Выше  $\Theta$  имеем  $\eta = 0$  и, следовательно,  $C_p = C_{0p}$ , ниже  $\Theta$ , согласно (18.59),  $C_p = C_{0p} + \frac{\alpha^2}{2b} T$ , и поэтому скачок теплоемкости  $\Delta C_p$  при  $T = \Theta$  равен

$$\Delta C_p = \frac{\alpha^2}{2b} \Theta. \quad (18.64)$$

Термодинамическая формула (18.64) обладает теми же преимуществами и теми же недостатками по сравнению с выражением для  $\Delta C_p$ , получаемым из теории Вейсса, как и (18.60) по сравнению с (18.7).

Если  $H \neq 0$ , то вместо условия равновесия (18.59) будем иметь (заменив  $\eta = I/I_0$ )

$$\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial I} = 2 \frac{\alpha}{I_0^3} (T - \Theta) I + 4 \frac{b}{I_0^4} I^3 - H = 0, \quad (18.65)$$

т. е. получаем уравнения парапроцесса при  $T \approx \Theta$ ; отсюда можно найти начальную восприимчивость  $\chi = (\partial I / \partial H)_{H=0}$  как выше, так и ниже точки Кюри. Из (18.65) находим

$$\left[ 2 \frac{\alpha}{I_0^3} (T - \Theta) + 12 \frac{b}{I_0^4} I^2 \right] \frac{\partial I}{\partial H} = 1. \quad (18.66)$$

Следовательно, при  $T \gtrsim \Theta$ , где  $I = 0$  при  $H = 0$ , имеем

$$\chi = \frac{I_0^3}{2\alpha(T - \Theta)}. \quad (18.67)$$

Таким образом, мы опять получили знакомую формулу (18.11), из сравнения с которой находим

$$\alpha \approx \frac{3R}{2}. \quad (18.68)$$

Если еще произвести сравнение (18.64) и (18.13), то найдем

$$b = \frac{R\Theta}{12}. \quad (18.69)$$



Легко видеть, что сравнение (18.68) и (18.69) приводит к формуле (18.64). Таким образом, термодинамическая теория в известном смысле подтверждает модельную теорию Вейсса для  $T \approx \Theta$ .

При  $T < \Theta$  и при  $H = 0$  намагниченность  $I$  дается формулой (18.60), поэтому из (18.66) находим в этом случае

$$\chi = \frac{I_0^2}{4\alpha(\Theta - T)}. \quad (18.70)$$

Здесь  $\chi$  является начальной восприимчивостью парапроцесса, так как  $I = I_s \neq 0$  при  $H = 0$ . К этому вопросу мы вернемся в § 4.

Из (18.67) и (18.70) следует, что при  $T \rightarrow \Theta$   $\chi \rightarrow \infty$ . В действительности это означает, что  $\chi$  может достигать больших значений лишь в узкой области температур в непосредственной близости к  $\Theta$ . При  $T$  заметно ниже  $\Theta$  восприимчивость  $\chi \ll 1$  и можно в первом приближении считать, что  $I$  практически не зависит от  $H$  (насыщение!)\*).

Развитую здесь термодинамическую теорию можно обобщить и на случай учета релятивистских взаимодействий, включающих явления магнитной анизотропии\*\*) и магнестрикции [см., например, Ландау и Лифшиц (1957), Гинзбург [168]]. Однако эти случаи целесообразно будет рассмотреть позднее, в гл. 19 и 23.

**5. Сравнение с опытом.** Белов с сотрудниками\*\*\*) провели систематические исследования по проверке ряда количественных выводов изложенной выше термодинамической теории. В этих работах была детально проверена на опыте формула (18.65). Перепишем ее в несколько ином виде:

$$\alpha_1 (I_s + I_i) + \beta_1 (I_s + I_i)^3 = H; \quad (18.71)$$

здесь  $\alpha_1 = 2a/I_0^2$ ,  $\beta_1 = 4b/I_0^4$ ,  $I_s$  — самопроизвольная намагниченность при температуре  $T$ ,  $I_0$  — при  $T = 0^\circ \text{K}$ ,  $I_i$  — истинная намагниченность (парапроцесса) и  $I_s + I_i = I$ . На рис. 18.15 приведены кривые зависимости  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  (здесь  $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$  — измеряемые на опыте соответствующие удельные намагниченности, связанные с  $I$ ,  $I_s$  и  $I_i$  формулой  $\sigma \cdot \rho' = I$ , где  $\rho'$  — плотность ферромагнетика) для образца чистого Ni при различных температурах по данным Белова и Горяги [215]. Из кривых рис. 18.15 видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, предсказываемые теоретической формулой (18.71). Аналогичные опыты были проведены и для других ферромагнетиков (Fe, различные сплавы). Из (18.71) можно получить связь между  $I_i$  и  $H$  в самой точке Кюри, когда  $I_s = 0$  и  $\alpha_1 = 0$ , а именно:

$$I_{i(T=\Theta)} = \frac{I_0}{(4\beta_1)^{1/3}} H^{1/3}. \quad (18.72)$$

\*) Зайцев [214] рассмотрел поведение ферромагнетиков в магнитном поле вблизи точки Кюри, используя термодинамическую теорию.

\*\*) Формулы (18.67) и (18.70), полученные без учета магнитной анизотропии, могут оказаться количественно неверными в магнитно-одноосных кристаллах, в которых энергия магнитной анизотропии пропорциональна  $I^2$  и при малых  $I$  может превышать член  $\alpha$  в (18.59).

\*\*\*) В книге Белова (1959) детально описаны результаты теории ферро-, антиферро- и ферримангнитных превращений и экспериментальные данные по изучению этих превращений.

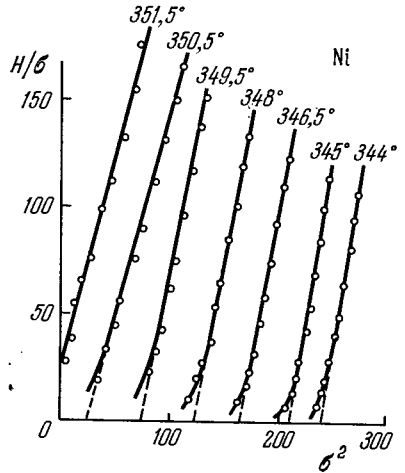


Рис. 18.15. Зависимость отношения  $H/\sigma$  от удельной намагниченности  $\sigma^2$  ( $\sigma = I/\rho'$ , где  $\rho'$  — плотность) для электролитического никеля при разных температурах. Числа у кривых — температура опыта ( $^\circ \text{C}$ ).

Соотношение (18.72) также хорошо оправдывается на опыте. Весьма существенно, что эти опытные исследования позволяют определить температурный ход термодинамических коэффициентов  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  (или  $a$  и  $b$ , поскольку  $I_0$  не зависит от  $T$ ). Значения коэффициента  $\alpha_1$  (точнее,  $\alpha_1\rho'$ ) определяются по отрезкам на оси  $H/\sigma$ , отсекаемым прямыми на рис. 18.15, а значения  $\beta_1$  (или  $\beta_1\rho'^3$ ) находятся по углам наклона этих прямых к оси  $\sigma^2$ .

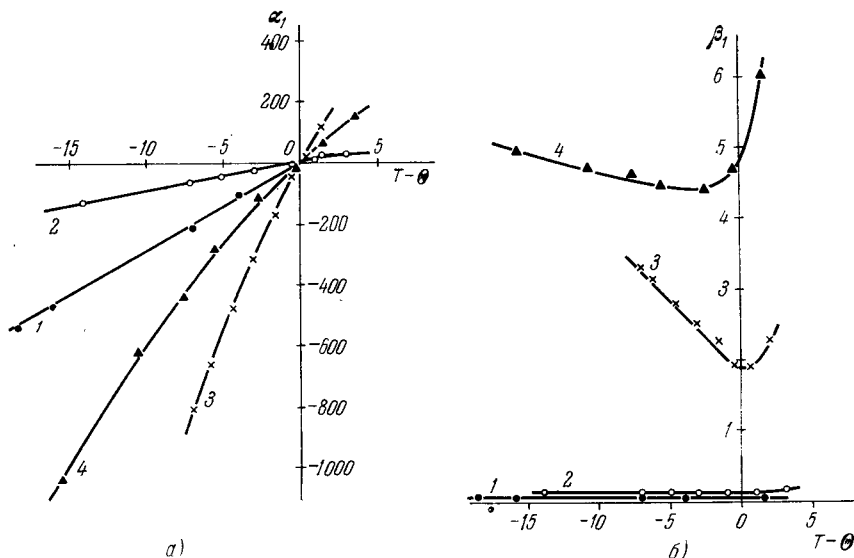


Рис. 18.16. а) Кривые температурной зависимости термодинамического коэффициента  $\alpha_1$ . Кривые: 1 — Fe; 2 — сплав 36% Ni, 64% Fe; 3 — Ni; 4 — сплав 15% Cu, 85% Ni. б) Кривые температурной зависимости термодинамического коэффициента  $\beta_1$ . Кривые: 1 — Fe; 2 — сплав 36% Ni, 64% Fe; 3 — Ni; 4 — сплав 15% Cu, 85% Ni.

На рис. 18.16, а, б по данным Белова (1959) приведены зависимости  $\alpha_1(T)$  и  $\beta_1(T)$  для ряда ферромагнетиков. Из этих кривых видно, что  $\alpha_1(\Theta) = 0$ ,  $\alpha_1 < 0$  при  $T < \Theta$  и  $\alpha_1 > 0$  при  $T > \Theta$ , как этого требует теория [см. формулу (18.58)]. Коэффициент  $\beta_1$  оказывается всегда положительным, что также согласуется с требованием теории. Точно так же в непосредственной близости к  $\Theta$  для  $\alpha_1$  (или  $a$ ) выполняется соотношение (18.57). Однако в целом температурный ход  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  существенно зависит как от химической природы вещества, так и от его термической обработки.

В опытах Белова (1959) был также исследован парапроцесс в слабых полях при температурах, близких к точке Кюри, и качественно проверены формулы (18.67) и (18.70). Количественная их проверка затруднена тем, что в теоретической формуле (18.70) не учтено влияние процессов технического намагничивания.

Термодинамическая формула (18.71) может быть также использована для наиболее строгого определения температурного хода самопроизвольной намагниченности и точки Кюри [см. книгу Белова (1959), а также [216—218]]. Действительно, из (18.71) при  $H = 0$  и, следовательно, при  $I_i = 0$  приходим к формуле (18.59), или

$$\frac{I_s^2}{I_0^2} = -\frac{a}{2\beta_1} = \frac{\alpha\Theta}{2b} \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right). \quad (18.73)$$

На рис. 18.17 приведены опытные данные для зависимости квадрата относительной намагниченности  $(I_s/I_0)^2$  от  $T/\Theta$  для некоторых ферромагнитных веществ. Эти данные очень хорошо подтверждают теоретическую формулу (18.73). Вместе с тем из этих кривых видно, что численное значение коэффициента  $\alpha\Theta/2b$  отличается от значения, предсказываемого по модельной теории Вейсса, которое, согласно (18.7), равно 3. Это

расхождение между опытом и теорией Вейсса вполне понятно, ибо коэффициент  $\alpha\Theta/2b$  в (18.73) зависит от структурного состояния данного ферромагнетика. Кроме того, в самой непосредственной близости от точки Кюри могут быть отклонения от линейной зависимости (18.73) и там необходимы более точные измерения (см. ниже § 4).

Температурный ход  $I_s(T)$  можно определить также и другими методами, например измеряя в области парапроцесса магнетокалорический эффект (см. выше) или гальваномагнитный эффект (т. е. изменение удельного сопротивления ферромагнетика при его истинном намагничивании) или, наконец, используя метод «линий равной намагниченности», разработанный Вейссом и Форрером [4]. На рис. 18.18 приведены экспериментальные кривые  $I_s(T)$  по данным Белова и Пачеса [217] для сплава

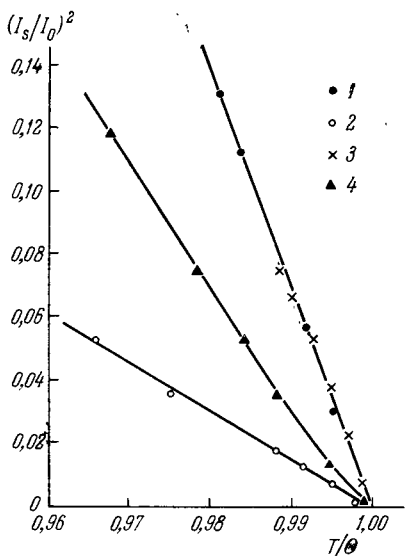


Рис. 18.17. Зависимость  $(I_s/I_0)^2$  от  $T/\Theta$  вблизи точки Кюри. 1—Fe; 2—36% Ni, 64% Fe; 3—Ni; 4—15% Cu, 85% Ni.

Ni-Si (3 ат. % Si), полученным по методу термодинамических коэффициентов, по методу линий равной намагниченности и из кривых гальваномагнитного эффекта. Из рис. 18.18 видно, что если исключить область, близкую к точке Кюри, то все три способа дают практически совпадающие результаты. Вблизи температуры Кюри между кривыми наблюдается существенное расхождение. Кривая, построенная по методу термодинамических коэффициентов, в этой области резко спадает к оси  $T$ , образуя так называемые «хвосты» самопроизвольной намагниченности. Эти «хвосты» связаны либо с остатками ближнего магнитного порядка при температурах выше точки Кюри (см. § 2), либо с неоднородностями вещества ферромагнетика, размазывающими резкость фазового перехода ферромагнетизм — парамагнетизм. Таким образом, метод термодинамических коэффициентов дает возможность однозначного определения «хвостов» на экспериментальных кривых  $I_s(T)$ , полученных другими методами, а также наиболее точно определять саму точку Кюри. Обычно принято было считать, что наиболее точным методом определения точки Кюри ферромагнетиков является определение положения максимумов аномалий их «немагнитных» свойств (см. Герлах [88]). Однако из-за влияния ближнего магнитного порядка, особенностей термодинамического потенциала в точке Кюри, а также различного рода структурных неоднородностей и примесей этот способ определения точки Кюри уступает в точности методу термодинамических коэффициентов. Можно утверждать, что упомянутые максимумы

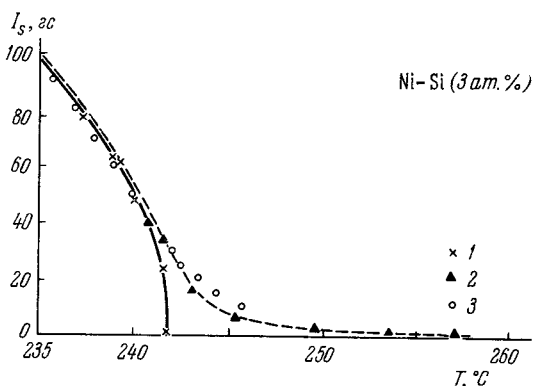


Рис. 18.18. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности сплава 97 ат. % Ni; 3 ат. % Si, определенная тремя различными методами. 1 — метод термодинамических коэффициентов; 2 — метод гальваномагнитного эффекта; 3 — метод линий равной намагниченности.

можно утверждать, что упомянутые максимумы

практически никогда (кроме, по-видимому, идеальных кристаллов) не совпадают точно с  $T = \Theta$ . Белов (1959) с сотрудниками исследовали влияние структурных изменений и упругих напряжений на магнитные свойства ферромагнетиков вблизи точки Кюри и сравнили результаты с выводами термодинамической теории.

**6. Кинетика ферромагнитного превращения.** В случае фазовых переходов первого рода могут наблюдаться явления переохлаждения или перегрева. В случае же фазового перехода второго рода эти явления не имеют места. Для того чтобы это понять, рассмотрим изображенные на рис. 18.19 графики термодинамического потенциала

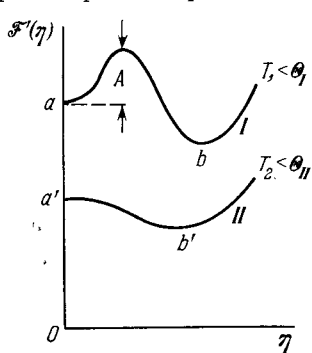


Рис. 18.19. Кривые зависимости термодинамического потенциала  $\mathcal{F}'(\eta)$  от  $\eta$ -параметра «порядка», иллюстрирующие отсутствие явления переохлаждения при фазовых переходах второго рода.  $I$  — кривая в случае фазового перехода первого рода;  $\Theta_I$  — соответствующая температура превращения. При  $T_1 < \Theta_I$  на кривой  $I$  для  $\mathcal{F}'(\eta)$  имеется два минимума:  $a$  — для высокотемпературной фазы (метастабильный) и  $b$  — для низкотемпературной фазы (устойчивый);  $A$  — потенциальный барьер;  $II$  — кривая в случае фазового перехода второго рода;  $\Theta_{II}$  — точка Кюри. При  $T_2 < \Theta_{II}$  на кривой  $\mathcal{F}'(\eta)$  имеем один минимум  $b'$  для  $\eta > 0$ . Точке  $\eta = 0$  соответствует максимум  $a'$  (абсолютная неустойчивость).

$\mathcal{F}'(\eta)$  ниже температуры фазового перехода первого рода  $\Theta_I$  (кривая  $I$ ) и ниже точки Кюри  $\Theta_{II}$  (кривая  $II$ ). При  $T > \Theta_I$  или  $T > \Theta_{II}$  соответствующие кривые  $\mathcal{F}'(\eta)$  в обоих случаях имели бы абсолютный минимум при  $\eta = 0$ . Если тело, испытывающее фазовый переход первого рода, быстро охладить (закалка!) от какой-то температуры  $T > \Theta_I$  до  $T_1 < \Theta_I$ , то система «застрянет» в своего рода потенциальной яме относительно минимума  $a$  (рис. 18.19). При быстром нагреве она также может «застрять» в соответствующем метастабильном состоянии с  $\eta > 0$ . В этих состояниях система может находиться иногда очень долго, поскольку для выхода из них требуется преодолеть потенциальный барьер  $A$ . Процесс перехода из метастабильного состояния в стабильное происходит путем роста зародышей, возникающих в результате тепловых флуктуаций и увеличивающихся в объеме, например, в твердых телах, как правило, путем процесса диффузии. Из-за малой скорости диффузии при низких температурах скорость роста новой фазы при сильном переохлаждении может быть очень малой. Зародыши новой фазы имеют критические минимальные размеры, определяемые величиной потенциального барьера  $A$  (рис. 18.19), который в кинетике химических реакций принято называть энергией активации.

В случае фазового перехода второго рода состояние с  $\eta = 0$ , бывшее абсолютно устойчивым при  $T > \Theta_{II}$ , ниже точки Кюри становится абсолютно неустойчивым (оно соответствует максимуму  $\mathcal{F}'(\eta)$  в точке  $a'$ ; см. рис. 18.19). Поэтому, сколь бы быстро мы ни охлаждали ферромагнетик через точку Кюри, переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное будет практически происходить сразу по всему объему. Никаких зародышей и явления переохлаждения при этом не будет\*). Наблюдаемый иногда температурный гистерезис точки Кюри в ферромагнетиках, особенно в

гетерогенных сплавах (например, в системе Ni — Fe при содержании Ni около 36% или больше), связан не с ферромагнитным превращением, а чаще всего с одновременно протекающими структурными фазовыми превращениями первого рода, которые происходят в сплаве вблизи ферромагнитной точки Кюри и создают лишь видимость «ферромагнитного переохлаждения». Однако возможны и магнитные фазовые переходы первого рода (см. § 5).

**7. Характер линий точек Кюри на плоскостях  $(p, T)$  и  $(H, T)$ .** Рассмотрим теперь характер ферромагнитных линий точек Кюри на фазовых плоскостях с различным выбором термодинамических параметров. На плоскости  $(p, T)$  (рис. 18.20) линия точек Кюри начинается от оси  $T$  при  $T = \Theta_{(p=0)}$ . Она может идти или в сторону уменьшения  $\Theta$  по сравнению с  $\Theta_{(p=0)}$ , если давление снижает точку Кюри (кривая  $I$  с  $d\Theta/dp < 0$ ), или в сторону увеличения  $\Theta$ , если давление повышает точку Кюри (кривая  $II$  с  $d\Theta/dp > 0$ ), или, наконец, она может пойти по вертикали, если давление не влияет на точку Кюри (кривая  $III$  с  $d\Theta/dp \approx 0$ ). Имеющиеся попытки теоретического определения хода кривой, основанные на рассмотрении зависимости интеграла обмена [219, 220] или постоянной молекулярного поля [221] от давления, из-за своей грубой моделистости вряд ли заслуживают серьезного внимания. Примеры экспериментальных линий точек Кюри на плоскости  $(p, T)$ , построенные по опытным данным [см. [9], Вонсовский и Шур (1948) и [220]], приведены на рис. 18.12а (см. также табл. 18.26).

На плоскости  $(H, T)$  (рис. 18.21) наблюдается совсем иная картина. В присутствии поля точка Кюри вообще исчезает как точка фазового перехода, ибо при  $H \neq 0$

\*) Могут, конечно, быть релаксационные явления, связанные со временем установления равновесного распределения атомных магнитных моментов (спин-спиновая, спин-решеточная релаксация).

исчезает скачок в симметрии, так как под влиянием поля намагниченность остается и при  $T > \Theta$ . Поэтому на плоскости  $(H, T)$  точка Кюри является *изолированной* точкой, лежащей на оси  $T$  при  $T = \Theta(p)_{(H=0)}$  [см. [9], Вонсовский и Шур (1948), [83, 222]].

8. Дальнейшее развитие термодинамической теории фазовых переходов второго рода. Изложенная термодинамическая теория хотя и дает ряд сведений о свойствах ферромагнитного превращения, однако, как и теория Вейсса, не может объяснить количественно, а возможно и качественно, свойства ферромагнетиков вблизи точки Кюри, обусловленные ближним магнитным порядком и особенностями термодинамического потенциала вблизи  $T = \Theta$ .

Интересно отметить дальнейшее развитие термодинамической теории (фазового перехода второго рода в работах [223—225], в которых учитываются пространственно-неоднородные флуктуации характерного параметра перехода. Такое развитие теории существенно улучшает ее, по крайней мере для области температур ниже и выше  $\Theta$ ,

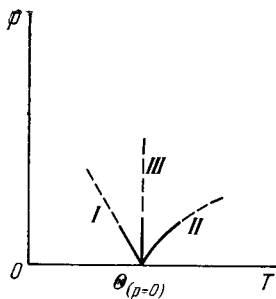


Рис. 18.20. Линии фазового перехода точек Кюри второго рода на плоскости  $(p, T)$ . I — линия точек Кюри  $\Theta(p)$  при  $d\Theta/dp < 0$ ; II — при  $d\Theta/dp > 0$  и III — при  $d\Theta/dp \approx 0$ .

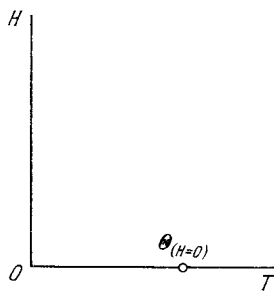


Рис. 18.21. «Линия» (изолированная точка) фазового перехода второго рода на плоскости  $(H, T)$ .

но не в самой точке  $\Theta$  (!). Для случая ферромагнитного превращения идея такого учета флуктуаций впервые была указана в работах Вонсовского [8, 9]. За подробностями отсылаем читателя к оригинальным работам. Самым существенным результатом этих работ является то, что в них при учете (в рамках теории Ландау) пространственно-неоднородных флуктуаций параметра магнитного порядка в системе для магнитной части теплоемкости получается особенность  $(\Delta C_M(T \rightarrow \Theta) \rightarrow \infty)$ . По-видимому, эта особенность действительно существует. Во всяком случае опыт приводит не только к существенным количественным расхождениям между рассчитанной и наблюдавшейся на опыте величиной скачка  $\Delta C_M$ , но и к явному появлению зависимости типа  $\ln |T - \Theta|$ . Заметим кстати, что по мере уточнения измерений и использования более чистых и однородных по структуре образцов указанное расхождение возрастает. Подробнее этот вопрос рассмотрен в следующем параграфе (см. также работы [226—248, 529]).

#### § 4. О критических явлениях вблизи точки Кюри

1. **Обзор основных опытных фактов.** Из всего сказанного выше ясно, что теория молекулярного поля, приближенные статистические теории ближнего магнитного порядка, а также термодинамическая теория магнитных превращений (по Ландау) не могут количественно описать свойства магнитно-упорядоченных веществ при критической температуре (в окрестности точки Кюри или Нееля). Проанализируем сложившуюся ситуацию с экспериментальной и с теоретической точки зрения (см. также книги Фишера [83] и Стенли [511]).

Приведем краткую сводку результатов некоторых опытных исследований по измерению температурных зависимостей самопроизвольной намагниченности  $I_s(T)$  и парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  ряда ферро- и ферримагнетиков (металлов и неметаллов) в непосредственной близости соответственно ниже и выше критических точек (Кюри или Нееля). Во всех исследованных случаях экспериментальные кривые достаточно хорошо описываются простыми формулами типа

$$I_s = \alpha (T_c - T)^f, \quad \chi^{-1} = \beta (T - T_c)^n, \quad (18.74)$$

где  $T_c = \Theta$  или  $\Theta_N$ , а  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $f$  и  $n$  — постоянные для данного вещества. Численные значения для показателей степеней  $f$  и  $n$  из (18.74), определенные различными авторами, сведены в табл. 18.3, из которой видно, что эти значения лежат в интервалах

$$0,33 < f_{\text{эксп}} < 1,96;$$

$$0,91 < n_{\text{эксп}} < 1,37.$$

Из формул (18.7), (18.7а) и (18.60) по теории молекулярного поля и по термодинамической теории для показателя  $f$  имеем  $f_{\text{теор}} = 0,5$ , а для показателя  $n$  из формул (18.11) и (18.70) по тем же теориям имеем  $n_{\text{теор}} = 1,0$ . Теоретические расчеты, проведенные по модели Изинга (см. Бейкер [211], Эссам и Фишер [212]), дали для  $f$  значения от 0,3 до  $5/16 = 0,31$ . Расчеты же по модели Гейзенберга для ферромагнитных изоляторов дают  $f_{\text{Гейз}} = 1/3$  [266]; соответственно расчет показателя  $n$  по модели Изинга дал  $n_{\text{Из}} = 1,25$  [212], а по модели Гейзенберга для п. к. и о. ц. к. ферромагнитных кристаллов дает соответственно  $n_{\text{Гейз}} = 1,31$  и  $1,33$ , а для г. ц. к. кристаллов  $n_{\text{Гейз}} = 1,50$  [70, 267]. Наконец, более поздний расчет

Т а б л и ц а 18.3

Опытные значения показателей степени  $f$  и  $n$  в зависимостях  $I_s = \alpha(\Theta - T)^f$ ,  $\chi^{-1} = \beta(T - \Theta)^n$  для некоторых ферромагнетиков и ферримгнетиков\*)

Вещество	$f$	$n$	Источники
Fe	—	$1,33 \pm 0,03$ $1,37 \pm 0,04$ 1,33	[249—251]
Co	—	$1,32 \pm 0,02$ $1,21 \pm 0,04$	[252, 253]
Ni	—	$1,32 \pm 0,02$ $1,35 \pm 0,02$ $1,29 \pm 0,03$	[249, 254, 255]
Ni (пленка)	0,5	—	[256]
Gd	—	$1,16 \pm 0,02$ $1,17 \pm 0,01$ 1,33	[249] [257]
Gd (пленка)	0,5	—	[256]
Примесь Fe в Ni	$0,33 \pm 0,03$ $0,51 \pm 0,04$	—	[258]
1 ат. % V в Fe	1,24	—	[259]
Fe (2,65%) Pd (97,35%)	0,33	—	[260]
GaFeO <sub>3</sub>	$1,96 \pm 0,10$	—	[261]
EuS	$0,33 \pm 0,015$	—	[262]
MnF <sub>2</sub>	0,335	—	[129]
KMnF <sub>3</sub>	0,37	1,33	[263]
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	0,63	0,91	[264]
Fe—Ni (4,5% Fe)	—	$1,30 \pm 0,03$	[252]
Fe—Ni (19% Fe)	—	$1,29 \pm 0,02$	
Fe—Ni (23% Fe)	—	$1,28 \pm 0,02$	
Fe—Ni (50% Fe)	—	$1,28 \pm 0,02$	
CuK <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	1,36	
Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	1,37	[265]

\*) Значения  $f$  и  $n$  в выражениях для  $I_s$  и  $\chi^{-1}$  относятся к области вблизи точки Кюри  $\Theta$  (или Нееля  $\Theta_N$ ) соответственно ниже (для  $f$ ) или выше (для  $n$ ) ее.

Бейкера [268] по модели Гейзенберга дал для всех трех типов кубических решеток (п. к., о. ц. к. и г. ц. к.) значение  $n_{\text{Гейз}} = 4/3$  (см. также работы [269—279]).

Рассмотрим теперь температурный ход магнитного вклада в удельную теплоемкость ферромагнетиков вблизи точки Кюри. Однако прежде

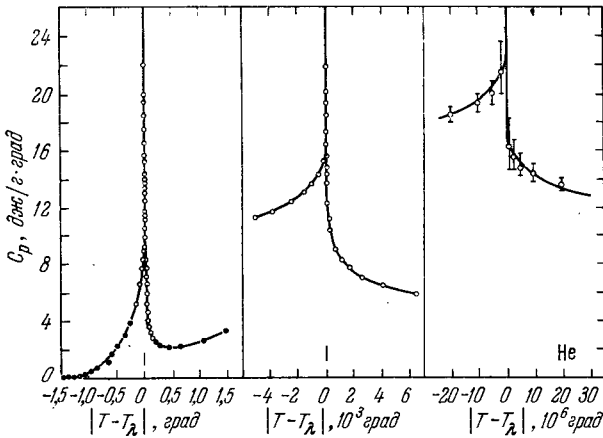


Рис. 18.22а. Удельная теплоемкость жидкого гелия  $C_p$  как функция  $|T - T_\lambda|$  (Букингем и Фэрбенк [280]). Одна и та же кривая в трех масштабах; вертикальные отрезки у точек крайней правой кривой показывают точность измерений.

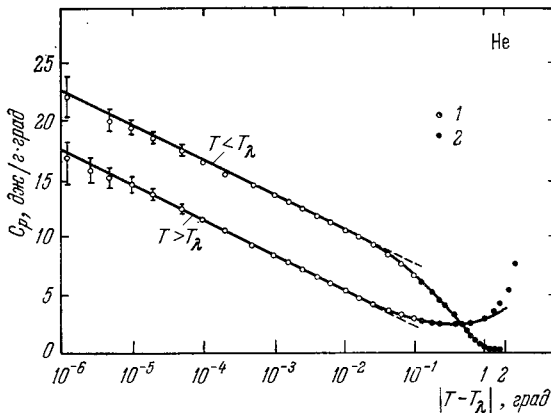


Рис. 18.22б. Удельная теплоемкость жидкого гелия  $C_p$  как функция  $|T - T_\lambda|$  в логарифмической шкале (см. рис. 18.22а) (Букингем и Фэрбенк [280]). Вертикальные прямые отрезки у точек показывают точность измерений. 1 — область температур  $|T - T_\lambda| < 0,25$  град; 2 — область температур  $|T - T_\lambda| > 0,25$  град.

приведем некоторые данные по измерениям теплоемкости вблизи точки фазового перехода второго рода в других, не магнитно-упорядоченных веществах, где оказалось легче исключить плохо контролируемые влияния различных несовершенств изучаемых образцов (примеси, искажения решетки и т. п.). Примером такого чистого материала может служить жидкий гелий. В обзоре Букингема и Фэрбенка [280] дана сводка опытных значений по измерениям теплоемкости жидкого гелия в интервале температур вблизи  $\lambda$ -точки. На рис. 18.22а приведена кривая  $C_p(T - T_\lambda)$  жидкого гелия, построенная по данным различных авторов для трех различных масштабов по оси абсцисс. На рис. 18.22б теплоемкость  $C_p$  также нанесена как функция разности  $|T - T_\lambda|$  в  $^\circ\text{K}$ , но в логарифмической шкале. Такой метод нанесения кривых очень удобен для выяснения характера поведения кривых вблизи  $\lambda$ -точки и сразу же наглядно показывает,

как точно выполняется логарифмическая зависимость исследуемой величины. Из кривых рис. 18.22б следует, что коэффициент при логарифме  $\ln |T - T_\lambda|$  одинаков по обе стороны от точки перехода. Аналогичный логарифмический характер температурной зависимости теплоемкости обнаружен вблизи критической точки аргона [281] и кислорода [282].

В случае ферро- и антиферромагнетиков до последнего времени результаты по измерению аномалий теплоемкости вблизи точек Кюри

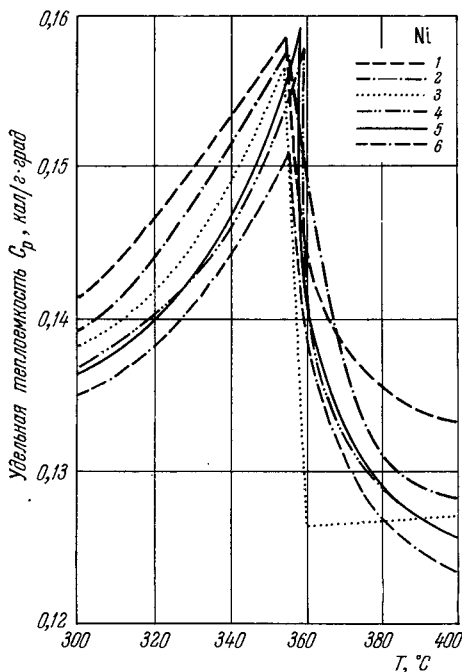


Рис. 18.23. Температурный ход удельной теплоемкости  $C_p(T)$  никеля вблизи точки Кюри по данным разных авторов. 1—[284]; 2—[15]; 3—[285]; 4—[10]; 5—[286]; 6—[287].

и Нееля были весьма разноречивы. Причиной этого, очевидно, было плохо контролируемое влияние всевозможных искажений кристаллической решетки исследуемых образцов. В связи с этим следует упомянуть интересный анализ, проведенный Воронелем и др. [283], измерявшими скачок теплоемкости в Gd на двух образцах разной чистоты. Из этого анализа следует, что несовершенства измеряемых образцов маскируют наличие «особенностей» в поведении термодинамического потенциала и его производных в критической точке. Кроме того, в этой работе отмечено, что «максимум» аномалии и «вертикальная» часть скачка могут быть разделены по температуре также из-за структурных несовершенств образца. Этот вывод следует учитывать при попытках точного количественного определения критических точек по максимумам немагнитных свойств ферро- и антиферромагнетиков. В работе Крауса и Варнке [10] были проведены детальные исследования теплоемкости Ni в интервале 180—1100°C

На рис. 18.23 показан температурный ход  $C_p$  в Ni вблизи точки Кюри по данным различных авторов. Гофман и др. [288] измерили ферромагнитные аномалии теплоемкости Fe, Ni, Gd. В работе Балленсифена и Вагнера [289] проведено сравнение упомянутых опытных результатов с расчетными кривыми, полученными Кастлейном и ван Кранендонком [210] по улучшенному варианту теории молекулярного поля в приближении постоянной связи\*). Результаты приведены на рис. 18.24, а—в. Из сравнения видно, что опыт дает существенно иной ход аномальной части теплоемкости  $\Delta C_p(T)$  вблизи точки Кюри, указывающий на то, что в модели молекулярного поля, так же как и в термодинамической теории Ландау и в теории ближнего магнитного порядка, не учитываются особенности термодинамического потенциала в критической точке. Из кривой рис. 18.24, б видно, что, например, в случае Fe особенность для  $\Delta C_p$  имеет симметричный характер по обе стороны от точки Кюри. В работе Крафтмахера и Ромашинной [290] была детально исследована температурная зависимость теплоемкости Fe вблизи точки Кюри и был обнаружен логарифмический характер этой зависимости в широком интервале температур, причем

\*) В этом приближении явно учитывается обменное взаимодействие лишь между двумя атомами; связь с другими атомами описывается эффективным полем; значения параметра  $A/k_B\Theta$  получаются в этом методе очень близкими к соответствующим результатам модели ближнего магнитного порядка Бете — Пайерлса — Вейсса (см. § 2, п. 4).



коэффициент при логарифме, как и в случае  $\text{Ne}$  (см. рис. 18.226), одинаков по обе стороны от точки Кюри. Эти результаты приведены на рис. 18.25, а, б \*). Можно указать еще работу Брауна и Колхааса [291]

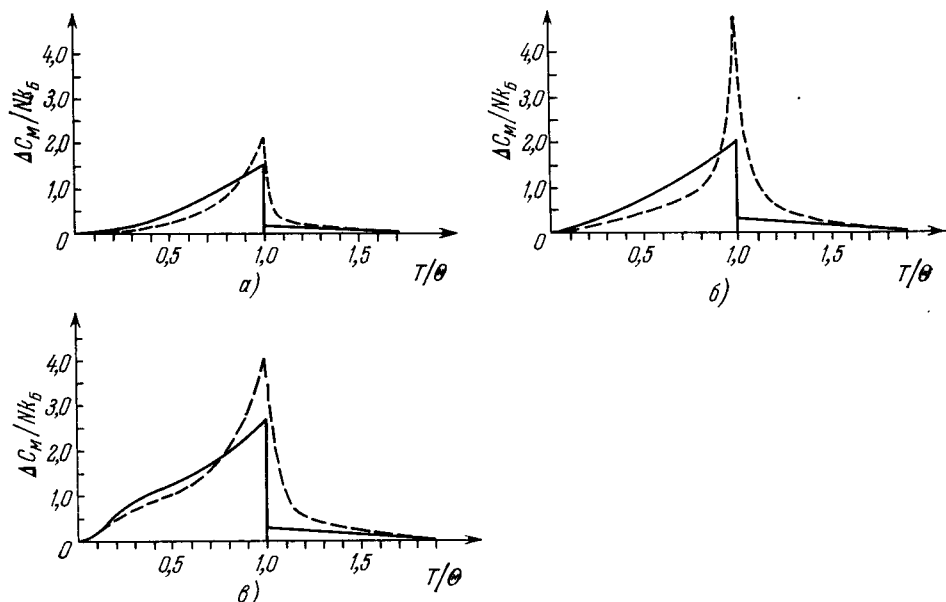


Рис. 18.24. Температурная зависимость аномальной (магнитной) части теплоемкости  $\Delta C_p(T)$ . а) Никель [ $s = 1/2, z = 12, \Theta = 630^\circ \text{K}$ ,  $(\mathcal{E}_\infty/Nk_B\Theta)_{\text{эксп}} = 0,57 \pm 0,07$  и  $(\mathcal{E}_\infty/Nk_B\Theta)_{\text{теор}} = 0,61$ ]; б) железо [ $s = 1, z = 8, \Theta = 1043^\circ \text{K}$ ,  $(\mathcal{E}_\infty/Nk_B\Theta)_{\text{эксп}} = 0,93 \pm 0,06$  и  $(\mathcal{E}_\infty/Nk_B\Theta)_{\text{теор}} = 0,93$ ]; в) гадолиний [ $s = 7/2, z = 12, \Theta = 292^\circ \text{K}$ ,  $(\mathcal{E}_\infty/Nk_B\Theta)_{\text{эксп}} = 1,38 \pm 0,07$  и  $(\mathcal{E}_\infty/Nk_B\Theta)_{\text{теор}} = 1,3$ ]. Сплошные кривые — теоретические, рассчитаны в приближении постоянной связи в [210]; пунктирные кривые — экспериментальные (по работе [288]).  $s$  — спиновое квантовое число,  $z$  — число

$$\text{ближайших соседей, } \mathcal{E}_\infty = \int_0^\infty \Delta C_p(T) dT.$$

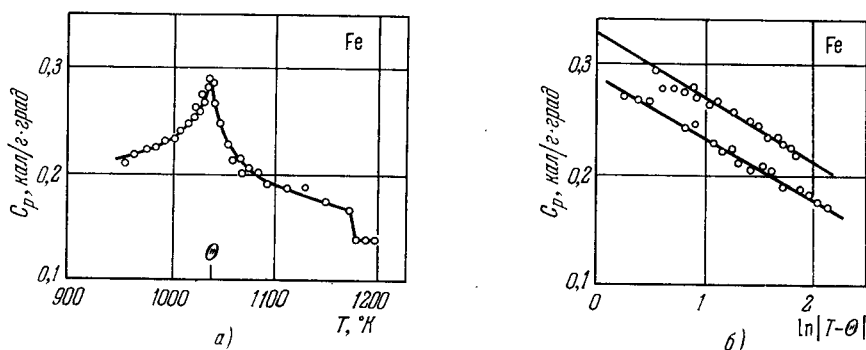


Рис. 18.-5. Удельная теплоемкость железа вблизи точки Кюри (Крафтмахер и Ромашина [290]).

по прецизионному определению теплоемкости  $\text{Fe}$  вблизи точки Кюри. На рис. 18.26 приведены кривые, построенные на основе результатов этой работы и теоретического расчета с использованием данных измерений магнетокалорического эффекта, проведенных Колхаасом и др. [292]. Видно, что в самой точке перехода в присутствии внешнего магнитного поля характер аномалии  $C_p$  существенно меняется (аномалия как таковая исчезает при  $H \neq 0$ ), а при  $H = 0$  имеет место логарифмический ход \*\*).

\*) Аналогичные результаты были получены для  $\text{Ni}$  Крафтмахером [295] и для  $\text{Co}$  Крафтмахером и Ромашиной [296].

\*\*\*) Аналогичные результаты получены (см. обзор Домба и Мидема [265]) для ферромагнитных диэлектриков, например  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Наконец, отметим, что Робинсон и Фридберг [293] обнаружили логарифмическую особенность (теплоемкости вблизи точки Нееля для двух антиферромагнетиков:  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Мидема и др. [294] получили аналогичные результаты для соли  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которую можно считать гейзенберговским ферромагнетиком с о. п. к. решеткой. Однако для солей  $\text{CoCs}_3\text{Cl}_5$  и  $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , которые можно считать изинговскими антиферромагнетиками, особенность для  $C_p$  не симметрична по обе стороны от точки Нееля  $\Theta_N$  и для  $T > \Theta_N$  величина  $C_p$  имеет не логарифмический ход, а изменяется пропорционально  $(1 - \Theta_N/T)^{-n}$  с  $n \approx 2/3$ , что не согласуется с теорией изинговских решеток; см. также работу [394].

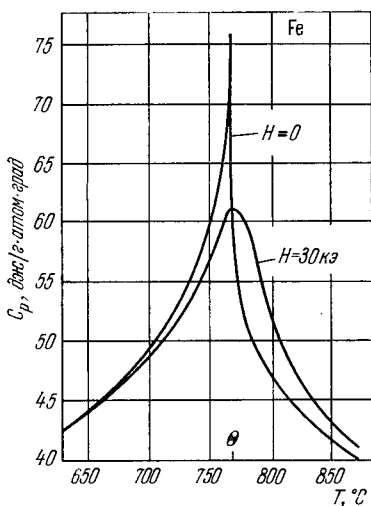


Рис. 18.26. Влияние магнитного поля на температурный ход теплоемкости железа вблизи точки Кюри  $\Theta$  (Браун и Колхаас [291]).

2. Теория критических явлений. Обратимся теперь к теории критического поведения физических величин магнитных систем вблизи их точек фазовых магнитных превращений второго рода. Более подробную сводку по этому вопросу читатель может найти в обстоятельных обзорах Домба и Мидема [265], Домба [81], Браута [82], Фишера [83] и Стенли [511]. Мы здесь остановимся лишь на очень кратком перечислении различных методов теоретического расчета термодинамических функций магнитных систем для температур выше (и вблизи) их критической точки.

Во всех этих расчетах используются три основные модели для магнитных систем: 1) модель

Изинга \*), 2) модель Гейзенберга, 3) зонная модель.

В модели Изинга исходят из гамильтониана

$$\mathcal{H}_{\text{Из}} = -\frac{1}{S^2} \sum_{i,j} A_{ij} S_{zi} S_{zj} - \frac{m_s H}{S} \sum_i S_{zi}, \quad (18.75)$$

где  $S_{zi}$  —  $s$ -числа (коммутирующие между собой), принимающие значения  $-S, -(S-1), \dots, (S-1), S$ , т. е.  $z$ -слагающие спина;  $\pm A_{ij}$  — параметры изотропного обменного взаимодействия для  $i$ - и  $j$ -узлов решетки;  $H$  — внешнее магнитное поле; суммирование по  $i$  и  $j$  идет по ближайшим соседям, а по  $i$  — по всем узлам решетки;  $m_s$  — максимальный магнитный момент спина  $S$ . Эта модель имеет чисто классическую природу.

Гамильтониан гейзенберговской модели отличается от (18.75) тем, что  $S_{zi} S_{zj}$  заменены скалярным векторным произведением:

$$\hat{S}_i \hat{S}_j = \hat{S}_{xi} \hat{S}_{xj} + \hat{S}_{yi} \hat{S}_{yj} + \hat{S}_{zi} \hat{S}_{zj}, \quad (18.76)$$

где  $\hat{S}_i, \hat{S}_j$  — операторы вектора спина  $i$  и  $j$  узлов решетки. Эта модель широко применяется для описания неметаллических ферро-, антиферро- и ферримагнетиков и, возможно,  $f$ -металлов, в которых параметр  $A_{ij}$  описывает косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости.

Зонная модель применима для ферро- и антиферромагнитных  $d$ -металлов и сплавов.

Если ограничиться высокотемпературными приближениями \*\*, то основной расчетный метод заключается в использовании разложений функций распределения (статистических сумм или интегралов) в ряды по возрастающим степеням малого параметра  $\Theta/T$ .

Точное решение удалось получить пока только Онзагеру [43] для одного частного случая изинговской плоской \*\*\*) прямоугольной решетки. Особенности физических величин при  $T = \Theta$  сводятся к следующему: теплоемкость обладает логарифмической особенностью, а самопроизвольная намагниченность почти вплоть до точки Кюри слабо отличается от своего максимального значения (при  $0^\circ \text{K}$ ), а в непосредственной

\*) Примером наибольшего соответствия изинговской трехмерной модели реальным кристаллам может служить редкоземельный гранат  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [297—299].

\*\*) С низкотемпературными приближениями (метод спиновых волн) мы познакомимся в гл. 19.

\*\*\*) Вопрос о возможности фазового перехода для двумерной изотропной гейзенберговской модели рассмотрели Стенли и Каплан [259].

близости к точке Кюри быстро уменьшается по закону  $I_s \approx I_a [1 - (T/\Theta)]^{1/3}$ . Решение дает точное выражение для функции распределения и ее первой производной по полю  $H$  (для  $H = 0$ ). Для второй производной по  $H$  точного выражения не получено. Поэтому не получено и точного значения для критического поведения начальной восприимчивости при  $T = \Theta$ . Однако Фишер [64], учитывая корреляции между атомными моментами, нашел, что вблизи  $T = \Theta$   $\chi \sim (T/\Theta - 1)^{-1/4}$ . В связи с термодинамикой плоской изинговской модели обращаем внимание на обзоры Румера [56, 300] и Дыхне и Румера [57], а также на работы [301—314].

Статистическая сумма  $Z(T, H)$  вычисляется в указанном приближенном методе с помощью разложения экспоненты в ряд и последующего вычисления шпуров от членов с возрастающими степенями малого параметра  $A/k_B T$ :

$$Z(T, H) = \langle \exp(-\beta \hat{\mathcal{E}}) \rangle = 1 - \beta \langle \hat{\mathcal{E}} \rangle + \frac{\beta^2}{2!} \langle \hat{\mathcal{E}}^2 \rangle + \dots + \frac{(-\beta)^r}{r!} \langle \hat{\mathcal{E}}^r \rangle + \dots +; \quad (18.77)$$

( $\hat{B}$ ) означает шпур оператора  $\hat{B}$ , деленный на  $(2S + 1)^{-N}$ , где  $S$  — спиновое квантовое число,  $N$  число частиц в системе, а  $\beta = (k_B T)^{-1}$ .

Точка Кюри, которая будет появляться как особенность функции распределения или одной из ее производных, определяется свойствами степенного ряда (18.77), в котором практически достаточно учитывать не больше четырех или пяти членов. Идею этого метода предложил Крамерс [315], а впервые использовал — Олеховский [316].

Браун и Латтинджер [53] (см. также [59, 317]) показали, что вблизи точки Кюри парамагнитную восприимчивость  $\chi_{\text{пм}}$  ферромагнетика можно представить в виде ряда

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n, \quad (18.78)$$

где  $x = A/k_B T$ . Если в (18.78) ограничиться нулевым членом ( $n = 0$ ), то получим известный закон Кюри (6.5). При учете двух членов ряда ( $n = 0$  и  $n = 1$ ) получаем закон Кюри — Вейсса (6.6). Учет членов более высокого порядка ( $n \geq 2$ ) дает отклонение от линейного хода в зависимости  $\chi^{-1}$  от  $T$ , предсказываемые теорией молекулярного поля. Этот метод дает, по крайней мере качественное, описание наблюдаемого на опыте нелинейного характера кривых  $\chi^{-1}(T)$ . Коэффициенты в (18.78) до  $a_2$  включительно зависят лишь от значения координационного числа (т. е. от чисел ближайших соседей в кристаллической решетке). Коэффициенты начиная с  $a_3$  и более высокого порядка зависят также и от типа решетки.

Бейкер [214] и Гаммель и др. [213] (см. также [318—321]) для описания фазового магнитного перехода использовали приближение Паде соответственно в рамках модели Изинга и Гейзенберга \*). Обычно во всех подобных расчетах, например для точки фазового перехода, особенность восприимчивости уже заранее ищут в виде

$$\chi_0 \sim \frac{1}{(x_c - x)^n}, \quad (18.79)$$

где  $x_c = A/k_B T_c$ . В этом случае логарифмическая производная  $\chi_0$  будет иметь простой полюс в критической точке  $x = x_c$ , а ее вычет будет давать степень

$$\frac{d}{dx} \ln \chi_0 \approx \frac{-n}{x - x_c}. \quad (18.80)$$

\*) Приближение Паде [ $n, m$ ]-порядка к некоторой функции  $f(x)$  переменной  $x$  имеет вид частного от деления двух полиномов  $n$ -й и  $m$ -й степени:

$$P_m^n(x) = \frac{a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_m x^m} = \frac{P(x)}{Q(x)}.$$

Если функция  $f(x)$  задана в виде степенного ряда

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l x^l,$$

то приближение Паде [ $n, m$ ] определяется из уравнения

$$f(x) Q(x) - P(x) \approx 0.$$

Приравнявая в этом уравнении нулю коэффициенты при одинаковых степенях  $x$  до степени  $x^{n+m}$  (более высокими степенями пренебрегаем), получаем  $n + m + 1$  уравнений; из первых  $n + 1$  уравнений находим коэффициенты  $a_0, a_1, \dots, a_n$ , а из остальных  $m$  уравнений — коэффициенты  $b_1, b_2, \dots, b_m$ . Заметим, что если степенной ряд содержит  $L$  членов, то приближения Паде имеют смысл только для  $n + m < L$ . Дальнейшее развитие применений приближения Паде см. в работах [70, 211, 212, 268, 318—323], а также в книгах Фишера [83] и Стенли [514].

Поскольку приближение Паде сводится к вычислению отношения двух полиномов, то простой полюс возможно точно представить как нули полинома  $Q(x)$ , и поэтому можно ожидать хорошей сходимости рядов. Именно поэтому Бейкер [211] и предложил приближение Паде для вычисления логарифмической производной восприимчивости  $\chi$ .

В физической литературе непрерывно появляются работы, в которых производится дальнейшее уточнение или обобщение приближенных расчетов в рамках моделей Изинга и Гейзенберга различных термодинамических параметров магнитных систем вблизи их точки фазового перехода. Не имея возможности изложить содержание всех этих исследований, мы отсылаем читателя в первую очередь к обзору Браута [82], книгам Фишера [83], Стенли [511] и последующим оригинальным публикациям [324—385].

## § 5. Попытки построения строгой теории фазовых переходов второго рода

В добавление к п. 8 § 3 и п. 2 § 4 здесь мы приведем результаты некоторых исследований статистико-термодинамического типа по теории фазовых переходов второго рода. В работе Паташинского и Покровского [386] хотя и не дается полного решения проблемы о поведении упорядочивающихся (в том числе и магнитных) систем вблизи точки фазового перехода второго рода, но указывается определенная связь в поведении различных термодинамических величин в области перехода с корреляционными функциями, определяющими связь магнитных моментов в различных точках кристалла \*). При  $T > \Theta$  и  $H \neq 0$  свободная энергия системы  $\mathcal{F}(H)$  ищется в виде ряда

$$\mathcal{F}(H) = \mathcal{F}(0) + k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{H}{H_{\text{мол}}}\right)^{2n} \Gamma_{2n}}{(2n)!}, \quad (18.81)$$

где

$$\Gamma_{2n} = \sum_{r_j} Q_{2n}(r_1, r_2, \dots, r_{2n}). \quad (18.82)$$

При  $T < \Theta$  имеем тогда

$$\overline{\mathcal{F}}_H = \overline{\mathcal{F}}(H) - \overline{\mathcal{F}}(0) = k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{H}{H_{\text{мол}}}\right)^n \Gamma_n}{n!}, \quad (18.83)$$

$$\Gamma_n = \sum_{r_j} Q_n(r_1, r_2, \dots, r_n). \quad (18.84)$$

Можно ввести радиус корреляции  $r_c$ , который при  $T \rightarrow \Theta$  и  $H = 0$  ведет себя как

$$r_c(\tau) \sim \tau^{-\alpha}, \quad (18.85)$$

где  $\tau = (T - \Theta)/\Theta$  ( $\tau > 0$  при  $T > \Theta$ ).

Для корреляционной функции получаем

$$Q_2(r_1, r_2) = Q(0, r) \sim r^{-\beta'}; \quad (18.86)$$

здесь  $1 \ll r \ll r_c$  и принято, что постоянная решетки  $d = 1$ .

В предпереходном состоянии в области с размерами порядка радиуса корреляции  $r_c$  магнитный момент  $\mathcal{M}$  отличен от нуля. Но между областями нет корреляции, и поэтому  $\langle \mathcal{M} \rangle = 0$ .

Оценку величин  $\Gamma_{2n}$  из (18.82) можно получить, разбивая там суммирование по  $r_j$  на области с радиусами  $r_c$  (существенную роль играют лишь те области, в которых  $r_j$  по величине не превышают  $r_c$ ). Суммирование по каждой такой области дает для момента величину  $\mathcal{M}^{2n}$ . Всего таких областей  $V/r_c^d$  ( $d$  — размерность пространства). Следовательно, оценка для  $\Gamma_{2n}$  дает

$$\Gamma_{2n} \approx \frac{\mathcal{M}^{2n} V}{r_c^d}, \quad \Gamma_2 \approx \frac{\mathcal{M}^2 V}{r_c^d}. \quad (18.87)$$

Из (18.86) находим

$$\Gamma_2 \approx V r_c^{d-\beta'}. \quad (18.88)$$

\*) Если магнитный момент кристалла  $\mathcal{M}$  определить как сумму магнитных моментов  $m(r)$  в дискретных точках  $r$  конфигурационного пространства:  $\mathcal{M} = \sum_r m(r)$ ,

то корреляционная функция  $n$ -го порядка  $Q_n(r_1, r_2, \dots, r_n)$  может быть определена через квантовомеханические средние значения произведений локальных моментов  $K_n(r_1, r_2, \dots, r_n) = \langle m(r_1) \cdot m(r_2) \dots m(r_n) \rangle$ . Например, если  $\langle \mathcal{M} \rangle \neq 0$ , то  $K_1 = Q_1 = \langle \mathcal{M} \rangle / V$ , где  $V$  — объем системы,  $K_2 = Q_2(r_1, r_2) + Q_1(r_1) Q_1(r_2)$  и т. д. Если  $\langle \mathcal{M} \rangle = 0$ , то сохраняются  $K_n$  и  $Q_n$  с четными индексами  $n$ .

Несколько иным путем этот результат получил ранее Фишер [64]. Из (18.87) и (18.88) находим

$$\mathfrak{M}^2 \approx r_c^{2a-\beta}, \quad (18.89)$$

$$\Gamma_{2n} \approx V r_c^{(2a-\beta)n-a} \approx V \tau^{-\alpha} [(2a-\beta)n-a]. \quad (18.90)$$

Если  $T < \Theta$ , то  $\langle \mathfrak{M} \rangle \neq 0$  (или при  $T > \Theta$ , но при  $\langle \mathfrak{M} \rangle \neq 0$  из-за  $H \neq 0$ ), и мы имеем

$$\lim_{r \rightarrow \infty} K_2(0, r) = \lim_{r \rightarrow \infty} \langle m(0) \cdot m(r) \rangle = m^2 = \frac{\langle \mathfrak{M}^2 \rangle}{V}. \quad (18.91)$$

Таким образом, в пределе в (18.91) получаем конечную величину. Ясно, что влияние внешнего поля  $H$  становится существенным на расстояниях  $r \ll r_c$ , где  $K_2 \sim r^{-\beta}$  и по порядку величины  $\sim m^2$ . Из этих условий можно определить магнитный корреляционный радиус

$$r_c(H) \approx m^{-2/\beta}. \quad (18.92)$$

В случае сильных полей будем иметь

$$r_c(H) \ll r_c(\tau), \quad \Gamma_n \approx V m^n [r_c(H)]^{a(n-1)} \approx V m_{\text{к}}^{n-2a(n-1)/\beta}. \quad (18.93)$$

Из (18.84) и (18.90) получаем

$$\mathcal{F}(H) = \mathcal{F}(0) + k_B^* \Theta V \tau^{\alpha a} f \left( \frac{H^2}{\tau^{(2a-\beta)\alpha}} \right), \quad (18.93a)$$

где  $f(x)$  — безразмерная функция (сходящаяся в круге конечного радиуса  $x_0$ , как показали Ли и Янг [387]). Вторая производная от (18.92) по полю  $H$  дает величину магнитной проницаемости

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial H^2} \sim \chi \sim \tau^{-\alpha(a-\beta)}. \quad (18.94)$$

Для спонтанного момента получаем

$$m_s \sim \tau^{\alpha\beta/2} \tau_{\text{II}}^{\beta/2}$$

а для магнитной теплоемкости

$$C_H \sim \tau^\gamma, \quad \alpha\alpha = \gamma + 2.$$

Таким образом, поведение термодинамических величин вблизи  $T = \Theta$  определяется двумя независимыми параметрами. В качестве таковых можно выбрать, например,  $\alpha$  и  $\beta$ .

Сравнение полученных выражений с опытом или результатами модельных расчетов (по изинговской или гейзенберговской схеме) дает возможность определить показатели степени  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

Изложенный расчет имеет достаточную общность и очень полезен именно при сравнении его выводов с модельными теориями.

Метод самосогласованного поля при описании фазовых переходов второго рода рассмотрен также в работе Вакса, Ларкина и Пикина [388]. Авторы прежде всего указывают, что с микроскопической точки зрения феноменологическая теория фазовых переходов второго рода эквивалентна нулевому приближению для самосогласованного поля (приближение молекулярного поля). В этом случае поле, действующее на выделенную частицу со стороны остальных, заменяется средним его значением, независимым от положения данной частицы и определяемым из условия самосогласования. Очевидно, что это приближение тем более законно, чем больше отношение радиуса взаимодействия  $r_c$  к среднему расстоянию между частицами ( $d = 1$ ). Поэтому поправки к нулевому приближению самосогласованного поля содержат обратные степени «объема взаимодействия»  $r_c^3$ . В указанной работе дается метод построения таких разложений.

Следует иметь в виду, что с приближением температуры к критической точке  $\Theta$  растет корреляция в положении частиц. Поэтому даже при большом объеме взаимодействия  $r_c^3$  приближение среднего поля становится непригодным. Формально это сказывается в том, что при малых значениях параметра  $\tau = |T - \Theta|/\Theta$  параметром разложения становится величина  $r_c^{-3}\tau^{-1/2}$  (или  $r_c^{-3} \ln \tau$ ). Феноменологическая теория исходит из разложения термодинамического потенциала в ряд по параметру  $\tau$ , т. е. применима она при малых  $\tau$ . Поэтому область применимости этой теории лежит только при достаточно больших радиусах взаимодействия  $r_c$  в интервале температур  $r_c^{-6} \ll \tau \ll 1$  (или  $\exp(-r_c^3) \ll \tau \ll 1$ ). Так, например, в модели Изинга с взаимодействием только для ближайших соседей, когда  $r_c = 1$ , мы находимся вне области применимости термодинамической теории, что, например, явствует из точного решения, полученного Онзагером [43]. Эффекты первого поправочного члена рассматривались уже в работах Леванюка [225, 389]. В работе [388], основанной на микротехнике, указана область применимости используемых ранее приближений и дан метод построения более высоких приближений, чем первое. Конкретно в работе рассмотрены: модель Изинга

с произвольным дальнедействующим потенциалом, фазовые переходы с изменением симметрии кристаллов, влияние диполь-дипольных взаимодействий и исследован вопрос о фазовых переходах в одномерных системах.

Основные выводы рассматриваемой работы сводятся к следующему. При больших радиусах взаимодействия приближение самосогласованного поля хорошо описывает фазовые переходы в рамках модели Изинга всюду, кроме узкой области вблизи точки перехода. В широкой области температур  $\Theta \gg |T - \Theta| \gg \Theta r_0^{-3}$  такие термодинамические величины, как теплоемкость, магнитная восприимчивость, самопроизвольная намагниченность, имеют температурные зависимости, которые следуют из феноменологической теории. Предположение о большом радиусе взаимодействия ( $r_0^3 \gg 1$ ), по-видимому, хорошо выполняется, поскольку отклонения от феноменологической теории наблюдаются обычно в очень узком интервале температур по сравнению с величиной  $\Theta$ . К сожалению, пока еще нет достаточно надежных опытных данных, чтобы проиллюстрировать их сравнение с температурной зависимостью поправочных членов. Можно лишь сравнивать знаки отклонений, которые совпадают с предсказаниями теории.

Обращаем внимание на интересную работу по феноменологической теории фазовых переходов Рязанова [390].

Как уже отмечалось неоднократно выше, главная трудность проблемы фазовых переходов второго рода связана с тем, что в окрестности точки фазового перехода  $\Theta$  термодинамический потенциал и его производные являются неаналитическими функциями от переменной  $(\Theta - T)$ . В этом случае вопрос о малом параметре теории не является тривиальным. Во всяком случае величина  $(\Theta - T)/\Theta$  не может быть выбрана в качестве малого безразмерного параметра, как это предполагалось в теории Ландау. Обзор различных вариантов феноменологических трактовок фазовых переходов второго рода дан, например, в обзоре Покровского [391]. Многие микроскопические теории, выходящие за рамки метода самосогласованного поля, используют, как правило, для получения результатов в области  $(\Theta - T) \rightarrow 0$  метод аппроксимантов Паде (см. выше п. 2 § 4).

Аналитический вывод выражения для термодинамического потенциала в критической температурной области  $(\Theta - T)$  (для сверхтекучего бозе-газа, гейзенберговской спиновой системы и системы сверхпроводящих куперовских пар) был впервые получен в работах Кобелева [233, 234, 392, 393].

С помощью методики так называемого континуального интегрирования \*) в работе [392] была найдена термодинамическая одночастичная функция Грина (см., например, гл. 19) системы взаимодействующих частиц, содержащая точки неаналитичности по температуре. В работе [234] найденная функция Грина была применена для описания температурной зависимости намагниченности, магнитной восприимчивости и теплоемкости гейзенберговского ферромагнетика вблизи точки Кюри. Эти результаты имеют вид

$$\frac{I}{I_s} \approx a \left( \frac{\Theta - T}{T} \right)^{1/3}, \quad C_p \approx b \ln \left( \frac{T}{\Theta - T} \right), \quad \chi_{(T > \Theta)} \approx c \left( \frac{\Theta - T}{T} \right)^{-4/3},$$

где величины  $a$ ,  $b$  и  $c$  не зависят от  $(\Theta - T)$ ; они согласуются с результатами Домба и Сайкса [267].

## § 6. Магнитные переходы первого рода

Рассмотрим магнитные переходы *первого* рода. Мы видели, что основным признаком магнитного фазового перехода второго рода является постепенное (без скачка) исчезновение параметра магнитного порядка (самопроизвольной намагниченности) при  $T \rightarrow \Theta$ . Однако наблюдаются случаи, когда магнитное насыщение исчезает скачком при некоторой температуре  $T_k$  при нагреве ферромагнетика, а при охлаждении его возникает тоже скачком, но, вообще говоря, при другой, более низкой температуре  $T'_k < T_k$  (гистерезис превращения), как если бы имел место фазовый переход первого рода. Это наблюдал, например, Кюльвейн [395] в сплаве железо — кобальт (50% Fe, 50% Co). В данном случае такое поведение самопроизвольной намагниченности ферромагнетика объясняется тем [см. Вонсовский и Шур (1948)], что истинная температура перехода ферромагнитного состояния в парамагнитное фактически не успевает реализоваться, ибо при более низкой температуре  $\Theta_{\alpha \rightarrow \gamma}$  происходит переход  $\alpha$ -решетки сплава со структурой о. ц. к. в  $\gamma$ -решетку со структурой г. ц. к. Последняя из-за своих структурных особенностей парамагнитна, благодаря чему и происходит скачкообразное исчезновение самопроизвольной намагниченности.

\*) Мы не имеем возможности останавливаться на объяснении этой сложной методики и отсылаем всех интересующихся к работам Кобелева [233, 234, 392, 393].

## Вещества, в которых обнаружены фазовые переходы первого рода

Вещество	Кристаллическая структура	Магнитный переход	Температура магнитного перехода, °К	Источники
MnAs	Гексагональная (типа NiAs) орторомбическая	$\Phi \rightarrow \Pi$	313 400	[398—407] [464—466]
KMnF <sub>3</sub>	Моноклинная	AФ $\rightarrow$ П	88,3	[408, 409]
Cr <sub>3</sub> As	Тетрагональная	$\Phi \rightarrow \Pi$	213	[410]
TiCl <sub>3</sub>	Ромбоэдрическая	AФ $\rightarrow$ П	210	[411]
MnBr <sub>2</sub>	Гексагональная слоистая	AФ $\rightarrow$ П	2,16	[412, 413]
NiO	$T < \theta_N$ , ромбоэдрическая $T > \theta_N$ , кубическая	AФ $\rightarrow$ П	647 523	[414, 415]
MnO	$T < \theta_N$ , ромбоэдрическая $T > \theta_N$ , кубическая	AФ $\rightarrow$ П	122 115,9	[414] [467—470]
UO <sub>2</sub>	г. ц. к.	AФ $\rightarrow$ П	30,8	[416, 417] [471, 492]
Eu	о. ц. к.	AФ $\rightarrow$ П	90	[493, 494]
Cr	о. ц. к.	AФ $\rightarrow$ П	311,5	[418]
Mn <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> Sb	Тетрагональная	AФ $\rightarrow$ П	200—350	[419—426] [472]
Mn <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> Sb 0,025 < x < 0,035	»	AФ $\rightarrow$ С	4,2—150	[421, 425] [427]
Mn <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> Sb 0,025 < x < 0,035	»	С $\rightarrow$ Ф	50—150	[428]
Mn <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	»	AФ $\rightarrow$ Ф Ф $\rightarrow$ П	148 283	[429—432] [473, 474]
MnP	Ромбоэдрическая	AФ $\rightarrow$ Ф	50	[433]
FeRh	Кубическая (типа CsCl)	AФ $\rightarrow$ Ф	350	[107, 423] [434—444] [475, 476]
Mn <sub>3</sub> GaC	Кубическая (типа перовскита)	AФ $\rightarrow$ Ф	150	[445—447]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ромбоэдрическая	AФ $\rightarrow$ СФ	250	[448, 449]
CrS <sub>1,17</sub>	Гексагональная (типа NiAs)	AФ $\rightarrow$ Ф	158	[423] [450—453]
MnSn <sub>2</sub>	Тетрагональная	AФ $\rightarrow$ Ф	73	[454]
Mn <sub>0,9</sub> Li <sub>0,1</sub> Se	Кубическая (типа NaCl)	AФ $\rightarrow$ Ф	71	[455, 456]
Dy	Гексагональная	Ф $\rightarrow$ С	85	[457—459] [477, 478]
Mn <sub>3</sub> Pt	»	AФ <sub>тр</sub> $\rightarrow$ AФ	383	[459]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	AФ $\rightarrow$ П	161	[460, 461]
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	AФ $\rightarrow$ П	473	[462]
NiS	»	AФ $\rightarrow$ П	263	[463]

Там, где приводится два значения температуры перехода, верхняя цифра соответствует магнитным, а нижняя — тепловым измерениям.

Условные обозначения: Ф — ферро- или ферримagnetизм, AФ — антиферро- magnetизм, П — пара- magnetизм, С — спиральная магнитная структура, СФ — слабый ферро- magnetизм (Дзялошинский — Мория), AФ<sub>тр</sub> — неколлинеарный антиферро- magnetизм («треугольная» структура).

Таким образом, это лишь кажущийся магнитный переход первого рода. Однако наряду с этим были обнаружены довольно многочисленные случаи истинных магнитных фазовых переходов первого рода \*).

В табл. 18.4 (заимствованной из обзора Гражданкиной [396], см. также работу Родбелла и Бина [397]) приведен список веществ, где наблюдаются такие переходы. Из приведенных данных видно, что в число магнетиков, испытывающих

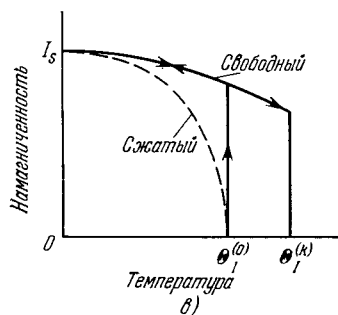
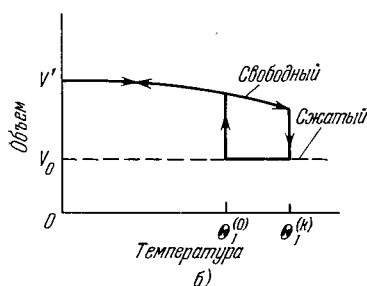
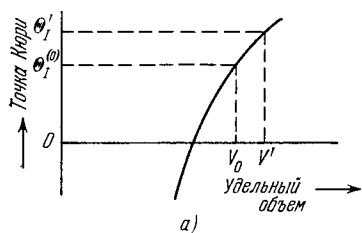


Рис. 18.27. К объяснению магнитного фазового перехода первого рода типа порядок — беспорядок. а) Схематическое изображение зависимости точки Кюри  $\theta_I$  (т. е. обменного взаимодействия) от удельного объема  $V$  магнетика; б) обусловленный этой зависимостью температурный ход удельного объема  $V'(\theta_I)$ ; в) температурный ход самопроизвольной намагниченности  $I_s(\theta_I)$ .

переходы первого рода, попадают вещества самых различных типов: металлы, сплавы, диэлектрики и сложные многокомпонентные соединения. В точке перехода изменения симметрии решетки обычно не очень существенны. Однако изменения удельного объема могут быть весьма заметными. Типы переходов между упорядоченными магнитными структурами: ферромагнитной и ферримагнитной (Ф), антиферромагнитной (АФ), спиральной (С) и неупорядоченной парамагнитной (П) — также весьма разнообразны. Поэтому, согласно [397], их можно разбить на две группы: а) порядок — порядок и б) порядок — беспорядок.

При изучении фазового перехода АФ  $\rightarrow$  Ф в соединении  $Mn_2Sb$  с добавками Cr ( $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ) Свобода и др. [419] назвали переходы типа порядок — порядок «обменной инверсией». Теорию такого перехода впервые дал Киттель [479]. Он предположил, что в выражении для свободной магнитной энергии следует учесть зависимость обменного слагаемого от деформации решетки. По Неелю [480] эта часть энергии называется обменной магнитострикцией. Она оказывает существенное влияние на характер магнитного фазового превращения и приводит к добавочному биквадратичному члену типа  $(S_i \cdot S_k)^2$  в эффективном спин-гамильтониане магнетика (см. также [481]). Киттель показал, что если одна из обменных постоянных изменяется с температурой линейно и проходит через нуль при некотором критическом значении параметра решетки, то при соответствующей температуре может произойти фазовый переход первого рода. Идея Киттеля получила дальнейшее развитие в работах [422] и [482]. Детальная экспериментальная проверка этой теории для перехода типа АФ — Ф проводилась на сплавах  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  (см. [419 — 421, 423 — 428, 472, 483, 484]).

Другой вид фазового перехода типа Ф  $\rightarrow$  С, наблюдаемый в редкоземельных металлах (например, в Dy), согласно расчету Иосиды и Мивы [484], при достаточно большой энергии магнитной анизотропии может также быть фазовым переходом первого рода. Появление этого типа перехода не связано с предположением о зависимости обменных параметров от деформации.

\*) Подробная сводка экспериментальных результатов и критический анализ теоретических работ по магнитным фазовым переходам первого рода даны в обзоре Гражданкиной [396].



Фазовый магнитный переход первого рода типа порядок — беспорядок рассмотрели Родбелл и Бин [397] (см. также [465, 466]). Они показали, что если параметр обменного взаимодействия (или точка Кюри) ферромагнетика достаточно резко зависит от межатомного расстояния и кристаллическая решетка обладает большой сжимаемостью, то переход  $\Phi \rightarrow \Pi$  может быть фазовым переходом первого рода со скрытой теплотой и прерывным изменением удельного объема и намагниченности. Это возможно, если предположить, что обменная энергия (и тем самым точка Кюри) существенно зависит от деформации решетки (рис. 18.27, а). При  $0^\circ \text{ К}$  свободная энергия системы может быть уменьшена путем спонтанной деформации решетки, повышающей точку Кюри  $\Theta_I^{(0)}$  (отрицательную обменную энергию). Однако одновременно будет расти положительная энергия упругих деформаций. В результате достигается некоторое равновесное значение деформации  $V'$  (рис. 18.27, а). На рис. 18.27, в показано сравнение температурного хода самопроизвольной намагниченности ферромагнетика, свободного от напряжений (свободный), и с фиксированным удельным объемом  $V_0$  (сжатый). При этом мы пренебрегаем тепловым расширением для того, чтобы сосредоточить внимание на магнитных эффектах. При низких температурах намагниченность свободного материала уменьшается с температурой медленнее, чем у сжатого, поскольку у первого точка Кюри выше ( $\Theta_I' > \Theta_I^{(0)}$ ). Если это смещение точки Кюри достаточно велико, то при повышении температуры в свободной системе возможно сохранение намагниченности и при температурах выше точки  $\Theta_I^{(0)}$  — температуры Кюри сжатой системы. Поскольку спонтанная деформация решетки связана с самопроизвольной намагниченностью, то при уменьшении последней будет уменьшаться и первая, как это изображено на рис. 18.27, б. При некоторой критической температуре  $\Theta_I^{(k)} (< \Theta_I')$  равновесному состоянию будет соответствовать недеформированное состояние  $V_0$ , и поэтому намагниченность скачком обращается в нуль. При охлаждении в интервале температур  $\Theta_I^{(k)} - \Theta_I^{(0)}$  возможны метастабильные состояния с нулевой намагниченностью (магнитное переохлаждение!), что приводит к явлению гистерезиса для температуры фазового перехода первого рода.

Зависимость энергии обмена или точки Кюри от деформации решетки в работе [466] бралась в простейшей линейной аппроксимации:

$$\Theta_I = \Theta_I^{(0)} \left[ 1 + \beta \frac{V - V_0}{V} \right], \quad (18.95)$$

где  $\Theta_I$  — точка Кюри, а  $\Theta_I^{(0)}$  — точка Кюри, которой обладала бы система, если ее сжать до «нулевого» объема  $V_0$  (без спонтанной деформации), т. е. удельного объема при  $0^\circ \text{ К}$  в отсутствие самопроизвольной намагниченности и внешних напряжений. Коэффициент  $\beta$  для не очень больших значений разности  $V - V_0$  можно считать постоянным; он, очевидно, определяется наклоном прямой  $\Theta_I(V)$ , т. е.  $\beta = \partial(\Theta_I/\Theta_I^{(0)})/\partial(V/V_0)$ . Далее Бин и Родбелл [466] записывают термодинамический потенциал в приближении молекулярного поля:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}' = & -HI_s\eta - \frac{1}{2} Nk_B T_c \eta^2 + \frac{1}{2K} \left[ \frac{(V - V_0)}{V_0} \right]^2 + p \frac{(V - V_0)}{V_0} + \\ & + TNk_B \left[ \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - \eta^2) - \eta \operatorname{arctg} \eta \right], \quad (18.96) \end{aligned}$$

где  $\eta = I/I_s$  — относительная намагниченность,  $K = -V^{-1} (\partial V/\partial p)_{T, H}$  — изотермическая сжимаемость (предполагается, что она постоянная),  $p$  — давление; первый член в (18.96) дает энергию относительно внешнего поля  $H$ , второй член — обменную энергию, третий — энергию спонтанной деформации, четвертый — энергию внешнего давления и последний — энтропию (см., например, Сمارт [485]). В (18.96) мы пренебрегали рядом членов, например энтропией решетки. Кроме того, эта формула записана

для спинового квантового числа  $s = 1/2$ . В работе [466] рассматривается и более общий случай. Подставляя в (18.96) выражение (18.95) и минимизируя (18.96) относительно объема  $V$ , находим

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{1}{2} N k_B K \Theta \beta \eta^2 - p K. \quad (18.97)$$

Отсюда видно, что изменение объема есть сумма деформаций, вызванных намагниченностью и внешним давлением. Подставляя (18.97) в (18.96), минимизируя полученное выражение относительно  $\eta$  и приравнявая внешнее поле нулю, получаем уравнение для определения самопроизвольной намагниченности:

$$\frac{T}{\Theta} = \left( \frac{\eta}{\operatorname{arctg} \eta} \right) \left( 1 + \frac{1}{3} \alpha \eta^2 - p K \beta \right), \quad (18.98)$$

где введено обозначение  $\alpha = (3/2) N k_B \Theta K \beta^2$ . На рис. 18.28 показана зависимость  $\eta$  ( $T/\Theta_1^{(0)}$ ) при различных значениях параметра  $\alpha$ . Из рис. 18.28 видно, что при значениях параметра  $\alpha < 1$  имеет место переход второго рода [при  $\alpha = 0$  получаем уже известную формулу (18.9а) для  $S = J = 1/2$  или см. (18.9)]. При значениях же параметра  $\alpha > 1$  происходит

разрывное изменение намагниченности и мы имеем переход первого рода. Банерджи [486] обратил внимание на то, что если разложить энтропийный член в (18.96) в ряд по степеням  $\eta$  (при малых  $\eta$ ), то находим

$$\mathcal{F}' = -A_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + \dots \quad (18.99)$$

т. е. формулу, имеющую такую же структуру, как и (18.56) в теории фазовых переходов второго рода по Ландау. Коэффициенты  $A_0$ ,  $A$  и  $B$  зависят от давления, температуры, сжимаемости, коэффициента  $\beta$  из (18.95) и т. д. При малых  $\eta$ , по Бину и Родбеллу [466], коэффициент  $\beta$  равен нулю [сравнить с

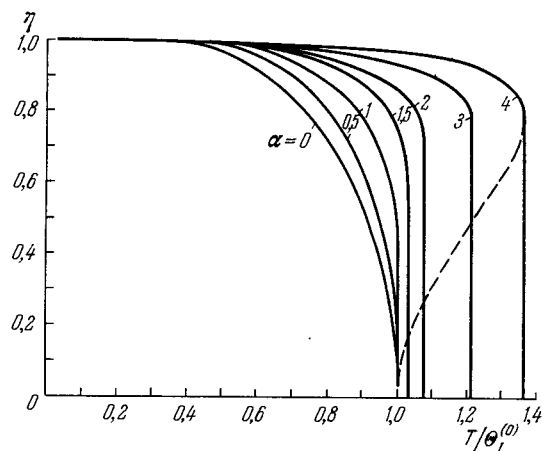


Рис. 18.28. Относительная самопроизвольная намагниченность  $\eta$  как функция приведенной температуры  $T/\Theta_1^{(0)}$  для различных значений параметра  $\alpha$ , рассчитанная по формуле (18.98) для спинового квантового числа  $S = 1/2$ . Пунктирная кривая соответствует состояниям, отвечающим максимуму термодинамического потенциала  $\mathcal{F}'$  (абсолютно неустойчивое состояние).

формулой (18.57)], и если при этом коэффициент  $B > 0$ , то переход будет второго рода, если же  $B < 0$ , то минимум достигается при  $\eta \neq 0$ , а это означает, что фазовый переход будет первого рода. Банерджи [486] обращает внимание на то, что при помощи уравнения (18.71) можно определить тип фазового магнитного перехода из чисто магнитных измерений, определяя знак наклона прямых  $H/\eta$  (относительно оси  $\eta^2$ ): для переходов первого рода наклон отрицателен, а для второго рода — положителен.

Дальнейшее развитие теория Бина и Родбелла получила в работах де Блуа и Родбелла [406, 407], а также Фаррелла и Мейера [487]; в последней рассмотрен более общий случай фазовых диаграмм на плоскости  $(H, T)$  для магнитных фазовых переходов.

Для проверки теории Бин и Родбелл [466] выбрали арсенид марганца ( $\text{MnAs}$ ). Это же вещество изучали де Блуа и Родбелл [406, 407]. В более ранних работах Гийо [400] и Серре [401] показали, что изменение магнитных свойств происходит при двух температурах:  $313^\circ \text{K}$  и  $399^\circ \text{K}$ . При температурах от  $0^\circ$  до  $313^\circ \text{K}$   $\text{MnAs}$  находится в ферромагнитном состоянии. Точка  $\Theta_1^{(1)} = 313^\circ \text{K}$  является твердо установленной точкой магнитного фазового перехода первого рода с выделением скрытой теплоты.

и скачкообразным изменением удельного объема и намагниченности. В интервале температур от  $313^\circ$  до  $399^\circ$  К обнаружено возрастание восприимчивости с ростом температуры. И только выше температуры  $\Theta_1^{(2)} = 399^\circ$  К магнитная восприимчивость ведет себя, как у типичных парамагнетиков, подчиняющихся при высоких температурах закону Кюри-Вейсса (6.5). В связи с этим Гийо [400] высказал предположение, что при  $\Theta_1^{(1)} = 313^\circ$  К в MnAs происходит переход  $\Phi \rightarrow A\Phi$ , а при  $\Theta_1^{(2)} = 399^\circ$  К — переход  $A\Phi \rightarrow \Pi$ . Это предположение подтвердили Мейер и Таглан [402], измерившие магнетокалорический эффект в MnAs и обнаружившие изменение знака этого эффекта при температурах  $\Theta_1^{(1)}$  и  $\Theta_1^{(2)}$ . Однако нейтронографические исследования Бэкона и Стрита [403] не подтвердили наличия антиферромагнитной упорядоченной структуры в интервале температур между  $\Theta_1^{(1)}$  и  $\Theta_1^{(2)}$ . Поэтому Бин и Родбелл [466], а также де Блуа и Родбелл [406, 407] считают, что при  $\Theta_1^{(1)}$  происходит переход типа  $\Phi \rightarrow \Pi$ . Максимум же восприимчивости при  $\Theta_1^{(2)} = 399^\circ$  К вызван, по их мнению, эффектом Яна — Теллера (см. гл. 10) и связан со структурными изменениями в решетке MnAs.

В связи с этим Гражданкина и др. [404, 405] произвели детальное исследование упругих свойств и влияния внешнего давления на магнитные превращения в MnAs. Был измерен температурный ход модуля Юнга и модуля сдвига, а также коэффициента теплового расширения MnAs в интервале температур от  $300^\circ$  до  $460^\circ$  К, т. е. включая и температуры магнитных превращений. По опытным данным для модулей упругости вычислен также температурный ход сжимаемости. В окрестности точки  $\Theta_1^{(2)}$  наблюдались существенные изменения упругих модулей и сжимаемости, характерные именно для превращения  $A\Phi \rightarrow \Pi$  (см., например, [488, 489]). В то же время в области температуры  $\Theta_1^{(1)}$  никаких аномальных изменений упругих свойств не обнаружено. В связи с этими результатами нет оснований считать решенным вопрос о типе фазового перехода при  $\Theta_1^{(1)} = 313^\circ$  К в MnAs ( $\Phi \rightarrow \Pi$  или  $\Phi \rightarrow A\Phi$ ). Ясно лишь, что  $\Theta_1^{(1)}$  — это точка магнитного фазового перехода первого рода.

Магнитный фазовый переход первого рода наблюдался также в антиферромагнитном соединении урана  $UO_2$  (см. [416, 471] \*). Теорию для этого случая развил Блум [491]. Он предположил, что электронная структура парамагнитного иона  $U^{4+}$  имеет синглетный уровень энергии основного состояния и низко лежащий магнитный триплетный уровень. Учитывая лишь билинейное изотропное обменное взаимодействие в приближении молекулярного поля, он рассматривает расщепление триплетного уровня внутренним магнитным полем, величина которого пропорциональна намагниченности. При достаточно сильном молекулярном поле одна из компонент триплета может иметь уровень ниже синглетного уровня. Это будет соответствовать магнитному основному состоянию при  $T = 0^\circ$  К. С ростом температуры намагниченность будет падать, а энергия основного триплетного состояния будет, наоборот, повышаться. При критической температуре может произойти переход в основное синглетное состояние, и намагниченность скачком упадет до нуля. В зависимости от отношения разности энергии триплета (не расщепленного) и синглета к расщеплению триплета в молекулярном поле можно либо вообще не получить магнитноупорядоченного состояния, либо оно возникает и магнитный фазовый переход в парамагнитное состояние может быть или первого, или второго рода \*\*).

\*) Антиферромагнитное превращение в Eu также является фазовым переходом первого рода (см. [492, 493]). Возможно, что механизм этого случая такой же, как и для  $UO_2$ . Дальнейшую дискуссию по этому вопросу см. в обзоре [396] и в работе [490].

\*\*\*) В связи с опубликованием результатов дилатометрических измерений и измерений упругих свойств  $UO_2$  (см. [417]), отчетливо указывающих на изменение объема магнитной решетки при фазовом превращении, механизм последнего по Блуму требует пересмотра. Окончательное решение требует дальнейших экспериментов.

На возможность ферромагнитного фазового перехода первого рода в случае  $d$ -металлов (на основе модели коллективизированных электронов) указал Шмицу [494] (см. также [495—497] и гл. 20). Экспериментально этот переход в соединении  $Mn_3Ge_2$  изучался в работах [429—432].

Обращаем внимание также и на другие исследования (теоретические и экспериментальные) магнитных фазовых переходов первого рода [498—508, 530—532].

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 18

1. E. I s i n g, Zs. Phys. 31, 253 (1925).
2. F. B i t t e r, Proc. Roy. Soc. A145, 629 (1934).
3. P. W e i s s, J. phys. et rad. 6, 661 (1907).
4. P. W e i s s, R. F o r r e r, Ann. de phys. 5, 153 (1926).
5. H. P o t t e r, Proc. Roy. Soc. A146, 362 (1934).
6. П. Л. Капица, Proc. Roy. Soc. A131, 243 (1931).
7. А. Д. Сахаров, УФН 89, 3 (1966).
8. С. В. Вонсовский, ДАН СССР 27, 550 (1940).
9. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 485 (1947).
10. F. K r a u s s, H. W a r n c k e, Zs. Metallkunde 46, 61 (1955).
11. H. K l i n k h a r d t, Ann. der Phys. (4) 84, 107 (1927).
12. A. J. Z u i t h o f f, Proc. Acad. Sci. Amst. 41, 264 (1938).
13. S. U m i n o, Sci. Rep. Tohoku Univ. 16, 593 (1927).
14. S. K a y a, Z. N a k a y a m a, Zs. Phys. 112, 420 (1939).
15. K. E. G r e w, Proc. Roy. Soc. A145, 509 (1934).
16. N. T h o m p s o n, Proc. Phys. Soc. 52, 217 (1940).
17. M. G r i f f e l, R. E. S k o c h d a p o l e, F. H. S p e d d i n g, Phys. Rev. 93, 657 (1954).
18. L. D. J e n n i n g s, R. M. S t a u t o n, F. H. S p e d d i n g, J. Chem. Phys. 27, 909 (1957).
19. M. G r i f f e l, R. E. S k o c h d a p o l e, F. H. S p e d d i n g, J. Chem. Phys. 25, 75 (1956).
20. B. C. G e r s t e i n, M. G r i f f e l, L. D. J e n n i n g s, R. E. M i l l e r, R. E. S k o c h d a p o l e, F. H. S p e d d i n g, J. Chem. Phys. 27, 394 (1957).
21. R. E. S k o c h d a p o l e, M. G r i f f e l, F. H. S p e d d i n g, J. Chem. Phys. 23, 2258 (1955).
22. L. D. J e n n i n g s, E. H i l l, F. H. S p e d d i n g, J. Chem. Phys. 34, 2082 (1961).
23. L. D. J e n n i n g s, E. H i l l, F. H. S p e d d i n g, J. Chem. Phys. 31, 1241 (1959).
24. W. S u c k s m i t h, C. A. C l a r k, D. J. O l i v e r, J. E. T h o m p s o n, Rev. Mod. Phys. 25, 34 (1953).
25. H. P. M y e r s, W. S u c k s m i t h, Proc. Roy. Soc. A207, 427 (1951).
26. А. К. Кикоин, Тр. Ин-та физики металлов, Изд-во АН СССР, вып. 15, М., 1954, стр. 70.
27. В. И. Ивановский, ФММ 7, 29 (1959).
28. В. И. Ивановский, П. П. Денисов, ФММ 4, 550 (1957).
29. В. И. Ивановский, П. П. Денисов, Изв. вузов, Физика, № 6, 147 (1966).
30. А. Н. Карчевский, ЖЭТФ 36, 638 (1959).
31. G. G a r t o n, M. J. M. L e a s k, W. P. W o l f, A. F. G. W y a t t, J. Appl. Phys. 34, 1083 (1963).
32. Б. В. Знаменский, И. Г. Факидов, ФММ 13, 312 (1962).
33. К. П. Белов, Е. В. Талалаева, Л. А. Черникова, В. И. Ивановский, Письма ЖЭТФ 7, 423 (1968); К. П. Белов, Helv. Phys. Acta 41, 679 (1968).
34. K. Z á v ř t a, Чехослов. физ. журн. 8, 727 (1958).
35. Л. С. Стильбанс, ЖЭТФ 9, 432 (1939).
36. Э. Канер, ЖЭТФ 10, 67, 407 (1940).
37. R. H. T r e d g o l d, Proc. Phys. Soc. A66, 421 (1953).
38. J. G. K i r k w o o d, J. Chem. Phys. 6, 70 (1938).
39. R. P e i e r l s, Proc. Cambr. Phil. Soc. 32, 477 (1936).
40. E. W. M o n t r o l l, J. Chem. Phys. 9, 706 (1941); 10, 61 (1942).
41. H. A. K r a m e r s, G. H. W a n n i e r, Phys. Rev. 60, 252, 263 (1941).
42. L. O n s a g e r, Phys. Rev. 62, 559 (1942).
43. L. O n s a g e r, Phys. Rev. 65, 117 (1944).
44. J. H. V a n V l e e c k, Rev. Mod. Phys. 17, 27 (1945).
45. G. H. W a n n i e r, Rev. Mod. Phys. 17, 50 (1945).
46. P. R. W e i s s, Phys. Rev. 74, 1493 (1948).
47. T. O g u c h i, Phys. Rev. 76, 1001 (1949).
48. B. K a u f m a n n, Phys. Rev. 76, 1232 (1949).
49. D. t e r H a a r, B. M a r t i n, Phys. Rev. 77, 721 (1950).
50. E. T r e f f t z, Zs. Phys. 127, 371 (1951).

51. U. F i r g a u, Ann. der Phys. 40, 295 (1951).
52. C. N. J a n g, Phys. Rev. 85, 808 (1952).
53. H. A. B r o w n, J. M. L u t t i n g e r, Phys. Rev. 100, 685 (1955).
54. C. A. H u r s t, H. S. G r e e n, J. Chem. Phys. 33, 1059 (1961).
55. G. F. N e w e l l, E. W. M o n t r o l l, Rev. Mod. Phys. 25, 352 (1953).
56. Ю. Б. Р у м е р, УФН 63, 245 (1954).
57. А. М. Д ы х н е, Ю. Б. Р у м е р, УФН 75, 101 (1961).
58. C. D o m b, Adv. in Phys. 9, 149 (1960).
59. C. D o m b, M. F. S y k e s, Phys. Rev. 108, 1415 (1957).
60. D. t e r H a a r, Physica 19, 611 (1953).
61. E. D e m p s o y, D. t e r H a a r, Physica 22, 1 (1956).
62. K. W. S t e v e n s, Proc. Roy. Soc. 70, 537 (1957).
63. A. L e v i t a s, M. L a x, Phys. Rev. 110, 1016 (1958).
64. M. E. F i s h e r, Phys. Rev. 113, 969 (1959); Physica 25, 521 (1959); J. Math. Phys. 4, 124 (1963).
65. M. F. S y k e s, M. E. F i s h e r, Phys. Rev. 114, 45 (1959).
66. J. S e i d e n, Compt. rend. 248, 389 (1959); J. phys. et rad. 21, 141 (1960).
67. D. M. B u r l e y, Phil. Mag. 5, 909 (1960).
68. A. D a n i e l i a n, Phys. Rev. Lett. 5, 570 (1961).
69. R. O. R o b i n s o n, Canad. J. Phys. 40, 992 (1962).
70. G. A. B a k e r, Jr., Phys. Rev. 129, 99 (1963).
71. M. E. F i s h e r, J. S t e p h e n s o n, Phys. Rev. 132, 140, 1411 (1963).
72. B. G. D o m a n, Phys. Lett. 4, 156 (1963).
73. R. J. G l a u b e r, J. Math. Phys. 4, 294 (1963).
74. E. W. M o n t r o l l, P. B. P o t t s, I. C. W a r d, J. Math. Phys. 4, 308 (1963).
75. S. S h e r m a n, J. Math. Phys. 4, 1213 (1963).
76. H. S. G r e e n, Zs. Phys. 171, 129 (1963).
77. M. E. F i s h e r, D. S. G a u n t, Phys. Rev. 133, A224 (1964).
78. R. B. G r i f f i t h s, Phys. Rev. 136, A437 (1964).
79. F. H. S t i l l i n g e r, Jr., Phys. Rev. 135, A1646 (1964); 138, A1174 (1965); 146, 209 (1966).
80. A. S. E d e l s t e i n, J. Chem. Phys. 40, 488 (1964).
81. C. D o m b, в книге «Magnetism», vol. 2A (ed. G. T. Rado, H. Suhl, New York, 1965, p. 1).
82. R. B r o u t, в книге «Magnetism», vol. 2A (ed. G. T. Rado, H. Suhl, New York, 1965, p. 43).
83. М. Ф и ш е р (М. Е. F i s h e r), Природа критического состояния, перев. с англ. изд-во «Мир», М., 1968.
84. R. F o w l e r, E. A. G u g e n h e i m, Proc. Roy. Soc. A174, 189 (1940).
85. А. А. Б е р д ы ш е в, Изв. вузов, Физика, № 1, 63 (1959).
86. В. М. З а й ц е в, ФММ, 11, 803 (1961).
87. L. N é e l, Ann. de phys. 18, 5 (1932); 8, 237 (1937); Le magnétisme, vol. II, Strassbourg, 1940, p. 67.
88. В. Г е р л а х, УФН 23, 368 (1940) (с добавлениями С. В. Вонсовского).
89. Л. Д. Л а н д а у, ЖЭТФ 7, 1232 (1937).
90. А. И. Г у б а н о в, ФТТ 2, 502 (1960).
91. C. W. B. G r i g s o n, D. B. D o v e, G. R. S t i l w e l l, Nature 204, 173 (1964).
92. S. M a d e r, A. S. N o w i c k, Appl. Phys. Lett. 7, 57 (1965).
93. P. D u w e z, S. C. H. L i n, J. Appl. Phys. 38, 4096 (1967).
94. C. C. T s u e i, G. L o n g w o r t h, S. C. H. L i n, Phys. Rev. 170, 603 (1968).
95. H. B e t h e, Proc. Roy. Soc. A154, 207 (1935).
96. B. R. H e a r, Proc. Phys. Soc. 80, 248 (1962).
97. H. A. B r o w n, J. Phys. Chem. Solids 26, 1369, 1378 (1965).
98. D. O. S m i t h, Phys. Rev. 102, 959 (1956).
99. J. K l a m u t, G. K o z l o w s k i, Proc. Phys. Soc. 92, 517 (1967).
100. Н. К а в а к а т с у, S. T s u k a h a r a, J. Phys. Soc. Japan 21, 12 (1966).
101. J. K l a m u t, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. math, astr., phys. 16, 237 (1968).
102. G. K o z l o w s k i, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. math., astr., phys. 16, 245 (1968).
103. P. E r e n f e s t, Proc. Kon. Akad. Amsterdam 36, 153 (1933).
104. М. А. Л е о н т о в и ч, Введение в термодинамику, Гостехиздат, М.—Л., 1951.
105. А. Г. С а м о й л о в и ч, Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, М., 1955.
106. L. P a t r i c k, Phys. Rev. 93, 384 (1954).
107. D. B l o c h, Ann. de phys. 1, 93 (1966).
108. H. E b e r t, A. K u s s m a n n, Phys. Zs. 38, 437 (1937).
109. Ф. М. Г а л ь п е р и н, С. Л а р и н, А. Ш и ш к о в, ДАН СССР 78, 451 (1951); 89, 419 (1953).
110. D. G u g a n, Диссертация, Лондон, 1956; Proc. Phys. Soc. 72, 1013 (1958).
111. K. H. v o n K l i t z i n g, J. G i e l e s s e n, Zs. Phys. 146, 59 (1956); 150, 409 (1958).
112. Е. И. К о н д о р с к и й, В. Л. С е д о в, J. phys. et rad. 20, 185 (1959); J. Appl. Phys. 31, 331S (1960); ЖЭТФ 38, 773 (1960).

113. J. S. Kouvel, R. H. Wilson, J. Appl. Phys. 32, 435 (1961).
114. J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, Rep. 63-RL-3509 M. General Electric Co. (1963).
115. E. Tatsumoto, H. Fujiwara, H. Tange, Y. Kato, J. Phys. Soc. Japan 17, 592 (1962); Phys. Rev. 128, 2179 (1962).
116. E. Tatsumoto, H. Fujiwara, H. Tange, T. Hiraoaka, J. Phys. Soc. Japan 18, 1348 (1963).
117. R. W. de Blois, в сб. «High Magnetic Fields», New York, 1962, p. 658.
118. L. H. Adams, J. W. Green, Phil. Mag. 12, 361 (1931).
119. A. Michels, A. Jasper, J. Strijland, Physica 4, 1007 (1937).
120. A. Michels, J. de Boer, Physica 5, 775 (1938).
121. A. Michels, J. Strijland, Physica 8, 53 (1941).
122. H. Ebert, A. Kussmann, Phys. Zs. 34, 598 (1939).
123. K. Werner, Ann. de phys. 2, 403 (1959).
124. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ 33, 1524 (1957).
125. Н. П. Гражданкина, Л. Г. Гайдурков, К. П. Родионов, ЖЭТФ 40, 433 (1961).
126. D. S. Rodbell, Progress in Very High Pressure research, New York, 1961.
127. T. P. Janusz, Techn. Report 150, MIT (1960).
128. G. B. Benedek, T. Kushiida, Phys. Rev. 118, 46 (1960).
129. P. Heller, G. B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 8, 428 (1962).
130. T. Kaneko, J. Phys. Soc. Japan 15, 2247 (1960).
131. T. Kaneko, T. Hirone, K. Kondou, J. Phys. Soc. Japan 18, 65 (1963).
132. P. Landry, R. Stevenson, Canad. J. Phys. 41, 1273 (1963).
133. Д. Н. Астров, С. И. Новикова, М. П. Орлова, ЖЭТФ 40, 851 (1960).
134. Д. Н. Астров, Г. Р. Кутиня, М. П. Орлова, ФТТ 4, 777 (1962).
135. Л. Д. Лифшиц, Ю. С. Геншафт, ЖЭТФ 46, 821 (1964).
136. J. M. Leger, C. Susse, B. Vodar, Solid State Comm. 4, 503 (1966).
137. J. M. Leger, C. Susse, R. Epain, B. Vodar, Solid State Comm. 4, 197 (1966).
138. K. Ozawa, S. Anzai, Y. Hamaguchi, Phys. Lett. 20, 132 (1966).
139. S. N. Liu, Phys. Rev. 127, 1891 (1962).
140. D. Bloch, R. Pauthenet, Compt. rend. 254, 1222 (1962); J. Appl. Phys. 36, 1229 (1965).
141. К. П. Белов, С. А. Никитин, А. В. Педько, ЖЭТФ 45, 26 (1963).
142. Н. И. Сирота, Ю. М. Хачатурян, ФТТ 5, 3110 (1963).
143. Л. И. Винокурова, Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 46, 1149 (1964).
144. J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, J. Appl. Phys. 35, 940 (1964); J. Phys. Chem. Solids 25, 1357 (1964).
145. T. Nakajima, J. Phys. Soc. Japan 19, 520 (1964).
146. Л. Д. Лифшиц, Ю. С. Геншафт, ЖЭТФ 48, 1050 (1965).
147. D. B. McWhan, A. L. Stevens, Phys. Rev. 139, A682 (1965).
148. E. Endo, S. Kume, M. Kuizumi, C. Okazaki, E. Hirota, Phys. Lett. 18, 232 (1965).
149. L. B. Robinson, S. I. Tan, K. F. Sterrett, Phys. Rev. 141, 548 (1966).
150. D. B. McWhan, P. C. Souers, G. Jura, Phys. Rev. 143, 385 (1966).
151. C. J. Coston, R. Ingalls, H. G. Driekamer, Phys. Rev. 145, 409 (1966).
152. D. B. McWhan, E. Corenzwit, A. L. Stevens, J. Appl. Phys. 37, 1355 (1966).
153. D. Bloch, F. Ch'aissé, R. Pauthenet, J. Appl. Phys. 38, 1029 (1967).
154. J. E. Milton, T. A. Scott, Phys. Rev. 160, 387 (1967).
155. P. Schwoab, O. Vogt, Phys. Lett. 24A, 242 (1967).
156. J. M. Leger, C. Susse, B. Vodar, Solid State Comm. 5, 755 (1967).
157. H. Bartholin, D. Bloch, R. Georges, Compt. rend. 264, B361 (1967).
158. T. Okamoto, H. Fujii, M. Tsurui, H. Fujiwara, E. Tatsumoto, J. Phys. Soc. Japan 22, 337 (1967).
159. А. С. Пахомов, ФММ 25, 595 (1968).
160. N. D. Lang, H. Ehrenreich, Phys. Rev. 168, 605 (1968).
161. B. C. Wayne, Phys. Rev. 170, 523 (1968).
162. H. Bartholin, D. Bloch, J. Appl. Phys. 39, 889 (1968); Phys. Rev. 188, 845 (1969).
163. E. Tatsumoto, H. Fujiwara, H. Fujii, N. Iwata, T. Okamoto, J. Appl. Phys. 39, 894 (1968).
164. N. Kawai, A. Sawaoaka, J. Phys. Chem. Solids 29, 575 (1968).
165. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 819 (1937).
166. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 11, 253, 269 (1941); J. Phys. USSR 6, 61 (1942).
167. Г. Я. Либарский, Теория групп и ее применения в физике, Физматгиз, М., 1957.
168. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 17, 833 (1947).
169. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 32, 1547 (1957); 47, 336, 992 (1964).
170. О. В. Ковалев, ФТТ 5, 3156, 3164 (1963); 7, 919 (1965); Кристаллография 9, 783 (1964).
171. J. Sóllyom, Physica 32, 1243 (1966).

172. W. O p e c h o w s k i, R. G u c c i o n e, в книге «Magnetism», vol. 2A, (ed. G. T. Rado, H. Suhl, New York, 1965, p. 105).
173. Б. А. Тавгер, Кристаллография 3, 342 (1958).
174. S. F l o d m a r k, Phys. Rev. 132, 1343 (1963).
175. J. Z a k, Phys. Rev. 134, A1602, A1607 (1964).
176. S. B h a g a v a n t a m, P. V. P a n t u l u, Proc. Ind. Acad. A59, 1 (1964).
177. И. Н. Адаменко, О. В. Ковалев, ФММ 19, 286 (1965).
178. M. L a x, Phys. Rev. 138, A793 (1965).
179. N. A s h b y, S. C. M i l l e r, Phys. Rev. 139, A428 (1965).
180. M. A t o j i, Am. J. Phys. 33, 212 (1965).
181. H. T h o m a s, Zs. angew. Phys. 18, 404 (1965).
182. A. P. C r a c k n e l l, Prog. Theor. Phys. 33, 812 (1965); 35, 196 (1966); 38, 1252 (1967); Austr. J. Phys. 19, 519 (1966); Adv. in Phys. 17, 367 (1968).
183. W. G. T a m, W. O p e c h o w s k i, Phys. Lett. 23, 212 (1966).
184. A. K i t z, Phys. stat. sol. 10, 455 (1966).
185. M. V e r s c h n e r e k, Phys. stat. sol. 15, 299 (1966).
186. A. J a n n e r, Helv. phys. acta 39, 665 (1966).
187. E. F. V e r t a u t, Compt. rend. 252, 76, 252, 2078 (1961); 258, 3835 (1964); J. phys. et radium 23, 460 (1962); J. Appl. Phys. 33, S1138 (1962); 39, 631 (1968).
188. H. O v e r h o f, Phys. stat. sol. 26, 461 (1968).
189. A. P. C r a c k n e l l, S. J. J o s h u a, Proc. Phys. Soc. 1, 40 (1968).
190. G. E. V a s o n, Sci. Prog. (Oxford) 56, 59 (1968).
191. A. S c h ö n f l i e s, Krystallsysteme und Kristallstruktur, Berlin, 1926.
192. Е. С. Федоров, Записки Минералогического общества, том 28, 1891 (эта работа перепечатана в сб. «Симметрия и структура кристаллов», Изд-во АН СССР, М., 1949).
193. Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев, ЖЭТФ 30, 564 (1956).
194. Б. А. Тавгер, Кристаллография 3, 339 (1958).
195. J. L e C o r r e, J. phys. et radium 19, 750 (1958).
196. М. Н. Геронова, Н. В. Белов, Кристаллография 4, 807 (1959).
197. E. F. V e r t a u t, в сб. «Magnetism», vol. 1 (ed. G. T. Rado, H. Suhl, New York, 1963, p. 149—209).
198. В. Е. Найш, ФММ 14, 315 (1962); Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1496 (1963).
199. J. D i m t o k, Phys. Rev. 130, 1337 (1963).
200. J. D i m t o k, R. G. W h e e l e r, Phys. Rev. 127, 390 (1962); J. Phys. Chem. Solids 23, 729 (1962).
201. S. A l e x a n d e r, Phys. Rev. 127, 420 (1962).
202. R. R. B i r s s, Proc. Phys. Soc. 79, 946 (1962); Am. J. Phys. 32, 142 (1964).
203. Ю. И. Сиротин, Кристаллография 8, 259 (1963).
204. S. S t r i k m a n, D. T r e v e s, Phys. Lett. 4, 294 (1963).
205. R. G u c c i o n e, Phys. Lett. 5, 105 (1963).
206. V. V. R a g h a v a c h a r y a l u, C. V. S h v e s t h a, Ind. J. Pure Appl. Phys. 1, 130 (1963).
207. А. Г. Хачатурян, ФТТ 5, 2178 (1963); 6, 684 (1964).
208. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокпй, Основы кристаллографии, Гостехиздат, М.-Л., 1940.
209. В. А. Коппик, Шубниковские группы (Справочник по симметрии и физическим свойствам кристаллических структур), Изд-во МГУ, М., 1966.
210. P. W. K a s t e l e y n, J. v a n K r a n e n d o n k, Physica 22, 317 (1956).
211. G. A. V a k e r, Jr., Phys. Rev. 124, 768 (1961).
212. J. W. E s s a m, M. E. F i s h e r, J. Chem. Phys. 38, 802 (1963).
213. J. G a m m e l, W. M a r s h a l l, L. M o r g a n, Proc. Roy. Soc. A275, 257 (1963).
214. В. М. Зайцев, ФММ 7, 284 (1959).
215. К. П. Белов, Л. Н. Горяга, ФММ 2, 441 (1956).
216. К. П. Белов, И. К. Панина, ДАН СССР 111, 985 (1956).
217. К. П. Белов, Я. Пачес, ФММ 4, 48 (1957).
218. Я. Пачес (J. Paces), Чехослов. физ. журн. 7, 729 (1957).
219. О. И. Лейпунский, ЖЭТФ 8, 1026 (1937).
220. J. S l a t e r, Phys. Rev. 58, 54 (1940).
221. R. S m o l u c h o w s k i, Phys. Rev. 93, 392 (1954).
222. P. J. W o j t o w i c z, M. R a u, Phys. Rev. Lett. 20, 1489 (1968).
223. В. Л. Гинзбург, УФН 38, 490 (1949); ЖЭТФ 19, 36 (1949); ДАН СССР 105, 240 (1955); ФТТ 2, 2031 (1960).
224. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, J. Phys. Chem. Solids 6, 51 (1958); Сб. памяти Г. С. Ландсберга, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 104.
225. А. П. Леванюк, ФТТ 5, 1776 (1963).
226. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, ЖЭТФ 49, 975, 1180 (1965).
227. Ch. K i t t e l, H. S h o r e, Phys. Rev. 138, A1165 (1965).
228. S. S t r ä s s l e r, Ch. K i t t e l, Phys. Rev. 139, A758 (1965).
229. C. G. W i n d s o r, Proc. Phys. Soc. 86, 236 (1965).
230. К. К. Geisler, R. K o h l h a a s, Zs. angew. Phys. 18, 458 (1965).
231. В. Г. Вакс, В. М. Галицкий, А. И. Ларкин, ЖЭТФ 51, 1592 (1966).

232. J. H. Barry, *J. Chem. Phys.* **45**, 4172 (1966).  
 233. Л. Я. Робелев, *ФММ* **24**, 395 (1967).  
 234. Л. Я. Робелев, *ФММ* **24**, 401 (1967).  
 235. С. И. Мамаров, *ФММ* **24**, 569 (1967).  
 236. R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* **158**, 176 (1967).  
 237. J. S. Kouvel, D. S. Rodbell, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 215 (1967).  
 238. M. E. Fisher, A. E. Ferdinand, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 169 (1967).  
 239. B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 700 (1967).  
 240. H. E. Stanley, T. A. Kaplan, *J. Appl. Phys.* **38**, 975 (1967).  
 241. J. C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **38**, 1052 (1967).  
 242. M. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **38**, 1225, 1243 (1967); *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 757 (1967).  
 243. T. Izuyama, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 58 (1967); *J. Appl. Phys.* **39**, 478 (1968).  
 244. M. H. Coopersmith, *Phys. Rev.* **167**, 478 (1968).  
 245. F. E. Goldrich, J. L. Birman, *Phys. Rev.* **167**, 528 (1968).  
 246. D. T. Teanly, B. J. C. van der Hoeven, Jr., V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 722 (1968).  
 247. A. Arrott, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1029 (1968).  
 248. R. D. Mattuck, *Adv. in Phys.* **17**, 509 (1968).  
 249. G. Deveyey, *Compt. rend.* **260**, 4951; 261, 4659 (1965).  
 250. J. E. Noakes, A. Arrott, *J. Appl. Phys.* **35**, 931 (1964).  
 251. S. Araj, R. V. Colvin, *J. Appl. Phys.* **35**, 2424 (1964).  
 252. G. Deveyey, *Compt. rend.* **262**, B-103 (1966).  
 253. R. V. Colvin, S. Araj, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 435 (1965).  
 254. J. S. Kouvel, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **136**, A1626 (1964).  
 255. S. Araj, *J. Appl. Phys.* **36**, 1136 (1965).  
 256. B. R. Livesay, L. K. Jordan, E. J. Scheibner, *J. Appl. Phys.* **37**, 1266 (1966).  
 257. C. D. Graham, Jr., *J. Appl. Phys.* **36**, 1135 (1965).  
 258. D. G. Howard, B. D. Dunlap, J. G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 628 (1965).  
 259. H. E. Stanley, T. A. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 981; **17**, 913 (1966).  
 260. T. A. Kitchens, P. P. Craig, *J. Appl. Phys.* **37**, 1187 (1966).  
 261. C. H. Nowlin, R. V. Jones, *J. Appl. Phys.* **34**, 1262 (1963).  
 262. P. Heller, G. B. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 71 (1965).  
 263. M. J. M. Cooper, R. Nathans, *J. Appl. Phys.* **37**, 1041 (1966).  
 264. E. E. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 375 (1966).  
 265. C. Domb, A. R. Miedema, в книге «Progress in Low Temperature Physics», vol. 4, Amsterdam, 1964, p. 296.  
 266. H. B. Callen, E. R. Callen, *Phys. Rev.* **139**, A455 (1965); *J. Appl. Phys.* **36**, 1140 (1965).  
 267. C. Domb, M. F. Sykes, *Phys. Rev.* **128**, 168 (1962).  
 268. G. A. Baker, Jr., *Phys. Rev.* **129**, 99 (1963); **136**, A1376 (1964).  
 269. P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev.* **155**, 492 (1967).  
 270. G. A. Baker, Jr., D. S. Gaunt, *Phys. Rev.* **155**, 545 (1967).  
 271. M. H. Coopersmith, *Phys. Lett.* **25A**, 66 (1967).  
 272. H. E. Stanley, T. A. Kaplan, *J. Appl. Phys.* **38**, 977 (1967).  
 273. M. E. Fisher, *J. Appl. Phys.* **38**, 981 (1967).  
 274. N. Menyuk, P. M. Raccan, K. Dwight, *Phys. Rev.* **166**, 510 (1968).  
 275. M. F. Collins, R. Nathans, L. Passell, G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 99 (1968).  
 276. S. Freeman, P. J. Wojtowicz, *J. Appl. Phys.* **39**, 622 (1968).  
 277. J. E. Noakes, A. Arrott, *J. Appl. Phys.* **39**, 1235 (1968).  
 278. H. A. Brown, *Phys. stat. sol.* **25**, K11 (1968).  
 279. G. Deveyey, *J. Phys.* **29**, 74 (1968).  
 280. M. J. Buckingham, W. M. Fairbank, в книге «Progress in Low Temperature Physics», vol. 3, Amsterdam, 1961, p. 80.  
 281. М. И. Багацкий, А. В. Воронель, В. Г. Гусак, *ЖЭТФ* **43**, 728 (1962).  
 282. А. В. Воронель, Ю. Р. Чашкин, В. А. Попов, В. Г. Симкин, *ЖЭТФ* **45**, 828 (1963).  
 283. А. В. Воронель, С. Р. Грабер, А. П. Симкина, И. А. Чаркина, *ЖЭТФ* **49**, 429 (1965).  
 284. E. Ahrens, *Ann. der Phys.* **21**, 169 (1934).  
 285. E. Larr, *Ann. de phys.* (10) **12**, 442 (1929).  
 286. C. Sykes, H. Wilkinson, *Proc. Phys. Soc.* **50**, 834 (1938).  
 287. H. Moser, *Phys. Zs.* **37**, 737 (1936).  
 288. J. A. Hofman, A. Poskin, K. J. Taner, R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 45 (1956).  
 289. G. Ballensiefen, D. Wagner, *Physica* **30**, 1543 (1964).  
 290. Я. А. Крафтмахер, Т. Ю. Ромашина, *ФТТ* **7**, 2532 (1965).  
 291. M. Braun, R. Kohlhaas, *Phys. state sol.* **12**, 429 (1965).  
 292. B. Kohlhaas, W. Rucker, W. Hirschler, *Zs. Naturforsch.* **21a**, 183 (1966).



293. W. K. Robinson, S. A. Friedberg, Phys. Rev. 117, 402 (1960).  
 294. A. R. Miedema, R. F. Wielinga, W. J. Huiskamp, Phys. Lett. 17, 87 (1965).  
 295. Я. А. Крафтмахер, ФТТ 8, 1306 (1966).  
 296. Я. А. Крафтмахер, Т. Ю. Ромашина, ФТТ 8, 1966 (1966).  
 297. W. P. Wolf, Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964, p. 555.  
 298. D. Ch. Mattis, W. P. Wolf, Phys. Rev. Lett. 16, 899 (1966).  
 299. B. E. Keen, D. P. Landau, W. P. Wolf, Phys. Lett. 23, 202 (1966); J. Appl. Phys. 38, 967 (1967).  
 300. Ю. Б. Румер, ЖЭТФ 47, 278 (1964).  
 301. T. D. Schultz, D. C. Mattis, E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys. 36, 856 (1964).  
 302. L. E. Ballentine, Physica 30, 1231 (1964).  
 303. Н. В. Вдовиченко, ЖЭТФ 47, 715 (1964); 48, 526 (1965).  
 304. T. T. Wu, Phys. Rev. 149, 380 (1966).  
 305. C. A. Hurst, J. Math. Phys. 6, 11 (1965); 7, 305 (1966).  
 306. C. J. Thompson, J. Math. Phys. 7, 531 (1966).  
 307. M. E. Fisher, J. Math. Phys. 7, 1776 (1966).  
 308. L. P. Kadanoff, Nuovo cim. 44, B276 (1966).  
 309. B. M. McCoy, T. T. Wu, Phys. Rev. 155, 438; 162, 436 (1967).  
 310. R. Hecht, Phys. Rev. 158, 557 (1967).  
 311. H. Cheng, T. T. Wu, Phys. Rev. 164, 719 (1967).  
 312. M. E. Lines, Phys. Lett. 24, A591 (1967).  
 313. P. G. Watson, Proc. Phys. Soc. 91, 940 (1967).  
 314. G. A. T. Allan, D. D. Betts, J. Appl. Phys. 39, 1351 (1968).  
 315. H. A. Kramers, Comm. Kamerlingh Onnes, Lab. Leiden, № 83 (1936).  
 316. W. Opechowski, Physica 3, 181; 4, 715 (1937).  
 317. G. S. Rushbrooke, P. J. Wood, Proc. Phys. Soc. A68, 1161 (1955); A70, 765 (1957); Mol. Phys. 1, 257 (1958).  
 318. G. A. Baker Jr., J. L. Gammel, J. Math. and Appl. 2, 21 (1961).  
 319. G. A. Baker Jr., J. L. Gammel, J. G. Wills, J. Math. and Appl. 2, 405 (1961).  
 320. M. Suzuki, C. Kawabata, J. Phys. Soc. Japan 21, 1063 (1966).  
 321. J. D. Patterson, P. C. Y. Chen, A. L. Broz, J. Appl. Phys. 39, 1629 (1968).  
 322. A. V. Ferris-Prabhu, Phys. Lett. 15, 127 (1965).  
 323. G. A. Baker Jr., H. E. Gilbert, J. Eve, G. S. Rushbrooke, Phys. Lett. 20, 146 (1966).  
 324. J. Stephenson, J. Math. Phys. 5, 1009 (1964); 7, 1123 (1966).  
 325. G. S. Rushbrooke, J. Math. Phys. 5, 1106 (1964).  
 326. E. Byckling, Physica 30, 1793 (1964).  
 327. R. Abe, Prog. Theor. Phys. 31, 412 (1964); 33, 600 (1965); 38, 72, 568 (1967).  
 328. С. А. Мамков, ЖЭТФ 49, 857 (1965).  
 329. Е. И. Несис, ФТТ 7, 665 (1965); 8, 608 (1966); ФММ 20, 775 (1965); УФЖ 10, 340 (1965).  
 330. N. W. Dalton, D. W. Wood, Phys. Rev. 138, A779 (1965).  
 331. B. V. Thompson, Phys. Rev. 138, A1433 (1965).  
 332. R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. 14, 623 (1965).  
 333. M. Suzuki, Phys. Lett. 18, 233 (1965); Prog. Theor. Phys. 38, 289 (1967).  
 334. M. F. Sykes, J. W. Essam, D. S. Gaunt, J. Math. Phys. 6, 283 (1965).  
 335. C. C. Yan, G. H. Wannier, J. Math. Phys. 6, 1833 (1965).  
 336. B. J. Hiley, G. S. Joyce, Proc. Phys. Soc. 85, 493 (1965).  
 337. D. M. Burley, Proc. Phys. Soc. 85, 1163 (1965).  
 338. C. Domb, Proc. Phys. Soc. 86, 933 (1965); J. Appl. Phys. 39, 614, 620 (1968).  
 339. C. Domb, D. L. Hunter, Proc. Phys. Soc. 86, 1147 (1965).  
 340. R. L. Bell, Phys. Rev. 143, 215 (1966).  
 341. Ch. K. Majumdar, Phys. Rev. 145, 158 (1966).  
 342. K. Kawasaki, Phys. Rev. 145, 224; 148, 375; 150, 285, 291 (1966); Phys. Lett. 25A, 448 (1967); J. Phys. Chem. Solids 28, 1277 (1967); Solid State Comm. 6, 57 (1968).  
 343. J. S. Marsh, Phys. Rev. 145, 251 (1966).  
 344. T. Morito, T. Tanaka, Phys. Rev. 145, 288 (1966).  
 345. C. N. Yang, C. P. Yang, Phys. Rev. 147, 303; 151, 258 (1966).  
 346. H. Falk, Phys. Rev. 151, 304 (1966).  
 347. H. W. Capel, Phys. Lett. 23, 327 (1966).  
 348. J. Philhours, G. L. Hall, Phys. Lett. 23, 653 (1966); Phys. Rev. 163, 460 (1967); 170, 496 (1968).  
 349. L. P. Kadanoff, Physics 2, 263 (1966).  
 350. N. W. Dalton, Proc. Phys. Soc. 88, 659 (1966).  
 351. B. H. Torric, Proc. Phys. Soc. 89, 77 (1966).  
 352. J. Kocinski, Acta phys. Polon. 30, 591 (1966); Phys. Lett. 25A, 39, 92 (1967).  
 353. K. Kano, Prog. Theor. Phys. 35, 1 (1966).  
 354. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 35, 16 (1966).  
 355. M. Hattori, Prog. Theor. Phys. 35, 600 (1966).  
 356. T. Oguchi, I. Ono, Prog. Theor. Phys. 35, 998 (1966).

357. С. В. Тябликов, В. К. Федянин, ФММ 23, 193 (1967).  
358. J. Zittartz, Phys. Rev. 154, 529 (1967).  
359. M. E. Fisher, R. J. Burford, Phys. Rev. 156, 583 (1967).  
360. E. Helfand, J. S. Langer, Phys. Rev. 160, 437 (1967).  
361. G. A. Baker, Jr., Phys. Rev. 161, 434 (1967); Phys. Rev. Lett. 20, 990 (1968); J. Appl. Phys. 39, 616 (1968).  
362. C. J. Weng, R. B. Griffiths, M. E. Fisher, Phys. Rev. 162, 475 (1967).  
363. M. E. Fisher, Phys. Rev. 162, 480 (1967).  
364. J. M. Conway, Phys. Lett. 24A, 597 (1967).  
365. P. Résibois, M. de Leener, Phys. Lett. 25A, 65 (1967).  
366. R. A. Tahir-Kheli, Phys. Lett. 25A, 641 (1967).  
367. N. Matsudaira, Canad. J. Phys. 45, 2091 (1967); J. Phys. Soc. Japan 23, 232 (1967).  
368. M. F. Sykes, J. L. Martin, D. L. Hunter, Proc. Phys. Soc. 91, 671 (1967).  
369. D. S. Gaunt, Proc. Phys. Soc. 92, 150 (1967).  
370. H. Hartmann, H. P. Neumann, Zs. Naturforschg. 22a, 604 (1967).  
371. K. K. Geissler, K. Kohlhaas, H. Lange, Zs. Naturforschg. 22a, 830 (1967).  
372. I. Bialynicki-Birula, J. Piasecki, Bull. Acad. Polon. Sci. 15, 211 (1967).  
373. J. Piasecki, Bull. Acad. Polon. Sci. 15, 357 (1967).  
374. В. Я. Кривнов, О. А. Ольхов, Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ 54, 456 (1968).  
375. Е. И. Шаповал, Письма ЖЭТФ 8, 36 (1968).  
376. В. М. Задвернюк, В. Я. Кривнов, ФТТ 10, 188 (1968).  
377. С. И. Кубарев, О. А. Пономарев, ФММ 25, 976 (1968).  
378. G. L. Jones, Phys. Rev. 171, 243 (1968).  
379. J. D. Guntton, M. J. Bueckingham, Phys. Rev. Lett. 20, 143 (1968).  
380. D. D. Betts, R. V. Ditzian, Canad. J. Phys. 46, 971 (1968).  
381. G. A. T. Allan, D. D. Betts, Canad. J. Phys. 46, 15 (1968).  
382. J. Villiaín, Phys. State Sol. 26, 501 (1968).  
383. W. Bitterlich, R. J. Jelitto, Phys. stat. sol. 28, 365 (1968).  
384. M. Date, M. Motokawa, J. Phys. Soc. Japan 24, 41 (1968).  
385. M. Suzuki, R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 24, 51 (1968).  
386. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, ЖЭТФ 50, 439 (1966).  
387. T. D. Lee, C. N. Jang, Phys. Rev. 87, 410 (1952).  
388. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 51, 361 (1966).  
389. А. П. Леванюк, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 879 (1965).  
390. Г. В. Рязанов, ЖЭТФ 52, 1688 (1967).  
391. В. Я. Покровский, УФН 94, 127 (1968).  
392. Л. Я. Кобелев, ДАН СССР 180, 567 (1968).  
393. Л. Я. Кобелев, Ю. И. Скрябин, Уч. записки УрГУ 62, вып. 3, 91 (1967).  
394. D. L. Connolly, J. S. Loomis, D. E. Marother, Phys. Rev. 3B, 924 (1971).  
395. H. Kühlewein, Wiss. Veröf. Siemens Konz. II. Hf. 1, 124 (1932).  
396. Н. П. Гражданкина, УФН 96, 291 (1968).  
397. P. S. Rodbell, C. P. Vean, J. Appl. Phys. 33, S1037 (1962).  
398. F. Heusler, Zs. angew. Chem. 1, 260 (1904).  
399. L. F. Bates, Phil. Mag. 8, 714 (1929).  
400. Ch. Guillaud, J. phys. et rad. 12, 223 (1951).  
401. A. Serres, J. Phys. et rad. 8, 146 (1947).  
402. A. J. Meyer, P. Taglang, Compt. rend. 246, 1820 (1958).  
403. G. E. Vason, R. Street, Nature 175, 518 (1955).  
404. Н. П. Гражданкина, А. М. Бурханов, ЖЭТФ 50, 1519 (1966).  
405. Н. П. Гражданкина, Ю. С. Берснев, ЖЭТФ 51, 1052 (1966).  
406. R. W. De Blois, D. S. Rodbell, Phys. Rev. 130, 1347 (1963).  
407. R. W. De Blois, D. S. Rodbell, J. Appl. Phys. 34, 1101 (1963).  
408. A. J. Heeger, O. Beckman, A. M. Portis, Phys. Rev. 123, 1652 (1961).  
409. А. Оказакі, Y. Suetane, J. Phys. Soc. Japan 16, 67 (1961).  
410. M. Yuzuri, J. Phys. Soc. Japan 15, 2007 (1960).  
411. S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 1901 (1960).  
412. E. O. Wollan, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. 110, 638 (1958).  
413. W. C. Koehler, J. phys. et rad. 20, 180 (1959).  
414. P. L. Richards, J. Appl. Phys. 34, 1237 (1963).  
415. M. Trombe, J. phys. et radium 12, 170 (1951).  
416. B. C. Frazer, G. Shirane, D. E. Cox, C. E. Olsen, Phys. Rev. 140, A1448 (1965).  
417. O. G. Brand, C. T. Walker, Phys. Rev. Lett. 18, 11 (1967).  
418. A. Arrott, S. A. Werner, H. Kendrick, Phys. Rev. Lett. 14, 1022 (1965).  
419. T. J. Swoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler, H. S. Jarrett, Phys. Rev. Lett. 4, 509 (1960).

420. W. H. Cloud, H. S. Jarrett, A. E. Austin, E. Adelson, Phys. Rev. 120, 1969 (1960).
421. A. E. Austin, E. Adelson, W. H. Cloud, Phys. Rev. 131, 1511 (1963).
422. W. A. Doerner, R. B. Flippen, Phys. Rev. 137, A927 (1965).
423. R. B. Flippen, F. J. Darnell, J. Appl. Phys. 34, 1094 (1963).
424. R. B. Flippen, J. Appl. Phys. 34, 2026 (1963).
425. P. E. Bierstedt, Phys. Rev. 132, 669 (1963).
426. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ 47, 2027 (1964).
427. P. Bierstedt, F. Darnell, W. Cloud, R. Flippen, H. Jarrett, Phys. Rev. Lett. 8, 15 (1962).
428. F. J. Darnell, W. H. Cloud, H. S. Jarrett, Phys. Rev. 130, 647 (1963).
429. И. Г. Факидов, Н. П. Гражданкина, В. Н. Новогрудский, Изв. АН СССР, сер. физ. 20, 1509 (1956).
430. С. Д. Марголин, И. Г. Факидов, ФММ 7, 157 (1959).
431. R. Fontaine, R. Pauthenet, Compt. rend. 254, 650 (1962).
432. Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, ЖЭТФ 51, 1317 (1966).
433. E. E. Huber, D. H. Ridgley, J. Appl. Phys. 34, 1099 (1963).
434. M. Fallot, Compt. rend. 205, 558 (1937).
435. M. Fallot, Ann. de phys. 10, 231 (1938).
436. M. Fallot, R. Nocard, Rev. Sci. 77, 498 (1939).
437. F. Bertaut, F. de Bergevin, G. Roult, Compt. rend. 256, 1698 (1963).
438. F. Bertaut, A. Delapalm, F. Forrat, G. Roult, F. de Bergevin, R. Pauthenet, J. Appl. Phys. 33, S1123 (1962).
439. F. de Bergevin, L. Muldewer, Compt. rend. 252, 1347 (1962).
440. G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, Phys. Rev. 131, 183 (1963).
441. E. M. Hofer, P. Cuska, J. Phys. Chem. Solids 27, 1552 (1966).
442. J. S. Kouvel, J. Appl. Phys. 37, 625 (1966).
443. Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, ФТТ 9, 139 (1967).
444. А. И. Захаров, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, Е. Г. Понятовский, ЖЭТФ 49, 1348 (1964).
445. J. P. Bouchaud, R. Fruchart, Compt. rend. 261, 458 (1965).
446. J. P. Bouchaud, R. Fruchart, R. Pauthenet, M. Guillot, H. Bartholin, F. Chaisse, J. Appl. Phys. 37, 971 (1966).
447. M. Guillot, R. Pauthenet, Compt. rend. 263, B-527 (1966).
448. Р. А. Восканян, Р. З. Левитин, В. А. Шуров, ЖЭТФ 53, 459 (1967).
449. Т. Канeko, S. Abe, J. Phys. Soc. Japan 21, 451 (1966).
450. H. Haraldsen, A. Neuber, Zs. anorg. allg. Chem. 234, 337 (1937).
451. Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1116 (1957).
452. K. Dwight, R. W. German, N. Menyuk, A. Wolf, J. Appl. Phys. 33, S1341 (1962).
453. Т. Камигаичи, Т. Окамото, Н. Ивата, Е. Татsumoto, J. Phys. Soc. Japan 21, 2736 (1966).
454. J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, Phys. Rev. 123, 124 (1961).
455. S. J. Pickart, R. Nathans, G. Shirane, Phys. Rev. 121, 707 (1961).
456. R. R. Heikes, T. R. McGuire, R. J. Happel, Phys. Rev. 121, 703 (1961).
457. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 109, 1544 (1958).
458. M. K. Wilkinson, W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. Cable, J. Appl. Phys. 32, 485 (1961).
459. E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom, P. Szabo, Phys. Lett. 20, 331 (1966).
460. T. Shinjo, K. Kosuge, S. Kachi, H. Takaki, M. Shigo, Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 21, 193 (1966).
461. М. Фох, М. Р. Леbeau, Compt. rend. 223, 1126 (1946).
462. М. Фох, J. Lories, Compt. rend. 226, 901 (1948).
463. J. T. Sparks, T. Komoto, J. Appl. Phys. 34, 1191 (1963).
464. A. Smits, H. Gerding, F. Ver Mast, Zs. Phys. Chem. 157A, 335 (1931).
465. C. P. Bean, D. S. Rodbell, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-I, 154 (1962).
466. C. P. Bean, D. S. Rodbell, Phys. Rev. 126, 104 (1962).
467. C. G. Shul, W. A. Strauser, E. O. Wollan, Phys. Rev. 83, 333 (1951).
468. М. Фох, Compt. rend. 227, 193 (1948).
469. R. W. Millar, J. Am. Chem. Soc. 50, 1875 (1928).
470. D. S. Rodbell, I. S. Jacobs, J. Owen, E. A. Harris, Phys. Rev. Lett. 11, 10 (1963).
471. B. T. Willis, R. I. Taylor, Phys. Lett. 17, 188 (1965).
472. H. S. Jarrett, P. E. Bierstedt, F. J. Darnell, M. Sarkis, J. Appl. Phys. 32, 57S (1961).
473. И. Г. Факидов, Ю. Н. Цювкин, ФММ 7, 685 (1959).
474. С. С. Левина, Труды ИФМ АН СССР 22, 67 (1959).
475. J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, J. Appl. Phys. 33, 1343 (1962).
476. Р. З. Левитин, Б. К. Пономарев, ЖЭТФ 50, 1478 (1966).

477. M. K. Wilkinson, H. R. Child, W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, *J. Phys. Soc. Japan* 17, Suppl. B-III, 27 (1962).
478. W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, *J. Phys. Soc. Japan* 17, Suppl. B-III, 32 (1962).
479. Ch. Kittel, *Phys. Rev.* 120, 335 (1960).
480. L. Néel, *Bull. soc. franc. minéral. crist.* 77, 257 (1954).
481. H. S. Jarrett, *Phys. Rev.* 134, A942 (1964).
482. H. S. Jarrett, W. H. Cloud, F. J. Darnell, P. E. Bierstedt, T. A. Bither, P. H. Walter, T. J. Swoboda, *J. Phys. Soc. Japan* 17, B1 261 (1962).
483. W. H. Cloud, T. A. Bither, T. J. Swoboda, *J. Appl. Phys.* 32, S55 (1961).
484. K. Yosida, H. Miwa, *J. Appl. Phys.* 32, Suppl. № 3, 8S (1962).
485. J. S. Smart, *Phys. Rev.* 90, 55 (1953).
486. S. K. Banerjee, *Phys. Lett.* 12, 16 (1964).
487. R. A. Farrell, P. H. E. Meijer, *Physica* 31, 725 (1965).
488. M. E. Fine, *Phys. Rev.* 87, 1143 (1952).
489. К. П. Белов, Р. З. Левитин, Докл. на III Всесоюзн. совещ. по ферритам, Минск, 1960.
490. J. B. Goodenough, J. A. Kafalas, *Phys. Rev.* 157, 389 (1967).
491. M. Blume, *Phys. Rev.* 141, 517 (1966).
492. А. М. Бурханов, Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, ФТТ 9, 748 (1967).
493. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ 52, 397 (1967).
494. M. Shimizu, *J. Phys. Soc. Japan* 15, 376, 1127 (1960).
495. M. Shimizu, A. Katsuki, *Phys. Lett.* 8, 7 (1964).
496. M. Shimizu, *Proc. Phys. Soc.* 84, 397 (1964).
497. M. Shimizu, *Proc. Phys. Soc.* 86, 147 (1965).
498. А. Ф. Андреев, ЖЭТФ 45, 2064 (1963).
499. S. Müller, H. Lange, *Zs. angew. Phys.* 17, 142 (1964).
500. B. E. Keen, D. Landau, B. Schneider, W. P. Wolf, *J. Appl. Phys.* 37, 1120 (1966).
501. Z. S. Kouvel, *J. Appl. Phys.* 37, 1257 (1966).
502. F. Milstein, L. B. Robinson, *Phys. Rev.* 159, 466 (1967).
503. E. O. Wollan, *Phys. Rev.* 160, 369 (1967).
504. Y. Syono, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* 19, 747 (1967).
505. R. M. Rosenberg, W. H. Cloud, F. J. Darnell, R. B. Flippen, *Phys. Lett.* 25A, 723 (1967).
506. E. Krén, G. Kádár, L. Pál, P. Szabó, *J. Appl. Phys.* 38, 1265 (1967).
507. E. Krén, P. Szabó, L. Pál, T. Tarnoczi, G. Kádár, C. Hargitai, *J. Appl. Phys.* 39, 469 (1968).
508. R. B. Flippen, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1079 (1968).
509. P. Handler, D. E. Mapother, M. Ray, *Phys. Rev. Lett.* 19, 356 (1967).
510. R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* 188, 942 (1969).
511. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1971.
512. В. В. Бондарь, К. М. Горбунова, Ю. М. Полукаров, ФММ 26, 568 (1968).
513. K. Tamura, H. Endo, *Phys. Lett.* 29A, 52 (1969).
514. S. C. H. Lin, *J. Appl. Phys.* 40, 2173, 2175 (1969).
515. K. Handrich, *Phys. stat. sol.* 32, K55 (1969).
516. S. C. H. Lin, P. Duwez, *Phys. stat. sol.* 34, 469 (1969).
517. S. Kobe, *Phys. stat. sol.* 41, K13 (1970).
518. K. Handrich, S. Kobe, *Acta Phys. Polon.* A38, 819 (1970).
519. R. Hasegawa, *Phys. Rev.* 3B, 1631 (1971); *Solid State Phys. (Japan)* 5, 63 (1970); *J. Appl. Phys.* 41, 4096 (1970).
520. R. L. Peterson, *Phys. Rev.* 171, 586 (1968).
521. Н. П. Гражданкина, А. М. Бурханов, Ю. С. Берсенева, ЖЭТФ 55, 2155 (1968).
522. Г. К. Соколова, А. А. Самохвалов, К. П. Родионов, А. Я. Афанасьев, Письма ЖЭТФ 8, 350 (1968).
523. Л. Винокурова, М. Пардаву-Хорват, *Phys. stat. sol.* 41, K5 (1970).
524. О. В. Ковалев, А. Г. Горбанюк, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 149 (1970).
525. E. F. Bertaut, *Acta Cryst.* A24, 217 (1968); *J. Phys. Chem. Solids* 30, 763 (1969).
526. T. S. G. Krishnamurty, P. Gopalakrishnanurty, *Acta Cryst.* A25, 329, 1333 (1969).
527. J. Suardiera, *Acta Cryst.* A25, 658 (1969).
528. T. Lubek, *Acta Phys. Polon.* A38, 71 (1970).
529. W. Czaja, *Phys. kondens. Materie* 10, 299 (1970).
530. S. J. Allen, *Phys. Rev.* 167, 492 (1968).
531. R. L. Cohen, S. Hürner, K. W. West, *Phys. Rev.* 184, 263 (1969).
532. L. Pál, *Acta Phys. Hung.* 27, 47 (1969).

## ТЕОРИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ФЕРРОМАГНЕТИКА

### § 1. Обменная теория ферромагнетизма — метод энергетических центров тяжести

**1. Основные модели — коллективизированных и локализованных моментов и  $s-d$ -обменная.** Из оценок порядков величины энергии в (18.6), полученных в теории молекулярного поля и опытов Дорффмана [1] вытекала полная несостоятельность «магнитной концепции» для объяснения самопроизвольной намагниченности в ферромагнетиках с высокой точкой Кюри.

Разрешение загадки ферромагнетизма могла дать лишь квантовая механика, предсказавшая зависимость электростатической энергии системы электронов от ее намагниченности, обусловленную принципом Паули.

В опытах по гиромагнитному эффекту было установлено, что носителями магнитного момента во многих ферромагнетиках являются электроны, обладающие спином. Отсюда следовало, что ферромагнетизм в них является своеобразной формой *спинового парамагнетизма*. Из сопоставления этого вывода с рассмотренными в гл. 11 магнитными свойствами парамагнетиков типа щелочных металлов сразу вытекало, что ферромагнетизм нельзя объяснить без учета электронного взаимодействия. В связи с этим Френкель [2] высказал идею, что предсказанные Дорффманом [3] и объясненные Паули [4] парамагнитные свойства газа свободных электронов отнюдь не являются общими и что при наличии электростатического взаимодействия между электронами зависимость их энергии от намагниченности может носить противоположный характер, делая намагниченное состояние энергетически более выгодным.

В 1928 г. Френкель [2] и несколько позже Гейзенберг [5] дали первое математическое оформление этой идеи на основе приближенной обменной модели, в которой вся обусловленная принципом Паули зависимость электронной энергии кристалла от намагниченности проявляется через энергию обмена. Ясно, что учет только одних процессов обмена и отказ от точного вычисления энергетического спектра даже в этой упрощенной модели не могли дать сколько-нибудь точных *количественных* результатов. Однако качественно ферромагнетизм получил свое принципиальное объяснение. Основной успех при этом заключался в получении правильного порядка величины обменной энергии  $A_1$ .

В квантовой теории ферромагнетизма используются два основных подхода. Один из них, впервые предложенный Френкелем [2], основывается на модели фермиевского газа *коллективизированных электронов* проводимости металлов с учетом их обменного взаимодействия. В теории устанавливается условие, при котором эта связь делает выгодным самопроизвольно намагниченное состояние, несмотря на то, что кинетическая энергия электронов при этом увеличивается. Это направление развивалось в работах Блоха [6], Вигнера [7], Мотта [8] [см. также [9] и Мотт и Джонс

(1936)], Слэтера [10—12], Стонера [13], Вольфарта [14, 15] и многих других [16—81] \*).

Естественно, что модель коллективизированных электронов ближе всего подходит для объяснения магнитных свойств  $d$ -металлов и сплавов со спонтанным моментом, обусловленным спинами электронов недостроенных  $d$ -слоев оболочки атома. Для описания ферромагнетизма в металлах редкоземельной группы и их сплавах с недостроенными  $4f$ -слоями и во всей совокупности *неметаллических* ферромагнетиков более естествен *второй* подход, основанный на работе Гейзенберга [5], в котором предполагается, что атомные моменты, образующие упорядоченную ферроили антиферромагнитную структуру, локализованы около узлов кристаллической решетки. Это направление развивали Блох [84], [85] [см. также Блох (1934)], Слэтер [86], Бете [Бете и Зоммерфельд (1938)], Ван-Флек (1932), Шубин и Вонсовский [88] [см. также [89, 90] и монографию Вонсовского и Шура (1948)], Холстейн и Примаков [91], Боголюбов (1949), Боголюбов и Тябликов [92] и другие [93—156] \*\*).

После работ Боголюбова и Тябликова [160] (см. также [161—166]) в квантовой теории ферромагнетизма стал широко применяться квантовостатистический метод функций Грина (см. работы [167—205]). Несколько другой метод предложили Гинзбург и Файн [206].

Кроме указанных моделей — коллективизированных и локализованных электронов, была разработана еще одна промежуточная модель, учитывающая возможное сосуществование локализованной и делокализованной составляющих спиновой плотности электронной системы кристалла. Идея такой модели (полярной и  $s-d$ -обменной) и первая ее количественная разработка были даны в работе Шубина и Вонсовского [88]. Дальнейшую разработку теории провели Вонсовский [207], Вонсовский и Туров [208] (см. также последующие работы [209—257]). Эта модель, по-видимому, имеет наибольшие преимущества для редкоземельных  $s-f$ -металлов, их сплавов и соединений.

Более подробно эти три модели рассматриваются ниже (в гл. 20—22).

Здесь же речь будет идти о простой форме обменной модели ферромагнитного кристалла с локализованными моментами в изложении, близком к первым работам Гейзенберга [5], Блоха [84, 85], Холстейна и Примакова [91]. Эта модель является обобщением простейших задач квантовой химии для молекулы водорода по Гайтлеру и Лондону [258] или двухэлектронного атома гелия по Гейзенбергу [259]. Поэтому вначале напомним кратко основные результаты теории молекулы водорода [см., например, [26, 260] и Блохинцев (1961)].

**2. Теория молекулы водорода и определение обменной энергии.** Наиболее общее определение обменной энергии для двухэлектронной системы ( $H_2$ , He и т. п.) с гамильтонианом, не содержащим членов, описывающих магнитное (спинорбитальное) взаимодействие, связано с возможностью существования двух типов основного состояния — *синглетного* с нулевым спином  $S = 0$  и энергией  ${}^1\mathcal{E}$  и *триплетного* со спином  $S = 1$  и энергией  ${}^3\mathcal{E}$ . Обменная энергия  $A$  определяется как полуразность этих энергий

$$A = \frac{1}{2} ({}^1\mathcal{E} - {}^3\mathcal{E}). \quad (19.1)$$

Из (19.1) видно, что при  $A > 0$  имеем  ${}^3\mathcal{E} < {}^1\mathcal{E}$  и в основном триплетном состоянии спины обоих электронов параллельны (точнее, проекции обоих

\*) Наиболее полный обзор теории ферромагнетизма по модели коллективизированных электронов дан Херрингом [82]; см. также обзоры [9, 83] и монографию Маттиса (1967).

\*\*) Обзор Херринга [159] дает достаточно полную сводку по локализованной модели ферромагнетизма с прямым обменным взаимодействием. См. также обзоры Шенёвского и др. [157], Кеффера [158] и книги Тябликова (1965) и Ахиезера, Барьяхтара и Пелетминского (1967).

спинов на ось квантования имеют одинаковые знаки, случай ферромагнетизма), а при  $A < 0$  имеем  ${}^1\mathcal{E} < {}^3\mathcal{E}$ , т. е. спины антипараллельны (точнее — их проекции имеют различные знаки, случай антиферромагнетизма). Определение (19.1) позволяет записать обменную часть электростатической энергии двухэлектронной системы в виде скалярного произведения векторов спинов по Дираку [см. Дирак [262] и Ван-Флек (1932)]. Для этой цели представим энергию  $\mathcal{E}$  системы в виде

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} ({}^1\mathcal{E} + {}^3\mathcal{E}) - \frac{1}{2} \kappa ({}^1\mathcal{E} - {}^3\mathcal{E}) \quad (\kappa = \pm 1); \quad (19.2)$$

при  $\kappa = -1$ :  $\mathcal{E} = {}^1\mathcal{E}$  и при  $\kappa = +1$ :  $\mathcal{E} = {}^3\mathcal{E}$ . Квадрат вектора суммарного спина системы  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  в единицах  $\hbar$  равен

$$S^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S(S+1), \quad (19.3)$$

поскольку собственное значение оператора квадрата спина одного электрона равно  $s_i(s_i + 1) = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$ , а собственное значение квадрата суммарного спина равно  $S(S+1)$ . Поэтому из (19.3) следует, что оператор

$$\left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\right) \quad (19.4)$$

имеет собственные значения  $[S(S+1) - 1]$ ; при  $S = 0$  собственное значение равно  $-1$ , и при  $S = 1$  оно равно  $+1$ ; эти собственные значения совпадают с возможными значениями параметра  $\kappa$  в (19.2). Заменяя  $\kappa$  в (19.2) через (19.4), для оператора энергии системы находим

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{E}_0 - 2A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (19.5)$$

который имеет требуемые собственные функции по отношению к спину и точные собственные значения энергии. Здесь  $\mathcal{E}_0 = ({}^1\mathcal{E} + {}^3\mathcal{E})/4$  — средняя энергия всех четырех спиновых состояний\*) с учетом их статистических весов. Формула (19.5) не зависит ни от каких предположений, принимаемых при обычной приближенной трактовке задачи [258] (т. е. от использования неортогональных одноэлектронных функций, неучета корреляции, «полярных» состояний, магнитных взаимодействий и т. п.), что очень удобно для обобщения (19.5) на случай кристалла. Получим теперь конкретные выражения для обменной энергии  $A$  из (19.1). Для двухэлектронной системы гамильтониан (без учета магнитных взаимодействий) в обычном координатном представлении:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_{12}, \quad (19.6)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_0 = z_a z_b e^2 / r_{ab}$  — энергия кулоновского отталкивания для ядер  $a$  и  $b$ ,  $\hat{\mathcal{H}}_i = \hat{T}_i + \hat{V}_i$  — сумма кинетической  $\hat{T}_i$  и потенциальной  $\hat{V}_i$  энергии взаимодействия  $i$ -го электрона с ядрами  $\hat{V}_i = \hat{V}_{ai} + \hat{V}_{bi} = -\frac{z_a e^2}{r_{ai}} - \frac{z_b e^2}{r_{bi}}$  и  $i = 1, 2$  а  $\hat{\mathcal{H}}_{12} = e^2 / r_{12}$  — энергия кулоновского отталкивания электронов. Из (19.6) видно, что оператор перестановки частиц  $\hat{P}_{12}$  коммутирует с  $\hat{\mathcal{H}}$ , т. е. является интегралом движения. Введем пробную нормированную функцию  $\Phi = \Phi(1, 2)$  пространственных координат электронов  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , обозначаемых для краткости через 1 и 2:

$$\begin{aligned} \Phi(1, 2) &= \frac{1}{2} [\Phi(1, 2) + \Phi(2, 1)] + \frac{1}{2} [\Phi(1, 2) - \Phi(2, 1)] = \\ &= \frac{1}{2} [1 + \hat{P}_{12}] \Phi(1, 2) + \frac{1}{2} [1 - \hat{P}_{12}] \Phi(1, 2), \quad (19.7) \end{aligned}$$

\*) Триплетное состояние с  $S = 1$  является совокупностью трех состояний с различными возможными значениями  $z$ -проекции  $S_z$  полного спина системы:  $S_z = 0, \pm 1$ .

равную сумме симметричной и антисимметричной частей ортогональных друг к другу. Из требования антисимметрии полной волновой функции (равной произведению декартовой части на спиновую) видно, что первое слагаемое в (19.7) соответствует синглетному, а второе — триплетному состоянию. После нормировки каждого из слагаемых в (19.7) находим

$$1, 3 \mathcal{E} = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{E}} | \Phi \rangle \pm \langle \Phi | \hat{\mathcal{E}} \hat{P}_{12} | \Phi \rangle}{1 \pm \langle \Phi | \hat{P}_{12} | \Phi \rangle}, \quad (19.8)$$

где приняты дираковские обозначения для матричных элементов и  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ . Подстановка (19.8) в (19.4) дает

$$A = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{E}} \hat{P}_{12} | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{P}_{12} | \Phi \rangle \langle \Phi | \hat{\mathcal{E}} | \Phi \rangle}{1 - \langle \Phi | \hat{P}_{12} | \Phi \rangle^2}. \quad (19.9)$$

Если  $\Phi$  — «смесь» двух точных собственных функций задачи, то (19.9) является точным выражением для обменной энергии  $A$ , а также удобным исходным пунктом для обсуждения приближенных трактовок проблемы. Если же принять, что  $\Phi$  либо симметрична, либо антисимметрична, то  $\Phi$  не дает достаточной информации относительно другого состояния, и поэтому формула (19.9) для  $A$  лишается смысла. Рассмотрим теперь конкретную приближенную модель, когда два электрона занимают собственно два орбитальных (нормированных) состояния, описываемых одноэлектронными функциями  $a$  (1) и  $b$  (2), так что  $\Phi(1, 2) = a(1)b(2)$ . Введем для интеграла перекрытия обозначение

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{P} | \Phi \rangle &= \int a^*(1)b^*(2)a(2)b(1)d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \left| \int a^*(1)b(1)d\tau_1 \right|^2 = |S_{ab}|^2, \end{aligned} \quad (19.9a)$$

тогда в силу (19.9) получим приближенное выражение для обменной энергии

$$A = \frac{\langle ab | \hat{\mathcal{E}} | ba \rangle - |S_{ab}|^2 \langle ab | \hat{\mathcal{E}} | ab \rangle}{1 - |S_{cb}|^2}. \quad (19.10)$$

Это выражение обычно называется *обменным интегралом*. Очень часто ради упрощения пренебрегают интегралом перекрытия\*), и тогда для обменного интеграла получаем более простое выражение:  $A = \langle ab | \hat{\mathcal{E}} | ba \rangle$ . Подставляя (19.6) в (19.10), находим

$$\begin{aligned} A &= \left[ \langle a | \hat{\mathcal{E}}_1 | b \rangle S_{ba} + \langle b | \hat{\mathcal{E}}_1 | a \rangle S_{ab} + \left\langle ab \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| ba \right\rangle - \right. \\ &\quad \left. - |S_{ab}|^2 \langle a | \hat{\mathcal{E}}_1 | a \rangle + \langle b | \hat{\mathcal{E}}_1 | b \rangle + \left\langle ab \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| ab \right\rangle \right] / [1 - |S_{ab}|^2]. \end{aligned} \quad (19.11)$$

Если пренебречь интегралом перекрытия (т. е. положить  $S_{ab} = 0$ ) или считать функции  $a$  и  $b$  ортогональными, то

$$A = \left\langle ab \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = e^2 \int \frac{a^*(1)b(1)a(2)b^*(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (19.12)$$

Интеграл дает выражение для «собственного потенциала» электронного облака с плотностью  $ea^*(1)b(1)$  и является существенно положительной величиной, т. е. при  $S_{ab} = 0$

$$A > 0. \quad (19.13)$$

\*) Интеграл неортогональности  $S_{ab}$  может быть равен нулю и при сильно перекрывающихся функциях, если они ортогональны. Для нас же часто существенна малость перекрытия, т. е. малость произведения двух волновых функций, входящих в матричные элементы. По числу таких произведений и определяется порядок малости тех или иных матричных элементов (интегралов).



Из (19.13) следует, что модель Гайтлера — Лондона — Гейзенберга (ГЛГ) при пренебрежении интегралом перекрытия или при ортогональных функциях  $a$  (1) и  $b$  (2) не в состоянии объяснить антиферромагнетизм, поскольку обменный интеграл (19.13) не может изменять знак. Это связано с тем, что для ортогонализированных или неперекрывающихся функций  $a$  (1) и  $b$  (2) использование пробной функции в форме  $\Phi = a(1)b(2)$  всегда делает триплетное состояние основным ( ${}^3\mathcal{E} < {}^1\mathcal{E}$ ) и, следовательно, синглетное состояние никогда не может осуществлять химическую связь (см. Слэтер [12]). Ортогонализированные функции можно использовать лишь при условии учета «полярных состояний»  $a(1)a(2)$  и  $b(1)b(2)$ , которые изменяют энергию синглетного состояния. В случае неортогональных функций  $a, b$  обменный интеграл  $A$  содержит оператор  $\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1$  и, следовательно, кинетическую энергию  $\hat{T}$ . Пусть в рассматриваемой системе имеется два атома каждый с *одним* валентным электроном и с межъядерным расстоянием  $R$ . Ионные потенциалы в случае водородоподобного атома равны

$$V_{a1} = -\frac{e^2 z_a}{r_{1a}}, \quad V_{b2} = -\frac{e^2 z_b}{r_{2b}},$$

где  $z_a$  и  $z_b$  — атомные номера или «эффективные» ядерные заряды. Функции  $a$  и  $b$  обычно считаются решениями уравнения Шредингера изолированных атомов:

$$[\hat{T}_1 + \hat{V}_{a1}] a(1) = \mathcal{E}_a a(1), \quad [\hat{T}_1 + \hat{V}_{b1}] b(1) = \mathcal{E}_b b(1). \quad (19.14)$$

Замечая, что  $V = V_a + V_b$ , и используя (19.14), находим из (19.11)

$$A = \left\{ \int a^*(1)b^*(2) \left[ V_{a1} + V_{b2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] b(1)a(2) d\tau_1 d\tau_2 - |S_{ab}|^2 \int a^*(1)b^*(2) \left[ V_{b1} + V_{a2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] a(1)b(2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} / [1 - |S_{ab}|^4]. \quad (19.15)$$

Все слагаемые в числителе (19.15) одного порядка величины, т. е. порядка  $|S_{ab}|^2$ . Поэтому нет никаких оснований пренебрегать каким-либо из слагаемых\*). Тем не менее обычно в (19.15) опускают члены с множителем  $|S_{ab}|^2$ , и выражение

$$A_{\text{Гейз}} = \int a^*(1)b^*(2) e^2 \left[ -\frac{z_a}{r_{1a}} - \frac{z_b}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} \right] b(1)a(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (19.16)$$

известно как *гейзенберговский обменный интеграл*. Лёвдин [260] считает, что использование приближения (19.16) столь же незаконно, как и (19.12). Для двухэлектронной задачи не представляет трудности учесть члены с  $|S_{ab}|^2$  ( $\neq 0$ ) и произвести расчет по более точной формуле (19.15). Однако фактически при сближении атомов и образовании молекулы происходит деформация атомных электронных оболочек, поэтому функции  $a$  и  $b$  уже не должны удовлетворять уравнениям (19.14) (см. [263]).

**3. Обобщение на случай кристалла. Критерий ферромагнетизма.** Херринг [263, 159] и др. [264—266] подвергли критике использование метода Гайтлера — Лондона для вычисления спиновой связи типа (19.5). Они показали его неточность даже в случае больших межатомных расстояний, где всегда считалось, что он вполне законен. Следует подчеркнуть, что в реальных задачах квантовой химии и физики твердого тела эти расстояния малы, и поэтому данный метод заведомо неприменим для количественных расчетов. Оставляя пока вопрос о методах вычисления параметра  $A$  в (19.5), обобщим это выражение на случай системы из  $N$  локализованных спинов. Следуя Дираку [267] и Ван-Флеку (1932)

\* Действительно, хотя в первом слагаемом (19.15) и нет множителя  $|S_{ab}|^2$ , но зато под интегралом стоит произведение четырех функций:  $a^*(1)b(1) \cdot b^*(2)a(2)$ , т. е. произведение двух «перекрытий», а это тоже величина второго порядка малости.

(см. также [268]), этот гамильтониан обычно записывают в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = \mathcal{E}_0 - 2 \sum_{i < k} A_{ik} \hat{s}_i \hat{s}_k. \quad (19.17)$$

Строго говоря, формула (19.17) была выведена для случая системы электронов [267], т. е. когда  $\hat{s}_i$  в (19.17) — операторы вектора спина отдельного электрона со спиновым квантовым числом  $s = 1/2$  \*). Фактически же ее распространяют на случай, когда под векторами  $\hat{s}_i$  в (19.17) подразумевают полные спины незаполненных  $d$ - или  $f$ -слоев электронной оболочки атомов (с  $S \geq 1/2$ )  $\hat{S}_\alpha = \sum_i \hat{s}_i$ , т. е.

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = \mathcal{E}_0 - 2 \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta. \quad (19.18)$$

Законность перехода от (19.17) к (19.18) не столь очевидна и требует специального доказательства (см. ниже, а также работы [117, 113, 114, 240]) \*\*). Здесь же мы пока будем считать, что (19.18) дает достаточно хорошее приближение для рассматриваемой задачи. Если предположить, что обменный интеграл заметно отличен от нуля только для атомов  $\alpha, \beta$  — ближайших соседей в кристаллической решетке, а для более далеких соседей  $A_{\alpha\beta} \rightarrow 0$ , то, обозначив его через

$$A_{\alpha\beta} = A \quad (\alpha \text{ и } \beta \text{ — соседние узлы}), \quad (19.19)$$

вместо (19.18) будем иметь

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} \approx \mathcal{E}_0 - 2A \sum \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta, \quad (19.20)$$

где сумма берется по парам ближайших соседей.

Для квадрата суммарного спина всего кристалла [см. (19.3)] имеем

$$\left( \sum_{\alpha=1}^N \hat{S}_\alpha \right)^2 = \sum_{\alpha=1}^N \hat{S}_\alpha^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta = NS'(S+1) + \sum_{\alpha \neq \beta} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta = S'(S'+1), \quad (19.21)$$

где  $S'$  — спиновое квантовое число всей системы  $N$  атомов. Число членов в двойной сумме в (19.21) равно  $N(N-1)$ , поэтому среднее от ее отдельного члена дается выражением

$$\langle \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta \rangle = \frac{S'(S'+1) - NS(S+1)}{N(N-1)}. \quad (19.22)$$

Число членов в сумме (19.18) равно  $Nz/2$ , где  $z$  — число ближайших соседей у узла решетки. Поэтому среднее значение  $\langle \hat{\mathcal{H}}_{об} \rangle$  с точностью до аддитивной постоянной  $\mathcal{E}_0$  равно

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{об} \rangle \approx - \frac{zA}{N-1} [S'(S'+1) - NS(S+1)].$$

\*) Здесь сразу возникает вопрос, можно ли обобщить определение обменного интеграла (19.1) для систем с числом электронов больше двух. Как показал, например, Фолкнер [117], это можно сделать строго еще только для системы *трех* электронов. Для систем с большим числом электронов формула (19.17) всегда приближенная (см. ниже). В общем случае наряду с квадратичными (относительно операторов  $\hat{s}$ ) появляются члены более высоких четных степеней. В некоторых случаях опыт также указывает на необходимость учета более высоких, например биквадратичных, членов типа  $\sum A_{ikh} (\hat{s}_i \hat{s}_k)^2$  (см. [269, 270]).

\*\*) В (19.18) не входит внутриатомная часть взаимодействия (19.17), поскольку мы предполагаем, что в  $d$ -оболочках каждого иона по правилу Хунда (см. гл. 2) имеется максимально возможный суммарный спиновый момент. Кроме того, считается, что все обменные интегралы между отдельными электронами двух атомов  $\alpha$  и  $\beta$ , спины которых входят слагаемыми в суммарные векторы  $S_\alpha$  и  $S_\beta$ , в каждом атоме одинаковы, поэтому интегралы  $A_{\alpha\beta}$  в (19.18) просто увеличены по сравнению с их значениями  $A_{ikh}$  в формуле (19.17) на множитель, равный полному числу отдельных взаимодействующих электронных пар  $d$ - (или  $f$ -) оболочек атомов  $\alpha$  и  $\beta$ .

Результирующий спин  $S$  отдельного узла решетки — порядка единицы, а число  $S'$  — порядка доли всех узлов кристалла, участвующих в намагниченности, которая равна  $m = Ny$  (здесь  $y = I/N\mu_B$  — относительная намагниченность). Поэтому в ферромагнетиках, с точностью до величины порядка  $N^{-1}$ , имеем

$$\mathcal{E}_{06} = \langle \hat{\mathcal{H}}_{06} \rangle \approx -\frac{zA}{N} m^2 = -NzAy^2. \quad (19.23)$$

Замена истинного энергетического спектра (19.20) средними значениями (19.23) и является так называемым приближением энергетических центров тяжести (Гейзенберг [5]).

Из сравнения (19.23) и (18.4) сразу видна внешняя эквивалентность квантовой теории ферромагнетизма в рассматриваемом приближении и теории «молекулярного поля», если положить  $zA = A_1$ , поэтому все результаты последней можно использовать и в данной теории. Однако в квантовомеханической теории существование энергии  $A$  не просто постулируется, а является результатом расчета, который также показывает, что абсолютная величина  $A$ , например, по (19.15) достаточна для получения точки Кюри порядка  $100-1000^\circ \text{K}$ , как это и наблюдается на опыте во многих случаях.

Количественные результаты по «обменной» модели в приближении энергетических центров тяжести, конечно, являются весьма грубыми. Единственно правильным количественным выводом ее могла бы являться температурная зависимость парамагнитной восприимчивости при  $T \gg \Theta$  [закон Кюри — Вейсса (18.11)]. Однако величина численных коэффициентов в этих теоретических формулах заметно расходится с опытом. Для температур, близких к критическим (точке Кюри), результат оказывается неправильным (см. § 4 гл. 18), для низких температур (область вблизи абсолютного насыщения) рассматриваемая модель также приводит к неправильному результату (18.8).

Из выражения для обменного интеграла (19.15) видно, что он может быть любого знака, ибо даже если функции  $a$  и  $b$  положительны, энергии  $V$  и  $e^2/r_{12}$  входят под интеграл с разными знаками. С другой стороны, именно знак этого интеграла определяет, соответствует ли минимуму энергии  $\mathcal{E}_{06}$  из (19.23) намагниченное состояние с  $y = \pm 1$  или, наоборот, размагниченное с  $y = 0$ . Поэтому можно сказать, что *положительный знак обменного интеграла ( $A > 0$ ) является необходимым условием для появления ферромагнетизма*. Однако в силу приближенности обменной модели этот критерий не может носить характера *достаточного* условия (см. ниже).

Из формулы (19.16) следует, что обменный интеграл является функцией расстояния между узлами кристаллической решетки  $\alpha$  и  $\beta$ , а также зависит от вида волновых функций. Слэтер [271] и затем Бете и Зоммерфельд (1938) дали качественный анализ этой зависимости. При этом утверждалось, что положительный знак будет иметь место, если: 1) волновые функции  $a_i$  и  $a_k$  малы вблизи ядер и 2) расстояние между узлами велико по сравнению с радиусами орбит, соответствующих этим волновым функциям. Выполнение этих условий хорошо удовлетворяется для волновых функций с большим азимутальным квантовым числом, то есть для электронов  $3d$ - или  $4f$ -слоя, что и имеет место в реальных ферромагнетиках. Следует, однако, отметить, что эти соображения носят грубо качественный характер, так как само выражение обменного интеграла (19.15) является результатом очень грубого приближения. [Подробнее см. Вонсовский и Шур (1948)]. Кроме того, более детальные расчеты величины  $A_{\alpha\beta}$  [272, 261] на основе формулы (19.15) показали, что абсолютная величина  $A_{\alpha\beta}$  оказывается слишком малой (а может иметь даже другой знак), чтобы, например, обеспечить ферромагнетизм в  $d$ -металлах (см. ниже, а также Херринг [82 и 263]).

Были попытки (см. Канер [273]) уточнить обменную модель в ее статистической части, то есть при вычислении статистической суммы, но точный энергетический спектр при этом заменялся снова грубой схемой энергетических центров тяжести.

## § 2. Классическая теория спиновых волн

**1. Постановка задачи.** Первым шагом дальнейшего уточнения квантовой теории ферромагнетизма явился отказ от использования приближения энергетических центров тяжести (19.23) и более точный расчет энергетического спектра системы взаимодействующих электронов. Эта задача может быть решена достаточно точно лишь в предельном случае низких температур, когда кристалл находится вблизи состояния абсолютного магнитного насыщения. При этом почти все атомные магнитные моменты имеют проекцию, направленную в одну сторону (например, «влево»), т. е. *основному* энергетически наинижему состоянию ферромагнетика соответствует однородная самопроизвольная намагниченность  $I_0$  \*). При повышении температуры ферромагнетика его энергия будет возрастать за счет появления «перевернутых» электронных спинов. Благодаря обменному взаимодействию эти «перевернутые» («правые») спины не будут локализованы вблизи определенных узлов кристаллической решетки, а в виде «волн» магнитного возбуждения *спиновых волн* (ферромагнонов [274]) будут распространяться по кристаллу. Если ограничиться не очень сильным возбуждением, когда число ферромагнонов мало по сравнению с числом узлов решетки, то энергетический спектр системы можно с большой точностью представить как сумму энергий отдельных элементарных возбуждений (квазичастиц) — ферромагнонов. Для вычисления энергетического спектра и волновых функций в этом приближении обратимся снова к гамильтониану (19.18). Для точного решения задачи нужны детальные сведения об электронной структуре кристалла, отсутствующие в настоящее время. Поэтому приходится пользоваться приближенными микромоделями, в связи с чем появляется опасность, что полученные результаты не только не отражают изучаемые явления количественно, но могут приводить и к качественно неправильным выводам. Поэтому возникает тенденция по возможности избегать грубых модельных упрощений, используя лишь самые общие свойства симметрии ферро- и антиферромагнитных тел и опытные факты. Естественно, что при этом в теорию будут входить феноменологические постоянные, которые можно определить только из опыта или вычислить с привлечением микромоделей. Такой подход является естественным развитием изложенной выше термодинамической теории.

**2. Определение обменного гамильтониана.** В силу сделанных замечаний необходимо придать «модельному» гамильтониану (19.18) «феноменологическую» форму. Для этого заменим «дискретные» векторы спинов в узлах кристалла  $S_i$  непрерывной функцией координат:  $S_i \rightarrow j(\mathbf{r}) = \frac{I_s(\mathbf{r})}{I_0}$ , где векторная функция  $j(\mathbf{r})$  является относительной намагниченностью в точке  $\mathbf{r}$ , а  $I_0$  — самопроизвольная намагниченность при  $0^\circ$  К. Эта замена аналогична переходу от атомной теории кристаллических решеток к *макроскопической* теории упругости непрерывных сред. Очевидно, что все это имеет физический смысл лишь для тех движений в систе-

\*) Постулируя это, мы оставляем открытым вопрос о происхождении основного состояния. Этот вопрос будет обсуждаться при выяснении физического критерия ферромагнитного состояния (см. гл. 20—22). Полное абсолютное насыщение в ферромагнетике при  $0^\circ$  К согласуется с требованием третьего начала термодинамики. Кроме того, предполагается, что ось квантования (например, ось  $z$ ) выделяется с помощью слабого внешнего магнитного поля, приложенного вдоль отрицательного направления оси  $z$ .

ме, которые нечувствительны к деталям атомной структуры. Движения в «упругих» средах носят колебательный характер. Поэтому каждому отдельному гармоническому обертопу таких колебаний можно сопоставить некоторую длину волны  $\lambda$ . Если через  $d$  обозначить среднее расстояние между ближайшими соседними ионами кристалла, то условием законности перехода к приближению непрерывной среды будет неравенство \*)

$$\lambda \gg d. \quad (19.24)$$

Допуская близкоедействующий характер обменных взаимодействий \*\*), можно с большой точностью заменить гамильтониан (19.18) оператором (19.20), учитывающим лишь взаимодействие ближайших соседей. Рассмотрим для простоты случай простой кубической (п. к.) решетки. Тогда каждый узел с радиусом-вектором  $r$  ( $x, y, z$ ) будет иметь шесть ближайших соседей с координатами  $(x \pm d, y, z)$ ,  $(x, y \pm d, z)$  и  $(x, y, z \pm d)$ . Пользуясь малостью отношения  $d/\lambda$  ( $\ll 1$ ) для различных «движений», при которых намагниченность  $j(r)$  совершает «малые колебания» с «большой» длиной волны ( $\lambda \gg d$ ), значения  $j$  в узлах ближайших соседей с точностью до второго приближения можно записать в виде ряда по степеням малой величины  $d$ :

$$\begin{aligned} j(x \pm d, y, z) &\approx j(r) \pm d \frac{\partial j}{\partial x} + \frac{d^2}{2} \frac{\partial^2 j}{\partial x^2}, \\ j(x, y \pm d, z) &\approx j(r) \pm d \frac{\partial j}{\partial y} + \frac{d^2}{2} \frac{\partial^2 j}{\partial y^2}, \\ j(x, y, z \pm d) &\approx j(r) \pm d \frac{\partial j}{\partial z} + \frac{d^2}{2} \frac{\partial^2 j}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (19.25)$$

Таким образом, в сумме (19.20) каждая группа членов у одного узла, равная

$$S_{x, y, z} (S_{x+d, y, z} + S_{x-d, y, z} + S_{x, y+d, z} + S_{x, y-d, z} + S_{x, y, z+d} + S_{x, y, z-d}),$$

заменился на

$$j(r) \left[ 6j(r) + d^2 \left( \frac{\partial^2 j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 j}{\partial z^2} \right) \right] = j(r) [zj(r) + d^2 \Delta j(r)], \quad (19.26)$$

где  $z = 6$  — число ближайших соседей у узла решетки.

Подставляя (19.26) в (19.20), трактуя полученное выражение как квазиклассическую функцию Гамильтона, а не как оператор и переходя от суммирования к интегрированию по всему объему ферромагнетика, умножая (19.26) на  $dr/d^3$ , где  $d^3$  — объем элементарной ячейки кристалла, находим

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{об} &= -\frac{2zA}{d^3} \int j^2(r) dr - \frac{2A}{d} \int j(r) \Delta j(r) dr = \\ &= -\frac{2zA}{d^3} \int j^2(r) dr - \frac{2A}{d} \int (j_x \Delta j_x + j_y \Delta j_y + j_z \Delta j_z) dr. \end{aligned} \quad (19.27)$$

Преобразуем второй интеграл в правой части (19.27) по формуле Грина:

$$\int j_x \Delta j_x dr = - \int (\nabla j_x)^2 dr - \oint j_x \frac{\partial j_x}{\partial n} d\sigma \text{ и т. д.,}$$

где в правой части второй интеграл берется по поверхности всего ферромагнитного образца, а  $\partial j_x / \partial n$  — производная  $j_x$  по нормали к этой поверхности. Если вообще отвлечься от поверхностных эффектов или считать,

\*) Кроме того, мы будем здесь предполагать, что  $\lambda \ll L$ , где  $L$  — линейные размеры образца, т. е. предполагать, что средние размеры магнитных неоднородностей заметно меньше размеров образца.

\*\*) Это допущение отнюдь не очевидно, поскольку есть реальные случаи (см. гл. 20), когда оно не выполняется и обменная связь имеет дальнедействующий характер.

что нет магнитных поверхностных зарядов  $\partial j_x / \partial n = 0$  (см. гл. 5), то этот интеграл можно опустить. Тогда вместо (19.27) имеем

$$\mathcal{E}_{об} = -\frac{2zA}{d^3} \int j^2 d\mathbf{r} + \frac{2A}{d} \int [(\nabla j_x)^2 + (\nabla j_y)^2 + (\nabla j_z)^2] d\mathbf{r}. \quad (19.28)$$

Таким образом, нарушение однородности намагниченности при условии (19.24) приводит к появлению добавки к обменной энергии, которая с точностью до поверхностных эффектов равна

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_{об} &= \frac{2A}{d} \int [(\nabla j_x)^2 + (\nabla j_y)^2 + (\nabla j_z)^2] d\mathbf{r} = \\ &= \frac{2A}{dI_0^2} \int [(\nabla I_{sx})^2 + (\nabla I_{sy})^2 + (\nabla I_{sz})^2] d\mathbf{r} = \\ &= \frac{2A I_0^2}{d} \int [(\nabla \alpha_x)^2 + (\nabla \alpha_y)^2 + (\nabla \alpha_z)^2] d\mathbf{r}, \quad (19.29) \end{aligned}$$

где  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  — направляющие косинусы вектора  $I_s$  соответственно относительно осей  $x, y$  и  $z$ .

Переход от квантового гейзенберговского гамильтониана (19.20) к классической энергии (19.29) можно осуществить и несколько иным путем. Операторы в (19.20) будем рассматривать как классические векторы. Тогда вместо (19.20) получим

$$\mathcal{E}_{об} - \mathcal{E}_0 = \Delta \mathcal{E}_{об} = -2AS^2 \sum_{б. с.} \cos \varphi_{ij},$$

где сумма косинусов в правой части берется по ближайшим соседям (б. с.),  $\varphi_{ij}$  — угол между векторами  $S_i$  и  $S_j$ . При малых отклонениях от однородной намагниченности углы  $\varphi_{ij}$  очень малы и можно приближенно положить:  $\cos \varphi_{ij} \approx 1 - \varphi_{ij}^2 / 2$ . Тогда

$$\Delta \mathcal{E}_{об} = AS^2 \sum_{б. с.} \varphi_{ij}^2. \quad (19.29a)$$

Замечая, что углы  $\varphi_{ij}$  связаны с направляющими косинусами векторов  $I_s$  в узлах  $i$  и  $j$  формулой

$$\cos \varphi_{ij} = \alpha_{xi} \alpha_{xj} + \alpha_{yi} \alpha_{yj} + \alpha_{zi} \alpha_{zj},$$

нетрудно показать [производя разложение типа (19.25) для косинусов  $\alpha_{xi}, \alpha_{yi}$  и  $\alpha_{zi}$ ] полную эквивалентность формул (19.29) и (19.29a).

Из (19.29) снова видно, что минимуму обменной энергии соответствует однородная намагниченность. Надо подчеркнуть, однако, что было бы преждевременным считать любое конечное ферромагнитное тело всегда намагниченным до насыщения однородно, ибо выражения (19.20) и (19.29) обладают высокой степенью вырождения по направлению. Наличие сколь угодно малого возмущения, снижающего это вырождение, будет весьма существенно сказываться на ориентации вектора  $I_s$  в различных участках тела. Из полученных выражений можно сделать лишь вывод, что при всяком нарушении однородности намагниченности обменная энергия стремится сохранить эту однородность. Формулу (19.29) можно получить и непосредственно из соображений симметрии (см. гл. 22). Однако здесь для начала дан полумикроскопический вывод, чтобы была ясна физическая связь между строгим квантовым подходом и феноменологической трактовкой ферромагнетика как «непрерывной» среды с «магнитной структурой».

Покажем теперь, как получить феноменологическое определение параметра  $A$  в (19.29). Это проще всего сделать с помощью следующих соображений (см. Ландау и Лифшиц [275]): энергия (19.29) достигает максимума, когда  $I_s$  меняет свое направление на обратное на расстояниях порядка постоянной решетки  $d$  ( $\nabla I_s \approx I_0/d$ ), т. е. когда

$$(\Delta \mathcal{E}_{об})_{\max} \approx AV/d^3,$$

где  $V$  — объем тела, что имеет место при температурах Кюри  $\Theta$ , когда исчезает самопроизвольная намагниченность. Поэтому поправка  $(\Delta \mathcal{E}_{об})_{\max}$  должна быть порядка тепловой энергии  $k_B \Theta V/d^3$ , откуда, в согласии с (18.6), сразу следует

$$A \approx k_B \Theta. \quad (19.30)$$

**3. Определение спектра спиновых волн. а. Метод диагонализации гамильтониана.** Обратимся теперь к расчету энергетического спектра ферромагнетика, описываемого формулой (19.28). Решим сначала эту задачу в классическом приближении, определив малые колебания самопроизвольной намагниченности  $I_s$  около основного состояния  $I_0$ . Примем, что вектор  $I_s$  отличается от  $I_0$  на малую величину  $\gamma$ :

$$I_s = I_0 + \gamma, \quad (19.31)$$

где

$$|\gamma| \ll |I_0|. \quad (19.32)$$

Используя условие (19.32), примем, что изменение вектора  $I_s$  сводится к изменению его ориентации в различных точках ферромагнетика; абсолютная же величина вектора  $|I_s|$  остается при этом неизменной\*), т. е.

$$I_s^2 = I_0^2 = \text{const.} \quad (19.33)$$

Выберем направление однородной намагниченности  $I_0$  за ось  $z$ ; тогда в принятых приближениях имеем

$$I_{sx} = \gamma_x, \quad I_{sy} = \gamma_y, \quad I_{sz} = I_0 - \gamma_z. \quad (19.34)$$

Как легко видеть из рис. 19.1, величина  $\gamma_z$  будет в первом приближении квадратичной функцией  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$ \*\*, и поэтому вместо (19.34) можно написать

$$I_{sx} = \gamma_x, \quad I_{sy} = \gamma_y, \quad I_{sz} = I_0 - \frac{\gamma_x^2 + \gamma_y^2}{2I_0}. \quad (19.35)$$

Подставляя (19.35) в (19.29) и пренебрегая  $\nabla I_{sz} \approx \nabla I_0 = 0$ , получим

$$\Delta \mathcal{E}_{об} \approx \frac{2A}{dI_0^2} \int [(\nabla \gamma_x)^2 + (\nabla \gamma_y)^2] d\tau. \quad (19.36)$$

Поскольку обменное взаимодействие изотропно, оно не определяет ориентации вектора  $I_0$  в ферромагнетике. Эта ориентация определяется совокупным действием внутренних магнитных полей и внешних упругих сил и магнитных полей. Здесь мы ограничимся простейшим случаем изотропного ферромагнетика и для снятия; ориентационного вырождения, как уже отмечалось, включим вдоль оси  $z$  слабое внешнее однородное и постоянное магнитное поле  $H$  ( $H_x = H_y = 0$ ,  $H_z = H$ ). Тогда для плотности энергии (зеemanовской), связанной с действием этого поля,

\*) В действительности величина  $I_s$ , конечно, также изменяется, однако предполагается, что это изменение при условии (19.32) оказывается поправкой более высокой степени малости, чем изменения, вносимые отклонением вектора  $I_s$  от своей равновесной ориентации  $I_0$ .

\*\*) Действительно, из подобия треугольников  $ODC$  и  $ABC$  (рис. 19.1) имеем:  $BC = (DC/OC) AC$ , где  $BC = \gamma_z$ ,  $DC = \gamma/2$ ,  $OC = I_0$ ,  $AC = \gamma$ . Таким образом,

$$\gamma_z = \frac{\gamma^2}{2I_0} = \frac{1}{2I_0} (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) \left[ 1 + \frac{\gamma_z^2}{(\gamma_x^2 + \gamma_y^2)} \right] \approx \frac{\gamma_x^2 + \gamma_y^2}{2I_0},$$

поскольку отброшенный член  $\gamma_z^2/2I_0$  имеет более высокий порядок малости.

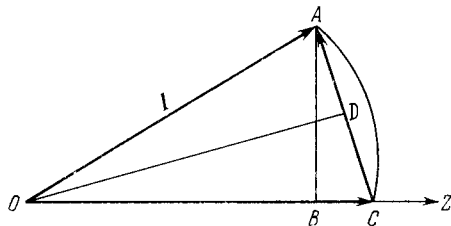


Рис. 19.1. К определению изменения  $\gamma$  вектора  $I_s$

$$|I_s| = |I_0| = OC = OA; \quad |\gamma| = AC; \\ \frac{1}{2} |\gamma| = DC = AD; \quad \gamma_z = BC; \quad (\gamma_x^2 + \gamma_y^2)^{1/2} = AB.$$

при отклонении вектора  $I_s$  от оси  $z_2$  в силу (19.35), имеем

$$-(I_s H) = -I_{sz} H = -I_0 H + \frac{\gamma_x^2 + \gamma_y^2}{2I_0} H,$$

и увеличение энергии ферромагнетика в поле  $H$ , обусловленное неоднородностью намагниченности ( $\gamma \neq 0$ ), равно

$$\frac{H}{2I_0} \int (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) dr. \quad (19.37)$$

Полная добавочная энергия неоднородно намагниченного кристалла в принятых приближениях будет равна сумме (19.36) и (19.37)

$$\Delta \mathcal{E}_{об} = \int \left\{ \frac{2A}{I_0^2 d} [(\nabla \gamma_x)^2 + (\nabla \gamma_y)^2] + (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) \frac{H}{2I_0} \right\} dr. \quad (19.38)$$

Зная энергию (19.38) как функцию  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$ , можно решить классическую задачу о колебаниях намагниченности изотропной квазинепрерывной магнитной среды, свойства которой описываются «намагниченностями»  $\gamma_x(\mathbf{r}, t)$  и  $\gamma_y(\mathbf{r}, t)$  как функциями координат и времени \*). Для решения этой задачи нужно записать энергию (19.38) в канонической форме [Ландау и Лифшиц (1965)]. В качестве обобщенных координат можно выбрать фурье-компоненты величин  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$ . Однако, прежде чем это делать, удобнее ввести вместо  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$  две их независимые линейные комбинации

$$\gamma_+ = \gamma_x + i\gamma_y, \quad \gamma_- = \gamma_x - i\gamma_y \quad (19.39)$$

( $i = \sqrt{-1}$ ). Отсюда для (19.38) находим

$$\Delta \mathcal{E}_{об} = \int \left[ \frac{2A}{I_0^2 d} (\nabla \gamma_+ \cdot \nabla \gamma_-) + \frac{H}{2I_0} \gamma_+ \gamma_- \right] dr. \quad (19.40)$$

Произведя теперь разложение  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  в ряды Фурье, получим

$$\begin{aligned} \gamma_- &= \alpha \sum_k q_k \exp \{i[\omega(\mathbf{k})t + \mathbf{k}r]\}, \\ \gamma_+ &= \alpha \sum_k q_k^+ \exp \{-i[\omega(\mathbf{k})t + \mathbf{k}r]\}, \end{aligned} \quad (19.41)$$

где  $\omega(\mathbf{k})$  — частота колебаний,  $\mathbf{k}$  — их волновой вектор,  $q_k$  и  $q_k^+$  — обобщенные координаты системы,  $\alpha$  — нормировочный фактор, который будет определен ниже. Поскольку  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  являются функциями, определяемыми во всех точках пространства и времени, то их можно было бы разложить в интегралы Фурье. Следовательно, число обобщенных координат должно быть бесконечным [см. Гайтлер (1956)]. Можно, однако, выбрать дискретную счетную их совокупность, введя условия периодичности для намагниченностей  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$ , допустив, что их период равен ребру  $L$  некоторого куба. Поскольку мы отвлекаемся от граничных эффектов, то длина  $L$  может быть сравнима с линейными размерами образца, и поэтому мы примем, что  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  периодичны с периодом, равным линейным размерам образца, и поэтому на противоположных поверхностях образца значения  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  равны между собой.

Подставляя (19.41) в (19.40) и учитывая, что

$$(\nabla \gamma_+ \cdot \nabla \gamma_-) = \alpha^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} q_k q_{\mathbf{k}'}^+ \mathbf{k} \mathbf{k}' \exp \{i[\omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}')t + i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')r]\},$$

находим

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_{об} &= \alpha^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int \left[ \frac{2A}{I_0^2 d} \mathbf{k} \mathbf{k}' + \frac{H_0}{2I_0} \right] q_k q_{\mathbf{k}'}^+ \exp \{i[\omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}')t + \\ &+ i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')r]\} dr. \end{aligned} \quad (19.42)$$

\*) Строго говоря, в (19.38) следовало бы учесть диссипативные силы [Ландау и Лифшиц (1958)], т. е. ввести члены, описывающие затухание колебаний магнитного момента в ферромагнетике вследствие перехода энергии этих колебаний в тепло, и т. п.



В силу принятых условий периодичности интегралы по  $dr$  сразу берутся и равны

$$\int \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') r] dr = V \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} V, & \mathbf{k} = \mathbf{k}', \\ 0, & \mathbf{k} \neq \mathbf{k}'. \end{cases} \quad (19.43)$$

Здесь  $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  — символ Кронекера. Используя (19.43) в (19.42), находим

$$\Delta \mathcal{E}_{об} = \frac{\alpha^2 V}{2I_0} \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{4A}{I_0 d} k^2 + H \right) q_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}}^{\dagger}. \quad (19.44)$$

Выберем теперь нормировочный фактор  $\alpha$  так, чтобы член в (19.44) с внешним полем  $(\alpha^2 V / 2I_0) H$  имел вид  $\mu H$ , где  $\mu = g \hbar / 2mc = g \mu_B$  есть  $z$  проекция спинового магнитного момента атомного носителя намагниченности с магнетомеханическим отношением  $g$  (см. гл. 17) и спиновым квантовым числом  $s$ \*). Это дает

$$\alpha = \left( \frac{2\mu I_0}{V} \right)^{1/2}. \quad (19.45)$$

Размерность  $\alpha$  совпадает с размерностью  $I_s$  или  $\gamma$ , поэтому, согласно (19.41), координаты  $q_{\mathbf{k}}$  и  $q_{\mathbf{k}}^{\dagger}$  безразмерны. Подставляя (19.45) в (19.44), получаем окончательно

$$\Delta \mathcal{E}_{об} = \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{4\mu A}{I_0 d} k^2 + \mu H \right) q_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}}^{\dagger}. \quad (19.46)$$

Из (19.46) видно, что энергия системы при выполнении условия (19.32) имеет вид аддитивной суммы энергии отдельных собственных колебаний. Возможные значения волновых векторов  $\mathbf{k}$ , нумерующие эти собственные колебания непрерывной среды, можно определить из условий периодичности. Действительно, при замене  $\mathbf{r}$  на  $\mathbf{r} + \mathbf{L}$  величины  $\gamma_{\pm}$  в (19.41) не должны меняться. Поэтому  $\mathbf{k} (k_x, k_y, k_z)$  может принимать только следующие дискретные значения:

$$k_v = \frac{2\pi}{L_v} n_v \quad (v = x, y, z), \quad (n_v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (19.47)$$

Формулу (19.46) естественно интерпретировать следующим образом. Величина

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{4\mu A}{I_0 d} k^2 + \mu H, \quad (19.48)$$

имеющая размерность энергии, может быть названа энергией собственного колебания системы с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Первое слагаемое в (19.48) определяет «кинетическую» часть этой энергии, а  $\mu H$  — потенциальную энергию магнитного момента  $\mu$ , антипараллельного полю  $\mathbf{H}$ . В терминах волновой теории  $\varepsilon(\mathbf{k})$  является энергией плоской волны — отдельной гармоникой сложного движения ферромагнетика, которую, следуя Блоху [84, 85] и Слэтеру [86], принято называть *спиновой волной*. На корпускулярном языке величину  $\varepsilon(\mathbf{k})$  можно рассматривать как энергию некоторой квазичастицы — ферромагнона (Вонсовский [274]). Первое слагаемое в (19.48) можно записать в форме, обычной для кинетической энергии. Используя формулу де Бройля  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ , где  $\mathbf{p}$  — вектор импульса, можно (19.48) представить в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{p^2}{2m^*} + \mu H. \quad (19.49)$$

Здесь введена эффективная масса ферромагнона

$$m^* = \frac{\hbar^2}{4d^2 A}, \quad (19.50)$$

\*) Строго говоря, под  $\mu$  следует понимать средний магнитный момент, приходящийся на узел решетки.

если учесть, что  $I_0 = N\mu/Nd^3 = \mu/d^3$ . Поскольку обменный интеграл  $A$  по (19.30) можно выразить через точку Кюри  $\Theta$ , то

$$m^* = \frac{\hbar^2}{4k_B\Theta d^2}, \quad (19.50a)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Таким образом, в обычных ферромагнетиках (где  $\Theta$  порядка  $10^3$  °К) эффективная масса ферромагнона  $m^* \approx 10^{-26}$  г. Безразмерный множитель  $q_k q_k^+ = n_k$  в (19.46) имеет смысл числа спиновых волн или ферромагнонов с квазиимпульсом  $\mathbf{k}$ . В этом можно убедиться, если, используя (19.41), (19.43) и (19.45), вычислить интеграл

$$\int \gamma_- \gamma_+ d\mathbf{r} = \alpha^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int q_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}'} \exp \{ i [\omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}')] t + i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r} \} d\mathbf{r} = 2\mu I_0 \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}}^+. \quad (19.51)$$

С другой стороны, в силу (19.39) и (19.35) имеем

$$\int \gamma_- \gamma_+ d\mathbf{r} = \int (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) d\mathbf{r} = 2I_0 \int [I_0 - I_{sz}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (19.51a)$$

Из сравнения (19.51) и (19.51a) получаем

$$\sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\mu} \left[ I_0 V - \int I_{sz}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]. \quad (19.52)$$

Из (19.52) видно, что величина  $(\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}) \mu$  дает уменьшение  $z$ -компоненты магнитного момента ферромагнитного образца объема  $V$  по сравнению с насыщением  $I_0 V$ . Следовательно,  $\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}$  равно полному числу ферромагнонов (спиновых волн), а  $n_{\mathbf{k}}$  равно их числу в состояниях с волновым вектором  $\mathbf{k}$ .

Для вычисления равновесных термодинамических величин и кинетических коэффициентов ферромагнетика (например, их температурных зависимостей) необходимо уметь определять средние статистические значения чисел заполнения  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ , а для этого нужно знать функцию распределения ферромагнонов. В классической теории известна одна функция распределения — Максвелла — Больцмана. Однако ферромагноны это квантовые квазичастицы, и поэтому они должны подчиняться квантовой статистике. Вопрос о том, какой именно из квантовых статистик — Ферми — Дирака или Бозе — Эйнштейна — должны следовать ферромагноны, может решить только квантовая теория спиновых волн, которая будет рассмотрена в следующем параграфе.

Среднее значение чисел заполнения можно определить по обычной статистической формуле

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} n_{\mathbf{k}} \cdot \exp \left[ -\frac{n_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k})}{k_B T} \right]}{\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{n_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k})}{k_B T} \right]},$$

где суммы берутся по всем разрешенным состояниям. Вводя обозначение  $x = \varepsilon(\mathbf{k})/k_B T$  и используя формулу  $(1-y)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} y^n$  (при  $y < 1$ ), находим

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{-\frac{d}{dx} \left[ \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} \exp(-n_{\mathbf{k}} x) \right]}{[1 - \exp(-x)]^{-1}} = \frac{1}{\exp \left[ \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{k_B T} \right] - 1}, \quad (19.53)$$

т. е. мы получили для среднего числа заполнений спиновых волн хорошо известную функцию распределения Планка.

*б. Решение динамических уравнений.* Динамические свойства спиновой системы можно описывать, используя уравнения движения классической механики. Согласно последней уравнение движения твердого тела в «неподвижной» инерциальной системе координат имеет вид

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathcal{K}, \quad (19.54)$$

где  $\mathbf{L}$  — момент импульса твердого тела, а  $\mathcal{K}$  — вектор действующего на тело вращательного момента. Если твердое тело представляет собой «магнит» с магнитным моментом  $\mathbf{I}$ , то, согласно (17.3)—(17.5), для изотропного ферромагнетика имеем

$$\mathbf{L} = \beta \mathbf{I}, \quad (19.55)$$

где  $\beta$  — размерный тензор гиромагнитного отношения  $\beta = \zeta (2mc/e)$  [см. (17.4)] или  $\beta^{-1} = g (e/2mc)$ . Кроме того, для момента силы  $\mathcal{K}$  в случае однородного внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  имеем

$$\mathcal{K} = [\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}]. \quad (19.56)$$

Используя (19.55) и (19.56), уравнение (19.54) можно записать в форме

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = g \frac{e}{2mc} [\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}] = \frac{g\mu_B}{\hbar} [\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}]. \quad (19.57)$$

В общем случае под  $\mathbf{H}$  следует понимать некоторое эффективное «магнитное» поле  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . Это поле можно определить, зная энергию системы [276].

Используя (19.28), (19.29) и (19.38) и переходя повсюду к  $I_s$ , эту энергию можно записать в виде

$$\mathcal{E}_{06} = -\frac{zA}{I_0^2 d^3} \int I_s^2 dr + \frac{2A}{I_0^2 d} \int [(\nabla I_{sx})^2 + (\nabla I_{sy})^2 + (\nabla I_{sz})^2] dr - \int I_{sz} H dr. \quad (19.58)$$

Из условия, что  $\mathcal{E}_{06}$  должна быть минимальной в равновесном состоянии, вытекает требование равенства нулю первой вариации  $\delta\mathcal{E}_{06} = 0$  при произвольных малых изменениях намагниченности  $\delta I_s$ . Из вариационного исчисления известно, что

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{E}_{06} &= \int \delta f(I_s; \nabla I_{sx}, \nabla I_{sy}, \nabla I_{sz}) dr = \\ &= \int \left\{ \frac{\partial}{\partial I_s} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left[ \frac{\partial}{\partial (\partial I_s / \partial r_{\alpha})} \right] \right\} f(I_s; \nabla I_{sx}, \dots) \delta I_s dr, \end{aligned} \quad (19.59)$$

где  $r_{\alpha} (= x, y, z)$  и

$$f(I_s; \nabla I_{sx}, \dots) = -\frac{zA}{I_0^2 d^3} I_s^2 + \frac{2A}{I_0^2 d} [(\nabla I_{sx})^2 + (\nabla I_{sy})^2 + (\nabla I_{sz})^2] - I_{sz} H \quad (19.60)$$

— плотность энергии ферромагнетика. Подставляя (19.60) в (19.59) и производя дифференцирование, находим

$$\int \left[ \left( -\frac{2zA}{I_0^2 d^3} I_s - \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta I_s - H \right) \cdot \delta I_s \right] dr = 0. \quad (19.61)$$

Из-за произвольности вариации  $\delta I_s$  интеграл в (19.61) равен нулю, если равно нулю подынтегральное выражение, которое имеет вид

$$(\mathbf{H}_{\text{эфф}} \cdot \delta \mathbf{I}_s) = 0, \quad (19.62)$$

где

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \frac{2zA}{I_0^2 d^3} \mathbf{I}_s + \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta \mathbf{I}_s + \mathbf{H} \quad (19.63)$$

и представляет собой эффективное поле\*). Подставляя в уравнение движения вместо  $\mathbf{I}$  вектор  $\mathbf{I}_s$  и вместо  $\mathbf{H}$  эффективное поле из (19.63), получаем

$$\frac{d\mathbf{I}_s}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \left[ \mathbf{I}_s \left( \mathbf{H} + \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta \mathbf{I}_s \right) \right], \quad (19.64)$$

ибо  $[\mathbf{I}_s, \mathbf{I}_s] \equiv 0$ . Заменим теперь в (19.64)  $\mathbf{I}_s$  по (19.34) на  $\mathbf{I}_0 + \boldsymbol{\gamma}$ , это даст (если учесть, что  $\Delta \mathbf{I}_0 \equiv 0$ )

$$\frac{d\boldsymbol{\gamma}}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \left\{ [\boldsymbol{\gamma} \mathbf{H}] - \frac{4A}{I_0^2 d} [\Delta \boldsymbol{\gamma} \mathbf{I}_0] \right\}, \quad (19.65)$$

так как  $\mathbf{I}_0 \parallel \mathbf{H}$ , а  $[\boldsymbol{\gamma} \Delta \boldsymbol{\gamma}]$  — величина высшего порядка малости. Будем далее считать, что  $\gamma_x^2, \gamma_y^2$  и, следовательно,  $(\gamma_x^2 + \gamma_y^2)$  не изменяются со временем. Изменяются со временем лишь слагающие  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$ , то есть мы имеем дело с прецессией вектора  $\mathbf{I}_s$  вокруг оси  $z$  (см. рис. 17.10) с постоянным углом прецессии. В этом случае уравнение (19.65) в компонентах по осям  $x$  и  $y$  имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\gamma_x}{dt} &= \frac{g\mu_B}{\hbar} \left[ \gamma_y H - \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta \gamma_y \right], \\ \frac{d\gamma_y}{dt} &= -\frac{g\mu_B}{\hbar} \left[ \gamma_x H - \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta \gamma_x \right]. \end{aligned} \right\} \quad (19.66)$$

Предполагая, что уравнения (19.66) имеют решения в виде плоских волн

$$\gamma_x = R \sin(\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}), \quad \gamma_y = R \cos(\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}), \quad (19.67)$$

после подстановки (19.67) в (19.66) находим

$$\left. \begin{aligned} \omega \cos(\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}) &= \frac{g\mu_B}{\hbar} \left( H + \frac{4A}{I_0^2 d} k^2 \right) \cos(\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}), \\ -\omega \sin(\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}) &= -\frac{g\mu_B}{\hbar} \left( H + \frac{4A}{I_0^2 d} k^2 \right) \sin(\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}). \end{aligned} \right\} \quad (19.68)$$

Отсюда находим дисперсионное соотношение

$$\hbar \omega = \frac{4A\mu}{I_0^2 d} k^2 + \mu H, \quad (19.69)$$

которое в точности совпадает с (19.48); здесь  $\mu = g\mu_B$ .

**4. Наглядная картина спиновых волн.** Следуя Кефферу и др. [277], а также Киттелю [278], спиновой волне можно дать очень простую наглядную классическую интерпретацию. Рассмотрим цепочку из  $N$  атомов, расположенных в узлах  $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N$ . Пусть расстояния между соседними атомами равны  $a$  (рис. 19.2) и слабое внешнее поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ . Если спиновое квантовое число атомов равно  $S$ , то модули их спиновых магнитных моментов равны  $g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ . В основном состоянии, когда волновой вектор спиновой волны равен нулю ( $\mathbf{k} = 0$ ), все спины в цепочке прецессируют в фазе вокруг направления поля  $\mathbf{H}$ . Слагающая спиновых моментов вдоль оси  $z$  будет иметь максимальное значение  $S_z = S$  \*\*). Как следует из (19.69), частота этой однородной

\*) Действительно, из (19.62) мы видим, что  $\delta \mathbf{I} \perp \mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . С другой стороны,  $\delta \mathbf{I} \perp \mathbf{I}_s$ , а  $\mathbf{I}_s$  должен быть параллелен эффективному полю  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ . Условие (19.62) определяет  $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$  с точностью до произвольного постоянного множителя. Однако поскольку при  $A = 0$  по (19.63)  $\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H}$ , то отсюда следует, что этот множитель равен единице. Первое слагаемое в (19.63) дает «однородную», второе — «неоднородную» слагающие молекулярного поля, а третье — вклад внешнего поля.

\*\*) Напомним, что спиновые магнитные моменты  $\boldsymbol{\mu}$  не будут в квантовом случае параллельны полю  $\mathbf{H}$ . В этом отличие выводов квантовой механики от классической относительно максимальной величины намагниченности. Согласно квантовой механике и в основном состоянии имеются слагающие вдоль осей  $x$  и  $y$ . Это приводит к существованию «нулевой энергии» спиновых волн (см. ниже, а также [279]).

прецессии будет равна ларморовской частоте:

$$\omega_L = \frac{g\mu_B}{\hbar} H = g \frac{e}{2mc} H. \quad (19.70)$$

В случае спиновых волн с отличными от нуля волновыми числами ( $k \neq 0$ ) прецессии отдельных спинов уже не будут в одной фазе. Между каждой парой моментов, прецессирующих вокруг оси  $z$ , возникает сдвиг фазы, который обусловлен появлением фазовых факторов ( $k\mathbf{r}$ ) в решениях (19.67) при  $k \neq 0$ . Легко видеть, что поскольку расстояние между соседними атомами равно  $a$ , то и сдвиг фаз прецессий для них будет равен ( $k \cdot a$ ), или для линейной цепочки просто  $ka$ . На рис. 19.2, а приведен

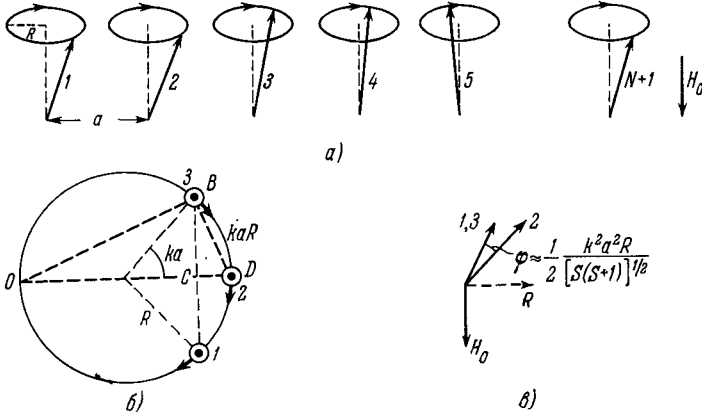


Рис. 19.2. Полуклассическая наглядная картина спиновых волн. а) Прецессия  $N$  векторов спинов в линейной цепочке («моментальный снимок»); б) вид сверху на концы стрелок трех соседних векторов спинов  $1, 2, 3$ , приведенных в один узел; в) то же, вид сбоку (Кеффер, Каплан, Яфет [277]).

«моментальный снимок» картины прецессирующих спинов в цепочке атомов ферромагнетика согласно [277]. На рис. 19.2, б показан вид сверху на окружность, описываемую при прецессии концом вектора спинового магнитного момента в плоскости, параллельной плоскости  $(x, y)$ . На этой одной окружности прецессии показаны мгновенные положения концов трех соседних векторов:  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ . Расстояния между этими точками в углах равны  $ka$ . На рисунке эти углы значительно увеличены для наглядности. В действительности при слабых возбуждениях системы эти углы очень малы, что легко видеть из формулы (19.47), согласно которой  $ka = 2\pi na/Na$  ( $L = Na$ , а  $n$  — целые числа). При малых  $k$  (или малых  $n \ll N$ ) угол  $ka = 2\pi n/N$  очень мал. Наоборот, длина спиновой волны  $\lambda = 2\pi/k = N/n$  при этом очень велика. Например, при  $n = 1$   $\lambda_1 = Na = L$ , то есть она порядка размеров образца. Величина радиуса окружности прецессии  $R$ , равная  $R = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2}$ , изменяется при появлении одной спиновой волны на величину  $1/N$  (см. [280]).

Выясним, чему равен угол  $\varphi$  между соседними спиновыми магнитными моментами в пространстве (рис. 19.2, в). Длина дуги окружности прецессии между концами векторов  $\mu$  соседних спинов равна  $kaR$  (рис. 19.2, б) (при малых  $k$  стрела дуги  $2ka$  приближенно равна  $(ka)^2 R/2$ ). Поэтому в тех же приближениях угол  $\varphi$  равен  $(ka)^2 R/2\sqrt{S(S+1)}$ . Отсюда сразу видно, что обусловленный обменным взаимодействием вращательный момент, действующий на данный спин со стороны его двух ближайших соседей, находящихся к нему под углом  $\varphi$ , пропорционален выражению

$$4A (\sqrt{S(S+1)})^2 \sin \varphi \approx 2A \sqrt{S(S+1)} (ka)^2 R.$$

Добавка к ларморовской частоте  $\omega_L$  оказывается пропорциональной  $Ak^2$ , т. е. мы снова приходим к закону дисперсии для спиновой волны (19.69) или (19.48).

Выше мы получили чисто классическим путем динамическое описание поведения системы электронных спинов при учете обменного взаимодействия между ними в присутствии слабого внешнего магнитного поля. Для дальнейшего теоретического исследования как равновесных свойств этой системы, так и кинетических процессов с участием ферромагнетиков нужно знать равновесную функцию распределения этих квазичастиц, время их жизни и вероятность переходов, связанных с их «столкновениями» между собой и с другими элементарными возбуждениями системы (тепловыми колебаниями решетки — фононами, электронами проводимости и т. п.). Рассмотрение всей совокупности указанных вопросов требует более строгого микроскопического подхода на основе квантовой механики и квантовой статистики.

Кроме того, в приведенных выше в основном иллюстративных расчетах совершенно не учитываются магнитные анизотропные взаимодействия между спиновыми моментами. Однако все уточнения такого рода целесообразнее производить уже после перехода к квантовомеханической теории спиновых волн.

### § 3. Квантовая теория спиновых волн \*)

**1. Определение гамильтониана.** При переходе от классической теории к квантовой вместо классической функции Гамильтона (энергии) вводится оператор Гамильтона как функция квантовых переменных, которые являются операторными величинами. В общем случае некоторые из этих операторов могут не коммутировать друг с другом и удовлетворять особым перестановочным соотношениям. Момент количества движения прямо пропорционален магнитному моменту. Такая же связь существует и между соответствующими операторами механического и магнитного моментов в квантовой механике.

В классической механике аксиальный вектор механического момента  $L$  определяется как векторное произведение  $L = [rp]$  ( $p$  — вектор импульса) или в составляющих

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x. \quad (19.71)$$

Если выбрать квантовомеханическое координатное представление [см. Блохинцев (1961)], то координаты  $x, y, z$  сохраняют свой классический вид, а импульсы заменяются дифференциальными операторами ( $p_x \rightarrow \rightarrow (\hbar/i) \partial/\partial x$  и т. д.). Таким образом, вместо (19.71) для операторов слагающих момента будем иметь

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (19.72)$$

Для оператора вектора момента  $\hat{L}$  имеем

$$\hat{L} = \frac{\hbar}{i} [r \nabla_r]. \quad (19.73)$$

Перестановочные соотношения коммутации для операторов (19.72) имеют вид

$$\hat{L}_i \hat{L}_j - \hat{L}_j \hat{L}_i = i\hbar \hat{L}_k (1 - \delta_{ij}) \quad (k \neq i, j = x, y, z). \quad (19.74)$$

\*) Детальное изложение квантовой теории спиновых волн можно найти в ряде монографий: Туров (1963), Тябликов (1965), Маттис (1967) и Ахиезер, Барьяхтар и Пелетминский (1967), а также в обзорах: Ван-Кранендонк и Ван-Флек [103], Ахиезер, Барьяхтар и Каганов [106, 107], Щенёвский и др. [157] и Кеффер [158].

Используем (19.74) для получения перестановочных соотношений для слагающих *магнитного* момента. Полный магнитный момент  $\mathbf{M}$  ферромагнитного образца с намагниченностью  $\mathbf{I}(\mathbf{r})$  равен

$$\mathbf{M} = \int \mathbf{I}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (19.75)$$

где интегрирование ведется по всему объему образца. Связь между  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{L}$  дается универсальным соотношением (19.55). Поэтому из (19.75) находим

$$\hat{M}_j \hat{M}_i - \hat{M}_i \hat{M}_j = i\hbar\beta^{-1} \hat{M}_k (1 - \delta_{ij}). \quad (19.76)$$

С помощью (19.75) можно из (19.76) найти перестановочные соотношения для операторов слагающих вектора намагниченности  $\hat{I}_i(\mathbf{r})$ . Заменяя в (19.76)  $\hat{M}_i$  интегралами по (19.75), получаем

$$\begin{aligned} \int \int [\hat{I}_j(\mathbf{r}) \hat{I}_i(\mathbf{r}') - \hat{I}_i(\mathbf{r}') \hat{I}_j(\mathbf{r})] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ = i\hbar\beta^{-1} (1 - \delta_{ij}) \int \int \hat{I}_k(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \end{aligned}$$

где  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — дельта-функция Дирака, обладающая известным свойством, что  $\int \hat{I}_k(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \hat{I}_k(\mathbf{r})$ . Полученное интегральное равенство не должно зависеть от вида функции  $\mathbf{I}(\mathbf{r})$ , поэтому необходимо, чтобы подинтегральные функции от левой и правой частей этого равенства были равны, т. е.

$$\hat{I}_j(\mathbf{r}) \hat{I}_i(\mathbf{r}') - \hat{I}_i(\mathbf{r}') \hat{I}_j(\mathbf{r}) = i\hbar\beta^{-1} \hat{I}_k(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (1 - \delta_{ij}). \quad (19.77)$$

Воспользуемся теперь формулами (19.34) — (19.34) и перейдем к переменным (19.39). Это дает

$$\hat{\gamma}_-(\mathbf{r}) \hat{\gamma}_+(\mathbf{r}') - \hat{\gamma}_+(\mathbf{r}') \hat{\gamma}_-(\mathbf{r}) = 2\hbar\beta^{-1} I_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19.78)$$

Оператор Гамильтона (точнее его часть, связанная с возмущениями однородной намагниченности) квантованной системы по принципу соответствия, согласно (19.40), имеет вид

$$\Delta \hat{\mathcal{H}}_{об} = \int \left[ \frac{2A}{I_0^2 d} (\nabla \hat{\gamma}_+ \nabla \hat{\gamma}_-) + \frac{H}{2I_0} \hat{\gamma}_+ \hat{\gamma}_- \right] d\mathbf{r}. \quad (19.79)$$

Перейдем теперь по аналогии с классической теорией от операторов  $\hat{\gamma}_+$  и  $\hat{\gamma}_-$  к их фурье-компонентам — операторам  $\hat{b}_k$  и  $\hat{b}_k^\dagger$  [аналогам классических фурье-компонент  $q_k$  и  $q_k^\dagger$  из (19.44)]:

$$\hat{\gamma}_- = \alpha \sum_k \hat{b}_k \exp [i(\omega_k t + \mathbf{k}\mathbf{r})], \quad \hat{\gamma}_+ = \alpha \sum_k \hat{b}_k^\dagger \exp [-i(\omega_k t + \mathbf{k}\mathbf{r})]. \quad (19.80)$$

Найдем перестановочные соотношения для новых операторов. Для этого подставим разложения (19.80) в формулу (19.78). Это даст

$$\sum_{k, k'} (\hat{b}_k \hat{b}_{k'}^\dagger - \hat{b}_{k'}^\dagger \hat{b}_k) \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \mathbf{k}'\mathbf{r}')] = \frac{1}{\alpha^2} 2\hbar\beta^{-1} I_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Умножим почленно обе части этого равенства на  $\exp [i(\mathbf{k}'_1 \mathbf{r}' - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})]$ , где  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}'_1$  — два допустимых произвольных постоянных значения векторов квазиимпульсов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , и затем произведем интегрирование по  $d\mathbf{r}$  и  $d\mathbf{r}'$  по всему объему образца:

$$\begin{aligned} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \sum_{k, k'} (\hat{b}_k \hat{b}_{k'}^\dagger - \hat{b}_{k'}^\dagger \hat{b}_k) \exp \{i[(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \mathbf{r} + (\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}') \mathbf{r}']\} = \\ = \frac{1}{\alpha^2} 2\hbar\beta^{-1} I_0 \int \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp [i(\mathbf{k}'_1 \mathbf{r}' - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})] d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Используя свойства дельта-функции  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , а также соотношение (19.43), получаем после интегрирования

$$V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (\hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}'}^{\dagger} + \hat{b}_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}'} = \frac{1}{\alpha^2} 2\hbar\beta^{-1} I_0 \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}'}.$$

Используя далее определение  $\alpha^2$  по (19.45) и снимая суммирование в левой части с помощью символов Кронекера, находим

$$\hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}'}^{\dagger} - \hat{b}_{\mathbf{k}'}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (19.81)$$

Операторы  $\hat{b}_{\mathbf{k}}$  и  $\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ , подчиняющиеся перестановочным соотношениям (19.81), носят название бозе-операторов вторичного квантования. Из квантовой механики также известно [см., например, Блохинцев (1961)], что в представлении чисел заполнения  $n_{\mathbf{k}}$  отличными от нуля матричными элементами операторов  $\hat{b}_{\mathbf{k}}$  и  $\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ , являются следующие:

$$\left. \begin{aligned} (n_{\mathbf{k}} | \hat{b}_{\mathbf{k}} | n_{\mathbf{k}} + 1) &= (n_{\mathbf{k}} + 1)^{1/2} \exp\left(-\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t}{\hbar}\right), \\ (n_{\mathbf{k}} | \hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} | n_{\mathbf{k}} - 1) &= n_{\mathbf{k}}^{1/2} \exp\left(\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}} t}{\hbar}\right), \end{aligned} \right\} \quad (19.81a)$$

откуда видно, что оператор  $\hat{b}_{\mathbf{k}}$  соответствует увеличению, а  $\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger}$  — уменьшению числа бозе-частиц в состоянии  $\mathbf{k}$  на единицу. В частности, через них выражается оператор Гамильтона системы частиц, которые подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна (т. е. волновая функция которых, в противоположность системам из ферми-частиц, например электронов, симметрична, а не антисимметрична относительно перестановок пары частиц). Как следует из классического варианта теории спиновых волн, оператор Гамильтона системы (19.79) после подстановки в него (19.80) и преобразований, аналогичных описанным выше, можно записать в виде

$$\Delta \hat{\mathcal{H}}_{\text{об}} = \sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{2\mu A}{I_0 d} k^2 + \mu H \right) \hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}}. \quad (19.82)$$

Как уже было показано в (19.53), оператор  $\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}$  должен иметь смысл оператора числа бозе-частиц в состоянии с квазиимпульсом  $\mathbf{k}$ . Возможные (собственные) значения этого оператора — числа заполнения могут быть *любыми* целыми положительными числами, включая и нуль (статистика Бозе). Энергия бозе-частицы в этом состоянии  $\varepsilon(\mathbf{k})$  определяется формулой (19.48). Таким образом, возможные значения энергии всей системы, т. е. энергия длинноволновых колебаний самопроизвольной намагниченности при слабых возбуждениях в области низких температур имеет вид

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}), \quad n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (19.83)$$

Из приведенного расчета следует, что в системе взаимодействующих электронов (при учете электростатических обменных сил!), основному состоянию которой соответствует однородная намагниченность (ферромагнетизм), элементарные спиновые возбуждения имеют характер независимых спиновых волн, образующих идеальный газ бозевских квазичастиц — ферромагнонов.

Очевидно, что развитая здесь теория является приближенной (см. замечание в начале § 2). Строгое рассмотрение проблемы спиновых волн представляет собой весьма сложную задачу, не нашедшую еще своего окончательного решения [см. Маттис (1967), Тябликов (1965), Кеффер (1958)]. Детальное рассмотрение квантовой механики спиновой волны провел Цукерник [281].



Во всех изложенных расчетах мы пользовались приближением идеального бозе-газа, в котором каждый «перевернутый» спин или, точнее, соответствующее коллективное возбуждение — спиновую волну или ферромагнетон, можно было рассматривать индивидуально. Однако если мы захотим более строго рассмотреть случай не одного, а хотя бы двух перевернутых спинов, то возникло бы сразу по крайней мере два осложнения. Во-первых, две спиновые волны или два ферромагнетона могут «встретиться» при своем распространении по кристаллу, что приведет к эффектам рассеяния. Во-вторых, энергетически не безразлично, на каком расстоянии друг от друга находятся перевернутые спины. С точки зрения обменной связи наиболее выгодно, чтобы они были ближайшими соседями в решетке, т. е. чтобы они образовали *спиновый комплекс* (Бете [87]). Распространение коллективных возбуждений, соответствующих таким комплексам, будет более сложным эффектом, чем распространение «одиночных» спиновых волн. С увеличением числа перевернутых спинов обе эти трудности усугубляются (см. ниже). Однако, как показывает опыт и более строгое теоретическое рассмотрение этой задачи (см. Дайсон [99]), область применимости этого приближения достаточно широка и в температурной шкале составляет примерно 1/5 часть интервала между 0° К и точкой Кюри, непосредственно примыкающего к 0° К.

**2. Закон  $T^{3/2}$  Блоха для намагниченности.** Как уже указывалось, преимущество квантовой трактовки заключается, во-первых, в том, что можно сразу определить среднее статистическое значение чисел заполнения ферромагнетонов, т. е. их функцию распределения. В принятом приближении (идеальный бозе-газ) эта функция распределения имеет вид обычного распределения статистики Бозе — Эйнштейна

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon(k)}{k_B T}\right) - 1}. \quad (19.84)$$

Зная функцию распределения, можно вычислить все равновесные термодинамические свойства рассматриваемой спин-системы.

Постараемся прежде всего оценить величину уменьшения намагниченности, связанную с возбуждением спиновых волн [278]. Из вида функции распределения (19.84) следует, что при низких температурах ферромагнетоны с  $\varepsilon(k) > k_B T$  заметным образом не возбуждаются (для них  $\bar{n}_k \approx 0$ ). Ферромагнетоны с  $\varepsilon(k) < k_B T$  возбуждаются и соответствующие числа заполнения будут отличаться от нуля, по крайней мере с  $\bar{n}_k = 1$ , а при достаточно малых  $k$  и с  $\bar{n}_k > 1$ . Далее число состояний с квазиимпульсом в интервале от  $k$  до  $k + dk$ , как известно из статистики идеального газа, пропорционально  $k^2 dk$  (т. е. объему шарового слоя толщины  $dk$  в пространстве волновых чисел  $k$ ), а число состояний с квазиимпульсом, меньшим какого-то значения  $k$ , пропорционально  $k^3$  (то есть объему шара радиуса  $k$  в  $k$ -пространстве). В среднем можно сказать, что при низких температурах возбуждаются ферромагнетоны с  $\bar{n}_k \approx 1$  и  $\varepsilon(k) \approx k_B T$ . Поэтому для относительного изменения намагниченности имеем

$$\frac{\Delta I}{I_0} \approx \frac{k^3}{k_{\text{макс}}^3} \sim \frac{[\varepsilon(k)]^{3/2}}{(\varepsilon_{\text{макс}})^{3/2}}.$$

Величина  $\varepsilon_{\text{макс}}$ , согласно оценке (19.30), пропорциональна  $k_B \Theta$ , а  $\varepsilon(k) \approx k_B T$ . Таким образом, мы имеем

$$\frac{\Delta I}{I_0} \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}. \quad (19.85)$$

Формула (19.85) и есть знаменитый закон  $T^{3/2}$ , выведенный Ф. Блохом [84] для температурного хода самопроизвольной намагниченности ферромагнетика в области низких температур.

Поскольку средняя энергия ферромагнона пропорциональна  $k_B T$ , а среднее их число пропорционально  $T^{5/2}$ , то средняя энергия всей системы спиновых волн равна  $\mathcal{E} \approx a T^{5/2}$ , а энтропия и теплоемкость газа ферромагнонов пропорциональна  $T^{3/2}$ . Ниже все эти выводы будут получены в более строгой количественной формулировке.

**3. Учет магнитных взаимодействий.** Изложенный выше расчет может быть уточнен, если наряду с обменным электростатическим взаимодействием принять во внимание также и *магнитные* взаимодействия между спиновыми магнитными моментами ферромагнетика. Хотя в гамильтониане (19.38) учтен эффект внешнего поля, а также получена зависимость от поля и энергия спиновых волн в (19.46), однако это было сделано не совсем последовательно, так как при этом не учитывались спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия, обуславливающие магнитную анизотропию в ферромагнитных кристаллах, а также дальнодействующее (квазиклассическое) взаимодействие спинов с полем, которое создается самими магнитными неоднородностями (с  $\text{div } \mathbf{I} \neq 0$ ), т. е. их собственной намагниченностью. Более детально вопрос об учете магнитных взаимодействий в ферромагнетиках будет рассмотрен ниже. Здесь мы постараемся учесть эти факторы простейшим путем (см. [282]), а именно постулируя некоторые эффективные поля: поле магнитной анизотропии  $\mathbf{H}_K$ , и поле самих неоднородностей распределения спинов  $\mathbf{H}_{\text{сп}}$ . Так, например, в случае *магнитно-одноосных* кристаллов свободная энергия магнитной анизотропии при малых углах  $\vartheta$  между  $\mathbf{I}_s$  и осью легчайшего намагничивания равна \*)

$$F_K \approx F_K^0 + K\vartheta^2. \quad (19.86)$$

С другой стороны, энергию  $F_K$  можно представить как энергию относительно некоторого эффективного поля анизотропии  $\mathbf{H}_K$  в обычной форме (см. гл. 23):

$$F_K \approx -\mathbf{H}_K \mathbf{I}_s = -H_K I_s \cos \vartheta \approx -H_K I_s \left(1 - \frac{\vartheta^2}{2}\right). \quad (19.87)$$

Из сравнения (19.86) и (19.87) сразу находим

$$H_K \approx \frac{2K}{I_s}. \quad (19.88)$$

Отсюда видно, что при комнатных температурах, например, для Со ( $K \approx 4 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \approx 1,4 \cdot 10^3 \text{ эс}$ )  $H_K \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ э}$ , для Fe ( $K \approx 4 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \approx 1,7 \cdot 10^3 \text{ эс}$ )  $H_K \approx 5 \cdot 10^2 \text{ э}$ . Поэтому при внешних полях  $H \ll 10^2 - 10^3 \text{ э}$  учет влияния магнитной анизотропии весьма существен при расчете энергетического спектра спиновых волн. Собственное поле спиновых неоднородностей определяется из выражения

$$\mathbf{H}_{\text{сп}}(\mathbf{r}) = -\nabla \left\{ \int \frac{[-\text{div } \mathbf{I}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \oint \frac{[\mathbf{I} d\mathbf{S}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\}. \quad (19.89)$$

Первый член в правой части (19.89) дает поле плотности объемных «магнитных зарядов» ( $\rho_m = -\text{div } \mathbf{I}(\mathbf{r}')$ ), а второй — поле плотности поверхностных «магнитных зарядов» ( $\sigma_m = \text{Div } \mathbf{I}(\mathbf{r}')$ ). Поле  $\mathbf{H}_{\text{сп}}$  удовлетворяет дифференциальным уравнениям магнетостатики \*\*)

$$\text{div } \mathbf{H}_{\text{сп}} = -4\pi \text{div } \mathbf{I}, \quad \text{rot } \mathbf{H}_{\text{сп}} = 0. \quad (19.90)$$

\*) Это выражение справедливо при малых углах  $\vartheta$  и в случае кубических кристаллов с тремя осями легчайшего намагничивания ( $\vartheta$  — угол между  $\mathbf{I}_s$  и осями типа [100]).

\*\*) Поскольку мы не интересуемся поверхностными эффектами, то можно не рассматривать граничных условий [см. вторую пару равенств в (4.21)]. Кроме того, предполагается, что в ферромагнетике отсутствуют токи проводимости  $\mathbf{j} = 0$  (диэлектрик), а эффектами токов смещения можно пренебречь ( $\partial \mathbf{D} / \partial t \approx 0$ ).

Таким образом, в принятом здесь приближении все магнитные эффекты могут быть учтены, если к «обменной» части классической функции Гамильтона (19.40) или гамильтониана (19.79) добавить энергию (или соответственно оператор) суммарного поля  $\mathbf{H}_K + \mathbf{H}_{\text{сп}} + \mathbf{H}^*$

$$-(\mathbf{H}_K + \mathbf{H}_{\text{сп}} + \mathbf{H}) I_s. \quad (19.91)$$

Как мы убедились, классический расчет собственных колебаний магнитного момента дает тот же результат, что и квантовомеханическое решение задачи. Поэтому, следуя Херрингу и Киттелю [282], мы приведем здесь классический расчет с помощью феноменологического уравнения движения (19.64), учтя в нем эффект полей  $\mathbf{H}_K$  и  $\mathbf{H}_{\text{сп}}$ . В итоге вместо (19.64) получим

$$\frac{dI_s}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \left[ I_s, \left( \mathbf{H}_K + \mathbf{H}_{\text{сп}} + \mathbf{H} + \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta I_s \right) \right]. \quad (19.92)$$

Следует помнить, что для нахождения поля  $\mathbf{H}_{\text{сп}}$  необходимо учитывать уравнения Максвелла (19.90). Будем искать решение для  $I_s = I_0 + \gamma$  в виде, аналогичном (19.67):

$$I_s = I_0 + \gamma_0 \exp [i(\omega t + k r)] \quad (19.93)$$

и

$$\mathbf{H}_{\text{сп}} = \mathbf{H}_{\text{сп}}^0 \exp [i(\omega t + k r)]. \quad (19.94)$$

Подставляя (19.94) и (19.93) в уравнения магнетостатики (19.90), находим связь между амплитудами  $\mathbf{H}_{\text{сп}}^0$  и  $\gamma_0$  после сокращения на общий множитель  $\exp [i(\omega t + k r)]$ :

$$(\mathbf{H}_{\text{сп}}^0 k) = -4\pi (\gamma_0 k), \quad [k \mathbf{H}_{\text{сп}}^0] = 0. \quad (19.95)$$

Умножая второе из уравнений (19.95) векторно на  $k$ , получим

$$[k [k \mathbf{H}_{\text{сп}}^0]] = k (\mathbf{H}_{\text{сп}}^0 k) - k^2 \mathbf{H}_{\text{сп}}^0 = 0. \quad (19.96)$$

Исключая из уравнений (19.95) и (19.96) скалярное произведение  $(\mathbf{H}_{\text{сп}}^0 k)$ , сразу находим

$$\mathbf{H}_{\text{сп}}^0 = -4\pi k \frac{(\gamma_0 k)}{k^2}. \quad (19.97)$$

Далее, как и в п. 3 § 2, примем, что  $d\gamma_z/dt = 0$ , и учитывая, что поля  $\mathbf{H}_K$  и  $\mathbf{H}$  направлены вдоль оси  $z$ , а также отбрасывая члены высших порядков малости  $[\gamma \Delta \gamma]$  и  $[\gamma \mathbf{H}_{\text{сп}}]$ , получим обобщенное уравнение (19.65)

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \left\{ [\gamma \cdot (\mathbf{H}_K + \mathbf{H})] - \left[ \left( \frac{4A}{I_0^2 d} \Delta \gamma + \mathbf{H}_{\text{сп}} \right) I_0 \right] \right\}, \quad (19.98)$$

которое в составляющих примет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\gamma_x}{dt} &= \alpha \frac{k_x k_y}{k^2} \gamma_x + \left[ \alpha \left( \frac{k_y}{k} \right)^2 + \beta + \xi k^2 \right] \gamma_y, \\ -\frac{d\gamma_y}{dt} &= \left[ \alpha \left( \frac{k_x}{k} \right)^2 + \beta + \xi k^2 \right] \gamma_x + \alpha \frac{k_x k_y}{k^2} \gamma_y. \end{aligned} \right\} \quad (19.99)$$

Здесь введены сокращенные обозначения

$$\alpha = \frac{4\pi g\mu_B}{\hbar} I_0, \quad \beta = \frac{g\mu_B}{\hbar} (\mathbf{H}_K + \mathbf{H}), \quad \xi = \frac{4A}{I_0 d} \frac{g\mu_B}{\hbar}. \quad (19.100)$$

\*) Следует заметить, что эффект спин-орбитального взаимодействия лишь в первом приближении «аддитивно» складывается с эффектом внешнего поля. Первый из этих эффектов изменяет эффективный  $g$ -фактор электрона и тем самым энергию  $(\mathbf{H} I)$ .

Решение системы (19.99) ищется в виде гармонических волн  $\gamma_{x,y} = (\gamma_0)_{x,y} \exp[i(\omega t + \mathbf{k}\mathbf{r})]$ . Это дает

$$\left. \begin{aligned} \left[ \alpha \frac{k_x k_y}{k^2} - i\omega \right] (\gamma_0)_x + \left[ \beta + \alpha \left( \frac{k_y}{k} \right)^2 + \xi k^2 \right] (\gamma_0)_y &= 0, \\ \left[ \beta + \alpha \left( \frac{k_x}{k} \right)^2 + \xi k^2 \right] (\gamma_0)_x + \left[ \alpha \frac{k_x k_y}{k^2} + i\omega \right] (\gamma_0)_y &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (19.101)$$

Из условия разрешимости однородной системы (19.101) находим дисперсионное соотношение для собственных частот колебаний

$$\omega^2 = (\xi k^2 + \beta)^2 \left[ 1 + \frac{\alpha \sin^2 \vartheta_k}{(\xi k^2 + \beta)} \right], \quad (19.102)$$

где  $\vartheta_k$  — угол между вектором  $\mathbf{k}$  и осью  $z$ .

Отсюда видно, что полученный ранее энергетический спектр (19.69) получается из (19.102) в предельном случае:  $\alpha = 0$ ,  $\beta = (g\mu_B/\hbar)H$ , т. е. при  $\mathbf{H}_{\text{сп}} = \mathbf{H}_K = 0$ . Ясно, что и в квантовой теории мы получили бы для спектра тот же самый результат (см., например, Холстейн и Примаков [91]).

Наличие магнитных взаимодействий (полей!) приводит к появлению энергетической щели в спектре ферромагнетиков, т. е.  $\hbar\omega(0) \neq 0$ . Интуитивно очевидно, что для создания спиновой волны, т. е. волны обратной намагниченности, нужно всегда «перевернуть» в поле  $H$  хотя бы один электронный спин, а это связано с затратой энергии  $\mu H$ , которая и играет роль энергии активации, создающей в спектре энергетическую щель для спиновых возбуждений. Наличие поля  $\mathbf{H}_{\text{сп}}$  делает величину этой щели различной для разных направлений распространения спиновых волн, т. е. для различных ориентаций  $\vartheta_k$  волнового вектора  $\mathbf{k}$ . «Закон анизотропии» энергетической щели легко получить из (19.102). А именно, из (19.102) при  $k \rightarrow 0$  и с учетом (19.100) имеем

$$\hbar\omega(0, \vartheta_k) = \varepsilon(0, \vartheta_k) = g\mu_B(H_K + H) \left[ 1 + \frac{4\pi I_0 \sin^2 \vartheta_k}{H_K + H} \right]^{1/2}. \quad (19.103)$$

Таким образом, минимальная ширина щели будет при  $\vartheta_k = 0$ ,  $\pi$ , а максимальная — при  $\vartheta_k = \pi/2$ :

$$\varepsilon(0; 0) = g\mu_B(H_K + H), \quad (19.104)$$

$$\varepsilon\left(0; \frac{\pi}{2}\right) = g\mu_B(H_K + H) \left( 1 + \frac{4\pi I_0}{H_K + H} \right)^{1/2}. \quad (19.105)$$

При больших волновых векторах  $\mathbf{k}$  разность между энергией ферромагнетона с учетом и без учета магнитных взаимодействий приближенно равна

$$(\hbar\omega - \hbar\xi k^2) \approx \hbar \left( \beta + \frac{1}{2} \alpha \sin^2 \vartheta_k \right) = g\mu_B [H_K + H + 2\pi I_0 \sin^2 \vartheta_k]. \quad (19.106)$$

При  $\vartheta_k = \pi/2$  и  $\vartheta_k = 0, \pi$  получаем соответственно

$$(\hbar\omega - \hbar\xi k^2)_{(\vartheta_k = \pi/2; \xi k^2 \gg \alpha)} \approx g\mu_B (H_K + H + 2\pi I_0). \quad (19.107)$$

$$(\hbar\omega - \hbar\xi k^2)_{(\vartheta_k = 0; \xi k^2 \gg \alpha)} \approx g\mu_B (H_K + H). \quad (19.108)$$

Из точной формулы (19.102) [ср. также (19.104) и (19.105)] видно, что при  $\vartheta_k = 0$  кривые  $\hbar\omega(k)$  при  $\mathbf{H}_K + \mathbf{H} \neq 0$  и при  $\mathbf{H}_K + \mathbf{H} = 0$  являются параболой, сдвинутыми друг относительно друга вдоль оси  $\hbar\omega$  на величину  $g\mu_B(H_K + H)$  (см. рис. 19.3 — кривые  $\hbar\xi k^2$  и  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{I}_s$ ). Что касается кривых для  $\vartheta_k$ , то все они лежат выше кривой с  $\vartheta_k = 0$ , но разность между кривыми не превышает величины  $(\hbar\omega - \hbar\xi k^2)$  из (19.107). Поэтому, если эта величина заметно меньше  $k_B T$  в интервале температур, где разумно ожидать справедливости сделанных выше приближений, то можно практически пренебречь эффектом магнитных взаимодействий. Если

$H_K + H \ll 4\pi I_0$ , то нижний предел применимости закона дисперсии  $\hbar\omega \approx \hbar\xi k^2$  можно определить из условия

$$k_B T \gg 4\pi\mu_B I_0, \text{ т. е. } T \gg 1,7^\circ \text{ К} \quad (19.109)$$

( $\mu_B \approx 0,9 \cdot 10^{-20}$  эрг/гс,  $I_0 \approx 2 \cdot 10^3$  гс и  $k_B = 1,3 \cdot 10^{-16}$  эрг/град). Однако следует заметить, что в веществах с низкой точкой Кюри и большой энергией магнитной анизотропии ( $H_K \approx \approx 4\pi I_0$ ) влияние «магнитных» членов в (19.102) может оказывать существенное влияние на температурный ход намагниченности и других термодинамических величин ферромагнетиков.

**4. Термодинамические величины спиновой системы ферромагнетика \*).** Займемся теперь более подробным и количественным расчетом термодинамических величин спиновой системы ферромагнетика, энергетический спектр которой дается формулой (19.102) (см. [283, 284, 106, 108, 157, 158]). Перепишем эту формулу в несколько ином виде:

$$\varepsilon(k) = \hbar [(\xi k^2 + \beta)^2 + (\xi k^2 + \beta) \alpha \sin^2 \vartheta_k]^{1/2}. \quad (19.110)$$

Рассматриваемая система является бозе-газом с переменным числом частиц. Согласно известным формулам квантовой статистики [см. Ландау и Лифшиц (1964)] термодинамический потенциал газа равен

$$\Omega = k_B T \sum_k \ln \left[ 1 - \exp \left[ - \frac{\varepsilon(k)}{k_B T} \right] \right], \quad (19.111)$$

химический потенциал не входит в (19.111), поскольку для газа ферромагнонов, как и в случае фононов и фотонов, он равен нулю. Ввиду того, что в макроскопических образцах спектр энергии (19.110) квазинепрерывен, в (19.111) можно перейти от суммирования по  $k$  в пространстве волновых чисел к интегрированию. Для этой цели введем полярные координаты в этом пространстве с полярной осью вдоль оси  $z$  (считаем  $Oz \parallel I_0$ ) и полярным углом  $\vartheta_k$ . Число собственных колебаний с компонентами волнового вектора  $k$  в элементарном объеме  $d\mathbf{k}$  равно

$$\frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{k} = \frac{V}{8\pi^3} \sin \vartheta_k k^2 dk d\vartheta_k d\varphi_k,$$

где угол  $\varphi_k$  — азимут, отсчитываемый в плоскости  $(x, y)$ . Поскольку энергия ферромагнона (19.110) не зависит от  $\varphi_k$ , то можно в (19.111) сразу проинтегрировать по  $d\varphi_k$  (от 0 до  $2\pi$ ), что дает множитель  $2\pi$ , и поэтому для  $\Omega$  получим

$$\Omega = \frac{k_B T V}{4\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \int_0^\pi d\vartheta_k \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\varepsilon(k, \vartheta_k)}{k_B T} \right) \right] \sin \vartheta_k. \quad (19.112)$$

Интеграл по  $dk$  можно взять по частям; при этом внеинтегральный член равен нулю. В новом интеграле переходим к новой переменной

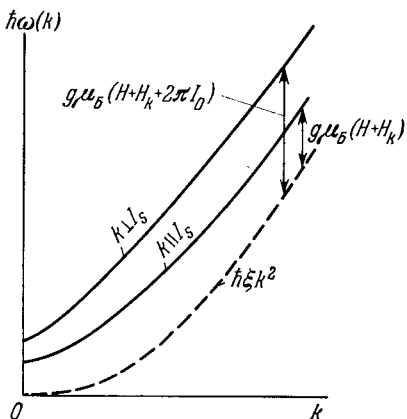


Рис. 19.3. Схематическое изображение закона дисперсии для спектра спиновых волн  $\hbar\omega(k)$  в присутствии внешнего магнитного поля  $H$  и поля внутренней магнитной анизотропии  $H_K$  (при  $k \parallel I_S$  имеем  $\vartheta_k = 0$ , а при  $k \perp I_S$  имеем  $\vartheta_k = \pi/2$ ). Пунктирная линия — параболический закон дисперсии для приближений теории, в которой пренебрегают магнитным взаимодействием (Херринг и Киттель [282]).

\* ) См. Ахиезер, Барьяхтар, Пелетминский (1967).

интегрирования  $d\varepsilon$ . Интеграл по  $d\vartheta_k$  в пределах от 0 до  $\pi$  можно заменить удвоенным интегралом от 0 до  $\pi/2$ . В итоге получим

$$\Omega = \frac{V}{6\pi^2} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta_k d\vartheta_k \int_{\varepsilon(0, \vartheta_k)} \frac{k^3(\varepsilon, \vartheta_k) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1}. \quad (19.113)$$

Находим из (19.110)  $\varepsilon(0, \vartheta_k)$  выражаем  $k^3$  через  $\varepsilon$  и  $\vartheta_k$  и вводим новую переменную  $x = \varepsilon/k_B T$  и новые обозначения

$$\alpha' = \frac{\hbar}{2k_B T} \alpha, \quad \beta' = \frac{\hbar}{k_B T} \beta, \quad (19.114)$$

тогда (19.113) примет вид

$$\Omega(H, T) = \frac{V k_B T}{6\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \xi}\right)^{3/2} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta_k d\vartheta_k \int_{(\beta'^2 + \alpha' \beta' \sin^2 \vartheta_k)} \times \\ \times \frac{[(\alpha'^2 \sin^4 \vartheta_k + x^2)^{1/2} - (\alpha' \sin^2 \vartheta_k + \beta')]^{3/2} dx}{[\exp(x) - 1]}. \quad (19.115)$$

Из формулы (19.115) простым дифференцированием можно найти любую термодинамическую характеристику системы ферромагнетиков. Так, например, для «магнитной» (спин-волновой) части теплоемкости (при  $V = \text{const}$ ) т. е. для  $C_V(T, H)$  и для намагниченности  $I(T, H)$  находим

$$C_V(T, H) = -T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2}, \quad I(T, H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial H} + I_0. \quad (19.116)$$

В общем случае вычисление интеграла в (19.115) затруднительно, поэтому имеет смысл рассмотреть некоторые предельные ситуации.

*а. Внешнее магнитное поле отсутствует ( $H = 0$ ) и исчезающе мала магнитная анизотропия ( $H_K = 0$ ), т. е.  $\beta = \beta' \approx 0$ .* Здесь следует различать два случая, определяемые соотношением между средней тепловой энергией  $k_B T$  и энергией в «лоренцевом поле»  $2\pi g \mu_B I_0$ .

*С л у ч а й  $k_B T \gg 2\pi g \mu_B I_0$  ( $T \gg 1^\circ \text{K}$ ), т. е.  $\alpha' \ll 1$  (или  $\alpha \approx 0$ ).* Легко видеть, что в этом случае (19.115) принимает вид

$$\Omega(T, 0) = \frac{V (k_B T)^{5/2}}{6\pi^2 (\hbar \xi)^{3/2}} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta_k d\vartheta_k \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{\exp(x) - 1} = \frac{V (k_B T)^{5/2}}{6\pi^2 (\hbar \xi)^{3/2}} \zeta\left(\frac{5}{2}\right), \quad (19.117a)$$

где  $\zeta(y)$  — дзета-функция Римана \*):

$$\zeta(y) = \frac{1}{\Gamma(y)} \int_0^\infty \frac{x^{y-1} dx}{\exp(x) - 1};$$

здесь  $\Gamma(y)$  — гамма-функция. Отсюда для теплоемкости (спин-волновой) сразу находим, вводя новые обозначения  $\hbar \xi = 2Ad^2 = k_B \Theta d^2$  и учитывая, что  $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ ,

$$C_V(T, 0) = \frac{15}{32} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\pi^{3/2}} \frac{V k_B}{d^3} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} = a T^{3/2}. \quad (19.117b)$$

Самопроизвольную намагниченность  $I_s(T, 0)$  вычислить сложнее, так как здесь следует сначала продифференцировать (19.115) по  $H$ , а потом

\*) Дзета = функцию можно вычислить, разложив подынтегральную функцию в степенной ряд и затем интегрируя почленно. Это дает  $\zeta(y) = \sum_{l=1}^{\infty} y^{-l}$ . В частности, имеем  $\zeta(3/2) = 2,612$ ,  $\zeta(5/2) = 1,341$ ,  $\zeta(7/2) = 1,127$ .

положить  $H = 0$ . В первом приближении можно не учитывать зависимость нижнего предела интеграла от  $H$  и дифференцировать только под знаком интеграла. Это дает

$$\frac{\partial \Omega}{\partial H} = \frac{V}{4\pi^2} g\mu_B \left( \frac{k_B T}{\hbar \xi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{\exp(x) - 1},$$

и следовательно, по (19.116), переходя от  $\xi$  к  $\Theta$  и замечая, что  $Vg\mu_B/d^3 = I_0$  и  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ , имеем

$$I_s = I_0 \left[ 1 - \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{8\pi^{3/2}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \right] = I_0 (1 - bT^{3/2}). \quad (19.118)$$

Таким образом, мы снова пришли к «закону Блоха»  $T^{3/2}$ , как и в (19.85). Только теперь более точно указана нижняя температурная граница области его применимости ( $T_{\text{мин}} \approx 2\pi\mu_B I_0/k_B \approx 1^\circ \text{K}$ ). При этих условиях ферромагнитная часть теплоемкости (19.1176) носит степенной характер и на него не сказывается наличие щели в спектре энергии, обусловленной эффективным магнитным полем ( $H_K + H$ ).

С л у ч а й  $k_B T \ll 2\pi g\mu_B I_0$  ( $T \ll 1^\circ \text{K}$ ), т. е.  $\alpha' \gg 1$ . Производя приближенную оценку интегралов находим вместо (19.117) и (19.118)

$$C_V^{(m)}(T, 0) = \frac{147}{64} \frac{\zeta(7/2)}{\pi^{3/2}} \frac{V}{d^3} \frac{k_B T}{2\pi g\mu_B I_0} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \approx \frac{0,5}{d^3} \frac{T}{2\pi g\mu_B I_0} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2}, \quad (19.119)$$

$$I_s = I_0 \left[ 1 - \frac{\pi}{48\sqrt{2}} \left(\frac{k_B T}{2\pi g\mu_B I_0}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \right]. \quad (19.120)$$

В этом случае закон  $T^{3/2}$  уже не имеет места ни для  $I_s$ , ни для  $C_V^{(m)}$ , но зависимость от  $T$  остается все еще степенной.

б. *Сильное внешнее магнитное поле.* Более существенное изменение температурных зависимостей  $I_s$  и  $C_V$  имеет место в сильных магнитных полях, когда в спектре энергии имеется щель;  $g\mu_B(H_K + H) \gg k_B T$ , т. е.  $\beta' \gg 1$ . Здесь тоже можно рассматривать два случая.

С л у ч а й  $g\mu_B(H_K + H) \gg k_B T$  и  $\gg 2\pi g\mu_B I_0$ . Тогда получим

$$C_V^{(m)} = \frac{1}{8\pi^{3/2}} \frac{V}{d^3} \frac{[g\mu_B(H_K + H)]^2}{k_B^2 \Theta^{3/2} T^{1/2}} \exp\left[-\frac{g\mu_B(H_K + H)}{k_B T}\right], \quad (19.121)$$

$$I_s = I_0 \left[ 1 - \frac{1}{8\pi^{3/2}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{g\mu_B(H_K + H)}{k_B T}\right] \right]. \quad (19.122)$$

С л у ч а й  $k_B T \ll g\mu_B(H_K + H) \ll 2\pi g\mu_B I_0$ . Аналогичным путем приходим к выражениям

$$C_V^{(m)} = \frac{1}{16\pi^{3/2}} \frac{V}{d^3} \frac{g\mu_B(H_K + H)^2}{2\pi I_0 k_B \Theta} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{g\mu_B(H_K + H)}{k_B T}\right], \quad (19.123)$$

$$I_s = I_0 \left\{ 1 - \frac{1}{16\pi^{3/2}} \frac{k_B T}{2\pi g\mu_B I_0} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{g\mu_B(H_K + H)}{k_B T}\right] \right\}. \quad (19.124)$$

В случае сильных магнитных полей, когда энергетическая щель в спектре спиновых волн больше средней тепловой энергии ( $\gg k_B T$ ), теплоемкость газа ферромагнетиков экспоненциально мала.

5. *Сравнение с опытом.* Первая попытка проверить «закон  $T^{3/2}$ » для самопроизвольной намагниченности ферромагнетиков была предпринята в работе Фалло [285], который исследовал температурный ход намагниченности от комнатной температуры до температур жидкого водорода ( $\sim 20^\circ \text{K}$ ). В случае железа экспериментальные точки оказались

в удовлетворительном согласии с теоретическим законом  $T^{3/2}$  во всем исследованном температурном интервале. Для никеля и некоторых металлических сплавов также наблюдалось согласие теории с опытом, только по сравнению с железом интервал «низких» температур (где наблюдается такое согласие) оказался несколько ниже \*). Аналогичные результаты получил также П. Вейсс [287] для ферромагнитного сплава  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Лишь 15 лет спустя появилась работа Кондорского и Федотова [288], которые ясно доказали выполнение закона  $T^{3/2}$  для сплавов  $\text{Fe} - \text{Ni}$  пермаллового класса (от водородных температур и выше). Затем начали регулярно появляться экспериментальные исследования подобного типа, в которых справедливость закона была убедительно подтверждена на широком классе ферромагнетиков. Кондорский, Роде и Гофман [289] на сплавах  $\text{Fe} - \text{Cu}$  провели измерения, в которых нижняя температурная граница была впервые распространена до температур в области  $4,2^\circ \text{K}$ , и опять-таки обнаружили зависимость  $T^{3/2}$ . Исследование на чистом  $\text{Ni}$  провели Фонер и Томпсон [290], а для  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  — Роде и Геррманн [291] и сплавов  $\text{Gd} - \text{Al}$  и Миллер [292].

Во всех упомянутых работах исследовались металлические ферромагнетики. Теория же спиновых волн Блоха скорее относится к ферромагнитным диэлектрикам. Впервые проверкой справедливости закона  $T^{3/2}$  для неметаллических ферромагнетиков — ферритов (точнее говоря ферримангнетиков) занялся Потне [293]. Он исследовал несколько поликристаллических образцов ферритов до азотных и водородных температур. Опыты с ферритами были распространены до более низких (гелиевых) температур в работах Белова и Никитина [294], Царева и Заварицкого [295], Волкенштейна и Зотова [296]. Однако ферриты — это нескомпенсированные антиферромагнетики с двумя или более магнитными подрешетками. Важно было исследовать ферромагнитные диэлектрики, поскольку именно для них, строго говоря, была построена теория ферромагнетизма Гейзенберга на основе модели локализованных магнитных моментов. Одной из первых работ на ферромагнитных диэлектриках было исследование Госсарда и др. [297] на ферромагнитном ионном кристалле (диэлектрике)  $\text{SrBr}_2$  ( $\Theta \approx 37^\circ \text{K}$ ). В этой работе использовалась новая техника измерения  $I_s(T)$ , основанная на открытии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в ферромагнитных металлах (см. [298]). Частота ЯМР пропорциональна намагниченности:  $\omega_{\text{рез}}(T) = A' I_s(T)$ . Поэтому, если коэффициент  $A'$  не зависит от температуры, что отнюдь не очевидно (см., например, [299]), то, определяя  $\omega_{\text{рез}}(T)$ , можно найти и  $I_s(T)$ . Эти опыты с  $\text{SrBr}_2$  хорошо подтвердили закон  $T^{3/2}$ , а также влияние следующих членов разложения в  $I_s(T)$  до  $T^{5/2}$  и др. \*\*) Аналогичные опыты были проделаны и с другими ферромагнитными диэлектриками:  $\text{EuO}$  (Маттиас и др. [302], Лоу [303], Самохвалов и др. [304]),  $\text{EuS}$  (Чарап и Бойд [305]); они также дали подтверждение выводов теории ферромагнетизма в рамках модели Гейзенберга.

Наряду с измерением  $I_s(T)$  экспериментально изучался также вклад спиновых волн в *теплоемкость* магнитно-упорядоченных веществ в интервале гелиевых температур. Впервые спин-волновой вклад в теплоемкость ферримангнитного полупроводника — магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) обнаружил Кувель [306], который нашел, что температурный ход теплоемкости кристалла  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можно с большой точностью представить в виде суммы двух слагаемых:  $C_p^{(m)} = aT^{3/2} + bT^3$ , т. е. суммы спин-волнового вклада

\*) Вейсс и Форрер [286] (еще в 1929 г. до появления теории Блоха) на основании своих измерений намагниченности  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$  (до температуры жидкого азота около  $63^\circ \text{K}$ ) обнаружили зависимость  $T^2$ .

\*\*) Вопрос о применимости теории спиновых волн к описанию магнитных свойств ферромагнитных диэлектриков рассмотрен также в работе Дэвиса и Нарата [300]. Заметим здесь, что наиболее убедительным примером законности гейзенберговской модели является ферромагнетизм, наблюдаемый в соединениях:  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (см. работу [301] и обзор [158]).



( $\sim T^{3/2}$ ) и фононного ( $\sim T^3$ ). Аналогичные исследования на магнетите также провели Кенан и др. [307], Диксон и др. [308]. В случае иттриевого гранита спин-волновой вклад в теплоемкость обнаружили Эдмондс и Петерсон [309], Мейер и Харрис [310], Кюнцлер и др. [311], Шинозаки [312], а для литиевого, кобальтового, магниевое и никелевого ферритов — Поллак и Аткинс [313]. Хотя все эти исследования уверенно показали само существование спин-волнового вклада в теплоемкость ( $\sim T^{3/2}$ ), однако численные значения коэффициента  $a$  из формулы (19.1176), рассчитанные теоретически и измеренные экспериментально, сильно расходятся. Это прежде всего связано с тем, что исследуемые в упомянутых работах вещества относятся не к ферро-, а к ферримагнетикам. Поэтому параметры, входящие в их спин-волновой спектр, несколько иные. Кроме того, возможны расхождения между низкотемпературными параметрами и величиной точки Кюри, которая введена в наши формулы так, как если бы этих расхождений не было. Подробный анализ этого расхождения имеется, например, в работе Кувеля [306] и Диксона и др. [308] (см. также гл. 22 \*). Для ферромагнитного диэлектрика  $\text{EuS}$  спин-волновой вклад в теплоемкость определили Каллауэй и Мак Коллум [316]. Он находится в соответствии с данными Чарапа и Бойда [305] для  $I_s(T)$  в этом же веществе.

В случае ферромагнитных  $d$ -металлов выделить спин-волновой вклад в теплоемкость оказывается гораздо труднее, чем в случае немагнитных ферро- или ферримагнетиков, поскольку в металлах главную роль в области гелиевых температур начинает играть вклад от электронов проводимости, линейно зависящий от температуры. Тем не менее в работе Диксона и др. [317] удалось доказать существование члена, пропорционального  $T^{3/2}$  в случае Fe; для Ni и Co этого пока показать не удалось (подробнее см. гл. 20).

За последнее время появились исследования температурного хода теплоемкости (в гелиевой области) и для редкоземельных металлов. Однако эти металлы имеют особый тип магнитных структур (геликоидальные и т. п.), а также заметную энергетическую щель в спин-волновом спектре, что может существенно сказываться на температурном ходе теплоемкости (этот вопрос будет рассмотрен подробнее в гл. 20).

Мы рассмотрели в элементарном изложении феноменологический аспект теории спиновых волн. Развита трактовка может быть обобщена и уточнена в различных направлениях. Так, например, наряду с энергетической ветвью спиновых волн можно учесть энергетическую ветвь электронов проводимости, имеющих в металлах и сплавах. Рассмотренный выше случай, строго говоря, применим лишь для ферромагнитных диэлектриков или полупроводников. Изложенную трактовку можно обобщить также на случай ферримагнетиков (в частности, антиферромагнетиков), если ввести представление о магнитных подрешетках. Наконец, остается еще достаточно открытым вопрос о физическом механизме обменного взаимодействия в кристаллах. Решение этой проблемы требует более точных сведений о распределении электронной и спиновой плотности в ферромагнитных кристаллах, а также использования более конкретных модельных микроскопических представлений. К последовательному изложению такого рода обобщений мы сейчас и перейдем \*\*).

\*) В случае неколлинеарных атомных магнитных структур спин-волновой вклад в теплоемкость при достаточно низких температурах оказывается пропорциональным  $T^3$  (см., например, Унру и Милфорд [314]), а для  $I_s(T)$  вместо закона  $T^{3/2}$  имеем закон  $T^2$  (Вопсовский и Туров [315]).

\*\*) Естественно, что в настоящей монографии, посвященной изложению современного состояния *всей* теории магнетизма веществ, мы не имеем возможности подробно останавливаться на деталях математического аппарата квантовомеханической трактовки теории самопроизвольной намагниченности. Поэтому ниже главное внимание мы будем уделять качественному описанию методов расчета и общим физическим следствиям. Подробности теории можно найти в цитированных выше специальных книгах и обзорах.



тор энергии системы в обычном координатном представлении, имеющий вид (если учитывать только аддитивные и бинарные члены)

$$\hat{\mathcal{H}}_{эл}^{(r)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \Delta_j + \sum_{i, j} G(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j'} V(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|) \quad (19.127)$$

$(\hbar^2 \Delta_j / 2m)$  — оператор кинетической энергии  $j$ -го электрона,  $G(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i|)$  — оператор потенциальной энергии электрона в точке  $\mathbf{r}_j$  в поле ионов в узлах  $\mathbf{R}_i$ , а  $V(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|)$  — энергия взаимодействия между электронами  $j$  и  $j'$ , можно записать в новом представлении, так называемом представлении *вторичного квантования* [Боголюбов (1949), Вонсовский [90, 207, 318]]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{эл}^{(\alpha)} = \sum_{\alpha, \alpha'} L(\alpha, \alpha') \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'} + \sum_{\substack{(\alpha_1 \alpha_2) \\ (\alpha_1' \alpha_2')}} F(\alpha_1 \alpha_2; \alpha_1' \alpha_2') \hat{a}_{\alpha_1}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha_2}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha_2'} \hat{a}_{\alpha_1'}. \quad (19.128)$$

Здесь  $L$  и  $F$  — матричные элементы отдельных слагаемых соответственно аддитивной и бинарной частей (19.127), вычисленные при помощи одно-электронных функций

$$\left. \begin{aligned} L(\alpha, \alpha') &= \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}^*(\xi) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_i G(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \Psi_{\alpha'}(\xi) \right] d\mathbf{r}, \\ F(\alpha_1 \alpha_2; \alpha_1' \alpha_2') &= \sum_{\sigma, \sigma'} \int \int \Psi_{\alpha_1}^*(\xi) \Psi_{\alpha_2}^*(\xi') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Psi_{\alpha_1'}(\xi) \Psi_{\alpha_2'}(\xi') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'; \end{aligned} \right\} \quad (19.129)$$

$\hat{a}_{\alpha}^{\dagger}$  и  $\hat{a}_{\alpha}$  — ферми-операторы рождения и уничтожения вторичного квантования, действующие на функции от чисел заполнения  $n_{\alpha}$ . Произведение этих операторов дает оператор числа заполнения  $\hat{n}_{\alpha}$ , диагональный в данном представлении

$$\hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha} = n_{\alpha} (= 0 \text{ или } 1); \quad \hat{a}_{\alpha} \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} = 1 - n_{\alpha}. \quad (19.130)$$

Перестановочные соотношения для ферми-операторов имеют вид

$$\hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'} + \hat{a}_{\alpha'} \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} = \delta_{\alpha\alpha'}; \quad (19.131)$$

они отличаются знаком в левой части от аналогичных соотношений для бозе-операторов [см. (19.81)]. Основная задача теории заключается в нахождении собственных значений и собственных функций оператора (19.128). Решить эту задачу в общем случае практически невозможно и в представлении вторичного квантования. Но здесь легче найти пути приближенного решения. Если гамильтониан (19.128) содержит только аддитивную часть (сумму с  $L$ ), то его собственные значения можно определить сразу. Для квадратичной формы операторов  $\hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'}$  в принципе всегда можно найти унитарное преобразование, которое диагонализует аддитивную часть оператора (19.128). В этом случае энергия системы будет иметь вид аддитивной суммы энергий эффективных «осцилляторов», или *квазичастиц*, каждая из которых умножается на соответствующее число заполнения. Здесь нас интересует возможность вычисления энергетического спектра как раз с учетом бинарной части оператора (19.128) с матричными элементами  $F$  и именно той ее части, которая дает зависимость энергии от магнитного момента системы (*обменное взаимодействие*). Поскольку бинарная часть (19.128) биквадратична, ее нельзя диагонализировать в общем случае. Это оказывается возможным лишь в рамках теории возмущения, когда диагонализуется лишь часть оператора (19.128), представляющая собой малые колебания около какого-то основного состояния. Например, это могут быть малые нарушения магнитного насыщения в ферромагнетике и т. п. (см. § 2).

**2. Вывод спинового гамильтониана модели Гейзенберга.** Поскольку нас интересуют вопросы магнетизма, то возникает вопрос, при каких условиях точный гамильтониан электронной системы (19.128) может быть заменен обычным эффективным спиновым гамильтонианом (19.18). После того как этот гамильтониан предложили Гейзенберг [5] и Ван-Флек (1932), законность его неоднократно подвергалась сомнениям (см. Инглис [319], Слэтер [86, 271, 12]). Однако эта критика была связана не с рассматриваемым здесь вопросом, а скорее с процедурой вывода гамильтониана (19.18) по Гайтлеру — Лондону [258]. Наиболее отчетливо эти возражения были сформулированы в работе Слэтера [12], где отмечались две главные причины несостоятельности метода.

*Во-первых*, использование в (19.129) *неортогональных* одноэлектронных волновых функций для вычисления обменных интегралов  $A_{ij}$  приводит к расходимостям в матричных элементах, входящих в  $A_{ij}$  (так называемая «катастрофа неортогональности»). Причина этого состоит в появлении фактора  $N |S_{ab}|^2$  [см. формулу (19.10)], который приносит неприятности при  $N \rightarrow \infty$  \*).

*Во-вторых*, для ортогональных функций, как мы уже видели, обменный интеграл всегда положителен, и поэтому нельзя объяснить существование антиферромагнитной связи (или ковалентных химических связей в молекулах). Недавно вопрос о катастрофе неортогональности был еще раз рассмотрен в работах ряда авторов [320—322, 263, 159], где были сделаны дальнейшие попытки доказать ее отсутствие \*\*). Вместе с тем, например, в работах Араи [113, 114] указаны границы применимости гейзенберговского спин-гамильтониана (19.18). Не останавливаясь больше на этом вопросе, обратимся к главному вопросу о том, как можно получить эффективный спин-гамильтониан (19.18) из точного гамильтониана (19.128). Этот вопрос рассмотрели Боголюбов (1949), Изюмов [323], а также Вонсовский и Свирский [240]. Естественно, что при этом приходится ограничиться конкретной системой.

Рассмотрим кристалл, в узлах  $f, f'$  решетки которого находятся атомы с незамкнутым и локализованным слоем электронной оболочки, с  $z$  электронами в каждом. Пусть между этими электронами действует слабая рессел-саундерсовская связь, поэтому атому в целом можно сопоставить суммарное спиновое квантовое число  $S$ . Орбитальные состояния указанных электронов обозначим индексами  $\lambda, \lambda'$ . Тогда гамильтониан (19.128) можно записать, используя ортогональность спиновых функций [см. Боголюбов (1949)] в виде

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\substack{(f, \lambda \\ f', \lambda'; \sigma)} } L(f, \lambda; f', \lambda') \hat{a}_{f\lambda\sigma}^\dagger \hat{a}_{f'\lambda'\sigma} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{(f_1, \lambda_1; f_2, \lambda_2 \\ f'_1, \lambda'_1; f'_2, \lambda'_2; \sigma_1 \sigma_2)} } F(f_1, \lambda_1; f_2, \lambda_2; f'_1, \lambda'_1; f'_2, \lambda'_2) \hat{a}_{f_1\lambda_1\sigma_1}^\dagger \hat{a}_{f_2\lambda_2\sigma_2}^\dagger \hat{a}_{f'_2\lambda'_2\sigma_2} \hat{a}_{f'_1\lambda'_1\sigma_1}; \end{aligned} \quad (19.132)$$

\*) Ван-Флек [268] первый попытался показать, что катастрофы неортогональности не существует, поскольку при правильном расчете множитель  $N |S_{ab}|^2$  заменяется на  $z |S_{ab}|^2$ , где  $z$  — число ближайших соседей. Однако доказательство Ван-Флека для трехмерного случая является неполным (см. обзор Херринга [159]).

\*\*) Любопытно привести заключительную фразу Херринга в гл. VII его обзора [159], посвященного проблеме неортогональности: «Жаль, что огромный труд, затраченный на решение этой проблемы и вывод интересных математических теорем, обесценивается плохим приближением всей проблемы прямого обмена, которая, строго говоря, имеет весьма ограниченную применимость к магнитным веществам».

$\sigma$  — спиновое квантовое число. Если пренебречь переходами между различными орбитальными состояниями электронов \*), а также образованием полярных состояний (когда в состоянии с данным  $\lambda$  находится один электрон с  $\sigma = +1/2$  или  $-1/2$ ), что выражается условием *гомеополярности*:

$$\sum_{\sigma} \hat{a}_{f\lambda\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda\sigma} = 1 \quad (\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_z), \quad (19.133)$$

то (19.132) упрощается и принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{E}_0 - \frac{1}{2} \sum_{(f_1\lambda_1 \neq f_2\lambda_2)} A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) \hat{a}_{f_1\lambda_1\sigma_1}^{\dagger} \hat{a}_{f_1\lambda_1\sigma_2} \hat{a}_{f_2\lambda_2\sigma_2}^{\dagger} \hat{a}_{f_2\lambda_2\sigma_1}, \quad (19.134)$$

где  $A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) = F(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2; f_2\lambda_2; f_1\lambda_1)$  — обменный интеграл между состояниями  $(f_1\lambda_1)$  и  $(f_2\lambda_2)$ . Поскольку орбитальные переходы считаются запрещенными, то единственными динамическими переменными системы являются спиновые переменные, поэтому гамильтониан (19.134) можно выразить только через операторы спинов. По Боголюбову (1949) эти операторы связаны с операторами  $\hat{a}^{\dagger}$ ,  $\hat{a}$  соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_{f\lambda}^x &= \frac{1}{2} (\hat{a}_{f\lambda, -1/2}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda, +1/2} + \hat{a}_{f\lambda, +1/2}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda, -1/2}), \\ \hat{S}_{f\lambda}^y &= \frac{i}{2} (\hat{a}_{f\lambda, +1/2}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda, -1/2} - \hat{a}_{f\lambda, -1/2}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda, +1/2}), \\ \hat{S}_{f\lambda}^z &= \frac{1}{2} (\hat{a}_{f\lambda, -1/2}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda, -1/2} - \hat{a}_{f\lambda, +1/2}^{\dagger} \hat{a}_{f\lambda, +1/2}). \end{aligned} \right\} \quad (19.135)$$

После замены (19.135) гамильтониан (19.134) примет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = U_0 - \sum_{(f_1\lambda_1) \neq (f_2\lambda_2)} A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) \hat{S}_{f_1\lambda_1} \hat{S}_{f_2\lambda_2}, \quad (19.136)$$

где  $U_0$  — несущественная постоянная. Чтобы из (19.136) получить гайзенберговский гамильтониан (19.18), разобьем сумму в (19.136) на две части: первая относится к взаимодействиям между атомами  $f_1 \neq f_2$ , а вторая внутри атомов ( $f_1 = f_2$ ):

$$\hat{\mathcal{H}} = U_0 - \sum_{(f_1 \neq f_2)} A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) \hat{S}_{f_1\lambda_1} \hat{S}_{f_2\lambda_2} - \sum_f (f\lambda_1; f\lambda_2) \hat{S}_{f\lambda_1} \hat{S}_{f\lambda_2}. \quad (19.137)$$

Введем еще два предположения:

1) Интегралы обмена между двумя [узлами слабо зависят от орбитальных состояний, т. е.

$$A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) \approx A(f_1f_2) \quad (f_1 \neq f_2). \quad (19.138)$$

2) Обменная связь электронов внутри атомов (хундовская связь) заметно больше межатомной, т. е.

$$|A_0(f\lambda; f\lambda')| \gg |A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2)| \quad (f_1 \neq f_2). \quad (19.139)$$

В силу (19.139) можно пренебречь операторным характером последней суммы в (19.137) и считать ее постоянной величиной. Точно так же можно считать интегралы  $A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2)$  не зависящими от орбитальных индексов, т. е.  $A(f_1\lambda_1; f_2\lambda_2) = A(f_1f_2)$ . Тогда в силу (19.138) гамильтониан (19.137) можно выразить через операторы суммарного спина узлов

$$S_f = \sum_{\lambda=1}^z S_{f\lambda}, \quad (19.140)$$

\*) Например, считая, что «орбиты» заморожены (см. гл. 10). Учет орбитальных состояний был проведен, например, в работе Ирхина [324], который рассмотрел вторично квантованный гамильтониан межэлектронного взаимодействия (при наличии нескольких магнитных электронов на атом) с помощью теории  $j$ -коэффициентов.

а именно

$$\hat{\mathcal{H}} = W_0 - \sum_{f_1 \neq f_2} A(f_1, f_2) \hat{S}_{f_1} \hat{S}_{f_2}, \quad (19.141)$$

а это выражение с точностью до обозначений совпадает с гайзенберговским гамильтонианом (19.18) (см. также [113]). Однако теперь виден характер приближения последнего. А именно (19.141) можно применять, если незамкнутому слою ( $d$ - или  $f$ -) электронной оболочки атома, содержащей несколько электронов, можно приписать суммарный спин  $S$  (т. е. суммарное спиновое квантовое число атома является «хорошим») и если этот слой достаточно «жесткий», т. е. благодаря внутренним (хундовским) обменным взаимодействиям ведет себя как целое. В случае же, если электронная оболочка «рыхлая», нужно пользоваться выражением (19.137) или еще более общим гамильтонианом (19.132)\*). Точно так же гамильтониан Гейзенберга (19.141) неприменим в том случае, когда суммарное спиновое квантовое число иона в решетке не является интегралом движения, а сохраняющимся квантовым числом является, например, квантовое число полного момента  $J$ . Это осуществляется у большинства редкоземельных ионов. Такой случай был рассмотрен в ряде работ [235, 240, 325—329]. К этому вопросу мы вернемся ниже (в гл. 22).

**3. Формализм Холстейна — Примакова.** Здесь мы рассмотрим задачу ферромагнетизма для систем, описываемых гамильтонианом (19.141), следуя известной работе Холстейна и Примакова [91]\*\*). При этом, как и в случае феноменологической трактовки (см. §§ 2 и 3), ограничимся случаем низких температур, т. е. состояний, близких к магнитному насыщению. Если учесть еще зеemanовскую энергию, обусловленную наличием однородного внешнего магнитного поля  $H$  (направленного вдоль оси  $z$ , т. е.  $H = H_z \geq 0$ ), то в приближении ближайших соседей полный гамильтониан системы в силу (19.141) будет равен (без учета внутреннего магнитного взаимодействия)

$$\hat{\mathcal{H}} = W_0 - A \sum_{f, \delta} \hat{S}_f \hat{S}_{f+\delta} - 2\mu_0 H \sum_f \hat{S}_f^z, \quad (19.142)$$

где  $A$  — обменный интеграл для ближайших соседей, вектор  $\delta$  соединяет атом  $f$  с его ближайшими соседями в первой координационной зоне в решетке Браве;  $\mu_0 = g\mu_B/2$  — магнитный момент атома. Ниже предполагается, что  $A > 0$  (положительный ферромагнитный обмен). Квадрат полного спина системы  $(\sum_f \hat{S}_f)^2$  и его  $z$ -слагающая  $\sum_f \hat{S}_f^z$  являются интегралами движения [коммутируют с гамильтонианом (19.142)]. В основном состоянии  $|0\rangle$  системы (решетка из  $N$  ионов) имеем

$$\left(\sum_f \hat{S}_f\right)^2 \cdot |0\rangle = NS(NS+1) \cdot |0\rangle, \quad \left(\sum_f \hat{S}_f^z\right) \cdot |0\rangle = NS \cdot |0\rangle. \quad (19.143)$$

Для вычисления спектра элементарных магнитных возбуждений — спиновых волн (ферромагнонов) Холстейн и Примаков вместо операторов

\*) Здесь не затрагивался вопрос о влиянии на расчет с  $\hat{\mathcal{H}}$  неортогональности атомных одноэлектронных функций. Боголюбов (1949) развил общий метод ортогонализации атомных функций, который позволяет вычислить в любом приближении матричные элементы (19.129), предварительно представив их в виде разложения по возрастающим степеням малого безразмерного параметра, которым здесь является интеграл перекрытия атомных функций соседних узлов кристалла.

\*\*) В этой работе было также учтено влияние на спин-волновые состояния магнитного дипольного и псевдодипольного взаимодействия. Однако главное в этой работе — новый метод, который был использован во многих последующих работах по теории спиновых волн в ферро- и антиферромагнетиках.

$S_f$  ввели бозевские операторы рождения  $\hat{b}_f^\dagger$  и уничтожения  $\hat{b}_f^-$

$$\begin{aligned}\hat{S}_f^\dagger &= \hat{S}_f^x + i\hat{S}_f^y = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{\hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^\dagger}{2S}\right)^{1/2} \hat{b}_f^-, \\ \hat{S}_f^- &= \hat{S}_f^x - i\hat{S}_f^y = (2S)^{1/2} \hat{b}_f^\dagger \left(1 - \frac{\hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^-}{2S}\right); \end{aligned} \quad (19.144)$$

где [см. (19.81)] для операторов  $\hat{b}$  имеют место перестановочные соотношения

$$\hat{b}_f^- \hat{b}_f^\dagger - \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^- = \delta_{ff'}, \quad \hat{b}_f^- \hat{b}_{f'}^- - \hat{b}_{f'}^- \hat{b}_f^- = \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_{f'}^\dagger - \hat{b}_{f'}^\dagger \hat{b}_f^\dagger = 0. \quad (19.145)$$

Из (19.144) и (19.145), используя  $(\hat{S}_f^z)^2 = S(S+1) - \frac{1}{2}(\hat{S}_f^+ \hat{S}_f^- + \hat{S}_f^- \hat{S}_f^+)$ , легко найти, что

$$\hat{S}_f^z = S - \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^- = S - \hat{n}_f. \quad (19.146)$$

Так же как в §§ 2 и 3 [см. (19.80)], здесь удобно перейти к фурье-компонентам операторов  $\hat{b}_f^\dagger$ ,  $\hat{b}_f^-$ , а именно

$$\hat{b}_f^\dagger = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_f) \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger; \quad \hat{b}_f^- = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_f) \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^-, \quad (19.147)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновые векторы в первой зоне Бриллюэна. Перестановочные соотношения для  $\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger$ ,  $\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^-$  в силу (19.145) имеют вид

$$\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^\dagger - \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}; \quad \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^- \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^- - \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^- \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^- = \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^\dagger - \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger = 0. \quad (19.148)$$

Здесь и ниже для символа Кронекера использовано выражение, аналогичное (19.43):

$$\sum_f \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_f] = N\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (19.149)$$

Условие слабости возмущения [см. (19.32)] в операторах  $\hat{b}_f^\dagger$ ,  $\hat{b}_f^-$  гласит \*)

$$\frac{\langle \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^- \rangle}{S} = \frac{\langle n_f \rangle}{S} \ll 1. \quad (19.150)$$

Поэтому имеет смысл воспользоваться разложением квадратных корней в (19.144) в ряд

$$\begin{aligned}\hat{S}_f^\dagger &= (2S)^{1/2} [\hat{b}_f^- - (\hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^- / 4S) + \dots] = \\ &= \left(\frac{2S}{N}\right)^{1/2} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_f) \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^- - (4NS)^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'')\mathbf{R}_f] \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}''}^- + \dots \right\}; \end{aligned} \quad (19.151)$$

$$\begin{aligned}\hat{S}_f^- &= (2S)^{1/2} [\hat{b}_f^\dagger - (\hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^- / 4S) + \dots] = \\ &= \left(\frac{2S}{N}\right)^{1/2} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_f) \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger - (4NS)^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}'')\mathbf{R}_f] \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^- \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}''}^- + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Для  $z$ -составляющей имеем точную формулу

$$\hat{S}_f^z = S - \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f^- = S - N^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}_f] \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}'}^-. \quad (19.151a)$$

\*) Здесь  $\hat{n}_f$  — оператор чисел заполнения бозонов в узле  $f$ , собственные значения которого — целые числа  $n_f = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Однако, согласно (19.146),  $n_f$  может меняться не от 0 до  $\infty$ , а от 0 до  $2S$ . Здесь мы встречаемся с основной трудностью метода — появлением нефизических состояний с  $n > 2S$  (см. ниже, а также [105, 357]).

Оператор полного отклонения спина решетки точно равен

$$NS - \sum_f \hat{S}_f^z = \sum_f \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f = \sum_{f\mathbf{k}\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')] R_{f'} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}}. \quad (19.152)$$

Из (19.152) следует, что величину  $\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}}$  можно рассматривать как оператор числа заполнения состояний  $\mathbf{k}$  для ферромагнетиков [см. (19.52) и (19.82)], собственные значения которого — положительные целые числа:  $n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Используя (19.151) и (19.149), можно выразить гамильтониан (19.142) через бозе-операторы  $\hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger, \hat{\beta}_{\mathbf{k}}$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = W_0 - NzAS^2 - 2\mu_0 HNS - zSA \sum_{\mathbf{k}} [\gamma_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}} + (\gamma_{-\mathbf{k}} - 2) \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{-\mathbf{k}}] + 2\mu_0 H \sum_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}} + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (19.153)$$

где

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} \exp(i\mathbf{k}\delta) \quad \text{и} \quad \sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} = 0 \quad (19.154)$$

$z$ -число ближайших соседей. Если кристаллическая решетка обладает центром симметрии, то  $\gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{-\mathbf{k}}$ , и тогда (19.153) принимает вид

$$\Delta \hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} [2AzS(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + 2\mu_0 H] \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\beta}_{\mathbf{k}} + \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (19.155)$$

где  $\Delta \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}} - W_0 + NzAS^2 + 2\mu_0 HNS$ , а в слагаемом  $\hat{\mathcal{H}}_1$  собраны все числа высшего порядка в операторах спиновых волн, которыми пренебрегают в обычном спин-волновом приближении (см. §§ 2 и 3). В этом приближении (19.155) принимает вид

$$\Delta \hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} \hat{\hbar}\omega_{\mathbf{k}}; \quad \hat{\hbar}\omega_{\mathbf{k}} = 2AzS(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + 2\mu_0 H. \quad (19.156)$$

Для малых волновых векторов спиновых волн, т. е. при условии

$$|\mathbf{k} \cdot \delta| \ll 1, \quad (19.157)$$

величину  $\gamma_{\mathbf{k}}$  можно разложить в ряд, а именно

$$2z(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) \approx \sum_{\delta} \mathbf{k}(\delta)^2, \quad (19.158)$$

и тогда получаем квадратичный закон дисперсии для спиновых волн

$$\hat{\hbar}\omega_{\mathbf{k}} \approx 2\mu_0 H + AS \sum_{\delta} \mathbf{k}(\delta)^2. \quad (19.159)$$

В случае кубической решетки с ребром элементарного куба  $d$  (19.159) принимает вид

$$\hat{\hbar}\omega_{\mathbf{k}} \approx 2\mu_0 H + 2AS(kd)^2, \quad (19.160)$$

что точно совпадает с (19.69), если выразить  $\mu_0$  через  $\mu$ , взять  $S = 1/2$ , заменить  $A$  на  $2A$  и учесть, что для простых кубических, о. ц. к. и г. ц. к. решеток имеем соответственно

$$\frac{4S\mu_0}{d^3} = I_s(0), \quad \frac{1}{2} I_s(0), \quad \frac{1}{4} I_s(0).$$

Отсюда также легко находим для температурной зависимости самопроизвольной намагниченности

$$\Delta I(T) \approx \frac{\mu_0}{d^3} \left( \frac{k_B T}{2SA} \right)^{3/2}. \quad (19.161)$$

#### 4. Учет недиагональных членов и кинематического взаимодействия.

При выводе полученных выше формул спин-волновой теории [(19.155)—



(19.161)] учитывались только диагональные члены в гамильтониане (19.153) и отбрасывались все члены, описывающие взаимодействие спиновых волн, входящих в недиагональную часть гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_1$ . Главный член в  $\hat{\mathcal{H}}_1$  биквадратичен в операторах  $\hat{\beta}_k$ , и он приводит к связи между спиновыми волнами (описывает их столкновения). Первая последовательная трактовка членов, входящих в  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , и их влияние на термодинамические свойства спин-системы даны в работе Дайсона [99]. Наглядное объяснение результатов этой работы приводят Кеффер и Лоудон [330] (см. также [331, 332]). Для низких температур поправки от спин-волновых столкновений малы. Это следует из того, что поперечник для столкновений двух ферромагнетиков с волновыми векторами  $k$  и  $k'$  оказывается порядка  $[(k_1 d)(k_2 d) d]^2$ , где  $d \approx 10^{-8}$  см — параметр решетки. Для спиновых волн из микроволновой области  $kd \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ ; таким образом, для сечения рассеяния находим в среднем величину  $10^{-26}$  см<sup>2</sup>, которая очень мала для сечений атомных процессов ( $\geq 10^{-11}$  см<sup>2</sup>). Выражение для недиагональной части гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_1$  после подстановки разложений (19.151) и (19.151a) в (19.142) имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \sum_{(k_1, k_2, k_3, k_4)} \frac{zA}{4N} \hat{\beta}_{k_1}^\dagger \hat{\beta}_{k_2}^\dagger \hat{\beta}_{k_3} \hat{\beta}_{k_4} \Delta(k_1 + k_2 - k_3 - k_4) \times \\ \times [2\gamma_{k_1} + 2\gamma_{k_3} - 4\gamma_{k_1 - k_3}], \quad (19.162)$$

где

$$\Delta(x) = \begin{cases} 1, & x = 0, \\ 0, & x \neq 0. \end{cases}$$

Для  $|k\delta| \ll 1$  имеем

$$\gamma_k \approx \frac{1}{2z} \sum_{\delta} (k\delta)^2.$$

Как мы видели в § 2, использование квадратичного закона дисперсии, т. е. приближения длинных волн, приводит к известной формуле Блоха для температурной зависимости намагниченности  $\sim (1 - \alpha T^{3/2})$  [см. [280, 182] и Абрикосов, Горьков, Дзялошинский (1962)]. Если в разложении (19.158) учесть члены более высоких степеней, то в формулах для  $I_s(T)$  появятся члены, содержащие более высокие степени  $T: T^{5/2}; T^{7/2}$  и т. д. Однако при этом при вычислении интегралов по  $d\mathbf{k}$  в (19.112) следует учитывать, что пределы интегрирования распространяются не по всему бесконечному пространству, а по первой зоне Бриллюэна (см. § 2). Первый член в  $I_s(T)$ , возникающий от учета обменного взаимодействия ферромагнетиков, пропорционален  $T^4$  (Дайсон [99]). Согласно Кефферу и Лоудону [330], это можно получить из элементарного рассмотрения. Исходя из динамических соображений, в формуле (19.161) вместо  $S$  следует подставить среднее статистическое значение  $\langle \bar{S} \rangle$  проекции спина иона на спин его ближайшего соседа:  $\langle \bar{S} \rangle = \langle S_f \cdot S_{f+\delta} \rangle / S$ . Из (19.117) следует, что температурная зависимость средней энергии пропорциональна  $T^{5/2}$ , т. е. по (19.142)  $S - \langle \bar{S} \rangle \sim T^{5/2}$ . Разлагая в ряд выражение  $\left(\frac{k_B T}{2 \langle \bar{S} \rangle A}\right)^{3/2}$  в (19.161), мы получаем для первого поправочного члена

$$\left(\frac{k_B T}{2SA}\right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{2SA}\right)^{5/2} \sim T^4.$$

Отсюда видно, что в области низких температур динамические поправки к закону Блоха очень малы. Они делаются существенными лишь при более высоких температурах (ближе к точке Кюри)\*.

\* Вебер и Танненвальд [333] показали экспериментально (измеряя спин-волновой резонанс) необходимость учета члена четвертой степени в операторах  $\hat{\beta}$  в гамильтониане.

В работе Дайсона [99] учтены не только динамическое взаимодействие спиновых волн, обязанное соответствующим членам «поправочного» гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , но и кинематическое взаимодействие, появляющееся из-за ограничений на числа заполнения спиновых волн, связанное с тем, что спин в узле решетки может принимать только конечное число значений ( $2S$ ). Было показано, что поправки от динамического и кинематического взаимодействия почти точно компенсируются и начинают давать вклад в разложение для  $\Delta I(T)$ , только начиная с членов с  $T^4$ . В связи с работой Дайсона появилась большая литература. Еще до Дайсона делались попытки, используя метод Холстейна и Примакова [96, 334] или без него (см. [335, 103]), учесть «поправочные члены» к обычному спин-волновому приближению. Однако они приводили к результатам, не согласующимся ни между собой, ни с результатами Дайсона. Огучи [109] показал, что все эти расчеты были ошибочны и что гамильтониан Холстейна и Примакова [91] приводит к точному результату [99] (член с  $T^4$ ) лишь в пределе  $S \rightarrow \infty$ . При конечных  $S$  метод [91] не дает правильного учета спин-волнового взаимодействия. Как показал Малеев [355], все результаты Дайсона получаются из обменного гамильтониана с помощью неэрмитовского преобразования операторов спина  $\hat{S}_f$  к операторам Бозе  $\hat{b}_f$  и  $\hat{b}_f^\dagger$ :

$$\hat{S}_f^- = (2S)^{1/2} \hat{b}_f^\dagger; \quad \hat{S}_f^+ = (2S)^{1/2} \left( \hat{b}_f - \frac{1}{2S} \cdot \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f \hat{b}_f \right); \quad \hat{S}_f^z = S - \hat{b}_f^\dagger \hat{b}_f.$$

Возникающая при этом неэрмитовость гамильтониана [99] не вызывает трудностей при вычислении, наблюдаемых в низкотемпературной области. О методе Дайсона [99] см. в книге Ахиезера, Барьяхтара и Пелетминского (1967), а также работы [130, 133, 140, 144]. О низкотемпературных разложениях в теории ферромагнетизма на основе расщепления функций Грина см. работы [100, 101, 122, 180, 182, 174].

## § 5. Применение квантостатистического метода функций Грина

**1. Метод функций Грина.** Выше уже отмечалось (§ 1), что в последнее время появилось много работ по применению квантостатистических полевых методов для расчета энергетического спектра и термодинамических функций спиновой системы ферромагнетиков и антиферромагнетиков \*).

Среди различных вариантов этих методов, используемых в теории твердого тела, наибольшее распространение в задачах магнетизма получил метод двухвременных температурных функций Грина, предложенный Боголюбовым и Тябликовым [160, 161].

В квантовой теории ферромагнетизма, как и в любой квантостатистической теории, необходимо вычислять средние значения различных величин, усредненных по температурному ансамблю.

Среди такого рода средних величин, могущих изменяться во времени, важное место занимают корреляционные функции (корреляторы) двух величин  $A(t)$  и  $B(t')$ , которые являются средними от их произведения, усредненного по статистическому ансамблю Гиббса. Такие корреляционные функции обозначаются в виде  $\langle A(t)B(t') \rangle$ . В дальнейшем будет показано, что в теории магнетизма многие наблюдаемые величины выражаются через спиновые корреляторы вида

$$\langle S_f^\alpha(t) S_{f'}^\beta(t') \rangle, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (19.163)$$

где  $S_f^\alpha(t)$  —  $\alpha$ -проекция спина в узле  $f$  в момент времени  $t$ . Таким образом, величина (19.163) описывает пространственно-временную корреляцию

\* См. Бонч-Бруевич и Тябликов (1961), Абрикосов, Горьков, Дзялошинский (1962), Киржниц (1963), Тябликов (1965), а также обзоры [336, 337, 338].

двух выбранных спинов в полной системе их. Если система находится в стационарных условиях, то, очевидно, корреляторы типа (19.163) должны зависеть лишь от разности времен  $\tau = t - t'$ , но не по отдельности от каждого из них. Аналогично, если система пространственно однородна (или имеет трансляционную симметрию), то корреляторы типа (19.163) зависят от разности координат  $f - f'$ .

Таким образом, в общем случае в квантовой статистике интересуются корреляторами вида

$$\langle A(t) B(t') \rangle, \quad (19.164)$$

где  $A(t)$  и  $B(t')$  — величины  $A$  и  $B$ , взятые в момент времени  $t$  и  $t'$  соответственно. Поскольку в квантовой механике физические величины выступают обычно как операторы, их временная зависимость формально определяется через гамильтониан системы  $\hat{\mathcal{H}}$ , а именно,  $\hat{A}(t)$  следует понимать как гайзенберговское представление оператора  $\hat{A}$ :

$$\hat{A}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} t\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} t\right). \quad (19.165)$$

В определении коррелятора (19.164) символ  $\langle \dots \rangle$  следует понимать как усреднение по ансамблю Гиббса с гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}$ :

$$\langle \dots \rangle = \text{Sp} \left( \exp\left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{k_B T}\right) \dots \right) / \text{Sp} \exp\left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}}{k_B T}\right), \quad (19.166)$$

где  $\text{Sp}$  означает операцию шпура.

Для вычисления корреляторов типа (19.164) оказывается весьма полезным ввести так называемые двухвременные функции Грина — запаздывающую  $G_r(t, t')$  и опережающую  $G_a(t, t')$ , определив их следующим образом:

$$G_r(t, t') \equiv \langle \langle A(t) | B(t') \rangle \rangle_r = -i\Theta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle, \quad (19.167)$$

$$G_a(t, t') \equiv \langle \langle A(t) | B(t') \rangle \rangle_a = i\Theta(t'-t) \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle, \quad (19.168)$$

где  $\Theta(t)$  — функция включения:

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0, \end{cases} \quad (19.169)$$

а  $[A, B]_{\eta}$  означает коммутатор или антикоммутатор:

$$[A, B]_{\eta} = AB - \eta BA, \quad \eta = \pm 1. \quad (19.170)$$

Знак  $\eta$  в общем определяется в зависимости от статистики тех частиц, которые образуют исследуемую систему, причем  $\eta = +1$  берется в случае статистики Бозе, а  $\eta = -1$  — в случае статистики Ферми.

В дальнейшем будет показано, каким образом находятся введенными соотношениям (19.167) и (19.168) функции Грина и как выражаются интересующие нас корреляторы (19.164) через функции Грина. Знание корреляционных двухвременных функций позволяет вычислить нам и обычные термодинамические средние величины, не зависящие от времени, ибо, согласно (19.164)–(19.166), такие величины можно рассматривать как корреляционные функции от операторов, взятых в один и тот же момент времени:

$$\langle AB \rangle = \langle A(t) B(t) \rangle. \quad (19.171)$$

**2. Основные уравнения и методы их решения.** Для нахождения функций Грина необходимо получить соответствующие уравнения. Это можно сделать, воспользовавшись уравнением движения для гайзенберговских операторов [см. Ландау и Лифшиц (1963)]

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{A}(t) \quad (19.172)$$

и соотношением

$$\frac{d}{dt} \Theta(-t) = -\frac{d}{dt} \Theta(t) = -\delta(t), \quad (19.173)$$

где  $\delta(t)$  — дельта-функция Дирака. В итоге получаем\*), беря производную по времени от обеих частей равенств (19.167) и (19.168) и используя (19.172) и (19.173):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dG}{dt} &= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t)]_{-n} \rangle + \left\langle \left\langle \frac{dA}{dt} i\hbar \left| \hat{B}(t') \right. \right\rangle \right\rangle = \\ &= \delta(t-t') \langle [A(t), B(t)]_{-n} \rangle + \langle \langle \hat{A}(t) \hat{\mathcal{E}} - \hat{\mathcal{E}} \hat{A}(t) \rangle \rangle \hat{B}(t'). \end{aligned} \quad (19.174)$$

Таким образом, видно, что в правую часть (19.174) входит функция Грина более высокого порядка, чем исходная (порядок функции Грина определяется числом сомножителей  $A$ ,  $B$  и т. д., входящих в ее отдельные слагаемые). Для них можно также получить уравнения типа (19.174), которые опять будут содержать функции Грина еще более высокого порядка, и т. д. Так мы получаем бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений для функций Грина возрастающего порядка\*\*).

Решения уравнений (19.174) значительно упрощаются, если воспользоваться спектральным представлением\*\*\*) функций Грина, которое можно получить в самом общем виде, не делая никаких конкретных предположений о характере взаимодействий между частицами в системе. Сначала найдем спектральное представление для временных корреляционных функций (19.164). Обозначим через  $\mathcal{Y}(\omega)$  фурье-образ или спектральную плотность корреляционной функции:

$$\langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{Y}(\omega) \exp[-i\omega(t-t')] d\omega. \quad (19.175)$$

С другой стороны, по определению имеем

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle &= Q^{-1} \sum_{\nu, \mu} (C_{\nu}^*, \hat{B}(t') C_{\mu}) (C_{\mu}^*, \hat{A}(t) C_{\nu}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\nu}}{k_B T}\right) = \\ &= Q^{-1} \sum_{\nu, \mu} (C_{\nu}, \hat{B}(0) C_{\mu}) (C_{\mu}^*, \hat{A}(0) C_{\nu}) \times \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\nu}}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (\mathcal{E}_{\nu} - \mathcal{E}_{\mu})(t-t')\right], \\ Q &= \text{Sp} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\nu}}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (19.176)$$

где  $C_{\nu}$  и  $\mathcal{E}_{\nu}$  — собственные функции и собственные значения гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}$ . Сравнивая (19.175) и (19.176), находим

$$\mathcal{Y}(\omega) = Q^{-1} \sum_{\nu, \mu} (C_{\nu}^*, \hat{B}(0) C_{\mu}) (C_{\mu}^*, \hat{A}(0) C_{\nu}) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\nu}}{k_B T}\right) \delta(\hbar\omega - \mathcal{E}_{\nu} - \mathcal{E}_{\mu}). \quad (19.177)$$

Для другой корреляционной функции находим также [это легко проверить, подставив (19.177) в (19.178) и преобразуя полученный результат

\*) Индексы у функции Грина опущены, поскольку для всех их уравнения (19.174) имеют одинаковый вид.

\*\*) Отметим, что уравнения (19.174) неоднозначно определяют функцию Грина, так как у нее могут быть особенности типа полюсов, правила обхода которых должны задаваться дополнительно.

\*\*\*) Спектральным представлением функций Грина называют их интегральные представления типа интегралов Коши.

к виду, аналогичному (19.176)]

$$\langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}(\omega) \exp \left[ \frac{\hbar\omega}{k_B T} - i\omega(t-t') \right] d\omega. \quad (19.178)$$

Если теперь ввести фурье-образ  $\langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle_r, \mathcal{E}$  для запаздывающей функции Грина с помощью разложений:

$$G_r(t-t') = \langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle_r = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle_r, \mathcal{E} \exp \left[ -\frac{i\mathcal{E}}{\hbar}(t-t') \right] d\mathcal{E}, \quad (19.179)$$

$$G_r(\mathcal{E}) = \langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle_r, \mathcal{E} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle_r \exp \left[ \frac{i\mathcal{E}}{\hbar}(t-t') \right] d(t-t'), \quad (19.180)$$

то, подставляя в (19.180)  $G_r(t-t')$  из (19.167) с использованием (19.171), а также (19.175) и (19.178), находим

$$G_r(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathcal{Y}(\omega) \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - \eta \right] \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{i}{\hbar}(\mathcal{E} - \hbar\omega)t \right] \Theta(t). \quad (19.181)$$

Разрывную функцию  $\Theta(t)$  можно представить в виде

$$\Theta(t) = \exp(-\varepsilon t) \quad (\varepsilon \rightarrow 0, \varepsilon > 0) \text{ для } t > 0; \quad \Theta(t) = 0, \quad t < 0. \quad (19.182)$$

Из (19.181), (19.167) и (19.175) находим

$$\begin{aligned} G_r(\mathcal{E}) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{i}{\hbar}(\mathcal{E} + i\varepsilon)t \right] \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{Y}(\omega) \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - \eta \right] \times \\ &\times \exp[-i\omega(t-t')] d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - \eta \right] \mathcal{Y}(\omega) \frac{d\omega}{\mathcal{E} - \hbar\omega - i\varepsilon}. \end{aligned} \quad (19.183)$$

Для опережающей функции Грина имеем

$$G_a(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - \eta \right] \mathcal{Y}(\omega) \frac{d\omega}{\mathcal{E} - \hbar\omega - i\varepsilon}. \quad (19.184)$$

Согласно своим аналитическим свойствам, функция  $G(\mathcal{E})$ , определяемая формулой

$$G(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - \eta \right] \mathcal{Y}(\omega) \frac{d\omega}{\mathcal{E} - \hbar\omega}, \quad (19.185)$$

является аналитической функцией для комплексных  $\mathcal{E}$ , которая равна  $G_r(\mathcal{E})$  в верхней полуплоскости и  $G_a(\mathcal{E})$  — в нижней. Составляя разность выражений (19.183) и (19.184), находим

$$\begin{aligned} G(\hbar\omega + i\varepsilon) - G(\hbar\omega - i\varepsilon) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \exp \left( \frac{\mathcal{E}}{k_B T} \right) - \eta \right] \mathcal{Y}(\mathcal{E}) \left[ \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{E} + i\varepsilon} - \frac{1}{\hbar\omega - \mathcal{E} - i\varepsilon} \right] d\mathcal{E} \end{aligned} \quad (19.186)$$

и, воспользовавшись представлением  $\delta$ -функции в виде

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \left[ \frac{1}{x - i\varepsilon} - \frac{1}{x + i\varepsilon} \right], \quad (19.187)$$

находим

$$G(\hbar\omega + i\varepsilon) - G(\hbar\omega - i\varepsilon) = -i \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - \eta \right] \mathcal{J}(\omega). \quad (19.188)$$

Таким образом, если удалось определить фурье-образ функции Грина, то сразу же находим спектральную плотность  $\mathcal{J}(\omega)$  корреляционных функций.

Вернемся еще раз к уравнению движения (19.174) и произведем в нем преобразование Фурье, помня, что фурье-образ  $\delta$ -функции равен  $1/2\pi$ , а в фурье-образе производной по времени появляется множитель  $-i\varepsilon$ . Таким образом, мы получаем вместо (19.174)

$$\mathcal{E}G(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t)]_{-\eta} \rangle + \langle \langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}]; \hat{B}(t) \rangle \rangle_{\mathcal{E}}. \quad (19.189)$$

Это уравнение и является основой во всех применениях метода запаздывающих и опережающих функций Грина.

**3. Расчет намагниченности и спектра спиновых волн.** Теперь применим этот метод для расчета намагниченности ферромагнетика и спектра спиновых волн [160, 171]. Будем исходить из гамильтониана (19.142), в котором для  $S = 1/2$  перейдем к операторам Паули  $b_f^+$  и  $b_f^-$  по формулам:

$$\begin{aligned} \hat{S}_f^+ &= \hat{b}_f^-, \hat{S}_f^- = \hat{b}_f^+, \hat{S}_f^z = \frac{1}{2} - \hat{b}_f^+ \hat{b}_f^-; & \hat{b}_f^{\mp} \hat{b}_f^{\mp} - \hat{b}_f^{\mp} \hat{b}_f^{\mp} &= 0 \\ \hat{b}_f^- \hat{b}_f^+ - \hat{b}_f^+ \hat{b}_f^- &= 0 \quad (f \neq f'); & \hat{b}_f^- \hat{b}_f^+ + \hat{b}_f^+ \hat{b}_f^- &= 1; \end{aligned} \quad (19.190)$$

это дает:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= W_0 - N \left( \mu_0 H + \frac{zA}{4} \right) + (2\mu_0 H + 2zA) \sum_f \hat{b}_f^+ \hat{b}_f^- - \\ &\quad - 2 \sum_{f, f'} A_{ff'} \hat{b}_f^+ \hat{b}_{f'}^- - 2 \sum_{f, f'} A_{ff'} \hat{n}_f \hat{n}_{f'}. \end{aligned} \quad (19.190a)$$

Из (19.190a) ясно, что метод следует применять для функции  $\langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle$ , связанной с намагниченностью. Уравнение (19.189) для этой функции примет вид

$$\mathcal{E} \langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} = \frac{1}{2\pi} \langle [\hat{b}_{f'}^-, \hat{b}_f^+] \rangle + \langle \langle [\hat{b}_{f'}^-, \hat{\mathcal{H}}]_- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}}. \quad (19.191)$$

Выбирая  $\eta = +1$  и используя (19.190), находим

$$[\hat{b}_{f'}^-, \hat{n}_{f'}] = \delta_{ff'} \hat{b}_{f'}^-; \quad [\hat{b}_f^+, \hat{n}_{f'}] = -\delta_{ff'} \hat{b}_f^+. \quad (19.192)$$

Заметим далее, что в силу трансляционной инвариантности и тождественности узлов решетки среднее число «левых» спинов у любого узла решетки  $\langle \hat{n}_{f'} \rangle = \bar{n}$  не зависит от  $f$ . Введем обозначение

$$\sum_f A_f \exp(i\mathbf{k}f) = K(\mathbf{k}); \quad (19.192a)$$

тогда, используя (19.191) для  $\mathbf{k} = 0$ , из (19.191) и (19.190) находим

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \langle \langle \hat{b}_f^- | \hat{b}_{f'}^+ \rangle \rangle &= \frac{1}{2\pi} \delta_{ff'} (1 - 2\bar{n}) + (2\mu_0 H + K(0)) \langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} - \\ &- 2 \sum_{f''} A_{ff''} \langle \langle \hat{b}_{f''}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} + 4 \sum_{f''} A_{f'f''} [\langle \langle \hat{n}_{f'} \hat{b}_{f''}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} - \langle \langle \hat{n}_{f''} \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}}]. \end{aligned} \quad (19.193)$$

При решении уравнения (19.193), с которым «зацепляется» бесконечная цепочка уравнений для функций Грина все повышающегося порядка, мы ограничимся «расщеплением», эквивалентным первому приближению случайных фаз (см. ниже п. 4), положив

$$\langle \langle \hat{n}_f \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} = \langle \hat{n}_f \rangle \langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} = \bar{n} \langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_f^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}}. \quad (19.194)$$

Тогда из (19.193) находим

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_{f'}^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} &= \frac{1}{2\pi} (1 - 2\bar{n}) \delta_{f'f'} + \\ &+ [2\mu_0 H + 2(1 - 2\bar{n}) K(0)] \langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_{f'}^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} - 2(1 - 2\bar{n}) \sum_{f''} A_{f'f''} \langle \langle \hat{b}_{f''}^- | \hat{b}_{f''}^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}}. \end{aligned} \quad (19.195)$$

Совершим теперь еще раз преобразование Фурье [см. (19.147)]. В силу трансляционной симметрии решетки функция  $\langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_{f'}^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}}$  зависит только от относительного расстояния двух узлов  $f' - f$ . Поэтому можно записать

$$\langle \langle \hat{b}_{f'}^- | \hat{b}_{f'}^+ \rangle \rangle_{\mathcal{E}} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \exp [i(f' - f) \mathbf{k}] \cdot G_{\mathbf{k}}(\mathcal{E}). \quad (19.196)$$

Используем также формулу для фурье разложения  $\delta$ -функции

$$\delta_{f'f} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \exp [i(f' - f) \mathbf{k}]. \quad (19.197)$$

Суммирование в (19.196) и (19.197) производится по всем разрешенным значениям  $\mathbf{k}$ , лежащим в первой зоне Бриллюэна. В силу (19.196) и (19.197) уравнение (19.194) примет вид

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(\mathcal{E}) [\mathcal{E} - 2\mu_0 H - 2(1 - 2\bar{n}) K(0)] + \\ + 2(1 - 2\bar{n}) G_{\mathbf{k}}(\mathcal{E}) \sum_{f'} \exp [i(f' - f) \mathbf{k}] A_{f'f} = \frac{1}{2\pi} (1 - 2\bar{n}). \end{aligned} \quad (19.198)$$

С помощью (19.192) находим из (19.198)

$$G_{\mathbf{k}}(\mathcal{E}) = \frac{1 - 2\bar{n}}{2\pi (\mathcal{E} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \quad (19.199)$$

с

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = 2\mu_0 H + 2(1 - 2\bar{n}) [K(0) - K(\mathbf{k})]. \quad (19.200)$$

Из (19.199), (19.188) и (19.187) находим для фурье-образа спектральной плотности  $\mathcal{J}_{\mathbf{k}}(\omega)$ :

$$\mathcal{J}_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{1 - 2\bar{n}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} \delta(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (19.201)$$

Поэтому, согласно (19.175) или (19.176), для корреляционной функции  $\langle \hat{b}_{f'}^+(t') \hat{b}_{f'}^-(t) \rangle$  получаем

$$\begin{aligned} \langle \hat{b}_{f'}^+(t') \hat{b}_{f'}^-(t) \rangle &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i\omega(t - t')] d\omega N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \exp [i(f' - f) \mathbf{k}] \frac{1 - 2\bar{n}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} \delta(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \\ &= (1 - 2\bar{n}) N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp [i(f' - f) \mathbf{k}] \exp \left[ -\frac{i\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} (t - t') \right]}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \end{aligned} \quad (19.202)$$

Если в (19.202) положить  $f' = f$ ,  $t = t'$ , то в левой части мы получим  $\bar{n}$  и, таким образом, получим уравнение для  $\bar{n}$ :

$$\frac{\bar{n}}{1 - 2\bar{n}} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}, \quad (19.203)$$

где  $v$  — объем, приходящийся на один спин ( $v = V/N$ , а  $V$  — полный объем системы). Заметим, что  $\varepsilon_k$ , согласно (19.200), зависит также от  $\bar{n}$ . Из (19.203) можно найти уравнение для относительной намагниченности, равной

$$j = \frac{I_s(T, H)}{I_0} = \frac{\langle S_z \rangle}{S} = 1 - 2\bar{n} \quad \left( S = \frac{1}{2} \right). \quad (19.204)$$

Вводя безразмерные величины: магнитное поле  $h'$ , температуру  $\tau$  и обменный параметр  $a(k)$ :

$$\frac{\mu_0 H}{K(0)} = h', \quad \frac{k_B T}{K(0)} = \tau, \quad \frac{K(k)}{K(0)} = a(k), \quad (19.205)$$

формулу (19.204) можно переписать в виде

$$j^{-1} = \frac{1}{1-2\bar{n}} = 1 + \frac{2v}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{\exp\left(\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) - 1} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \operatorname{cth}\left(\frac{\varepsilon_k}{2k_B T}\right) d^3 k. \quad (19.206)$$

Здесь использовано условие нормировки:  $[v/(2\pi)^3] \int d^3 k = 1$ . Заменяя в (19.206)  $\varepsilon_k$ , определенное по (19.200), с помощью безразмерных величин (19.205) находим окончательно

$$j^{-1} = \frac{v}{(2\pi)^3} \int \operatorname{cth} \frac{h' + j[1 + a(k)]}{\tau} d^3 k. \quad (19.207)$$

Температурная зависимость намагниченности, определяемая из уравнения (19.207), имеет интерполяционный характер: на краях температурного интервала она дает известные результаты теории спиновых волн (для низких  $T$ ) и теории молекулярного поля (для высоких  $T$ ), а в промежуточной области дает лишь качественную картину, переходную от низких к высоким температурам. Приближенность уравнения (19.207) внесена использованным расщеплением гриновских функций, причем в развитой схеме не представляется возможным сделать оценку этого приближения. Однако в следующем пункте мы остановимся на результатах исследования гейзенберговской модели так называемым *диаграммным* методом, в котором показывается, какому физическому параметру соответствует приближение расщепления гриновских функций, приводящее к самосогласованному уравнению (19.207).

Из (19.199) видно, что величины  $\varepsilon_k$  являются полюсами рассматриваемых функций Грина и, следовательно, они непосредственно связаны со спектром элементарных возбуждений [см. Боцч-Бруевич и Тябликов (1964)]. Из (19.200) следует, что энергия спиновых волн  $\varepsilon_k$  в отличие от обычной теории спиновых волн [см. (19.156)], зависит от температуры через  $\bar{n}$ . В высших приближениях полюс на действительной оси исчезает и появляется затухание, определяющее конечность времени жизни элементарных возбуждений (этот вопрос будет рассмотрен более подробно в гл. 20).

В области низких температур, где  $j \ll 1$ , разложение (19.207) в ряд по степеням  $\tau$  дает

$$j = 1 - A_{3/2} \tau^{3/2} - A_{5/2} \tau^{5/2} - A_3 \tau^3 - A_{7/2} \tau^{7/2} - A_4 \tau^4 - \dots, \quad (19.208)$$

где коэффициенты  $A_i$  зависят от структуры кристалла. Этот результат (случай  $S = 1/2$ ) отличается (членом с  $A_3$ ) от результата Дайсона [99], как уже упоминалось выше. Возможно, что это различие обусловлено принятым приближением, т. е. способом расщепления цепочки уравнений (19.194) (см. [122, 124, 134, 172, 174, 181, 182, 187, 189, 192, 194, 333]).

Применение метода функций Грина для случая  $S > 1/2$  можно найти в оригинальных работах, например, Изюмова и Яковлева [165], Тахир-Кели и тер Хаара [171] и других [170, 182].



4. Метод самосогласованного поля в задаче ферромагнетизма. Применение метода запаздывающей и опережающей функций Грина к проблеме гейзенберговского ферромагнетика позволило получить интерполяционную формулу [типа (19.207)], описывающую температурную зависимость самопроизвольной намагниченности в широком интервале температур. При этом было введено представление о существовании спиновых волн при всех температурах, в которых имеется спонтанное упорядочение, вплоть до точки Кюри. Их энергия, однако, должна зависеть от температуры согласно формуле (19.200), которую удобнее здесь записать в несколько ином виде [см. (19.204)]:

$$\epsilon_k = g\mu_0 H + 2 \langle S_z \rangle [K(0) - K(k)]. \quad (19.209)$$

Таким образом, обменная часть энергии спиновой волны должна меняться с температурой как самопроизвольная намагниченность. Эти результаты были получены с помощью описанной выше процедуры расщепления в уравнениях для функций Грина. Однако в ней чрезвычайно трудно оценить допущенное приближение, а также вычислить затухание спин-волновых возбуждений с энергией (19.209). В последнее время в этой проблеме намечился значительный прогресс в связи с разработкой *диаграммной техники* \*) для спиновых операторов (Вакс и др. [340, 341] \*\*).

Исходным пунктом построения любой диаграммной техники (теории возмущений) является разложение гамильтониана системы  $\hat{\mathcal{H}}$  на две части

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{вз} \quad (19.210)$$

такие, чтобы оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  допускал точное решение задачи с одной стороны и давал при этом разумное описание основных свойств системы — с другой. Для гамильтониана Гейзенберга [типа (19.141)], описывающего ферромагнетик, в работе [340] предложено следующее разбиение:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -[g\mu_0 H + \langle S_z \rangle \sum_{f'} A(f-f')] \sum_f (S_z)_f. \quad (19.211)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{вз} = -\frac{1}{2} \sum_{f \neq f'} A(f-f') \left[ (S_{zf} - \langle S_z \rangle)(S_{zf'} - \langle S_z \rangle) + \frac{1}{2} S_f^+ S_{f'}^- + \frac{1}{2} S_f^- S_{f'}^+ \right]. \quad (19.212)$$

Здесь  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , очевидно, соответствует нулевому приближению самосогласованного (молекулярного) поля, в котором при пренебрежении  $\hat{\mathcal{H}}_{вз}$ , легко получить выражение для свободной энергии  $F^{(0)}$ , используя общую формулу

$$F^{(0)} = -k_B T \ln \text{Sp} \exp \left( -\frac{\hat{\mathcal{H}}_0}{k_B T} \right). \quad (19.213)$$

Вычисляя шпур от статистического оператора  $\exp \left( -\frac{\hat{\mathcal{H}}_0}{k_B T} \right)$ , находим

$$F^{(0)} = \left( y - \frac{g\mu_0 H}{k_B T} \right)^2 \frac{(k_B T)^2}{2K(0)} - k_B T \ln \frac{\text{sh} \left( S + \frac{1}{2} \right) y}{\text{sh} \left( \frac{y}{2} \right)}, \quad (19.214)$$

\*) Графический метод Фейнмана для представления амплитуд рассеяния частиц при построении инвариантной теории возмущений в квантовой электродинамике нашел широкое применение в нерелятивистской квантовой теории многих тел [см., например, Абрикосов, Горьков, Дзялошинский (1962)].

\*\*\*) Строгий вывод правил диаграммной техники для спиновых операторов дали Изюмов и др. [356, 357].

где для краткости введено обозначение

$$y = \frac{g\mu_0 H + \langle S_z \rangle K(0)}{k_B T}. \quad (19.215)$$

Средний спин  $\langle S_z \rangle$  находится из условия минимума свободной энергии  $\partial F / \partial y = 0$ :

$$\langle S_z \rangle = \frac{k_B T y - g\mu_0 H}{K(0)} = b(y), \quad (19.216)$$

где  $b(y)$  — функция, просто связанная с известной функцией Бриллюэна  $B_S(y)$ :

$$b(y) \equiv SB_S(Sy) = \left(S + \frac{1}{2}\right) \operatorname{cth} \left(S + \frac{1}{2}\right) y - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{y}{2}. \quad (19.217)$$

Уравнение (19.217) — это обычное уравнение для намагниченности в теории молекулярного поля. Это вполне естественно, ибо приближение молекулярного поля есть нулевое приближение самосогласованного поля. При отсутствии магнитного поля ( $H = 0$ ) из уравнения (19.217) следует, что в системе происходит фазовый переход второго рода при температуре  $\Theta$ , равной

$$\Theta = \frac{S(S+1)K(0)}{3k_B}. \quad (19.218)$$

Вблизи  $\Theta$  термодинамические величины, согласно (19.214) и (19.216), меняются в соответствии с феноменологической теорией, в частности  $\langle S_z \rangle$  оказывается пропорциональным  $(\Theta - T)^{1/2}$ .

Для того чтобы найти поправки к результатам нулевого приближения самосогласованного поля, т. е. учесть член  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}$ , в работах [340, 341] была развита специальная *диаграммная техника*, позволяющая найти вклад в свободную энергию или корреляционную функцию ферромагнетика в любом порядке по  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}$ . Для вычисления таких вкладов необходимо, в сущности, уметь вычислять средние значения от произведения любого числа спиновых операторов (точнее, их проекций  $S^+$ ,  $S^-$  и  $S_z$ ) со статистическим оператором нулевого приближения (зависящим только от  $\hat{\mathcal{H}}_0$ ). В случае систем Ферми и Бозе такого рода средние вычисляются с помощью так называемой теоремы Вика\*), позволяющей сводить среднее от определенного числа Ферми (или Бозе) — операторов через среднее от меньшего числа их. Эта возможность основана на последовательной коммутации какого-либо оператора под знаком среднего со всеми другими, а результат коммутации есть число (например,  $[\hat{a}, \hat{a}^+]_+ = 1$ ,  $[\hat{b}^-, \hat{b}^+]_- = 1$ ) и, таким образом, число операторов под знаком среднего уменьшается.

В случае спиновых операторов результат коммутации двух проекций друг с другом дает не  $c$ -число, а третью проекцию оператора. Таким образом, при коммутации число операторов уменьшается не на два (как в случае ферми- или бозе-систем), а на один. Однако это открывает возможность сводить среднее от произведения к среднему от меньшего числа спин-операторов. На основе этой идеи в работе [340] и была построена диаграммная техника для спиновых операторов. При этом оказалось возможным отби-

\*) В квантовой теории поля приходится вычислять средние от любого числа фермиевских или бозевских операторов по основному состоянию системы. Определенный алгоритм сведения среднего от произведения данного числа операторов к среднему от меньшего числа их называется теоремой Вика [см., например, Берестецкий, Е. Лифшиц, Питаевский (1968)].

В статистике приходится вычислять произведения операторов Ферми или Бозе, усредненные по всем квантовым состояниям и по статистическому ансамблю Гиббса. В этих условиях существует аналогичный алгоритм, который часто называется также теоремой Вика [см., например, Матцубара [342]].

рать из бесконечного числа возникающих диаграмм лишь некоторые частные совокупности их (бесконечные последовательности) и суммировать их. Именно в этой возможности — легко определить эти частные главные совокупности — и заключается все преимущество диаграммной техники. В основе такого отбора всегда должен быть какой-либо физический принцип, приводящий к малому параметру. В указанной работе были найдены поправки к результатам нулевого приближения самосогласованного поля, отвечающие разложению по обратному объему взаимодействия между частицами в системе (в случае ферромагнетика — обменного взаимодействия) и показано, что *все результаты приближения самосогласованного поля являются фактически результатом нулевого приближения по обратному объему взаимодействия.*

Поправка первого порядка по обратному объему для свободной энергии  $F^{(1)}$  (она получается суммированием бесконечного числа членов в разложении свободной энергии по  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}$ ) равна

$$\frac{F^{(1)}}{k_B T} = \frac{1}{2} \sum_k \ln \left[ 1 - \frac{K(\mathbf{k}) b'}{k_B T} \right] + \sum_k \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{K(\mathbf{k}) b}{k_B T} - y \right) \right] - \ln [1 - \exp(-y)]. \quad (19.219)$$

Здесь  $b'$  означает производную по  $y$ , в дальнейшем  $b''$  — вторую производную по  $y$  и т. д.

Первое слагаемое в (19.219) описывает термодинамический вклад флуктуаций  $z$ -компоненты спинов. Второй член, с учетом условия (19.216), принимает вид свободной энергии идеального газа спиновых волн со спектром  $\tilde{\epsilon}_k$ , зависящим от температуры. В самом деле, при условии (19.218) имеем

$$\tilde{\epsilon}_k \equiv K(\mathbf{k}) b - k_B T y = g \mu_0 H + \langle S_z \rangle [K(0) - K(\mathbf{k})]. \quad (19.220)$$

Намагниченность получается из условия минимума свободной энергии  $\partial/\partial y (F^{(0)} + F^{(1)}) = 0$ :

$$\langle S_z \rangle = b + \frac{b''}{2} N^{-1} \sum_k \frac{K(\mathbf{k})}{k_B T - K(\mathbf{k}) b'} - N^{-1} \sum_k n_k \left( 1 - \frac{K(\mathbf{k})}{k_B T} b' \right) - n_y. \quad (19.221)$$

Здесь  $n_k$  — функция распределения спиновых волн:

$$n_k = \left[ \exp \left( \frac{\tilde{\epsilon}_k}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad n_y = [\exp(y) - 1]^{-1}. \quad (19.222)$$

В формуле (19.221) главный член (первое слагаемое) соответствует приближению молекулярного поля. Второй член описывает вклад флуктуации  $S_z$  компонент спинов и, наконец, третий соответствует спиновым волнам. При большом радиусе взаимодействия  $r_0$  последние члены — малые поправки порядка  $r_0^{-3}$  к первому. При низких температурах, однако, вид температурной зависимости  $\langle S_z \rangle$  определяется блоховским слагаемым в (19.221). Действительно, при  $T \rightarrow 0$ ,  $b'$ ,  $b''$  и  $n_y$  экспоненциально стремятся к нулю, а  $b \rightarrow S$ . В итоге (19.221) переходит в формулу

$$\langle S_z \rangle = S - N^{-1} \sum_k n_k, \quad (19.223)$$

даваемую обычной спин-волновой теорией (хотя в последней не делалось предположения о большом радиусе взаимодействия). В работах [340, 341] показано, что формула (19.221) дает все известные результаты для намагниченности при всех температурах, которые были получены различными специальными для каждого температурного интервала методами.

Сравним выражение (19.221) для  $\langle S_z \rangle$  с выражением (19.207), полученным Боголюбовым и Тябликовым и определяющим  $\langle S_z \rangle$  в случае спина

$S = 1/2$ . Это уравнение в обозначениях, принятых здесь, можно записать в виде

$$\langle S_z \rangle = \frac{\frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{y}{2}}{1 + 2 \operatorname{th} \frac{y}{2} N^{-1} \sum_k (n_k - n_y)}. \quad (19.224)$$

При больших  $r_0$  сумма по  $k$ , стоящая в знаменателе, пропорциональна  $r_0^{-3}$ , так что при  $r_0 \rightarrow \infty$  формула (19.224) переходит в

$$\langle S_z \rangle \approx \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{y}{2} \equiv [SB_S(Sy)]_{S=1/2}, \quad (19.225)$$

т. е. при  $r_0 \rightarrow \infty$  выражение, полученное Боголюбовым и Тябликовым, переходит в уравнение первого приближения самосогласованного поля, как и формула (19.224). Однако член, пропорциональный  $r_0^{-3}$ , и более высокие в методе расщепления учитывались неправильно, как видно из сравнения выражений (19.224) и (19.221), за исключением лишь случая низких температур, где уравнение (19.224) дает результат (19.223) спин-волнового приближения. Таким образом, метод расщепления в действительности является разумной интерполяционной формой нулевого приближения самосогласованного поля.

Представление о температурно зависящих спиновых волнах с энергией (19.220), введенное в методе расщепления, снова появляется в теории уже в первом приближении по обратному объему взаимодействия, однако рассматриваемая теория позволяет вычислить и их затухание, чего никто не мог получить в методе расщепления. В работе [341] показано, что затухание спиновых волн с энергией  $\tilde{\epsilon}_k$  определяется в широком интервале температур формулой

$$\Gamma(k) = \pi b' N^{-1} \sum_q \frac{[K(q-k) - K(q)]^2}{1 - \frac{K(k-q)}{k_B T} b'} \delta(\tilde{\epsilon}_q - \tilde{\epsilon}_k). \quad (19.226)$$

При низких температурах  $b'$  экспоненциально стремится к нулю и это определяет малость затухания спиновых волн. В окрестности точки Кюри, оказывается, выражение (19.226) можно вычислить при малых  $k$ : отношение затухания к энергии спиновой волны зависит от параметров следующим образом:

$$\frac{\Gamma(k)}{\tilde{\epsilon}_k} \approx \frac{1}{r_0^3} \frac{1}{(T - \Theta)^2} k^3. \quad (19.227)$$

Хотя при приближении к точке Кюри затухание сильно возрастает с ростом температуры, при достаточно малых квазимпульсах  $k$  отношение  $\Gamma(k)/\tilde{\epsilon}_k$  может остаться малым. Таким образом, можно говорить о существовании длинноволновых спиновых волн в ферромагнетике вплоть до точки Кюри, однако область малых  $k$ , для которых это понятие имеет смысл, сужается при приближении к точке Кюри. С помощью неупругого рассеяния нейтронов в ряде ферро- и антиферромагнетиков были действительно обнаружены длинноволновые спиновые волны в окрестности магнитного фазового перехода (см. гл. 26).

В последнее время показанная в работах [340, 341] принципиальная возможность применения диаграммной техники к спин-гамильтонианам привлекла большое внимание исследователей. Изюмов и Кассан-Оглы [343] развили несколько иную форму диаграммного метода [340] и применили его к задаче о двухподрешеточном ферромагнетике. В частном случае антиферромагнетика они вычислили затухание спиновых волн и показали, что вблизи температуры Нееля в антиферромагнетике существуют слабозатухающие длинноволновые спиновые возбуждения. Ряд вопросов

теории двухподрешеточных магнетиков рассмотрен этим же методом в работах [344, 354] (см. также [360—362, 365, 366, 368]) \*).

**5. Проблема спиновых комплексов.** В заключение этого параграфа остановимся на вопросе о возможности существования так называемых спиновых комплексов по Бете [87] [см. также Бете и Зоммерфельд (1938)]. Блох еще в своей первой работе по спиновым волнам [84] решал систему уравнений Шредингера в представлении, где в качестве координат выбраны номера  $f$  узлов со спиновыми отклонениями  $f_1, f_2, \dots, f_r$ . Эти уравнения (в приближении ближайших соседей) имеют вид

$$\varepsilon a(f_1 \dots f_r) = \sum_{f, f'} A_{ff'} [a(T_{ff'} | f_1 \dots f_r) - a(f_1 \dots f_r)], \quad (19.228)$$

где  $f_1 \dots f_r$  — номера  $r$  узлов  $f$  с «левыми» спинами, а символ  $T_{ff'}$  означает перестановку двух номеров  $f$  и  $f'$ ;  $\varepsilon$  — энергия спиновых волн. При  $r = 0$  мы имеем основное состояние полного насыщения. При  $r = 1$  уравнение (19.228) имеет точное решение в виде плоской волны [84]:  $a(f) = N^{-1/2} \exp(ikf)$ . При  $r = 2$  уже возникают эффекты спин-волнового взаимодействия, которое не позволяет легко получить точное решение. Для одномерной цепочки и для спина  $S = 1/2$  эта задача при  $r = 2$  точно была решена Бете [87]. Он нашел, что в пределе бесконечной одномерной цепочки существует единственное связанное состояние для каждого значения полного квазиимпульса  $K = k_1 + k_2$  спиновой пары («спинового комплекса»). Однако он не дал обобщения на двух- и трехмерные случаи.

Попытку решить эту задачу в общем виде сделал ван-Кранендонк [93]. Однако он не смог преодолеть математические трудности и решить задачу в приемлемых приближениях. Этот же вопрос рассмотрел Дайсон [99]. Он пришел к выводу, что связанные состояния типа спиновых комплексов Бете не могут возникнуть в двух и трехмерных случаях. Однако, в работе Уортиса [345] с помощью метода функций Грина было показано, что предположение Дайсона, по-видимому, ошибочно. В двумерном случае, благодаря некоторым особенностям входящих в расчеты интегралов, при  $K = 0$  связанные состояния существуют и при произвольно малых  $K \neq 0$ . В трехмерном случае существует область малых  $K$ , для которых связанные состояния отсутствуют. С ростом величины  $K$  достигается предел, выше которого такие состояния разрешены. В [345] выяснены условия, при которых энергия связанных состояний может лежать ниже «дна» непрерывной полосы (при заметной энергетической щели, обусловленной магнитной анизотропией), и поэтому эти состояния могут существенно сказаться на характере температурной зависимости термодинамических свойств ферромагнетика в области низких температур (см. также Ахизер, Барьяхтар, Пелетминский (1967), Матис (1967) и [346—349, 359]).

## § 6. Оценка параметра обменного взаимодействия

Остановимся еще раз (см. § 1) несколько подробнее на оценке основного параметра (интеграла) обменного взаимодействия  $A$ , существование которого (и его положительный знак) определяет возникновение ферромагнетизма. Раньше для параметра  $A$  использовали выражение (19.16) и пренебрегали членами порядка квадрата интеграла перекрытия  $|S_{ab}|^2$  из (19.9а) и более высокими. Гейзенберг [5] предполагал, что хотя  $A_{\text{Гейз}}$  из (19.16) отрицателен для молекулы водорода, но при значениях отношения расстояния между соседними ядрами к «радиусу» электронных атомных «орбит», превышающих некоторое критическое значение, знак  $A_{\text{Гейз}}$

\* Полное изложение диаграммной техники спиновых операторов, анализ результатов Дайсона [99] и связь метода диаграмм с методом континуального интегрирования см. в работах Изюмова и др. [343, 356—358].

может измениться. Принципиально это казалось возможным, поскольку выражение (19.16) равно сумме двух членов

$$A_{\text{Гейз}} = - \int a^*(1) b^*(2) \left( \frac{z_a e^2}{r_{1a}} + \frac{z_b e^2}{r_{2b}} \right) b(1) a(2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ + \int a^*(1) b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} b(1) a(2) d\tau_1 d\tau_2 = A_{\text{Гейз}}^{\text{эл}} + A_{\text{Гейз}}^{\text{ион}}. \quad (19.229)$$

Слагаемое  $A_{\text{Гейз}}^{\text{эл}}$  в (19.229), отвечающее чисто электронному обмену, в случае свободных электронов или при положительных функциях  $a$  и  $b$  положительно, а слагаемое  $A_{\text{Гейз}}^{\text{ион}}$ , содержащее потенциалы взаимодействия электронов с ионами, может быть отрицательно. Для ферромагнетизма необходимо выполнение неравенства

$$|A_{\text{Гейз}}^{\text{эл}}| < |A_{\text{Гейз}}^{\text{ион}}|. \quad (19.230)$$

Слэтер [86], а затем Бете [см. Бете и Зоммерфельд (1938)] высказали приведенные в § 1 соображения о необходимых условиях, гарантирующих выполнение неравенства (19.230), а именно: 1) произведение волновых функций в  $A_{\text{Гейз}}^{\text{эл}}$  должно быть максимальным в малом объеме на середине расстояния между ядрами, где одновременно максимален потенциал  $e^2/r_{12}$ ; 2) произведение функций в  $A_{\text{Гейз}}^{\text{ион}}$  должно быть малым вблизи ядер, где велик потенциал  $e^2[z_a/r_{1a} + z_b/r_{2b}]$ . Оба эти условия выполняются, если максимумы функций  $a$  и  $b$  далеки от обоих ядер, а вблизи последних функции малы. Это в свою очередь возможно, если: 1) велико орбитальное квантовое число  $l$  электронного состояния, когда радиальная часть волновой функции вблизи ядра пропорциональна  $r^l$ , и 2) расстояние  $R_{ab}$  между ядрами должно быть настолько велико, чтобы максимумы волновых функций перекрывались по возможности в какой-то более узкой области (т. е. с линейными размерами  $r_0 \ll R_{ab}$ ) вдали от ядер. Таким образом, критерий ферромагнетизма по Бете сводится к таким условиям: а) должна существовать незаполненная  $d$ - или  $f$ -оболочка с большим орбитальным числом  $l$ ; б) «лепестки» (см. гл. 10), определяемые угловой зависимостью волновых  $d$ - или  $f$ -функций, должны быть у соседних атомов направлены друг к другу и перекрываться в узкой области между ядрами; в) радиальная протяженность (средний радиус оболочки по Слэтеру [86]) функций мала по сравнению с межъядерным расстоянием в решетке. Все эти условия удовлетворяются, например, в ферромагнитных  $d$ -металлах. На основе этих общих соображений Бете даже построил схематический график [«кривая Бете — Слэтера», см. Бете и Зоммерфельд (1938)] зависимости величины  $A_{\text{Гейз}}$  от отношения  $R_{ab}/r_n$ , где  $r_n$  — радиус магнитно активной (незамкнутой) электронной  $d$ - или  $f$ -оболочки иона в кристалле. Справедливость рассуждений Бете подвергалась уже давно серьезной критике в работах Шубина и Вонсовского [88, 90] [см. также Вонсовский и Шур (1948)], Боголюбова и Тябликова [92], Боголюбова (1949), Слэтера [11, 12], Ван-Флека [350] и Зинера [209]. В частности, было указано [Вонсовский и Шур (1948)], что даже в рамках самой модели Гейзенберга критерий Бете не вполне точен, ибо в кристалле выражения для интеграла обмена даются не формулой (19.16), а более сложной \*. При переходе же к формуле (19.16) отбрасываются члены, которые могут радикально изменить соотношения между слагаемыми, составляющими параметр  $A_{\text{Гейз}}$ . Использование «полярного» обобщения гейзенберговской модели ферромагнетизма, предложенное Шубиным и Вонсовским [88], привело к сужению обычного критерия ферромагнетизма  $A_{\text{Гейз}} > 0$ .

В работах Зинера [209] особенно подчеркивалось, что параметр  $A_{\text{Гейз}}$  никогда не может быть положительным, он лишь монотонно и экспоненциально изменяется от больших отрицательных значений при малых  $R_{ab}$

\* См., например, у Вонсовского и Шура (1948) формулу (18.8), работу Вонсовского [90] или в монографии Боголюбова (1949) формулу (4.125).

к незначительным отрицательным значениям при больших  $R_{ab}$ . В последнее время был проведен ряд прямых вычислений интегралов типа  $A_{\text{Гейз}}$ . Вольфарт [15] провел упрощенный расчет  $A_{\text{Гейз}}$ , заменив анизотропные  $3d$ -функции сферически усредненными и нашел, что параметр  $A_{\text{Гейз}}$  должен быть всегда отрицательным. Каплан [351] учел угловую зависимость волновых функций. Однако из-за трудности расчетов он провел вычисления только для аномально малого межъядерного расстояния (примерно в 3 раза меньше реально наблюдаемого) и получил для  $A_{\text{Гейз}}$  положительную величину (0,60 эв). Для больших значений  $R_{ab}$  Каплан расчетов не проводил, но предполагал, что при реальных значениях  $R_{ab}$  интеграл  $A_{\text{Гейз}}$ , по-видимому, остается положительным. В расчетах Каплана и Вольфарта принималось, что  $S_{ab} = 0$ . В более поздней работе Стюарт и Маршалл [272] провели более точный расчет \*) и нашли, что параметр  $A_{\text{Гейз}}$ , определяемый по формуле (19.15), положителен при всех межъядерных расстояниях  $R_{ab}$ . Однако при реальных  $R_{ab}$  в Fe, Ni и Co величина  $A_{\text{Гейз}}$  оказывается примерно в 70 раз меньше, чем определяемые из опыта параметры обмена в этих металлах. Фримен и Ватсон [261] отметили, что в расчете Стюарта и Маршалла [272] не были учтены все члены в выражении (19.15) для  $A_{\text{Гейз}}$ , и поэтому их результат нельзя считать убедительным. Фримен и Ватсон исходили из более точного выражения для параметра  $A_{\text{Гейз}}$  по Лёвдину [260], а также рассчитали параметр прямого обмена для пар орбитальных состояний  $3d_{\pi} (m_l = 1)$  и  $3d_{\sigma} (m_l = 2)$ . При этом они провели вычисления для двухэлектронной двухатомной системы как для водородных  $3d$ -функций, так и для  $3d$ -функций атомов группы железа. Кроме того, они провели расчет более реального случая для двух атомов группы железа, находящихся в  $3d^9$ -конфигурации, отказавшись при этом от использования модели точечного заряда иона, т. е. провели учет влияния конечности размеров ионного остова. В наиболее близких к реальности случаях расчет для параметров  $A_{\text{Гейз}}$  дал отрицательные и малые значения, что противоречит критерию ферромагнетизма \*\*). Эти «неудачи» расчета параметра «прямого» обмена в модели локализованных спинов, конечно, указывают на неудовлетворительность этой модели. Действительно, современное состояние наших знаний о физической природе магнитно-упорядоченных состояний практически все больше сужает область возможной применимости концепции гейзенберговского прямого обмена. Для неметаллических соединений основной тип обмена — крамерсовский косвенный обмен (см. ниже гл. 22), а в случае  $4f$ -металлов и разбавленных растворов  $d$ - и  $f$ -металлов в немагнитных матрицах господствует концепция косвенного обмена через электроны проводимости (см. гл. 20). Единственный случай, где, казалось бы, применима концепция прямого обмена по Гейзенбергу, это в ферромагнетизме ферми-жидкости, однако в этом случае неприменима модель локализованных спинов (см. также [363, 364, 367]).

К вопросу анализа обменных параметров мы будем обращаться еще неоднократно (см. ниже. гл. 20—22).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 19

1. Я. Г. Дорфман, Nature 119, 353 (1927).
2. Я. И. Френкель, Zs. Phys. 49, 31 (1928).
3. Я. Г. Дорфман, Zs. Phys. 23, 286 (1924).
4. W. Pauli, Zs. Phys. 41, 81 (1927).

\*) Этот расчет проведен для пары  $3d_{\sigma}$  орбит свободного атома железа (взяты из работы Вуда и Пратта [352]), т. е. для состояний с магнитным квантовым числом  $m_l = 0$  и осью квантования вдоль линии, соединяющей ядра.

\*\*) Некоторые качественные попытки «реабилитации» концепции прямого обмена были сделаны Гудинафом (1969); см. также работу Уоллана [353], в которой приводятся доводы в пользу существования прямого обмена гейзенберговского типа в сплавах Ni — Cu.

5. W. Heisenberg, Zs. Phys. 49, 619 (1928).
6. F. Bloch, Zs. Phys. 57, 545 (1929).
7. E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934); Trans. Faraday Soc. 34, 678 (1938).
8. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).
9. N. F. Mott, Adv. Phys. 13, 325 (1964).
10. J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537, 931 (1936).
11. J. C. Slater, Phys. Rev. 52, 198 (1937)
12. J. C. Slater, Rev. Mod. Phys. 25, 199 (1953); Phys. Rev. 165, 658 (1968); J. Appl. Phys. 39, 761 (1968).
13. E. Stoner, Phil. Mag. (7) 15, 1018 (1933); Proc. Roy. Soc. A154, 656 (1936); A165, 372 (1938); A169, 339 (1939); Rept. Progr. Phys. 11, 43 (1948); J. phys. rad. 12, 372 (1951); Acta Met. 2, 259 (1954).
14. E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. A195, 434 (1949); Phil. Mag. 40, 703, 1095 (1949); 42, 374 (1951); Proc. Phys. Soc. A65, 1053 (1952); Rev. Mod. Phys. 25, 211 (1953); Phys. Lett. 4, 83 (1963); 24A, 666 (1967); J. Appl. Phys. 39, 1061 (1968).
15. E. P. Wohlfarth, Nature 163, 57 (1949).
16. G. C. Fletcher, E. P. Wohlfarth, Phil. Mag. 42, 1061 (1951).
17. A. B. Lidiard, Proc. Phys. Soc. A64, 814 (1951); A65, 885 (1952).
18. G. C. Fletcher, Proc. Phys. Soc. A65, 192 (1952).
19. C. Herring, Phys. Rev. 85, 1003 (1952); 87, 60 (1952).
20. C. Herring, J. Appl. Phys. 31, 3S (1961).
21. F. Bader, Zs. Naturforschung 8a, 334 (1953).
22. F. Bader, K. Ganzhorn, U. Dehlinger, Zs. Phys. 137, 190 (1954).
23. G. F. Koster, Phys. Rev. 98, 901 (1955).
24. J. Callaway, Phys. Rev. 99, 500, 627 (1955); 115, 346 (1959); 140, A618 (1965).
25. Г. С. Криничик, ФММ 3, 422 (1956); 4, 36 (1957); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 869 (1957).
26. J. B. Ehrman, Phil. Mag. 2, 404 (1957).
27. T. Morita, R. Abe, S. Misawa, Prog. Theor. Phys. 18, 326 (1957).
28. А. А. Абрикосов, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 35, 771 (1958).
29. E. O. Wollan, Phys. Rev. 110, 1205 (1958).
30. H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 13, 187 (1958).
31. Hsiang Jen-sen, Acta Phys. Sinica 14, 375 (1958).
32. D. M. Edwards, E. P. Wohlfarth, J. phys. rad. 20, 136 (1959).
33. J. B. Goodnough, A. Wold, R. Arnott, J. Appl. Phys. 31, 342S (1960).
34. M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan 15, 376, 1127 (1960); Proc. Phys. Soc. 84, 397 (1964); 86, 147 (1965); J. Appl. Phys. 39, 1101 (1968).
35. T. Izuyama, Prog. Theor. Phys. 23, 969 (1960); Phys. Rev. Lett. 12, 585 (1964); Phys. Lett. 9, 293 (1964).
36. С. В. Вонсовский, Л. Я. Кобелев, ФММ 11, 820 (1961).
37. W. J. Carr, Jr., Phys. Rev. 122, 1437 (1961).
38. E. P. Wohlfarth, J. F. Cornwell, Phys. Rev. Lett. 7, 343 (1961).
39. М. И. Куркин, ФММ 14, 327 (1962); 16, 808 (1963); 20, 494 (1965).
40. E. Lieb, D. Mattis, Phys. Rev. 125, 164 (1962).
41. T. Wolfram, J. Callaway, Phys. Rev. 127, 1605 (1962).
42. D. Mattis, W. S. Donath, Phys. Rev. 128, 1618 (1962).
43. D. M. Edwards, Proc. Roy. Soc. A269, 338 (1962).
44. E. P. Wohlfarth, F. Rhodes, Phil. Mag. 7, 1817 (1962).
45. J. Friedel, J. phys. rad. 23, 501 (1962).
46. R. Gersdorf, J. phys. rad. 23, 726 (1962).
47. Th. W. Ruijgrok, Physica 28, 877 (1962).
48. J. Kanamori, M. Tachiki, J. Phys. Soc. Japan 17, 1384 (1962).
49. L. Egges, Phys. Rev. 130, 2218 (1963).
50. D. Mattis, Phys. Rev. 132, 252 (1963); 151, 278 (1966); Phys. Rev. Lett. 12, 561 (1964); J. Appl. Phys. 35, 1085 (1964).
51. M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. 10, 159 (1963); Phys. Rev. 134, A923 (1964); 137, A1727 (1965).
52. E. D. Thompson, Ann. of Phys. 22, 309 (1963).
53. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963); A277, 237 (1964); A281, 401 (1964); A285, 542 (1965); Proc. Phys. Soc. 84, 455 (1964).
54. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 30, 275 (1963).
55. F. Englert, M. M. Antonoff, Physica 30, 429 (1964).
56. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 46, 1420, 1722 (1964).
57. П. С. Кондратенко, ЖЭТФ 46, 1438; 47, 1536 (1964); 50, 769 (1966); 54, 1844 (1968).
58. K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 29, 156 (1963); Phys. Rev. 135, A1371 (1964).
59. T. Izuyama, R. Kubo, J. Appl. Phys. 35, 1074 (1964).
60. J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 35, 1083 (1964); 37, 1415 (1966); 38, 1054 (1967); 39, 403 (1968).
61. M. Shimizu, A. Katsuki, Phys. Lett. 8, 7 (1964).
62. J. F. Cornwell, Proc. Roy. Soc. A279, 346 (1964); A284, 423 (1965).
63. M. Bailyn, Phys. Rev. 139, A1905 (1965).



64. S. Misawa, Phys. Rev. **140**, A1645 (1965); Prog. Theor. Phys. **38**, 1207 (1967).
65. L. Hodges, H. Ehrenreich, Phys. Lett. **16**, 203 (1965).
66. T. Moriya, Prog. Theor. Phys. **33**, 157 (1965).
67. J. L. Beeby, Phys. Rev. **141**, 781 (1966); Proc. Phys. Soc. **90**, 765, 779 (1967).
68. Y. Nagaoka, Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
69. P. Lederer, D. L. Mills, Phys. Rev. **148**, 542 (1966).
70. L. M. Roth, Phys. Rev. **149**, 306 (1966); J. Appl. Phys. **38**, 1065 (1967); **39**, 474 (1968).
71. L. Hodges, H. Ehrenreich, N. D. Lang, Phys. Rev. **152**, 505 (1966).
72. D. M. Edwards, Phys. Lett. **20**, 362 (1966); **24**, A350 (1967); Proc. Roy. Soc. **A300**, 373 (1967); J. Appl. Phys. **39**, 481 (1968).
73. A. K. Rajagopal, S. D. Mahanti, Phys. Rev. **158**, 353 (1967).
74. J. W. D. Connolly, Phys. Rev. **159**, 415 (1967).
75. S. Alexander, G. Horwitz, Phys. Rev. **164**, 642 (1967).
76. G. Kemeny, Phys. Lett. **25A**, 307 (1967).
77. A. K. Rojagopal, H. Brooks, N. R. Rauganathaus, Nuov. cim., Suppl. **5**, № 3, 806 (1967).
78. M. B. Walker, Th. W. Ruijgrok, Phys. Rev. **171**, 513 (1968).
79. G. W. Pratt, Jr., L. G. Caron, J. Appl. Phys. **39**, 485 (1968).
80. S. Doniach, J. Appl. Phys. **39**, 751 (1968).
81. S. Szczeniowski, J. Wojtezak, J. Appl. Phys. **39**, 1377 (1968).
82. C. Herring, «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. 4, Academic Press, New York, 1966.
83. E. D. Thompson, Adv. phys. **14**, 213 (1965).
84. F. Bloch, Zs. Phys. **61**, 206 (1930).
85. F. Bloch, Zs. Phys. **74**, 295 (1932).
86. J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 509 (1930).
87. H. Bethe, Zs. Phys. **71**, 205 (1931).
88. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Proc. Roy. Soc. **A145**, 159 (1934); Phys. Zs. UdSSR **7**, 292 (1935); **10**, 348 (1936).
89. С. В. Вонсовский, Труды ИФМ АН СССР, № 12, 9 (1950).
90. С. В. Вонсовский, УФН **48**, 289 (1952).
91. Т. Holstein, Н. Primakoff, Phys. Rev. **58**, 1098 (1940).
92. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ **19**, 257 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 893 (1957).
93. J. van Kranendonk, Physica **21**, 81, 749, 925 (1955).
94. Н. Накано, Prog. Theor. Phys. **9**, 403 (1953).
95. R. H. Tredgold, Proc. Phys. Soc. **A67**, 148 (1954).
96. M. R. Schafroth, Proc. Phys. Soc. **A67**, 33 (1954).
97. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, Е. А. Туров, ЖЭТФ **29**, 37 (1955).
98. P. W. Kastelejn, J. van Kranendonk, Physica **22**, 317 (1956).
99. F. J. Dyon, Phys. Rev. **102**, 1217, 1230 (1956).
100. С. В. Тябликов, ФММ **3**, 3 (1956); **15**, 641, 801 (1963); **16**, 321 (1963).
101. С. В. Тябликов, ДАН СССР **149**, 573 (1963), ФММ **17**, 883 (1964).
102. K. Meuer, Zs. Naturforschung **12a**, 797 (1957).
103. J. van Kranendonk, J. N. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. **30**, 1 (1958).
104. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, Изв. АН СССР, сер. физ. **22**, 1168 (1958).
105. Ю. А. Изюмов, ФММ **7**, 495, 669 (1959); ДАН СССР **125**, 1227 (1959).
106. А. И. Ахнезер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН **71**, 533 (1960).
107. А. И. Ахнезер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН **72**, 3 (1960).
108. А. И. Ахнезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, ЖЭТФ **40**, 365 (1961).
109. T. Oguchi, Phys. Rev. **117**, 117 (1960); Prog. Theor. Phys. **25**, 721 (1961).
110. F. Englert, Phys. Rev. Lett. **5**, 102 (1960).
111. R. K. Nesbet, Phys. Rev. **122**, 1497 (1961).
112. A. J. Freeman, R. K. Nesbet, R. E. Watson, Phys. Rev. **125**, 1978 (1962).
113. T. Arai, Phys. Rev. **126**, 471 (1962).
114. T. Arai, Phys. Rev. **134**, A824 (1964).
115. J. Szaniacki, Acta phys. Polon. **20**, 983, 995 (1961); **21**, 3, 125, 219, 376, 389, 481, 491, 504 (1962); **22**, 3, 9 (1962); **25**, 359 (1964); **34**, 457 (1968); **26**, 57 (1964); Phys. stat. sol. **3**, 630 (1963).
116. G. Dresselhaus, Phys. Rev. **127**, 1136 (1962); **139**, A855 (1965).
117. J. S. Faulkner, Phys. Rev. **128**, 202 (1962).
118. E. Lieb, D. Mattis, J. Math. Phys. **3**, 749 (1962).
119. L. Kowalewski, Acta phys. Polon. **21**, 121 (1962); **24**, 415, 583 (1963).
120. J. Morkowski, Prog. Theor. Phys. **27**, 1284 (1962).
121. D. Mattis, Phys. Rev. **130**, 76 (1963).
122. A. C. Hewson, D. ter Haar, Phys. Lett. **6**, 136 (1963).
123. N. I. Greenberg, J. Math. Phys. **4**, 405 (1963).
124. C. W. Haas, H. S. Jarrett, Phys. Rev. **135**, A1089 (1964).

125. G. A. Baker, Jr., G. S. Rushbrooks, H. E. Gilbert, Phys. Rev. 135, A1272 (1964).
126. S. P. Heims, Phys. Rev. Lett. 13, 50 (1964).
127. E. M. Fisher, Am. J. Phys. 32, 343 (1964).
128. S. Katsura, S. Inawashiro, J. Math. Phys. 5, 1091 (1964).
129. G. Obermair, Zs. Phys. 182, 5 (1964).
130. S. T. Dombinski, Physica 30, 1217 (1964).
131. A. Pawlikowski, Bull. Ac. Pol. 12, 275 (1964).
132. T. Fujishiro, F. Takano, T. Oguchi, J. Phys. Soc. Japan 19, 1666 (1964).
133. M. Wortis, Phys. Rev. 133, A1126 (1965).
134. S. H. Liu, Phys. Rev. 139, A1522 (1965).
135. S. Katsura, S. Inawashiro, J. Math. Phys. 6, 1916 (1965).
136. S. Katsura, Ann. of Phys. 31, 325 (1965).
137. B. H. Кашеев, Phys. stat. sol. 8, 687 (1965); 9, 685 (1965).
138. J. Zittartz, Zs. Phys. 184, 506 (1965).
139. T. Tanaka, K. Moorjani, T. Morita, Phys. Rev. 141, 323 (1966).
140. P. D. Loly, S. Doniach, Phys. Rev. 144, 319 (1966).
141. R. B. Griffiths, Phys. Rev. 152, 240 (1966).
142. P. J. Wood, G. S. Rushbrooke, Phys. Rev. Lett. 17, 307 (1966).
143. N. D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133, 1307 (1966).
144. R. E. Mills, R. P. Kennan, Ann. of Phys. 37, 104 (1966).
145. К. Томита, Proc. Phys. Soc. 88, 293 (1966).
146. С. В. Тябликов, Е. М. Сорокина, ФММ 24, 200 (1967).
147. G. S. Joyce, Phys. Rev. 155, 478 (1967).
148. S. H. Lin, D. B. Siano, Phys. Rev. 164, 697 (1967).
149. H. E. Stanley, Phys. Rev. 164, 709 (1967).
150. E. Jäger, A. Kühnel, Phys. Lett. 24A, 747 (1967).
151. L. M. Roth, J. Appl. Phys. 38, 1063 (1967).
152. D. L. Mills, A. A. Maradudin, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1855 (1967).
153. G. A. T. Allan, D. D. Betts, Proc. Phys. Soc. 91, 341 (1967).
154. U. Lindner, R. Gruner, G. Heber, Zs. Naturforschg 22a, 856 (1967).
155. K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 33, 1052 (1967).
156. D. A. Dubin, Nuov. cim. 53, B182 (1968).
157. S. Szczeniowski, J. Morkowski, J. Szaniecki, Phys. stat. sol. 3, 537 (1963).
158. F. Kefffer, в книге «Handbuch der Physik», Bd. 18/2, Springer, Berlin, p. 1, 1966.
159. С. Херринг, в книге «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. 2B, Academic Press, New York, 1966.
160. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН СССР 126, 53 (1959).
161. С. В. Тябликов, Укр. мат. журн. 11, 287 (1959).
162. С. В. Тябликов, ФММ 16, 321 (1963).
163. Пуфу-чо, С. В. Тябликов, Т. Шиклош, Acta phys. Hung. 12, 323 (1960).
164. С. В. Тябликов, Т. Шиклош, Acta phys. Hung. 12, 35 (1960).
165. Ю. А. Изюмов, Е. Н. Яковлев, ФММ 9, 667 (1960).
166. K. Kawasaki, H. Mori, Prog. Theor. Phys. 25, 1043, 1045 (1961); 28, 690 (1962).
167. С. В. Тябликов, Е. Н. Яковлев, ДАН СССР 144, 303 (1962); ФТТ 5, 137 (1963).
168. B. G. S. Doman, D. ter Haar, Phys. Lett. 2, 15 (1962).
169. J. Szaniecki, Phys. stat. sol. 2, 1354, 1364 (1962); Phys. Rev. 129, 1018 (1963).
170. J. Czerwonko, Bul. Ac. Polon Sci. 10, 589 (1962); ДАН СССР 147, 88 (1962).
171. R. A. Tahir-Kheli, D. ter Haar, Phys. Rev. 127, 88, 95 (1962).
172. R. A. Tahir-Kheli, Phys. Rev. 132, 689 (1963); Phys. Lett. 11, 275 (1964).
173. R. A. Tahir-Kheli, B. G. S. Doman, D. ter Haar, Phys. Lett. 4, 5 (1963).
174. H. B. Callen, Phys. Rev. 130, 890 (1963); Phys. Lett. 4, 161 (1963).
175. B. Strieb, H. B. Callen, G. Horwitz, Phys. Rev. 130, 1798 (1963).
176. W. Haubenreiser, Phys. Lett. 6, 613 (1963).
177. Ю. А. Изюмов, ФТТ 5, 717 (1963).
178. А. Г. Хачатурян, ФТТ 5, 2178 (1963).
179. T. Oguchi, A. Nonna, J. Appl. Phys. 34, 1153 (1963).
180. Е. Правецки, Phys. Lett. 6, 147 (1963); Phys. stat. sol. 5, 481 (1964); 18, K33 (1966); ФММ 12, 296 (1961).
181. W. C. Haas, Phys. Lett. 10, 23 (1964).
182. Г. А. Бросс, Phys. stat. sol. 4, 645, 661 (1964); ДАН СССР 158, 1299 (1964).
183. W. Haubenreiser, E. Jäger, Phys. stat. sol. 5, 33 (1964).
184. R. A. Tahir-Kheli, H. B. Callen, Phys. Rev. 135, A679 (1964); J. Appl. Phys. 35, 948 (1964).
185. R. A. Tahir-Kheli, H. S. Jarrett, Phys. Rev. 135, A1096 (1964).

186. S. Sauter, D. Wagner, *Ann. der Phys.* 7, 156 (1964).
187. T. Morita, T. Tanaka, *Phys. Rev.* 137, A648 (1965); 138, A1395, A1403 (1965).
188. T. Musierowicz, *Phys. Lett.* 15, 20 (1965); *Acta phys. Polon.* 29, 363 (1966).
189. A. Corciovei, G. Ciobanu, *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 1939 (1965).
190. В. Н. Кащеев, *Phys. stat. sol.* 11, 371 (1965).
191. А. И. Мицек, В. К. Звездин, *ФТТ* 7, 1057 (1965).
192. А. И. Мицек, *ФТТ* 8, 1498 (1966); *ФММ* 23, 409 (1967).
193. J. A. Copeland, H. A. Gersch, *Phys. Rev.* 143, 236 (1966).
194. R. E. Mills, R. P. Kenan, F. J. Milford, *Phys. Rev.* 145, 704 (1966).
195. R. A. Tahir-Kheli, H. B. Callen, H. S. Jarrett, *J. Phys. Chem. Sol.* 27, 23 (1966).
196. J. Ebin, *Phys. Rev.* 153, 561 (1967).
197. J. F. Cooke, H. A. Gersch, *Phys. Rev.* 153, 641 (1967).
198. J. C. Raich, R. D. Etters, *Phys. Rev.* 155, 457 (1967).
199. R. V. Lange, *Phys. Rev.* 156, 630 (1967).
200. W. Lewis, R. B. Stinchcombe, *Proc. Phys. Soc.* 92, 1002, 1010 (1967).
201. G. Meissner, *Zs. Phys.* 205, 249 (1967).
202. G. Reiter, *J. Appl. Phys.* 38, 1056 (1967); *Phys. Rev. Lett.* 20, 1170 (1968).
203. H. J. Spencer, *Phys. Rev.* 167, 434 (1968).
204. S. T. Dembinski, *Canad. J. Phys.* 16, 1021 (1968).
205. А. И. Мицек, Н. П. Колмакова, В. А. Фейгин, П. Ф. Гойданский, *Phys. stat. sol.* 23, 83 (1968).
206. В. Л. Гинзбург, В. М. Файн, *ЖЭТФ* 39, 1323 (1960).
207. С. В. Вонсовский, *ЖЭТФ* 16, 981 (1946); *Изв. АН СССР, сер. физ.* 16, 387 (1952); 19, 477 (1955); 21, 854 (1957), *J. phys. rad.* 20, 264 (1954); *J. Phys. Soc. Japan* 17, S854 (1957); B-1, 44 (1962).
208. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, *ЖЭТФ* 24, 419 (1953).
209. C. Zener, *Phys. Rev.* 81, 440 (1951); 82, 403 (1951); 83, 299 (1951).
210. R. R. Heikes, *Phys. Rev.* 84, 376 (1951).
211. C. Zener, R. R. Heikes, *Rev. Mod. Phys.* 25, 191 (1953).
212. A. Teviotdale, *Proc. Phys. Soc.* A65, 957 (1952).
213. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, *ЖЭТФ* 25, 327 (1953).
214. Е. А. Туров, *ДАН СССР* 98, 945 (1954).
215. E. Abraham, *Phys. Rev.* 98, 387 (1955).
216. T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* 16, 45, 58 (1956); 22, 227 (1959); в книге «Magnetism», vol. 2B (ed. G. T. Rado, H. Suhl), *Acad. Press, New York*, p. 215, 1966.
217. А. А. Бердышев, Ю. А. Изюмов, *ФММ* 5, 552 (1957).
218. A. H. Mitchell, *Phys. Rev.* 105, 1439 (1957).
219. J. Pratt, *Phys. Rev.* 106, 53 (1957).
220. K. Yosida, *Phys. Rev.* 106, 893 (1957).
221. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, *ЖЭТФ* 35, 1447 (1958).
222. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, *Труды ИФМ* 20, 101 (1958).
223. Ю. А. Изюмов, *ЖЭТФ* 35, 1148 (1958).
224. Y. Y. Li, *Acta Phys. Sinica* 14, 225 (1958).
225. H. Nasegawa, *Prog. Theor. Phys.* 21, 483 (1959).
226. С. В. Вонсовский, А. А. Бердышев, Ю. А. Изюмов, Б. В. Карпенко, Ю. Я. Поляк, *ДАН СССР* 132, 797 (1960).
227. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, *ФММ* 10, 321 (1960).
228. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, *ФММ* 9, 488 (1960).
229. D. L. Paul, *Phys. Rev.* 118, 92 (1960); 120, 463 (1960).
230. A. J. F. Vogle, D. S. P. Bunbury, C. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* 5, 553 (1960).
231. J. Seiden, *Compt. rend.* 251, 1062, 2311 (1960); 252, 249 (1961).
232. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, в книге «Ферриты», *Изд. АН БССР, Минск*, 1961, стр. 7.
233. А. А. Бердышев, Э. Д. Корж, *ФММ* 12, 476 (1961).
234. С. В. Вонсовский, Л. Я. Кобелев, *ФММ* 12, 814 (1961).
235. S. H. Liu, *Phys. Rev.* 121, 451 (1961); 123, 470 (1961).
236. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, *УФН* 77, 377 (1962); 78, 3 (1962).
237. A. Vassotrieger, *Compt. rend.* 254, 1948 (1962).
238. R. A. Tahir-Kheli, D. ter Haar, *Phys. Rev.* 130, 108 (1963).
239. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, *ЖЭТФ* 47, 182 (1964).
240. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, *ЖЭТФ* 47, 1354 (1964).
241. R. E. Watson, A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* 14, 695 (1965); *Phys. Rev.* 152, 566 (1966).
242. J. Mathon, D. Fraïtov'a, *Phys. stat. sol.* 9, 97 (1965).
243. T. Kasuya, D. H. Lyons, *Techn. Rep. of ISSR, Ser. A, № 167* (1965); *J. Phys. Soc. Japan* 21, 287 (1966).
244. Ю. П. Ирхин, *ЖЭТФ* 50, 379 (1966).
245. В. Б. Кобылянский, А. Е. Глауберман, *Изв. АН Каз. ССР, сер. физ.* 4, 68 (1966).

246. A. J. Fedro, M. Bailyn, Phys. Rev. 142, 337 (1966).  
 247. J. Smit, J. Appl. Phys. 37, 1445 (1966).  
 248. A. Furrer, T. Schneider, W. Hálg, Sol. State Comm. 4, 99 (1966).  
 249. J. Mathon, C. S. J. Phys. 16, B869 (1966).  
 250. П. С. Кондратенко, ЖЭТФ 54, 1844 (1967).  
 251. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ФММ 24, 793 (1967).  
 252. V. Heine, Phys. Rev. 153, 673 (1967).  
 253. F. Rys, J. S. Helman, W. Baltensperger, Phys. Kondens. Materie 6, 105 (1967).  
 254. H. Miwa, Prog. Theor. Phys. 34, 1040 (1967).  
 255. P. R. P. Silva, Phys. Rev. 166, 679 (1968).  
 256. P. A. Fedders, Phys. Rev. 163, 631 (1968).  
 257. G. Vertogen, Phys. stat. sol. 25, 729 (1968).  
 258. W. Heitler, F. London, Zs. Phys. 44, 455 (1927).  
 259. W. Heisenberg, Zs. Phys. 38, 411 (1926); 39, 499 (1926); 41, 239 (1927).  
 260. P. O. Löwdin, Rev. Mod. Phys. 34, 80 (1962).  
 261. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. 124, 1439 (1961).  
 262. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A112, 661 (1926).  
 263. C. Herring, Rev. Mod. Phys. 34, 631 (1962).  
 264. C. Herring, M. Flicker, Phys. Rev. 134, A362 (1964).  
 265. Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский, ДАН СССР 151, 822 (1963).  
 266. W. J. Carr, Jr., M. Ashkin, J. Chem. Phys. 42, 2796 (1965).  
 267. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A123, 714 (1929).  
 268. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 45, 405 (1934).  
 269. E. A. Harris, J. Owen, Phys. Rev. Lett. 11, 9 (1963).  
 270. D. S. Rodbell, I. S. Jacobs, J. Owen, E. A. Harris, Phys. Rev. Lett. 11, 10 (1963).  
 271. J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).  
 272. R. Stuart, W. Marshall, Phys. Rev. 120, 353 (1960).  
 273. Э. Канер, ЖЭТФ 10, 67, 407 (1940).  
 274. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 18, 219 (1948).  
 275. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. UdSSR 8, 153 (1935).  
 276. I. R. Mac Donald, Proc. Phys. Soc. 64, 968 (1951).  
 277. F. Keffer, H. Kaplan, Y. Yafet, Am. J. Phys. 21, 250 (1953).  
 278. Ch. Kittel, Nuovo cim., Suppl. 6, № 3, 895 (1957).  
 279. M. I. Klein, R. S. Smith, Phys. Rev. 80, 1111 (1950).  
 280. G. Heller, H. A. Kramers, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 37, 378 (1934).  
 281. В. М. Цукерник, ФТТ 10, 1006 (1968).  
 282. C. Herring, Ch. Kittel, Phys. Rev. 81, 869 (1951).  
 283. М. И. Каганов, В. М. Цукерник, ЖЭТФ 35, 474 (1958).  
 284. М. И. Каганов, В. М. Цукерник, ФММ 5, 561 (1957).  
 285. M. Fallot, Ann. de phys. 6, 305 (1936).  
 286. P. Weiss, R. Forger, Ann. de phys. 12, 279 (1929).  
 287. P. Weiss, Ext. Actes VII Congr. intern. froid, vol. 1, Paris, p. 508, 1937.  
 288. Е. И. Кондорский, Л. Н. Федотов, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 432 (1952).  
 289. Е. И. Кондорский, В. Е. Роде, У. Гофман, ЖЭТФ 35, 549 (1958).  
 290. S. Foner, E. D. Thompson, J. Appl. Phys. Suppl. 30, 229S (1959).  
 291. В. Е. Роде, Р. Геррманн, ЖЭТФ 46, 1598 (1964).  
 292. S. A. Gajda, D. S. Miller, J. Appl. Phys. 31, 213 (1960).  
 293. R. Pauthenet, Ann. de phys. 7, 710 (1952).  
 294. К. П. Белов, С. А. Никитин, ФММ 9, 470 (1960).  
 295. В. А. Царев, Н. В. Заварницкий, ЖЭТФ 47, 2102 (1964).  
 296. Н. В. Волкенштейн, Т. Д. Зотов, ФММ 21, 463 (1966); Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 979 (1966).  
 297. A. C. Gossard, V. Jaccarino, J. P. Remeika, Phys. Rev. Lett. 7, 122 (1961).  
 298. A. M. Portis, A. C. Gossard, J. Appl. Phys. 31, 205S (1960).  
 299. G. B. Benedek, J. Armstrong, J. Appl. Phys. 32, 106S (1961).  
 300. H. L. Davis, A. Narath, Phys. Rev. 134, A433 (1964).  
 301. A. R. Miedema, H. V. Kempen, W. J. Huiskamp, Physica 29, 1266 (1963).  
 302. B. T. Matthias, R. M. Bozorth, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. Lett. 7, 160 (1961).  
 303. G. C. Low, Proc. Phys. Soc. 82, 992 (1963).  
 304. А. А. Самохвалов, В. Г. Бамбуров, Н. В. Волкенштейн, Т. Д. Зотов, А. А. Ивакин, Ю. Н. Морозов, М. И. Симонова, ФТТ 8, 2450 (1966).  
 305. S. H. Charap, E. L. Boyd, Phys. Rev. 133, A811 (1964).  
 306. J. S. Kouvel, Phys. Rev. 102, 1489 (1956).  
 307. R. P. Kenan, M. L. Glasser, F. J. Milford, Phys. Rev. 132, 47 (1963).  
 308. M. Dixon, F. E. Hoare, T. M. Holden, Phys. Lett. 14, 184 (1965).

309. D. T. Edmonds, R. G. Peterson, Phys. Rev. Lett. 2, 499 (1959); 4, 92 (1960).
310. H. Meyer, A. B. Harris, J. Appl. Phys. 31, 49S (1960).
311. J. E. Kunzler, L. R. Walver, J. K. Galt, Phys. Rev. 119, 1609 (1960).
312. S. S. Shinozaki, Phys. Rev. 122, 388 (1961).
313. S. R. Pollack, K. R. Atkins, Phys. Rev. 125, 1248 (1962).
314. H. Unruh, Jr., F. J. Milford, Phys. Rev. 123, 1619 (1961).
315. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, J. Appl. Phys. 30, 9S (1959).
316. J. Callaway, D. C. McCollum, Phys. Rev. 130, 1741 (1963).
317. M. Dixon, F. E. Hoare, T. M. Holden, D. E. Moody, Proc. Roy. Soc. 285, 561 (1965).
318. С. В. Вонсовский, Труды ИФМ АН СССР, № 20, 13 (1958).
319. D. R. Inglis, Phys. Rev. 46, 135 (1934).
320. F. Takano, J. Phys. Soc. Japan 14, 348 (1959).
321. Y. Mizuno, T. Izuyama, Prog. Theor. Phys. 22, 344 (1959).
322. W. J. Mullin, Phys. Rev. 136, A1126 (1964).
323. Ю. А. Изюмов, ФММ 8, 3 (1959).
324. Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ 50, 379 (1966).
325. P. G. de Gennes, Compt. rend. 247, 1836 (1958).
326. J. Chervallier, W. Baltensperger, Helv. Phys. Acta 34, 859 (1961).
327. Т. А. Карлан, Д. Н. Lyons, Phys. Rev. 129, 2072 (1963).
328. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 49, 682 (1965).
329. D. Mattis, Physics 1, 183 (1964).
330. F. Keffler, R. Loudon, J. Appl. Phys. 32, 2S (1961).
331. R. G. Boyd, J. Callaway, Phys. Rev. 138, A1621 (1965).
332. J. Szaniécki, Acta phys. Polon. 28, 599 (1965).
333. R. Weber, P. E. Tannenwald, Phys. Rev. 140, A498 (1965).
334. G. Heber, Fortschr. Phys. 1, 707 (1954).
335. W. Orehowski, Physica 4, 715 (1937).
336. Д. Н. Зубарев, УФН 71, 71 (1960).
337. А. И. Алексеев, УФН 73, 41 (1961).
338. J. D. Patterson, W. H. Southwell, Am. J. Phys. 36, 343 (1968).
339. M. Ristig, G. Obermaier, Zs. Phys. 136, 114 (1965).
340. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 53, 281 (1967); Препринт ИАЭ им. Курчатова, № 1312 (1967).
341. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 53, 1089 (1967); Препринт ИАЭ им. Курчатова, № 1314 (1967).
342. T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 13, 628 (1955).
343. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-Оглы, ФММ 26, 385 (1968).
344. М. А. Савченко, В. В. Тарасенко, ФТТ 9, 3284 (1967).
345. M. Wortis, Phys. Rev. 132, 85 (1963).
346. J. G. Hanus, Quaterly Prog. Rep. Sol. State and Mol. Theor. Group (MIT) 43, 96 (1962); 44, 38 (1962); 46, 137 (1962); Phys. Rev. Lett. 11, 336 (1963).
347. N. Fukuda, M. Wortis, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1675 (1963).
348. R. Silberglitt, A. B. Harris, Phys. Rev. Lett. 19, 30 (1967).
349. А. А. Овчинников, Письма ЖЭТФ 5, 48 (1967).
350. J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 25, 220 (1953).
351. H. Kaplan, Phys. Rev. 85, 1038 (1952).
352. J. H. Wood, G. W. Pratt, Jr., Phys. Rev. 107, 995 (1957).
353. E. O. Wollan, Phys. Rev. 148, 517 (1966).
354. Э. М. Пикалев, М. А. Савченко, И. Шойом, ЖЭТФ 55, 1404 (1968).
355. С. В. Малеев, ЖЭТФ 33, 1010 (1970).
356. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-Оглы, ФММ 30, 227, 449 (1970).
357. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-Оглы, Ю. Н. Скрыбин, J. de phys. 32, suppl. 2-3, C1-86 (1971).
358. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-Оглы, М. В. Медведев, J. de phys. 32, suppl. 2-3, C1-1076 (1971).
359. D. I. Lalovic, B. S. Tošić, J. B. Vujaklija, R. B. Žakula, Nuov. sim. 68, B75 (1970).
360. А. И. Мицек, А. С. Носков, Н. П. Колмакова, Phys. stat. sol. 41, 861 (1970).
361. J. I. Davis, Ann. of Phys. 58, 529 (1970).
362. C. G. Montgomery, J. I. Krugler, R. M. Stubbbs, Phys. Rev. Lett. 25, 669 (1970).
363. G. M. Sorland, P. M. Levy, Phys. Rev. 1B, 3043 (1970).
364. Г. Репке, ФММ 30, 655 (1970).
365. В. I. Halperin, P. C. Hohenberg, Phys. Rev. 188, 898 (1969).
366. J. B. Sokoloff, Phys. Rev. 173, 617 (1968).
367. В. В. Дружинин, А. С. Москвин, ФММ 26, 415 (1968).
368. В. М. Цукерник, ФТТ 10, 1006 (1968).

## ТЕОРИЯ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

### § 1. Предварительные замечания

Рассматривая в гл. 19 спиновую ветвь электронного энергетического спектра в ферромагнитном кристалле, мы не учитывали другие ветви этого спектра, интересуясь единственным типом элементарных возбуждений — ферромагнонами (нарушениями однородности самопроизвольной намагниченности). Такое упрощенное рассмотрение допустимо в случае ферромагнитных диэлектриков, у которых величина минимальной энергии активации  $(\Delta\varepsilon_{эл})_{\min}$  для всех электронных элементарных возбуждений (кроме ферромагнитных) значительно превышает величину энергетической щели (19.103), отделяющую самый нижний уровень энергии спин-волновой ветви спектра от основного уровня системы, т. е.

$$(\Delta\varepsilon_{эл})_{\min} \gg \mu_B H_{эфф}, \quad (20.1)$$

где  $H_{эфф}$  — сумма внешнего и внутренних магнитных полей. С другой стороны, для металлов и сплавов характерно существование возбуждений, у которых  $(\Delta\varepsilon_{эл})_{\min} = 0$ , т. е. энергетическая щель отсутствует и неравенство (20.1) нарушается. Это требует уточнения в трактовке ферромагнитных возбуждений в случае металлов, где необходимо учесть фермиевскую ветвь спектра электронов проводимости с  $(\Delta\varepsilon_{эл})_{\min} = 0$ , играющую существенную роль в формировании магнитных свойств металлов.

Выше отмечалось, что необходимым условием возникновения ферро- или антиферромагнетизма является наличие в кристалле атомов (ионов) переходных элементов. Особенности физико-химических свойств таких кристаллов связаны с существованием в электронной оболочке атомов недостроенных внутренних  $d$ - или  $f$ -слоев. Изучение изолированных атомов  $d$ - или  $f$ -элементов указывает на то, что в формировании их свойств, наряду с валентными электронами наружных  $s$ - или  $p$ -слоев, принимают активное участие также электроны внутренних недостроенных слоев. Естественно, что в конденсированных веществах (жидкостях и кристаллах), содержащих такие атомы, также следует ожидать активного участия электронов этих слоев в формировании физических свойств, в том числе и магнитных. Последнее обусловлено тем, что эти слои обладают нескомпенсированным электронным спином и орбитальным моментом и связанными с ними магнитными моментами (правило Хунда, см. гл. 2). Это и определяет заметный парамагнетизм в газообразном и жидком состоянии веществ, содержащих такие атомы. В твердом кристаллическом состоянии, кроме парамагнетизма (всегда наблюдаемого в области высоких температур), а также активного участия  $d$ -электронов в химических связях, при выполнении некоторых условий (см. ниже) могут возникать состояния с атомным магнитным порядком (ферро- или антиферромагнетизм). Естественно, конечно, что переход от изолированных атомов к конденсированным системам связан, как правило, с существенным изменением в пространственном распределении электронной плотности. Можно говорить о практическом сохранении электронной конфигурации изолированных

атомов лишь по отношению к пространственно наиболее глубоким и замкнутым слоям электронной оболочки \*). Подтверждением этого является большое сходство соответствующих рентгеновских термов изолированных атомов и кристаллов. Что же касается валентных электронов и электронов недостроенных *d*- или *f*-слоев, то их конфигурация при переходе от изолированного атома к кристаллу обычно радикально изменяется. При конденсации атомы сближаются настолько, что расстояния между их центрами (порядка параметра кристаллической решетки  $d \approx 10^{-8}$  см) становятся сравнимыми с их собственным диаметром. Поэтому внешние слои электронных оболочек перекрываются друг с другом и испытывают существенную перестройку. В зависимости от конкретной электронной структуры атомов эта перестройка может носить различный характер. Как уже отмечалось выше (см. гл. 11), здесь возможны следующие случаи.

1. Практически полная *делокализация* внешних электронов, которые превращаются в ферми-жидкость электронов проводимости, омывающую ионную кристаллическую решетку с локализованными «сгустками» электронной плотности у ядер из сохранившихся в практически неизменном виде замкнутых внутренних слоев оболочки отдельных атомов. Это случай металлических кристаллов (элементов или сплавов), в которых коллективизированные электроны проводимости обладают непрерывным спектром возбуждений фермиевского типа  $[(\Delta\varepsilon_{эл})_{мин} = 0]$ .

2. Перестройка в системе внешних электронов в кристалле состоит в образовании локализованных «мостиков» между отдельными ионами (соответствующих спиннасыщенным химическим связям). Это случай диэлектрических (полупроводниковых), ионных, валентных и молекулярных кристаллов. Энергетический уровень основного состояния такой локализованной системы бывших валентных электронов отделен энергетической щелью от возбуждений  $[(\Delta\varepsilon_{эл})_{мин} > 0]$ .

## § 2. Распределение зарядовой и спиновой электронной плотности в *d*- и *f*-металлах

Поскольку здесь рассматриваются магнитно-упорядоченные металлы, то прежде всего следует выяснить вопрос, какие электроны атомной оболочки коллективизируются, а какие нет и как те и другие участвуют в формировании магнитных свойств. Как только что указывалось, в основном речь идет о бывших валентных *s*- и *p*-электронах наружных слоев \*\*) и внутренних *недостроенных d*- и *f*-слоев.

Из общих качественных соображений можно ожидать, что в тех случаях, когда недостроенный слой атомной оболочки целиком делокализуется (а это относится, как правило, к недостроенным наружным *s*- и *p*-слоям), в кристалле обычно не возникает атомное магнитное упорядочение. Система коллективизированных электронов в этом случае (например, в щелочных металлах) обладает обычным для ферми-газа парамагнетизмом Паули — Дорфмана (см. гл. 11). Это, по-видимому, и имеет место во всех без исключения непериодических металлах и сплавах, построенных из атомов, в оболочках которых имеется лишь наружный недостроенный *s*- и *p*-слой, испытывающий сильный эффект коллективизации. Количественной мерой последней может служить относительная величина интеграла перекрытия [см. (19.9а)] волновых функций изолированных атомов соответствующего элемента, расположенных в двух соседних узлах кристалла. Чем больше этот интеграл, тем больше эффект коллективизации.

Вопрос об основном состоянии системы электронов проводимости в кристаллах представляет собой весьма сложную и еще далеко не решенную проблему. В модели свободного ферми-газа, когда полностью пренебрегают динамическим взаимодействием между электронами и учитывают лишь их статистическую корреляцию, основному состоянию соответствует однородное распределение зарядовой и спиновой плотности. Включение взаимодействия нарушает эту однородность. При этом надо различать электронный газ с большой и малой плотностям.

В первом случае кинетическая энергия электронов гораздо больше энергии электростатического отталкивания, и последнюю можно рассматривать как малое возмущение

\*) Хотя и здесь, конечно, имеют место некоторые изменения, связанные с внутрикристаллическими взаимодействиями (см. гл. 10).

\*\*) Эти наружные слои атомов могут быть как замкнутыми (спиннасыщенными), так и недостроенными и поэтому магнитноактивными.

В случае очень низкой плотности, наоборот, кинетическая энергия становится ничтожно малой по сравнению с потенциальной. Тогда разумно предположить, что в пространственном распределении электронной плотности устанавливается какой-то порядок, минимизирующий потенциальную энергию системы (Вигнер [1]). При этом можно ожидать появления ферро- или антиферромагнитного порядка при учете обменной энергии взаимодействия. Это вопрос детально рассмотрен в обзоре Херринга [2].

В принципе возможен еще один тип основного состояния электронного газа, когда зарядовая плотность однородна, или почти однородна, а спиновая плотность неоднородна. Говоря о таком состоянии, принято пользоваться термином «волны спиновой плотности» (ВСП, см. гл. 11). Впервые это предположение использовал Слэтер [3], затем Херринг [4] в связи с проблемой границ между доменами. К этой же проблеме относится вопрос об осцилляциях локальной спиновой поляризации в системе электронов проводимости при косвенном обменном взаимодействии  $4f$ -оболочек в редкоземельных металлах, а также проблема антиферро- и ферромагнитных геликондальных магнитных структур (см. ниже). Оверхаузер [5] считает, что синусоидальные спиновые структуры магнитных примесей в металле могут быть стабилизированы низколежущими возбужденными состояниями металла растворителя, обладающими синусоидальной спиновой плотностью, т. е. ВСП. Позже Оверхаузер [6] высказал предположение, что основное состояние электронного газа всегда носит характер ВСП. По-видимому, это реализуется в случае реальных металлов лишь в Cr [9—12] (см. гл. 22)\*.

Заметим, что при решении вопроса о возникновении магнитного порядка в системе электронов проводимости в кристалле существенно иметь в виду влияние периодического поля ионной решетки (см. ниже гл. 22, § 13, а также [13] и обзор Херринга [2]).

Металлы переходных элементов, их сплавы или соединения, содержащие хотя бы одну компоненту из таких элементов, можно разбить на две группы в зависимости от того, имеется ли недостроенный  $d$ - и  $f$ -слои. В соответствии с этим говорят о  $d$ - и  $f$ -металлах и сплавах. Такое разделение обусловлено тем, что эффективные радиусы  $f$ -слоев значительно меньше половины расстояния между ближайшими узлами в кристалле ( $r_f \ll d/2$ ), в то время как для  $d$ -слоев оба эти расстояния соизмеримы ( $r_d \gtrsim d/2$ ). Поэтому  $f$ -функции ионов ближайших соседей практически не перекрываются, а для  $d$ -функций может иметь место заметное перекрытие. Электронные конфигурации, средние радиусы (по Слэтеру [14])  $d$ -,  $f$ - и  $s$ -оболочек атомов переходных элементов и расстояния между ближайшими соседними ионами в кристаллической решетке металлов приведены в табл. 20.1. Это различие в размерах  $d$ - и  $f$ -слоев дает право предполагать, что эффект коллективизации должен иметь большое значение для  $d$ -металлов и практически не будет проявляться в  $f$ -металлах. Отсюда сразу следует, что ферро- и антиферромагнетизм гораздо чаще можно ожидать в  $d$ -металлах, чем в  $f$ -металлах, что в действительности и наблюдается. Ферро- или антиферромагнетизм обнаружен практически во всех 14 редкоземельных  $4f$ -металлах. Из 24  $d$ -металлов только в трех наблюдается ферромагнетизм (Fe, Co, Ni) и в двух — антиферромагнетизм (Cr, Mn).

Для количественного решения вопроса о поведении бывших  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -,  $f$ -электронов в кристалле необходимо провести либо строгий теоретический расчет распределения электронных зарядовой  $\rho(\mathbf{r})$  и спиновой  $S(\mathbf{r})$  плотностей (точно сделать это пока невозможно из-за очень больших математических трудностей), либо определить их экспериментально с помощью рентгеновских или нейтронных методов, что также представляет нелегкую задачу. Не останавливаясь на подробном обсуждении этого вопроса (см. также гл. 26), мы отметим лишь некоторые результаты рентгеновских и нейтронных исследований. (Подробнее см. Изюмов и Озеров (1966) и [15, 16]). Теоретически эти плотности можно найти, если известна волновая функция системы, либо квадрат ее модуля и дает пространственную плотность электронов. Из общей теории волновая функция электрона в кристалле имеет вид (см. гл. 11):

$$\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) u(\mathbf{k}; \mathbf{r}) c_{\sigma}(s), \quad (20.2)$$

где модулирующий множитель  $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  обладает периодичностью решетки, а вид его определяется потенциалом последней,  $c_{\sigma}(s)$  — спиновая функция электрона с проекцией спина  $\sigma$ ,  $s$  — спиновая «координата». Из (20.2) видно, что зарядовая плотность электронов в кристалле  $\rho(\mathbf{r})$  определяется модулирующим фактором  $u(\mathbf{k}; \mathbf{r})$  \*\*):

$$\rho(\mathbf{r}) = |u(\mathbf{k}; \mathbf{r})|^2. \quad (20.3)$$

\*) Оверхаузер [7] считает, что основное состояние электронной системы в таком типичном нормальном металле, как К, является состоянием типа ВСП. Теория Оверхаузера позволяет предсказать, например, зависимость от направления магнитного поля относительно осей кристалла для угловой корреляции при аннигиляции позитронного излучения в металле. Густавсон и Барнес [8] на образце К экспериментально проверили (с еще не окончательно доказанным результатом) это теоретическое предсказание.

\*\*) Строго говоря, пространственное распределение плотности электронов должно определяться с помощью точной многоэлектронной функции  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ; при этом плотность (20.3) определяется как интеграл от квадрата модуля этой функции, взятый по координатам всех остальных  $(N - 1)$  электронов:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N.$$



Некоторые характеристики металлов переходных групп  
Данные о межатомных расстояниях и типе решетки цитируются по книге  
Ормонта (1950)

а. Группа железа (3d)  
(Внутренняя электронная оболочка Ar:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ )

Атомный номер Z	Символ элемента	Электронная конфигурация наружных оболочек	Радиусы электронных слоев, Å		Расстояния между ионами в металле (Å) и тип решетки
			3d	4s	
21	Sc	$3d^4 s^2$	3,00	4,56	3,24 гекс. п. у. (α) 3,204 г. ц. к. (β)
22	Ti	$3d^2 4s^2$	2,36	4,35	2,900 гекс. п. у. (α) 2,875 о. ц. к. (β)
23	V	$3d^3 4s^2$	2,09	4,15	2,6274 о. ц. к.
24	Cr	$3d^5 4s$	1,96	4,98	2,493 о. ц. к. (α) 2,70 гекс. п. у. (β)
25	Mn	$3d^5 4s^2$	1,60	3,80	2,494 сложн. (α)
26	Fe	$3d^6 4s^2$	1,44	3,39	2,4778 о. ц. к. (α)
27	Co	$3d^7 4s^2$	1,30	3,51	2,507 гекс. п. у. (α)
28	Ni	$3d^8 4s^2$	1,19	3,40	2,4878 г. ц. к.
29	Cu	$3d^{10} 4s$	1,14	3,70	2,5509 г. ц. к.

б. Группа палладия (4d)  
(Внутренняя электронная оболочка Kr:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ )

Атомный номер Z	Символ элемента	Электронная конфигурация наружных оболочек	Радиусы электронных слоев, Å		Расстояния между ионами в металле (Å) и тип решетки
			4d	5s	
39	Y	$4d^5 s^2$	4,56	5,33	3,59 гекс. п. у.
40	Zr	$4d^2 5s^2$	3,75	5,08	3,18 гекс. п. у. (α) 3,126 о. ц. к. (β)
41	Nb	$4d^4 5s$	3,47	5,72	2,852 о. ц. к. (β)
42	Mo	$4d^5 5s$	2,98	5,42	2,72 о. ц. к. (β)
43	Te	$4d^5 5s^2$	2,44	4,44	2,735 гекс. п. у.
44	Ru	$4d^7 5s$	2,32	4,92	2,693 гекс. п. у.
45	Rh	$4d^8 5s$	2,09	4,70	2,684 г. ц. к. (β)
46	Pd	$4d^{10}$	4,75	—	2,7448 г. ц. к. (β)
47	Ag	$4d^{10} 5s$	3,29	4,32	2,883 г. ц. к. (β)

в. Группа редких земель—лантаниды (4f)  
(Внутренняя электронная оболочка Xe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ )

Атомный номер Z	Символ элемента	Электронная конфигурация наружных оболочек	Радиусы электронных слоев, Å			Расстояния между ионами в металле (Å) и тип решетки
			4f	5d	6s	
57	La	$5d^6 s^2$	—	5,33	5,88	3,71 гекс. (α)
58	Ce	$4f^5 d^6 s^2$	1,14	5,33	5,88	3,634 г. ц. к. (β) 3,65 гекс. п. у. (α)
59	Pr	$4f^6 s^2$	1,11	—	6,20	3,662 гекс. (α) 3,642 г. ц. к. (β)
60	Nd	$4f^4 6s^2$	1,05	—	6,20	3,657 гекс. п. у.
61	Pm	$4f^5 6s^2$	1,00	—	6,20	—
62	Sm	$4f^6 6s^2$	0,96	—	6,20	—
63	Eu	$4f^7 6s^2$	0,92	—	6,20	—
64	Gd	$4f^7 5d^6 s^2$	0,85	5,33	9,80	4,084 о. ц. к.
65	Tb	$4f^8 5d^6 s^2$	0,83	5,33	9,80	3,622 гекс. п. у.
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	0,80	—	6,20	3,585 гекс. п. у.
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	—	—	6,20	3,578 гекс. п. у.
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	—	—	6,20	3,557 гекс. п. у.
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	0,78	—	6,20	3,532 гекс. п. у.
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	0,70	—	6,20	3,523 гекс. п. у. 3,866 г. ц. к.

г. Группа платины (5d)

(Внутренняя электронная оболочка  $Yb^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6$ )

Атомный номер Z	Символ элемента	Электронная конфигурация наружных оболочек	Радиусы электронных слоев, Å		Расстояния между ионами в металле (Å) и тип решетки
			5d	6s	
71	Lu	5d6s <sup>2</sup>	5,33	9,80	3,509 гекс. п. у.
72	Hf	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	4,35	9,33	3,14 гекс. п. у. (α)
73	Ta	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	3,72	8,40	2,854 о. ц. к.
74	W	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	3,25	7,90	2,735 о. ц. к. (α)
75	Re	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	2,86	7,35	2,755 гекс. п. у.
76	Os	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	2,56	6,88	2,725 гекс. п. у.
77	Ir	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	2,32	6,53	2,708 г. ц. к.
78	Pt	5d <sup>9</sup> 6s	2,22	7,51	2,769 г. ц. к.
79	Au	5d <sup>10</sup> 6s	1,94	7,06	2,833 г. ц. к.

д. Группа актинидов (5f и 6d)

(Внутренняя электронная оболочка  $Rn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 \times 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$ )

Атомный номер Z	Символ элемента	Электронная конфигурация наружных оболочек	Радиусы электронных слоев, Å			Расстояния между ионами в металле (Å) и тип решетки
			5f	6d	7s	
89	Ac	6d7s <sup>2</sup>	—	—	—	—
90	Th	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	—	5,80	~ 10	3,59 г. ц. к.
91	Ra	5f <sup>2</sup> 6d7s <sup>2</sup> (?)	—	4,8	~ 9	3,25 тетрагон.
92	U	5f <sup>3</sup> 6d7s <sup>2</sup>	—	4,1	8,4	2,77 сложн. 2,97 о. ц. к.
93	Np	5f <sup>4</sup> 6d7s <sup>2</sup> (?)	1,11	5,88	10	
94	Pu	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	—	
95	Am	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	1,11	—	6,2	
96	Cm	5f <sup>7</sup> 6d7s <sup>2</sup> (?)	1,07	—	6,2	
97	Bk	5f <sup>8</sup> 6d7s <sup>2</sup> (?)	—	—	—	
98	Cf	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> (?)	—	—	—	

К сожалению, пока еще неизвестна не только точная многоэлектронная функция электронов кристалла, но даже сколько-нибудь точная одноэлектронная функция (20.2), что не позволяет произвести корректный расчет плотности (20.3). В последнее время этому вопросу уделяется большое внимание и появились работы, в которых делаются попытки, используя метод Хартри — Фока, рассчитать возможно точно электронную плотность в переходных металлах (см. Ватсон и Фримен [17]). Однако наиболее надежные сведения пока получают из опыта по измерению атомных форм-факторов при определении сечений рассеяния в кристаллах рентгеновских лучей и нейтронов. Атомный форм-фактор рассеяния  $F(q)$  [Ландау и Лифшиц (1963), Компанец (1957), Слэтер [18]] находится в прямой связи с плотностью  $\rho(r)$  электронной оболочки атома \*):

$$F(q) = \int \rho(r) \exp(iqr) dr, \quad (20.4)$$

где  $q$  — изменение вектора импульса рассеиваемой атомом частицы (фотона или нейтрона), возникающее при столкновении. Поскольку, как это видно из (20.4), форм-фактор и плотность связаны фурье-преобразованием, в предельном случае однородной плотности (случай свободных электронов:  $\psi(k; r) \approx \exp(ikr)$  и  $\rho = \text{const}$ ) для форм-фактора имеем  $F(q) = \delta(q)$ , т. е. рассеяния нет: в противоположном предельном случае максимально неоднородного распределения электронов  $\rho(r) = \delta(r)$  форм-фактор не зависит от угла рассеяния  $F(q) = \text{const}$ . Очевидно, что в наиболее интересных промежуточных случаях  $F(q)$  является какой-то функцией  $q$ , определяя которую на опыте, можно с помощью (20.4) найти и  $\rho(r)$ .

Поскольку спиновая плотность связана в основном лишь с наружной частью оболочки атома, то максимум радиального распределения спиновой плотности лежит

\* В случае рентгеновских лучей под  $\rho(r)$  следует понимать плотность электронного заряда, а в случае нейтронов — плотность нескомпенсированных магнитных моментов, т. е. разность плотностей заряда для электронов с + и — спинами:  $\Delta\rho(r) = \rho_+(r) - \rho_-(r)$ .

дальше от центра ядра, чем максимум зарядовой плотности. Отсюда из (20.4) сразу следует, что магнитный форм-фактор нейтронов спадает с ростом  $q$  быстрее, чем рентгеновский форм-фактор, как это видно из рис. 20.1.

Из сказанного ясна важность измерений рентгеновских и нейтронных форм-факторов переходных металлов. Вейсс и де Марко [19] сделали первую попытку экспериментального определения рентгеновского форм-фактора в чистых металлах группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu). Они поставили задачу экспериментально разделить электронную плотность в кристалле на три части:

1) плотность заполненной оболочки типа атома аргона, содержащую во всех исследуемых металлах 18 электронов (см. табл. 20.1а):

2) плотность электронов, радиальное распределение которых у узлов решетки напоминает атомные 3d-электроны;

3) коллективизированные электроны (4s, 4p) с плотностью, близкой к однородной.

Опыт заключается в измерении абсолютных форм-факторов и вычитании из них вкладов от замкнутой оболочки с конфигурацией Ar, которые рассчитываются по обычному методу самосогласованного поля для изолированного атома. При этом, также предполагается, что радиальное распределение 4s- и 4p-электронов в кристалле таково, что их форм-факторы исчезающе малы при всех углах Брэгга — Вульфа для кристаллов металлов группы железа с высокой симметрией. После вычитания вклада «замкнутой оболочки Ar» в форм-факторе остается лишь вклад от локализованной части плотности 3d-электронов. Используя далее формулу (20.4), можно определить эту радиальную плотность. В результате обработки измерений Вейсс и де Марко получили в исследованных кристаллах для среднего числа локализованных 3d-электронов, приходящихся на один узел, следующие значения:

Cr	Fe	Co	Ni	Cu
0,2	2,3	8,4	9,7	9,8

с точностью в каждом случае порядка  $\pm 0,3$  электрона на узел. Результаты этих экспериментов для случая Fe были подвергнуты серьезной критике как с экспериментальной [20—22], так и с теоретической [23] стороны. В частности, Баттермен и др. [21] произвели весьма детальное измерение рентгеновских форм-факторов для Fe, Cu и Al и нашли, что для Fe, в отличие от результатов работы [19], число локализованных 3d электронов у узла решетки равно не 2,3, а ближе к значению для свободного атома (около 6). Пока нет оснований считать полученные результаты окончательными. Здесь требуется еще большая и кропотливая работа. Однако, сама постановка таких исследований весьма актуальна для всей проблемы переходных металлов. Работа Вейсса и де Марко [19], несмотря на ошибку для случая железа, послужила началом нового направления исследований по изучению рентгеновских и нейтронных форм-факторов и уточнению методов расчета электронной плотности в кристаллах.

Важную информацию об электронной плотности в кристалле дает изучение магнитных форм-факторов с помощью поляризованных пучков медленных нейтронов. В соответствии с общей формулой (20.4) нейтронный форм-фактор, нормированный на число электронов в ячейке Вигнера — Зейтца [см. Зейтц (1949); Бете и Зоммерфельд (1938)], связан с плотностью нескомпенсированных электронных спинов  $\Delta\rho$  ( $r$ ) формулой (Вейсс и Фримен [24])

$$F_{\text{нейтр}}(q) = \int_{\tau} \{N_+ |\psi_+(r)|^2 - N_- |\psi_-(r)|^2\} \exp(iqr) dr, \quad (20.5)$$

где  $|\psi_+(r)|^2$  и  $|\psi_-(r)|^2$  — плотности зарядов, нормированные на единицу объема и на один электрон, а  $N_+$  и  $N_-$  — число электронов соответственно для проекций спина  $\uparrow$  и  $\downarrow$ . Интегрирование в (20.5) ведется по объему  $\tau$  ячейки Вигнера — Зейтца. Форм-фактор рентгеновских лучей, очевидно, имеет вид

$$F_{\text{рентг}}(q) = \int_{\tau} \{N_+ |\psi_+(r)|^2 + N_- |\psi_-(r)|^2\} \exp(iqr) dr. \quad (20.6)$$

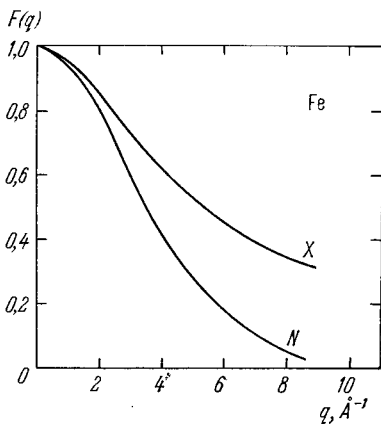


Рис. 20.1. Нейтронный  $N$  и рентгеновский  $X$  форм-факторы  $F(q)$  железа как функции волнового числа  $q$ , определяемого изменением импульса рассеиваемой атомом частицы:  $q = 4\pi \sin\phi/\lambda$  ( $\lambda$  — длина волны фотона или нейтрона,  $\phi$  — угол рассеяния) (Натанс и Пикар [16]).

При  $q = 0$  форм-фактор  $F_{\text{нейтр}}(0) = N_+ - N_-$ , т. е. равен среднему атомному магнитному моменту в единицах  $\mu_B$ , а  $F_{\text{рентг}}(0) = N_+ + N_- = Z$ , т. е. равен атомному номеру элемента. При этом вклад 18 электронов оболочки Ag предполагается таким же, как и в свободном атоме. Для  $F_{\text{нейтр}}$  оболочки Ag дает незначительный вклад, поскольку для нее выполняется во всех точках ячейки приближенное равенство  $N_+ |\psi_+(r)|^2 \approx N_- |\psi_-(r)|^2$ .

Для рентгеновского форм-фактора (20.6) вклад от оболочки Ag можно вычесть, предварительно рассчитав его для свободного атома по методу самосогласованного поля. Таким образом, формулы (20.5) и (20.6) дают нам форм-факторы, обусловленные рассеянием нейтронов и рентгеновских фотонов на 3d- и 4s- — 4p-электронах. Вейсс

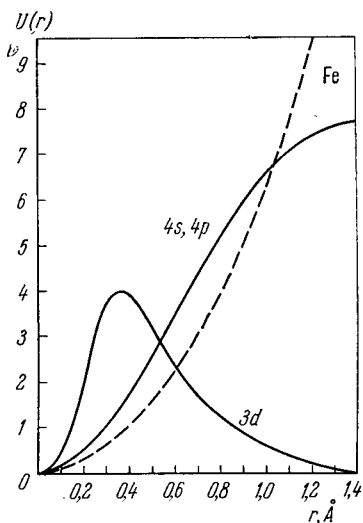


Рис. 20.2. Радиальное распределение электронной плотности  $U(r)$  в кристалле Fe (в условных единицах) с нескомпенсированным спином (кривая 3d) и с нулевым спином (кривая 4s, 4p). Пунктирная кривая — радиальное распределение плотности при однородном распределении заряда в кристалле (Вейсс и Фримен [24]).

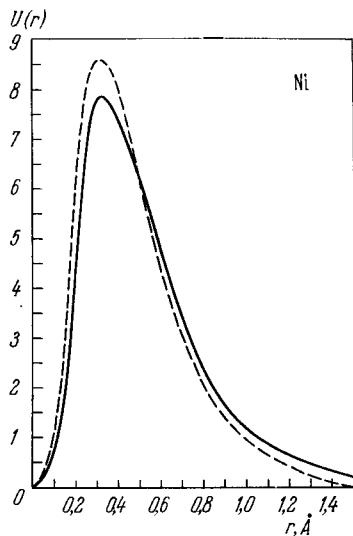


Рис. 20.3. Радиальное распределение плотности  $U(r)$  полного заряда у узла решетки Ni (сплошная кривая) и радиальное распределение спиновой плотности, нормированные на одно и то же число электронов (пунктирная кривая). Масштаб по оси ординат в условных единицах (Вейсс и Фримен [24]).

и Фримен [24], используя новые методы расчета форм-факторов [17], а также данные рентгеновских [19—22] и нейтронографических [25] исследований, вычислили плотность электронов для кристаллов Fe и Ni \*). На рис. 20.2 приведены кривые зависимости от  $r$  (где  $r$  — расстояние от центра ядра) плотности  $U(r)$  электронов в кристалле Fe для слоев с нескомпенсированным спином (кривая 3d), а также для слоев со скомпенсированным спином (4s и 4p). Там же нанесена пунктирная кривая для однородной плотности с нулевым форм-фактором для всех углов Вульфа — Брэгга. Из сравнения кривых для 3d- и 4s — 4p-электронов с пунктирной видно, что плотность 4s — 4p-электронов близка к однородной, тогда как плотность 3d-электронов резко локализована. Таким образом, по данным работы [24] магнитный момент в кристалле Fe создается зарядом с плотностью  $2,2 |\psi_+(3d)|^2$ , локализованным у узлов кристалла, а все остальные 3d-электроны (3,8 на узел) образуют вместе с двумя 4s-электронами близкую к однородному распределению систему коллективизированных электронов с плотностью

$$2,9 [|\psi_+(4s, 4p)|^2 + |\psi_-(4s, 4p)|^2].$$

В случае кристаллов Ni картина оказывается иной. Здесь спиновая плотность получается от 3d-электронов в количестве 5,0 на узел с проекцией спина (+) и в количестве 4,4 на узел с проекцией спина (—). На рис. 20.3 приведена кривая для распределения плотностей локализованного заряда и спина у узла кристалла Ni. Различие кривых рис. 20.3 показывает небольшое смещение к центру узла спиновой плотности. Оно обусловлено обменным взаимодействием электронов 3d-слоя при наличии отличного от нуля суммарного спина слоя, что и приводит к разному распределению зарядовой плотности для электронов с различной ориентацией спина. Опыт позволил уста-

\*) При этом учитывается отклонение от сферической симметрии для электронной плотности у узлов кристалла, приводящее к появлению «наростов» на кривой  $F(q)$ . Далее также учитывалось влияние кристаллического поля на 3d-состояния (взаимное расположение 3-d уровней, частичное снятие их вырождения, см. гл. 10).

новить, что в Ni 3d-электроны (5,0 на узел) имеют радиальную плотность  $U_+(r)$ , несколько более сжатую к центру узла, чем плотность  $U_-(r)$  у 4,4 на узел 3d-электронов с противоположной проекцией спина. На рис. 20.4 приведены кривые разности этих плотностей для Ni (пунктирная кривая) и для Fe (сплошная кривая). Для Fe различие  $U_+$  и  $U_-$  больше, чем у Ni; это связано с более сильным обменом в Fe и с большей величиной спина.

Важно учитывать анизотропию (асферичность) форм-факторов, определяемую симметрией кристалла. Форм-фактор для каждого из электронных состояний, на которые расщепляется вырожденный  $d$ - и  $f$ -уровень в кристаллическом поле данной симметрии (например, трехкратно вырожденный  $t_{2g}$  и двукратно вырожденный  $e_g$  уровень,

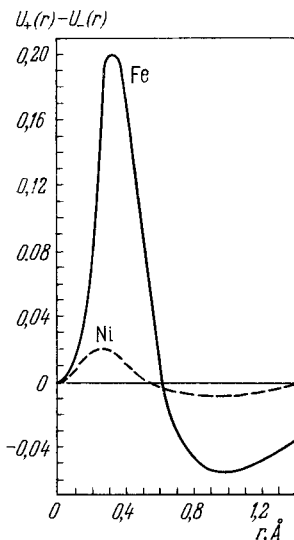


Рис. 20.4. Разность плотностей заряда  $U_+(r) - U_-(r)$  (на один электрон) для двух спиновых проекций (+и-) в изолированном атоме Fe (сплошная кривая) и в атоме Ni (пунктирная кривая) (Вейсс и Фримен [24]).

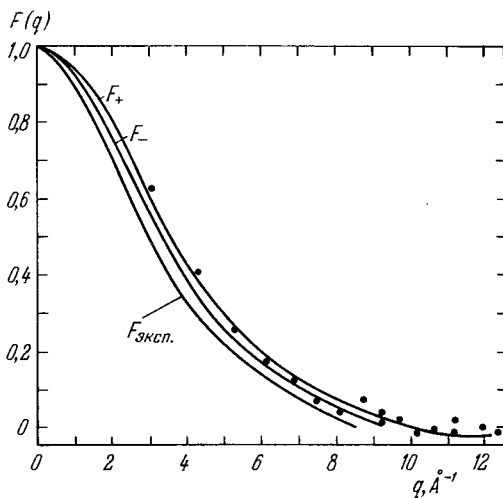


Рис. 20.5. Нейтронный форм фактор  $F(q)$  ( $q = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ) нейтрального атома Fe. Теоретические кривые  $F_+$  и  $F_-$  (Вуд и Прайт [31]); опытная кривая  $F_{\text{эксп}}$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  по данным Натанса и др. [25] и [32]. Экспериментальные точки получены на металлическом Fe (Шалл и Ямада [30]).

возникающие из пятикратно вырожденного 3d-уровня в поле кубической симметрии) можно представить сумму сферической и асферической частей (см., например, [26]).

Приведенная выше теоретическая интерпретация опытов по нейтронно-дифракции ограничена приближенностью используемого метода самосогласованного поля. Ватсон и Фримен [28] указали, что благодаря эффектам спиновой поляризации возникает измеримое различие в нейтронном и рентгеновском форм-факторах, что затрудняет получение прямой и детальной информации о распределении 3d-электронов с помощью измеряемых нейтронных форм-факторов. Кроме того, эти авторы обратили внимание еще на одну трудность, возникающую при интерпретации результатов по измерению форм-факторов в опытах типа Вейсса и де Марко [19] и заключающуюся в том, что теоретическая интерпретация форм-факторов существенно зависит от степени «ионизации» атомов в кристалле, которая не может быть определена из этих опытов. В связи с этим интересен расчет Вуда [29], в котором показано, что одноэлектронные функции  $d$ -полосы в о. ц. к. решетке Fe уменьшают степень своей делокализации при переходе от «дна» полосы к ее «верху». При этом Вуд считает, что его расчеты находятся в противоречии с данными работы [19]. Херринг [23] из простых электростатических соображений показал, что ни число 3d-электронов, ни их пространственное распределение не могут существенно отличаться от соответствующих величин для изолированного атома. В основном, его доводы сводятся к тому, что при равномерном «размазывании» заряда 3d-электронов по всей ячейке увеличивается их электростатическая энергия взаимодействия с положительно заряженным ионным остовом.

В качестве примера определения распределения спиновой плотности в кристаллах по нейтронным измерениям (с помощью поляризованных пучков нейтронов) рассмотрим случай Fe. Этот металл был исследован в работах [25, 30]. На рис. 20.5 показаны экспериментальные точки работы [30] в сравнении с теоретическими кривыми форм-факторов  $F_+$  и  $F_-$  для свободного атома Fe (для  $3d_{\frac{5}{2}}$  и  $3d_{\frac{3}{2}}$ ), вычисленными Вудом и Прайтом [31], а также экспериментальной кривой, полученной Натансом и др. [32] для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в магнетите. Экспериментальные точки лежат выше теоретической кривой  $F_+$  и экспериментальной для  $\text{Fe}^{3+}$ . Это показывает, что в кристалле Fe спиновая плотность несколько больше, чем в свободном атоме или в ионном соединении. Наличие пар

экспериментальных точек на рис. 20.5 при одном и том же абсолютном значении волнового вектора  $q$ , указывает на асферичность спиновой плотности. Точки в этих парах относятся к отражениям от плоскости с разными миллеровскими индексами  $n, m, l$ , но с одинаковыми суммами их квадратов  $n^2 + m^2 + l^2$  (например, (511) и (333) в г. ц. к. решетке), т. е. к одному и тому же модулю вектора  $q$ , но к двум различным его направлениям. Этот вывод о несферичности нашел широкое подтверждение на множестве

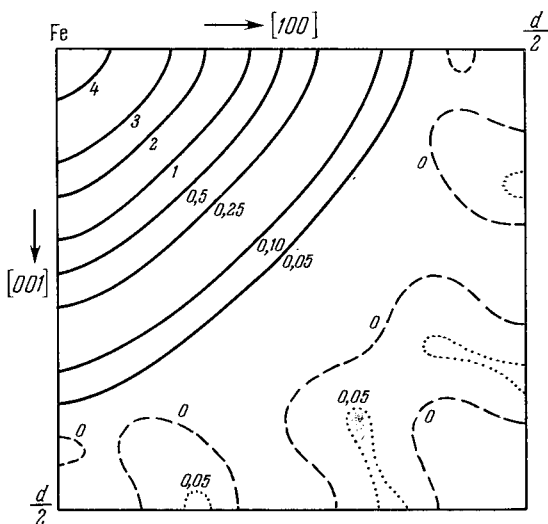


Рис. 20.6. «Топографическая карта» распределения спиновой плотности в плоскости типа (010) элементарной ячейки кристалла Fe ( $d$ —период решетки). Цифры на кривых дают значения плотности магнитного момента в единицах  $\mu_B/\text{Å}^3$ ; пик  $\text{Fe}^{3+}$  находится в левом верхнем углу чертежа (Шалл и Ямада [30]).

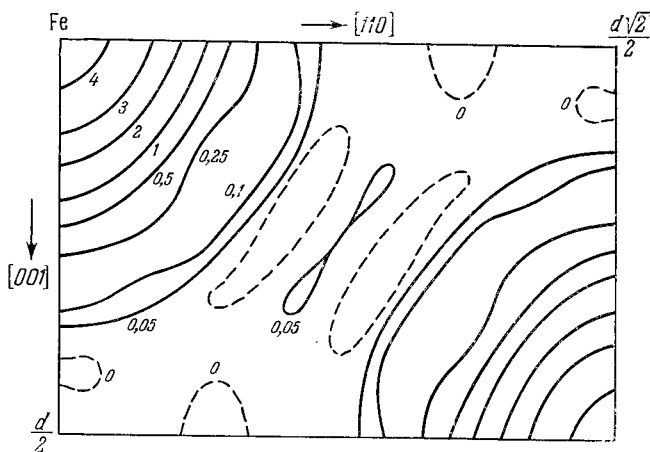


Рис. 20.7. «Топографическая карта» распределения спиновой плотности в плоскости типа (110) элементарной ячейки кристалла Fe. Обозначения те же, что и на рис. 20.6 (Шалл и Ямада [30]).

исследованных кристаллов. На рис. 20.6 и 20.7 в качестве примера показаны «топографические карты» распределения спиновой плотности соответственно для двух плоскостей (010) и (110) в элементарной ячейке кристалла Fe по данным [30]. Из этих данных (где отдельные линии соединяют точки с одинаковым значением спиновой плотности, а цифры около них означают величину плотности магнитного момента в единицах  $\mu_B/\text{Å}^3$ ), видна существенная асимметрия распределения спиновой плотности у узлов кристалла. Так, из рис. 20.6 видно, что линии постоянной плотности более сжаты в направлении оси [110], чем вдоль оси [100], а из рис. 20.7 видно, что картина линий вдоль оси [111] еще более сжата к центру атома Fe. Аналогичные карты были получены также для Co [33] и Ni [25, 34]. Весьма интересны измерения магнитного форм-фактора Ni, проведенные Муком [35], для первых 27 брэгговских отражений с помощью поляризованных нейтронов. Он также обнаружил асферическое распределение спиновой плот-

ности. Анализ опытных данных позволил с достаточным основанием считать, что  $81 \pm 1\%$   $3d$ -магнитных электронов находятся на  $t_{2g}$  орбитах, а также, что намагниченность на атом в кристалле складывается из следующих трех компонент (на атом): 1)  $0,656 \mu_B$  — спиновый (положительный) вклад  $3d$ -электронов; 2)  $0,055 \mu_B$  — орбитальный (положительный) вклад  $3d$ -электронов; 3)  $-0,105 \mu_B$  — отрицательный вклад. Последний был обнаружен также в работах Шалла и Ямада [30] и Муна и др. [33] соответственно для Fe и Co; он обусловлен либо отрицательной спиновой поляризацией  $4s$ -электронов, либо таким же эффектом внутри  $3d$ -системы.

Итак, по-видимому, необходимым, но еще недостаточным условием существования ферро- и антиферромагнетизма в металлах является сохранение (хотя бы частичное) недоростроенного  $d$ - или  $f$ -слоя электронной оболочки с нескомпенсированными магнитными моментами, достаточно локализованного около узлов решетки. Можно высказать следующее соображение о распределении электронной плотности в ферро- и антиферромагнитных металлах. Вокруг положительно заряженных ионных остовов, с практически неискаженной и спи- насыщенной электронной оболочкой расположены частично сохранившиеся (по сравнению с оболочкой изолированных атомов) недоростроенные  $d$ -слои, или почти полностью сохранившие свою атомную локализацию  $f$ -слои с нескомпенсированными магнитными моментами. Эта квазилокализованная система омывается ферми-жидкостью электронов проводимости из бывших валентных  $s$ - и  $p$ -электронов и в некоторых случаях частично также из  $d$ -электронов.

### § 3. Обменное взаимодействие в $f$ - и $d$ -металлах

В переходных  $d$ - и  $f$ -металлах приобретает особенно важное значение вопрос о происхождении атомного магнитного порядка. В редкоземельных кристаллах недоростроенные  $4f$ -слои практически не перекрываются (именно поэтому они сохраняют тот же локализованный характер, какой они имели в изолированном атоме). В связи с этим невозможно существование сильного прямого  $f - f$ -обменного взаимодействия. Вместе с тем, например, в случае Gd точка Кюри  $\Theta$  достаточно высока ( $\approx 300^\circ \text{K}$ ), следовательно, порядок величины энергетического параметра  $A_{ff} \sim k_B \Theta$ , характеризующего  $f - f$ -обменную связь, оказывается порядка  $3 \cdot 10^{-14}$  эрг. Учитывая это обстоятельство, Зинер [36] высказал предположение, что в формировании положительного обменного взаимодействия активную роль должны играть электроны проводимости (см. работы [37—40]). Идея Зинера также приобрела интерес, когда было обнаружено, что в сильно разбавленном растворе Mn ( $\ll 2\%$ ) в диамагнитном Cu наблюдается антиферро- и ферромагнитное состояние с точками Кюри и Нееля порядка  $25^\circ \text{K}$  (см. [41—43]). В таких разбавленных растворах (как и в случае чистых редкоземельных металлов) прямое короткодействующее обменное взаимодействие между парамагнитными ионами Mn исчезающе мало из-за больших расстояний между этими ионами (более  $10d$ ). Приходится предположить, что антиферро- или ферромагнитное состояние в этих сплавах вызвано эффективной дальнедействующей обменной связью, обусловленной  $s - d$ - (или  $s - f$ -) обменом между электронами проводимости и парамагнитными ионами или косвенным обменом между этими ионами через возбужденные состояния электронов наружных слоев, лежащих между ними диамагнитных ионов Cu или других элементов (см. гл. 21).

Еще труднее вопрос о возникновении ферро- и антиферромагнитного состояний в  $d$ -металлах. Заметное перекрытие  $d$ -функций в кристалле как будто позволяет говорить о прямой  $d - d$ -обменной связи. Однако, как мы видели в гл. 19, до сих пор нет ясности, может ли эта связь обеспечить наблюдаемые величины точек Кюри и Нееля; не выяснено также влияние коллективизации  $d$ -электронов на характер и величину обменной связи. Анализ электронных свойств  $d$ -металлов (их электронной теплоемкости, парамагнитной восприимчивости, рентгеновских спектров, электропроводности и т. п.) позволяет утверждать, что система электронов проводимости в них существенно отличается по своим характеристикам от таковой, например, для непереходных щелочных металлов или для Cu, Ag и Au. Это отличие прежде всего заключается в заметно повышенной плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми (определяемой

по величине электронного вклада в теплоемкость металла в области низких температур порядка  $1^\circ \text{K}$ ), что является непосредственным доказательством того факта, что  $d$ -электроны входят в коллективизированную систему электронов проводимости. Вместе с тем описанные выше измерения нейтронных и рентгеновских форм-факторов в этих металлах указывают на практически почти неизменную (по сравнению с изолированными атомами) локализацию вклада в электронную плотность от  $d$ -электронов. Можно с известным правом сказать, что в  $d$ -металлах у электронов имеет место своего рода «суперпозиция» кристаллической коллективизации и пространственной локализации, характерной для изолированных атомов. Эта суперпозиция отражена и в записи волновой функции электрона (20.2) в кристалле. Фактор плоской волны  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  характеризует тенденцию коллективизации, а модулирующий множитель  $u(\mathbf{k}; \mathbf{r})$  — локализацию у узлов. Как мы видели выше, при рассмотрении атомных форм-факторов в  $d$ -металлах модулирующий множитель очень близок к атомным  $d$ -функциям. В металлах нормальных групп в системе коллективизированных электронов обменные силы подавляются фермиевской энергией (см. гл. 11) и не могут привести к возникновению магнитного порядка. В переходных же металлах ситуация для обменных сил может оказаться более благоприятной. Поэтому в некоторых случаях в них и наблюдается ферро- или антиферромагнетизм, как результат преобладания обменной связи. Именно, как будет показано ниже, наличие узких энергетических полос бывших внутренних  $d$ -электронов при сохранении заметной локализации зарядовой и спиновой плотности у узлов кристалла и делает возможным спиновое упорядочивание в системе коллективизированных  $s$ - и  $d$ -электронов в  $d$ -металлах и сплавах.

Таким образом, происхождение обменной связи электронных магнитных моментов в металлах обусловлено активным влиянием электронов проводимости на систему нескомпенсированных магнитных моментов бывших  $d$ - и  $f$ -электронов.

Наряду с этим возникает другой важный вопрос об *обратном* влиянии системы  $d$ -электронов (или  $f$ -электронов) и вообще атомного магнитного порядка на свойства системы электронов проводимости и через них на весь комплекс электронных свойств переходных металлов.

Так, например, в случае *ферромагнетизма* результирующая самопроизвольная намагниченность связана со снятием спинового вырождения в системе электронов проводимости. Это приводит к «сдвигу» энергетических уровней для электронов с  $+$  и  $-$  проекциями спина, а также к аналогичному расщеплению внутренних уровней ионных остовов. На рис. 20.8 показано, к чему приводит это расщепление уровней для ферми-газа электронов проводимости в металлах. На каждой из шести схем ( $a - e$ ) рис. 20.8 показаны графики зависимости от энергии  $\epsilon$  плотностей состояний  $g_+(\epsilon)$  и  $g_-(\epsilon)$  для электронов проводимости соответственно с  $+$  и  $-$  проекциями спина. (Для упрощения предполагается, что функции  $g_{\pm}(\epsilon)$  имеют квадратичную зависимость от  $\epsilon$ .) Заштрихованные участки полукружностей соответствуют занятым уровням. Рис. 20.8,  $a$  и 20.8,  $g$  отвечают случаю, когда обменного расщепления уровней нет, поэтому заполнение полос для  $+$  и  $-$  спинов совершенно одинаковое и разделение энергетической полосы на подполосы для электронов с  $+$  и  $-$  спинами носит чисто формальный характер. На рис. 20.8,  $b$ ,  $в$ ,  $д$  и  $e$  показана картина этих подполос при наличии обменного расщепления ( $\Delta\epsilon_{об} \neq 0$ ). При этом на рис. 20.8,  $b$ ,  $в$  подполосы для  $+$  и  $-$  спинов оставлены несмещенными, и показано лишь изменение их заполнения электронами (на рис. 20.8,  $b$  для случая  $\Delta\epsilon_{об} < \zeta_0$ , где  $\zeta_0$  — энергия Ферми в нулевом приближении, т. е. при  $\Delta\epsilon_{об} = 0$ , а на рис. 20.8,  $в$  — для случая  $\Delta\epsilon_{об} > \zeta_0$ ) и введены обозначения уровней Ферми  $\zeta_+$  и  $\zeta_-$  в каждой из подполос. На рис. 20.8,  $д$ ,  $e$  показана картина со смещенными подполосами для тех же двух случаев. Из этих схем видно, что при таком смещении в обоих



подполосах имеется общий уровень Ферми  $\zeta$ , от которого обычно и ведется отсчет энергии.

Количественно эффект расщепления полос в общем виде может быть описан включением в гамильтониан системы электронов металла членов вида [44—48]

$$A_{sd}(\mathbf{r}) \mathbf{M} \cdot \mathbf{s}, \quad (20.7)$$

где  $\mathbf{M}$  — намагниченность системы электронов кристалла,  $\mathbf{s}$  — оператор вектора спина электрона проводимости, а  $A_{sd}(\mathbf{r})$  — энергетический параметр обменного взаимодействия между электронами и намагниченностью, в общем случае являющейся функцией координат. Более конкретный вид оператора (20.7) можно получить из общих соображений кристаллохимической и магнитной симметрии данного металла. Оператор типа (20.7) при этом будет, конечно, содержать параметры типа  $A_{sd}$ , для определения которых необходимы более детальные микроскопические представления об электронной структуре кристалла (подробнее см. ниже). В частном случае, если систему электронов проводимости можно рассматривать как газ ферми-частиц с произвольным законом дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , то общий вид последнего в «изотропном» по спиновым членам приближении дается формулой

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + A_{sd}(\mathbf{k}) M_z \sigma, \quad (20.8)$$

где  $\mathbf{k}$  — вектор квазиимпульса электрона проводимости,  $\sigma$  — проекция его спина, а  $M_z$  — проекция намагниченности системы на ось квантования  $z$ ,  $\varepsilon_0(\mathbf{k})$  — часть энергии ферми-частицы, не зависящая от спина,  $A_{sd}(\mathbf{k})$  — параметр обменной связи, вообще говоря, зависящий от  $\mathbf{k}$ .

В случае *антиферромагнетизма* атомный магнитный порядок (наличие магнитных подрешеток) в кристалле также оказывает существенное влияние на характер движения электронов проводимости. Это можно понять из того факта, что в антиферро- и ферромагнитных кристаллах электрон проводимости при переходе от узла одной магнитной подрешетки к узлу другой будет переходить от узла со спином одной какой-то величины и одного направления к узлу со спином другой величины и направления, т. е. движение электронов будет происходить в своего рода упорядоченном спиновом «сплаве». Поэтому состояние электронов проводимости в кристалле с несколькими магнитными подрешетками должно существенно отличаться от их состояния в кристалле с одной подрешеткой или в парамагнитном кристалле. Отличие сводится к тому, что в антиферромагнитном кристалле у электронов проводимости происходит частичное снятие пространственного вырождения, поскольку наличие нескольких магнитных подрешеток приводит к изменению периодичности потенциального поля (т. е. к понижению его симметрии), в котором движутся электроны. В этом случае для электронов проводимости с различными проекциями спина сдвига энергетических подполос не происходит (рис. 20.8),

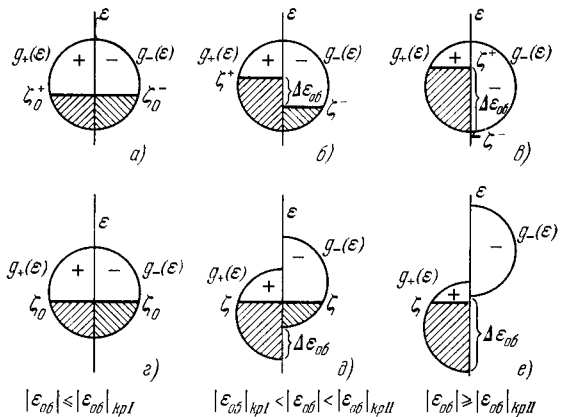


Рис. 20.8. Сдвиг  $\Delta\varepsilon_{об}$  энергетических полос коллективизированных электронов в металле под влиянием обменного взаимодействия  $|\varepsilon_{об}|$ . Парамагнитное состояние (а) и (е); ферромагнитное состояние (б) и (д) — «слабое» (когда  $|\varepsilon_{об}|$  меньше некоторого критического значения  $|\varepsilon_{об}|_{кр I}$ ); (е) и (е) — «сильное» (когда  $|\varepsilon_{об}|$  больше некоторого другого критического значения  $|\varepsilon_{об}|_{кр II} > |\varepsilon_{об}|_{кр I}$ ).  $g_{\pm}(\varepsilon)$  — плотность электронных состояний соответственно с + и с — спинами;  $\zeta_0$  — уровень Ферми при  $\Delta\varepsilon_{об} = 0$ , а  $\zeta_+$  и  $\zeta_-$  — уровни Ферми в подполосах электронов с + и — спинами;  $\zeta$  — общий уровень Ферми в «сдвинутых» подполосах при  $\Delta\varepsilon_{об} \neq 0$ .

но тем не менее энергетический спектр может существенно измениться. Например, возможно появление в средней части энергетической  $4s$ -полосы электронов проводимости запрещенного участка  $\Delta\varepsilon_{af}$  [49], подобно тому как это происходит при атомном упорядочении в металлических сплавах (рис. 20.9) [50].

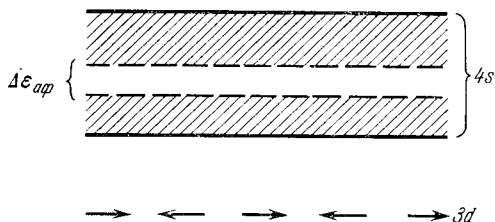


Рис. 20.9. Появление запрещенного участка энергий  $\Delta\varepsilon_{af}$  в середине полосы проводимости ( $4s$ ) под влиянием антиферромагнитного упорядочения локализованных спинов  $3d$ -электронов в металле (показанных на чертеже стрелками).

Итак, наличие магнитного порядка в кристалле переходного металла приводит к существенным изменениям энергетического спектра электронов проводимости. При этом здесь наблюдаются два основных эффекта: 1) снятие спинового вырождения (по направлению) и 2) снятие пространственного вырождения.

Естественно, что эти изменения в энергетическом спектре электронов проводимости должны сказываться на равновесных физических свойствах металла и его кинетических эффектах, в которых участвуют электроны проводимости. В ферро- и антиферромагнетиках электроны проводимости, участвуя в электрическом или тепловом токе, рассеиваются не только

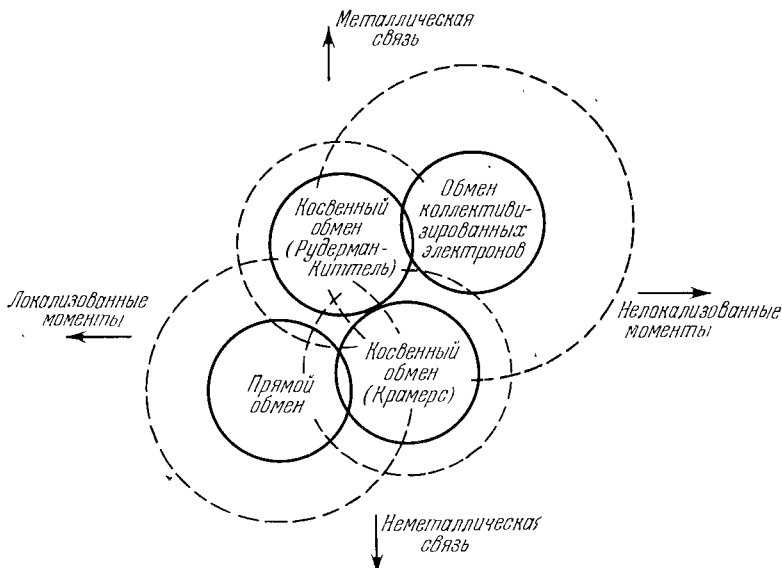


Рис. 20.10. Схема, иллюстрирующая связь четырех различных основных механизмов обмена в кристаллах с металлической (ее преобладание указано вертикальной стрелкой, направленной вверх) и неметаллической (см. вертикальную стрелку, направленную вниз) связью для локализованных (горизонтальная стрелка, направленная влево) и делокализованных (горизонтальная стрелка, направленная вправо) моментов. Каждый тип обмена представлен двумя концентрическими окружностями; из них внутренняя (сплошная линия) представляет основную область действия данного типа связи, а внешняя (пунктирная линия) возможную область (подчиненного) действия (Херринг [2]).

на тепловых колебаниях (фононах) или статических искажениях (дефектах) кристаллической решетки, но также и путем столкновений с различными неоднородностями. Механизм взаимодействия, определяющий эти последние столкновения, отличен от механизма рассеяния на фононах или дефектах решетки, поэтому соответствующие ему вклады в кинетические коэффициенты будут иметь специфическую температурную зависимость (ферро- и антиферромагнитные «аномалии»). Поскольку флуктуации маг-

нитного порядка резко возрастают вблизи точек Кюри и Нееля, то вблизи них следует ожидать максимального проявления указанных выше особенностей (подробнее см. гл. 25).

В рассматриваемой трактовке энергия  $s - d$ - (или  $s - f$ -) связи мала по сравнению с энергией Ферми  $\zeta$ . Действительно, в реальных случаях  $\zeta \approx 10^{-12}$  эрг, а  $A_{sd} \approx 10^{-13} - 10^{-14}$  эрг, и следовательно  $A_{sd}/\zeta \approx 0,01 - 0,1$ , т. е. это отношение можно считать малым безразмерным параметром и пользоваться для расчетов методами теории возмущений.

Приведенные качественные соображения в целом правильно предсказывают общий характер отличий в поведении электронно-спиновой системы в переходных металлах от ее поведения в нормальных.

На рис. 20.10 по Херрингу [2] показано в виде наглядной схемы соотношение между четырьмя конкурирующими типами обменной связи в металлах и неметаллах при наличии локализованных моментов. Граница области действия каждого типа связи несколько расплывчата — это показано пунктирными линиями. Поэтому в реальном кристалле мы, строго говоря, всегда имеем дело с суперпозицией почти всех типов связи. Обмен коллективизированных электронов относится в основном к металлам с делокализованными моментами. Поэтому его область действия почти не перекрывается с прямым обменом, который может иметь место в диэлектриках с локализованными моментами. Крамерсовский косвенный обмен (см. гл. 22) более характерен для диэлектриков, но он больше перекрывается с другими типами обмена, чем прямой обмен. Весьма существенно перекрытие между обменом коллективизированных электронов и косвенным обменом через электроны проводимости (по Рудерману — Киттелю [51]), поскольку обе эти разновидности обменной связи относятся к металлам.

При строгой постановке задачи о ферро- и антиферромагнетизме в металлических кристаллах необходимо было бы исходить из точного гамильтониана системы всех внешних и внутренних электронов в кристалле, в котором учтены все возможные взаимодействия и уже только в результате расчета получить выражения для эффективной обменной связи, установить критерий возникновения атомного магнитного порядка того или иного типа, а также объяснить все особенности свойств электронов проводимости обусловленные наличием магнитного порядка. Большие математические трудности, возникающие на пути решения строгой задачи для случая переходных металлов, заставили пойти по пути приближенных трактовок, среди которых отметим два основных направления: 1) *зонную модель* ферро- и антиферромагнетизма (*модель коллективизированных электронов*) и 2)  *$s - d$ - или  $s - f$ -обменную модель* ферро- и антиферромагнитных металлов. На кратком изложении содержания этих моделей и их критике мы остановимся ниже.

Было бы весьма заманчиво на основе теоретических соображений предсказать, какие из металлов ферромагнитны, а какие — нет. К сожалению, в настоящее время мы не в состоянии этого сделать. Можно однако попытаться на основании опытных фактов дать оценку энергии намагничивания, т. е. найти разность энергий между ферромагнитным (парамагнитным) основным состоянием при  $0^\circ \text{K}$  и гипотетическим немагнитным (ферромагнитным) состоянием. Если рассмотреть типичный парамагнитный металл с восприимчивостью  $\chi$  порядка  $10^{-7}$  гс  $\cdot$  э $^{-1}$ , то энергия намагничивания  $\Delta \epsilon_{\text{маг}}$  будет равна  $I^2/2\chi$  (если  $\chi$  не зависит от  $I$ ). В случае Na при намагниченности  $\mu_B$  на атом получаем рост энергии в  $1$  эв/атом. В случае парамагнитных металлов (например, W или  $\alpha$ -Mn), у которых  $\chi$  заметно больше, чем у Na, энергия намагничивания соответственно делается меньшей ( $0,3$  эв/атом и соответственно  $0,01$  эв/атом). В ферромагнитном металле эта энергия будет отрицательной. Ее можно оценить по площади между кривой температурной зависимости удельной теплоемкости ферромагнитного металла и такой же кривой для гипотетического немагнитного

состояния. Расчеты Гофмана и др. [52] показали, что в случае Fe при намагниченности в  $2,2\mu_B$  на атом выигрыш в энергии равен  $-0,08$  эв/атом. Для Ni при намагниченности около  $0,5\mu_B$  на атом получаем соответственно  $-0,02$  эв/атом. Эти результаты (см. [2, 52]) в виде кривых  $\Delta\epsilon_{\text{маг}}(I)$  приведены на рис. 20.11.

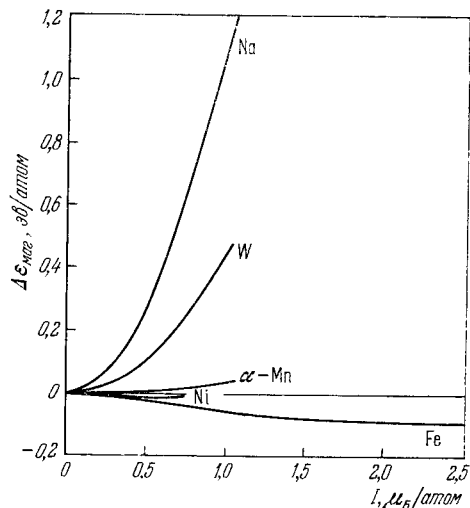


Рис. 20.11. Зависимость энергии электронного газа  $\Delta\epsilon_{\text{маг}}$  от его намагниченности ( $I$  в  $\mu_B/\text{атом}$ ) для различных металлов (Гофман и др. [52], Херринг [2]).

## § 4. Ферромагнетизм в модели коллективизированных электронов

**1. Общие замечания.** Как отмечалось в § 2, состояние электрона в кристалле описывается волновой функцией (20.2), вид которой отражает две основные тенденции поведения электрона в самосогласованном периодическом поле: коллективизации и локализации. Очень трудно строго учесть влияние обеих этих тенденций. Поэтому приходится описывать их в искусственно «разорванном» виде. Отсюда и возникли две приближенные трактовки: зонная модель, фиксирующая внимание на первой тенденции, и  $s-d$ - или  $s-f$ -обменная модель, учитывающая наряду с первой важную роль второй.

В обеих этих моделях с самого начала предполагается, что в переходном металле можно, хотя бы условно, выделить две автономные группы электронов, которые можно назвать системой  $s$ -электронов или электронов проводимости и системой  $d$ -электронов ( $f$ -электронов) или магнитных электронов; соответственно  $s$ - и  $d$ -электронам приписываются разные волновые функции \*):

$$\psi_s(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_s(\mathbf{k}; \mathbf{r}); \quad \psi_d(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_d(\mathbf{k}; \mathbf{r}). \quad (20.9)$$

Функция для  $s$ -электронов выбирается одинаковой в обеих моделях-функции же для  $d$ - или  $f$ -электронов аппроксимируются по-разному,

Исторически первая (1928 г.) работа по «коллективной модели» ферромагнетизма металлов в рамках газовой модели принадлежит Френкелю [53], показавшему, что в ферми-газе электронов проводимости возможен ферромагнетизм, если абсолютная величина обменной энергии намагниченного газа находится в определенном соотношении с его кинетической энергией. Затем (1929 г.) этот вопрос детально рассмотрел Блох [54]. Работа Блоха была подвергнута критике со стороны Бете (см. Бете и Зоммерфельд (1938) и Вигнер [1]). Было показано, что в нулевом приближении полностью свободных электронов ферромагнетизм возможен лишь, когда постоянная решетки превышает определенную минимальную величину ( $\geq 5\text{\AA}$ ). Кроме того, в расчете Блоха некорректно применялась теория возмущения (нет параметра малости) и не учитывались другие корреляционные эффекты, помимо обменного. Дальнейшее развитие коллективизированная модель ферромагнетизма нашла в работах Слэтера [55], Стонера [56—59], Мотта [60] (см. также работы [14—83], цитированные

\*) Здесь еще раз следует подчеркнуть всю условность такой терминологии:  $s$ -электроны — это в основном делокализованная часть электронной плотности в кристалле, а  $d$ -электроны — это ее локализованная часть. Иными словами, под  $s$ -электронами следует понимать систему электронов проводимости металла, а  $d$ -электроны — это система его атомных магнитных моментов, участвующих в спонтанном моменте кристалла.

в гл. 19), в которых делались попытки уточнения критерия ферромагнетизма Френкеля — Блоха путем большей конкретизации зонной модели переходных  $d$ -металлов.

Как уже отмечалось, в зонной модели основное внимание в выражениях (20.9) уделялось фактору плоской волны («свободные», полностью делокализованные электроны  $u(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \approx \text{const}$ ). Различие для  $s$ - и  $d$ -электронов проявляется в различных законах дисперсии для них [см. (20.8)], а именно:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(s)}(\mathbf{k}; \sigma_s) &= \varepsilon_0^{(s)}(\mathbf{k}) + A_s(\mathbf{k}) M_z \sigma_s; \\ \varepsilon^{(d)}(\mathbf{k}; \sigma_d) &= \varepsilon_0^{(d)}(\mathbf{k}) + A_d(\mathbf{k}) M_z \sigma_d. \end{aligned} \quad (20.10)$$

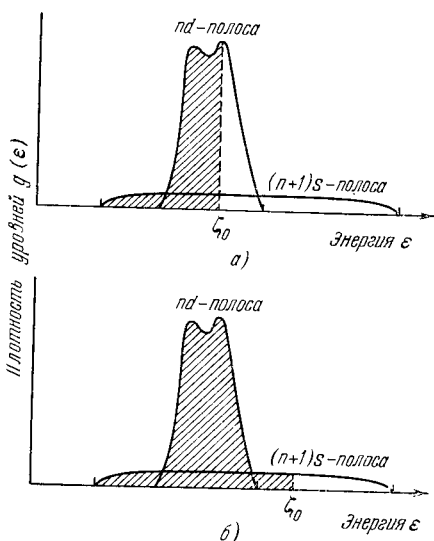


Рис. 20.12. Схематическое изображение кривых для функций плотности уровней электронов  $g(\varepsilon)$  в перекрывающихся энергетических  $nd$ - и  $(n+1)s$ -полосах. а) Переходный  $d$ -металл; б) нормальный металл. Заштрихованная часть — уровни, занятые электронами в основном состоянии;  $\zeta_0$  — уровень Ферми при  $T = 0^\circ \text{K}$ .

При этом предполагается, что функции  $\varepsilon_0^{(s)}$ ,  $\varepsilon_0^{(d)}$ ,  $A_s$  и  $A_d$  такие, что энергетическая полоса для  $s$ -электронов заметно шире  $d$ -полосы (поэтому в приближении эффективной массы [см. Бете и Зоммерфельд (1938); Мотт и Джонс (1936)] последняя для  $s$ -электронов заметно больше, чем для  $d$ -электронов, т. е.  $m_{\text{эфф}}^{(d)}/m_{\text{эфф}}^{(s)} \gg 1$ ). При этом  $s$ -полоса и  $d$ -полоса накладываются друг на друга и имеют общую энергию Ферми (рис. 20.12). В рамках этих представлений удастся получить качественные объяснения ряду физических свойств переходных металлов (электронная теплоемкость, парамагнитная восприимчивость). Ферромагнетизм в переходных металлах эта модель объясняет с помощью учета обменной энергии, которая осуществляет сдвиг полос для электронов проводимости со спинами разных проекций и тем самым делает минимальной энергию самопроизвольно намагниченного состояния электронного газа.

**2. Критерий ферромагнетизма свободного ферми-газа \*).** Прежде всего проведем чисто качественную оценку критерия ферромагнетизма для свободного ферми-газа. Допустим, что в результате обменного взаимодействия произошел сдвиг  $\Delta \varepsilon_{\text{об}}$  энергетических спиновых подполос (рис. 20.8,  $\partial$ ). В результате такого сдвига  $\nu$  электронов на узел решетки перейдут из правой подполосы (спин  $+$ ) в левую (спин  $-$ ) и тем самым увеличат кинетическую энергию системы (на величину  $2\nu \Delta \varepsilon_{\text{об}}$  \*\*). Обменная энергия системы складывается из взаимодействия всех пар электронов с одинаковыми проекциями спинов (пары с антипараллельными спинами ничего не дают из-за ортогональности спиновых функций). Таким образом, можно приближенно считать, что обменная энергия пропорциональна квадрату числа электронов в каждой из спиновых подполос ( $n_+$  и  $n_-$  — соответствующие числа для единицы объема металла). В размагниченном (парамагнитном) состоянии  $n_+^0 = n_-^0 = n/2$ . В намагниченном состоянии  $n_+ = n/2 + \nu$  и  $n_- = n/2 - \nu$ , и следовательно,  $n_+ - n_- = 2\nu$ .

\*) Этот критерий впервые наиболее полно сформулировал Стонер [56]. Модель, из которой мы исходим в излагаемом ниже расчете, обычно называют стонеровской моделью коллективизированных электронов в металле.

\*\*) Выше уже отмечалось, что этот рост кинетической энергии будет тем сильнее, чем больше плотность газа. В связи с этим напомним, что если вместо плотности ввести эквивалентную ей величину — радиус сферы  $r_s$ , приходящийся на один электрон проводимости в металле [см. ниже формулу (20.14)], то кинетическая энергия (естественно — положительная) растет обратно пропорционально  $r_s^3$ , а обменная энергия (отрицательная) обратно пропорциональна  $r_s$ .

Таким образом, по Стонеру, обменная энергия электронов проводимости равна

$$-\frac{1}{4} |\mathcal{E}_{об}| (n_+ - n_-)^2 = -\frac{1}{2} |\mathcal{E}_{об}| (nv)^2,$$

где  $|\mathcal{E}_{об}|$  — обменный энергетический параметр, эквивалентный параметру молекулярного поля  $A$  из гл. 18. Вообще говоря, параметр  $|\mathcal{E}_{об}|$  зависит от волнового вектора электронов  $k$ . Тогда ферромагнитное состояние будет более устойчивым, если изменение энергии при переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние будет положительным (т. е. энергия парамагнитного состояния будет больше энергии ферромагнитного состояния). Таким образом, это изменение энергии (на атом) положительно:

$$-2\nu\Delta\epsilon_{об} + \frac{1}{2} nv^2 |\mathcal{E}_{об}| > 0. \quad (20.11)$$

При более строгом расчете следует исходить из условия минимума энергии основного состояния системы:

$$\mathcal{E} = \int_0^{\xi_+} \epsilon g_+(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\xi_-} \epsilon g_-(\epsilon) d\epsilon - \frac{1}{4} |\mathcal{E}_{об}| (n_+ - n_-)^2,$$

где

$$n_+ = \int_0^{\xi_+} g_+(\epsilon) d\epsilon, \quad n_- = \int_0^{\xi_-} g_-(\epsilon) d\epsilon,$$

$g_+(\epsilon)$  и  $g_-(\epsilon)$  — соответственно функции плотности состояний в спиновых подполосах. Стонер [59] провел расчет для случая квадратичного закона дисперсии, когда  $g(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$ . Вольфарт [62] обобщил этот расчет на более общий случай аналитической функции  $g(\epsilon)$ . Шмицу [63] провел подобный вариационный расчет даже для случая неаналитических функций  $g(\epsilon)$ , чтобы подчеркнуть возможность появления резких пиков функций плотности состояний (см. также Вольфарт и Корпуэлл [64]). Вариационный расчет приводит в принципе к трем различным случаям (рис. 20.8, а, б, в). Если обменная связь меньше некоторого критического значения  $|\mathcal{E}_{об}| \leq |\mathcal{E}_{об}|_{кр I}$ , то минимуму энергии отвечает парамагнитное состояние ( $n_+ = n_-$ ,  $\xi_0^+ = \xi_0^-$  и  $\Delta\epsilon_{об} = 0$ ). Когда молекулярное поле становится более сильным и  $|\mathcal{E}_{об}| > |\mathcal{E}_{об}|_{кр I}$ , то имеем  $n_+ > n_-$  и  $\xi_0^+ > \xi_0^-$ . Однако если при этом молекулярное поле меньше, что соответствует некоторой другой критической энергии  $|\mathcal{E}_{об}|_{кр II}$ , т. е.  $|\mathcal{E}_{об}|_{кр I} < |\mathcal{E}_{об}|_{кр II}$ , то минимум осуществляется еще при  $n_- \neq 0$ . Такому состоянию обычно называют *слабым ферромагнетиком* \*), поскольку внутреннее обменное поле не в состоянии еще осуществить полную поляризацию в его «борьбе» с размагничивающим эффектом фермиевской кинетической энергии, т. е.  $\Delta\epsilon_{об} < \zeta_0$ . Наконец, если  $|\mathcal{E}_{об}| > |\mathcal{E}_{об}|_{кр II}$ , то смещение  $\Delta\epsilon_{об}$  будет больше ширины  $\zeta_0$ , занятой всеми наличными электронами левой подполосы, и мы будем иметь случай *сильного ферромагнетика* с  $n_- = 0$  (см. рис. 20.8, в или е).

Если для безразмерной величины  $nv |\mathcal{E}_{об}| / 4\Delta\epsilon_{об}$ , ввести обозначение  $\xi$ , то неравенство (20.11) примет вид

$$\xi = \frac{1}{4} \frac{nv}{\Delta\epsilon_{об}} |\mathcal{E}_{об}| \approx g(\zeta_0) |\mathcal{E}_{об}| > 1 \quad (20.12)$$

(здесь использовано, что  $nv/2\Delta\epsilon_{об} \approx g(\zeta_0)$ , где  $g(\zeta_0)$  — плотность состояний электронов у поверхности Ферми  $\zeta_0$ ), тогда величина параметра  $\xi$  может служить критерием для реализации пара- или ферромагнитного

\*) Не следует путать со *слабым ферромагнетизмом* антиферромагнетиков — явлением, которое будет подробно описано в гл. 22.

состояния в электронном газе:

$$\xi > 1 \quad (\text{ферромагнетизм}), \quad (20.13a)$$

$$\xi < 1 \quad (\text{парамагнетизм}). \quad (20.13б)$$

Из полученного критерия видно, что в зонной модели для реализации ферромагнетизма необходимо выполнение двух условий: 1) существование заметной по абсолютной величине отрицательной энергии обмена  $\mathcal{E}_{об} < 0$ , 2) наличие высоких плотностей состояний у поверхности Ферми (что следует ожидать для узких полос энергий и высоких значений эффективной массы магнитных электронов в кристалле). Так, например, в случае 3d-металлов группы железа для элементов начала этого периода (Sc, Ti, V) из-за большого радиуса 3d-слоев электронной оболочки их атомов и, следовательно, из-за большей величины интегралов перекрытия (19.9a), 3d-полосы в этих металлах достаточно широкие, они сильно смешиваются («гибридизируются») с 4s- и 4p-полосами (Вуд, [29]). Это приводит к низким значениям плотности состояний  $g(\xi_0)$ , а энергии  $|\mathcal{E}_{об}|$  оказываются близкими к значениям, соответствующим случаю «свободных» электронов. Наоборот, для более тяжелых 3d-элементов интегралы перекрытия (19.9a) малы, 3d-полосы узкие, менее гибридизируются с широкой полосой электронов проводимости. Поэтому в этих случаях плотность состояний велика и обменная энергия  $|\mathcal{E}_{об}|$  также больше и ближе к своему значению в изолированных атомах. Следовательно, в этих металлах есть больше оснований ожидать выполнения критерия (20.13a) для ферромагнетизма.

Для выяснения более точного количественного критерия ферромагнетизма в свободном ферми-газе с неэкранированным кулоновским взаимодействием, воспользуемся выражениями (11.107) и (11.108) для обменной  $\mathcal{E}_{об}$  и кинетической  $\mathcal{E}_{кин}$  энергии, внося в них некоторые простые видоизменения. А именно, введем радиус  $r_s$  сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости в металле:

$$\frac{L^3}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad \text{или} \quad r_s k_{Ф\pm} = \left(\frac{N_{\pm}}{N}\right)^{1/3} \left(\frac{9\pi}{2}\right)^{1/3} \quad (20.14)$$

(здесь  $\hbar k_{Ф\pm}$  — импульс Ферми в спиновых подполосах, а  $N$  — полное число и  $N_{\pm}$  — числа электронов с + и — спинами во всем объеме), и относительную (спиновую) намагниченность

$$y = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{n_+ - n_-}{n}. \quad (20.15)$$

Если энергию выражать в атомных единицах (в ридбергах), а  $r_s$  в боровских радиусах  $a_H$ , то для суммы  $\mathcal{E}_{кин} + \mathcal{E}_{об}$  (на один электрон) находим

$$\frac{\mathcal{E}}{n} = \frac{3}{20} \left(\frac{9\pi}{4}\right) \frac{1}{r_s^2} [(1+y)^{5/3} + (1-y)^{5/3}] - \frac{3}{8} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s}. \quad (20.16)$$

Зависимость энергии намагничивания (20.16) (точнее отношения  $\mathcal{E}/\mathcal{E}_{кин}$ ) от  $y$  приведена в виде семейства кривых на рис. 20.13 для различных

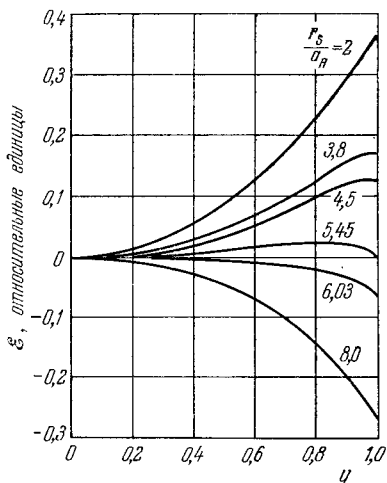


Рис. 20.13. Кривые зависимости энергии  $\mathcal{E}$  намагниченного состояния в зависимости от относительной намагниченности  $y = (n_+ - n_-)/n$  для фермиевского газа с неэкранированным кулоновским взаимодействием в приближении Хартри — Фока. По оси ординат энергия отложена в относительных единицах:  $\mathcal{E}_{отн. ед} = \mathcal{E}/\mathcal{E}_{кин}$ , где  $\mathcal{E}$  дается формулой (20.16), а  $\mathcal{E}_{кин}$  — средняя кинетическая энергия:  $\mathcal{E}_{кин} = (9/10) (9\pi/4)^{2/3} / r_s^2$ . Отдельные кривые соответствуют различным плотностям электронного газа, определяемым радиусами  $r_s$  сферы, приходящейся на один электрон (выраженным в единицах боровских радиусов  $a_H$ ). (Херринг [2].)

значений  $r_s/a_H$  (см. цифры у кривых). Из рис. 20.13 видно, что когда  $r_s$  превышает  $5,45 a_H$ , то ферромагнетизм делается устойчивым. В интервале от  $r_s = 5,45 a_H$  до  $6,03 a_H$  немагнитное состояние ( $y = 0$ ) может быть метастабильным, а ферромагнитное — метастабильно в интервале значений  $r_s$  от  $3,80 a_H$  до  $5,45 a_H$ . Это приводит к возможности фазового перехода первого рода из ферромагнитного состояния в немагнитное и обратно (см. гл. 18). Можно также рассмотреть случай, когда силы взаимодействия между электронами имеют вид дельта-функции. В этом случае ферромагнетизм наблюдается для больших плотностей ферми-газа, а немагнитное состояние — для малых плотностей. Подробнее этот вопрос рассмотрен в обзоре Херринга [2]. Ивamoto и Савада [65] рассмотрели также случай экранированного кулоновского потенциала.

Естественно, конечно, что все эти расчеты страдают существенным недостатком — в них игнорируется учет корреляционной энергии (см. ниже).

**3. Критерий ферромагнетизма в ферми-газе с произвольным законом дисперсии.** Если отказаться от рассмотрения модели ферми-газа с квадратичным законом дисперсии, то можно установить связь критерия ферромагнетизма с видом функции плотности состояний  $g(\epsilon)$  в энергетической полосе при произвольном законе дисперсии  $\epsilon(k)$ . Этот вопрос подробно рассмотрел Шимицу [63]. Прежде чем изложить основное содержание этой работы, сделаем следующее замечание.

Мы считаем целесообразным уделить внимание этому расчету потому, что в нем делается удачная попытка установить некоторые общие черты энергетического спектра электронов проводимости, необходимые для возможности реализации спонтанно намагниченного состояния. Хотя при расчете и делается ряд грубых упрощений и полностью остается открытым вопрос о «происхождении» закона дисперсии  $\epsilon(k)$ , тем не менее некоторые черты расчета носят общий характер и в плане феноменологической трактовки проблемы он несомненно заслуживает внимания.

Введем, следуя работе [61], как это показано на рис. 20.14, схематическое изображение типичной «двугорбой» кривой для функции  $g(\epsilon)$  плотности состояний в  $d$ -полосе, соответствующей какому-то произвольному закону дисперсии  $\epsilon(k)$ . Далее обозначим через  $\zeta_0$  уровень Ферми в парамагнитном состоянии при  $0^\circ \text{K}$ . Введем также обозначения  $g_1(\epsilon) = g_1(\epsilon)$  для  $\epsilon > \zeta_0$  и  $g_2(\epsilon) = g_2(\epsilon)$  для  $\epsilon < \zeta_0$ . Пусть в намагниченном состоянии уровни, занятые двумя электронами (с  $+$  и  $-$  спинами) занимают интервал энергий от  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$ , а в парамагнитном состоянии при  $0^\circ \text{K}$  уровень Ферми  $\zeta_0$  находится в интервале энергий от  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$ . Пусть в намагниченном состоянии уровни, занятые двумя электронами (с  $+$  и  $-$  спинами) занимают интервал энергий от  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$ , а в парамагнитном состоянии при  $0^\circ \text{K}$  уровень Ферми  $\zeta_0$  находится в интервале энергий от  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$ .

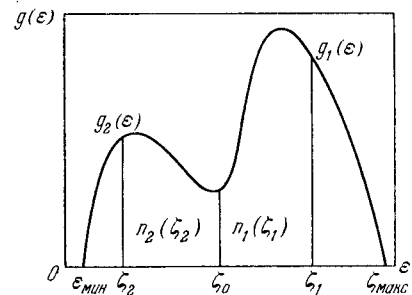


Рис. 20.14. Схематическое изображение кривой плотности состояний  $g(\epsilon)$  в  $d$ -полосе при произвольном законе дисперсии  $\epsilon(k)$ .  $\zeta_0$  — уровень Ферми в парамагнитном состоянии,  $\epsilon_{\text{мин}}$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$  — соответственно энергии дна и потолка  $d$ -полосы,  $g_1(\epsilon)$  — обозначение функции  $g(\epsilon)$  для энергий  $\epsilon > \zeta_0$ , а  $g_2(\epsilon)$  — для энергий  $\epsilon < \zeta_0$ ,  $\zeta_1$  — уровень Ферми в намагниченном состоянии; в интервале энергий от  $\epsilon_{\text{мин}}$  до  $\zeta_2$  все уровни заняты каждым двумя электронами с  $+$  и  $-$  спинами, а в интервале от  $\zeta_2$  до  $\zeta_1$  на каждом уровне находится только один электрон с  $+$  спином,  $n_1(\zeta_1)$  — число «лишних» электронов с  $+$  спином, а  $n_2(\zeta_2)$  — число «недостающих» электронов с  $-$  спином в намагниченном состоянии по сравнению с парамагнитным (Шимицу [63]).

а однократно занятые уровнями электронами с  $+$  спинами занимают интервал энергий от  $\zeta_1$  до  $\zeta_2$ , таким образом,  $\zeta_2$  это уровень Ферми намагниченного состояния. Поэтому число «лишних» правых спинов  $n_1(\zeta_1)$  и число «недостающих» левых спинов  $n_2(\zeta_2)$  в намагниченном состоянии по сравнению с парамагнитным будут определяться формулами

$$n_1(\zeta_1) = \int_{\zeta_0}^{\zeta_1} g_1(\epsilon) d\epsilon, \quad (20.16a)$$

$$n_2(\zeta_2) = \int_{\zeta_2}^{\zeta_0} g_2(\epsilon) d\epsilon. \quad (20.16b)$$

Очевидно, в равновесном намагниченном состоянии

$$n_1(\zeta_1) = n_2(\zeta_2) = n \quad (20.17)$$

и магнитный момент равен

$$M = 2\mu_B \gamma n = 2n\bar{\mu}, \quad (20.18)$$



где  $\mu$  — средний магнитный момент на электрон (который может не совпадать с  $\mu_B$ , см. гл. 11). Для увеличения кинетической энергии в намагниченном состоянии (см. выше п. 2) имеем

$$\mathcal{E}_{\text{кин}} = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \varepsilon g_1(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\xi_2}^{\xi_0} \varepsilon g_2(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (20.19)$$

Уменьшение обменной энергии в общем случае есть функция величины магнитного момента (20.18):  $\mathcal{E}_{\text{об}}(M)$ . Обычно эту функцию раскладывают в ряд по степеням  $M^2$  и пренебрегают всеми членами, кроме первого, пропорционального  $M^2$  (приближение «молекулярного поля»). Полная энергия намагниченного состояния  $\mathcal{E}$  равна сумме  $\mathcal{E}_{\text{кин}}$  и  $\mathcal{E}_{\text{об}}(M)$ , т. е.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{кин}} + \mathcal{E}_{\text{об}}(M). \quad (20.20)$$

Выясним зависимость  $\mathcal{E}$  от  $M$ . Из (20.20) с учетом (20.19) находим условие экстремума функции  $\mathcal{E}(M)$ :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{2\mu} + \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{об}}}{\partial M} = 0. \quad (20.21)$$

Поскольку  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , согласно (20.17) и (20.18), являются функциями  $M$ , то можно определить  $\xi$  и  $M$ , решая совместно уравнения (20.20) и (20.21). Эти решения будут стабильными, если энергия будет минимальной, т. е. если  $\partial^2 \mathcal{E} / \partial M^2 > 0$ . Используя (20.20) и (20.1), находим

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M^2} = \frac{g_1(\xi_1)^{-1} + g_2(\xi_2)^{-1}}{4\mu^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\text{об}}}{\partial M^2} > 0. \quad (20.22)$$

В случае, если  $\mathcal{E}_{\text{об}} = -\alpha M^2/2$ , то  $\partial \mathcal{E}_{\text{об}} / \partial M = -\alpha M$  и  $\partial^2 \mathcal{E}_{\text{об}} / \partial M^2 = -\alpha$ . Из (20.20) и (20.19) следует, что при  $M = 0$  энергия  $\mathcal{E} = 0$ , поэтому возникновения ферромагнетизма можно ожидать, если при  $M \neq 0$  есть область значений, где

$$\mathcal{E} < 0. \quad (20.23)$$

Неравенство (20.23) является наиболее важным условием существования ферромагнетизма в системе электронов проводимости при  $0^\circ \text{K}$  по зонной модели. Используя (20.16а), (20.16б), (20.17) и (20.20) и производя интегрирование по частям, находим

$$\mathcal{E} = (\xi_1 - \xi_2) n -$$

$$- \int_{\xi_0}^{\xi_1} n_1(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\xi_2}^{\xi_0} n_2(\varepsilon) d\varepsilon + \mathcal{E}_{\text{об}}. \quad (20.24)$$

Для выяснения знака полной энергии  $\mathcal{E}$  представим себе некоторую связь между  $n$  и  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , даваемую по (20.17), откуда можно однозначно \*) получить кривую  $n$  как функцию разности  $\Delta \xi = \xi_1 - \xi_2$ , соответствующую данному значению  $n$ . Эта зависимость изображена кривой  $OG_3G_2G_1KF_1F_2F_3F_4F_5$  на рис. 20.15. Сумма 1-го, 2-го и 3-го членов в правой части формулы (20.24) точно равна площади области  $OG_3G_2G_1KF_1F_2F_3n'O$  между осью ординат и кривой  $n(\Delta \xi)$  на рис. 20.15 при  $n = n'$  и  $\Delta \xi = \xi_1 - \xi_2$  \*\*).

В силу (20.18) условие (20.21) принимает вид

$$\Delta \xi = - \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{об}}(n)}{\partial n}$$

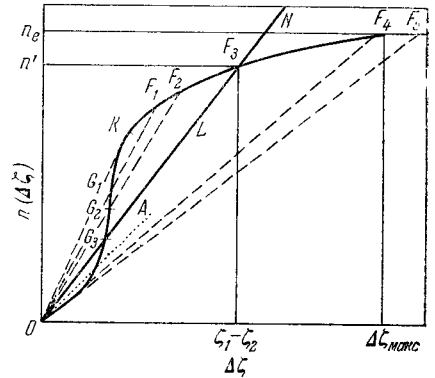


Рис. 20.15. Число однократно занятых электронных уровней в  $d$ -полосе  $2n$  [см. формулу (20.17)] как функция энергетического интервала однократно занятого участка  $d$ -полосы  $\xi_1 - \xi_2 = \Delta \xi$ , а также связь между полной шириной полосы и магнитной энергией. Когда  $\Delta \xi_{\text{макс}} = \varepsilon_{\text{макс}} - \varepsilon_{\text{мин}}$  величина интервала энергий, соответствующего однократно занятому участку полосы совпадает с полной шириной полосы. Прямая  $OA$  — касательная к кривой  $n(\Delta \xi)$  в точке  $\Delta \xi = 0$  (Шимицу [63]).

\*) Эта задача решается графически для функции  $g(\varepsilon)$  заданной конкретной кривой, изображенной на рис. 20.14. Величина  $n$  связана с  $g(\varepsilon)$  по формулам (20.16а) и (20.16б).

\*\*) Действительно, первый член  $(\xi_1 - \xi_2)n$  дает площадь прямоугольника  $On'F_3(\xi_1 - \xi_2)$ , а два интеграла — площадь, ограниченную кривой  $OG_3G_2G_1KF_1F_2F_3$  и осью абсцисс от  $O$  до  $\xi_1 - \xi_2$ .

и связь между  $\Delta\zeta$  и  $M$  или  $n$ , даваемая по (20.21), изобразится какой-то кривой, например  $OG_3LF_3N$  (см. рис. 20.15). Если  $\mathcal{E}_{06} = -\alpha M^2/2$ , то (20.21) дает

$$\Delta\zeta = \zeta_1 - \zeta_2 = 2\bar{\mu}\alpha M,$$

т. е. кривая  $OG_3LF_3N$  является в данном случае прямой линией. Легко видеть, что площадь треугольника  $OG_3LF_3n'O$  равна абсолютной величине энергии обмена. Действительно,

$$|\mathcal{E}_{06}| = \frac{1}{2} |\zeta_1 - \zeta_2| n' = \frac{1}{2} 2\bar{\mu}\alpha M \frac{M}{2\bar{\mu}} = \frac{1}{2} \alpha M^2.$$

Кривая  $n(\Delta\zeta)$  и прямая  $ON$  пересекаются в точках  $O$ ,  $G_3$  и  $F_3$ . Очевидно, что решения в точках  $O$  и  $F_3$ , удовлетворяющие (20.17), (20.21) и (20.22), соответствуют минимумам энергии как функции  $M$ . Решение же, соответствующее пересечению в точке  $G_3$ , удовлетворяющее (20.17) и (20.21), но не удовлетворяющее (20.22), соответствует максимуму энергии. Если площадь  $OG_3G_2G_1KF_1F_2F_3n'O$  меньше площади треугольника  $OG_3LF_3n'O$ , то энергия в состоянии  $F_3$ , соответствующему минимуму энергии, становится отрицательной, как это следует из (20.24). И тогда это состояние является наименьшим устойчивым ферромагнитным состоянием. На рис. 20.15 из точки  $O$ , кроме прямой  $OG_3LF_3$ , проведены еще прямые  $OK$ ,  $OG_1F_1$ ,  $OG_2F_2$ ,  $OF_4$  и  $OF_5$ . Точки пересечения этих прямых с кривой  $n(\Delta\zeta)$  дают экстремальные значения энергии системы.

$\mathcal{E}M$

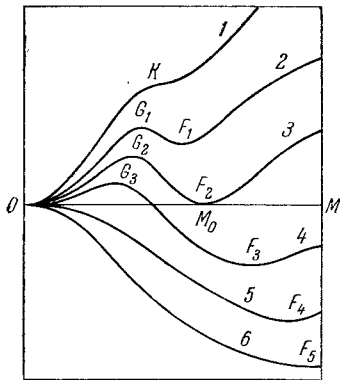


Рис. 20.16. Схематическое изображение кривых полной энергии электронной системы как функции намагниченности, отвечающих шести случаям, при которых уравнение  $\Delta\zeta = -\partial\mathcal{E}_{06}(n)/\partial n$  изображается шестью кривыми (прямыми), изображенными на рис. 20.15 ( $OK$ ,  $OG_1F_1$ ,  $OG_2F_2$ ,  $OG_3F_3$ ,  $OF_4$ ,  $OF_5$ ). Кривые 1 и 2 соответствуют парамагнитному, а 4-6 — ферромагнитному состоянию. Кривая 3 соответствует границе между пара- и ферромагнитными областями (Шмицу [63]).

ние или наоборот (при охлаждении или нагревании металла в области точки Кюри) возможен фазовый переход первого рода в точке Кюри (см. гл. 18). Последнее обусловлено наличием «потенциального барьера» в точке  $G_3$  максимума кривой 4 для  $\mathcal{E}(M)$ . Если обе упомянутые выше площади на рис. 20.15 равны (см. прямую  $OG_2F_3$ ), то энергия состояния  $F_2$  хотя и соответствует минимуму на соответствующей кривой 3 рис. 20.16, но она не отрицательна, а равна нулю.

Если  $\mathcal{E}_{06} = -\alpha M^2/2$  и если мы обозначим через  $\alpha_c$  критическую величину коэффициента молекулярного поля  $\alpha$ , соответствующую кривой  $OG_2F_2$  на рис. 20.15 и кривой 3 на рис. 20.16, то легко видеть, что  $\alpha_c < \alpha_s$ . Из рис. 20.16 далее видно, что  $\alpha < \alpha_c$  для кривых 1 и 2,  $\alpha = \alpha_c$  для кривой 3,  $\alpha_c < \alpha < \alpha_s$  для кривой 4 и  $\alpha > \alpha_s$  для кривых 5 и 6. Устойчивые состояния на кривых 1 и 2 соответствуют парамагнетизму, а на кривых 4, 5 и 6 — ферромагнетизму. Зависимость  $\mathcal{E}(M)$ , которую получил Слэтер [55] при  $0^\circ K$  для Ni подобна кривой 5 рис. 20.16. Аналогичный анализ проводился и в более ранней работе Шмицу [66] (сравнить также с рис. 20.13).

Если кривая  $g(\epsilon)$  имеет более сложную форму, чем это изображено на рис. 20.14, то на кривых  $\mathcal{E}(M)$  возможно появление нескольких максимумов и минимумов.

При малых значениях  $M$  приближение  $\mathcal{E}_{06} = -\alpha M^2/2$  хорошее, и  $\mathcal{E}$  из (20.20) можно записать в виде

$$\mathcal{E} = \frac{(1 - \alpha/\alpha_s)}{4\bar{\mu}^2 g(\zeta_0)} M^2. \quad (20.25)$$

Из (20.25) видно, что кривизна  $(\partial^2 \mathcal{E} / \partial M^2)$  кривой  $\mathcal{E}(M)$  при  $M = 0$  положительна, если  $\alpha < \alpha_s$ , и отрицательна, если  $\alpha > \alpha_s$ . Условие  $\alpha > \alpha_s$  — уже известный из (20.12) стонерский критерий ферромагнетизма [56, 57]. Ясно, что это недостаточное условие ферромагнетизма для металла с несложной формой кривой для плотности состояний. Следует, однако, отметить, что даже если  $\alpha < \alpha_s$ , то можно ожидать ферромагнетизма, если имеются резкие пики на кривой  $g(\epsilon)$  по обе стороны от уровня Ферми или с одной из двух его сторон (см. рис. 20.14).

В качестве примера Шмицу [63] рассмотрел два случая, когда уровень Ферми парамагнитного состояния при  $0^\circ \text{K}$  лежит вблизи минимума или максимума кривой  $g(\epsilon)$ . В первом случае (рис. 20.14) можно ожидать, что температурная зависимость парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{ПМ}}(T)$  и коэффициент электронной теплоемкости достигают максимума при некоторой температуре [67]. В этом случае ферромагнетизм возможен не только при  $\alpha > \alpha_s$ , но даже и при  $\alpha < \alpha_s$  для не слишком малых  $\alpha$  (см. кривую 4 на рис. 20.16). Во втором случае ферромагнетизм возможен при выполнении условия Стонера:  $\alpha > \alpha_s$ . Однако если ниже или выше или по обе стороны максимума на кривой  $g(\epsilon)$ , вблизи которого лежит уровень Ферми  $\zeta_0$ , имеются еще более резко выраженные пики, то металл может быть ферромагнитным даже если  $\alpha < \alpha_s$ .

Вольфарт [68] обратил внимание на то, что при трактовке ферромагнетизма металлов по модели коллективизированных электронов, в тех случаях, когда относительная намагниченность  $y_0 < 1$ , при  $0^\circ \text{K}$  в сильных внешних магнитных полях следует ожидать возрастания  $y_0$ . Он также вывел качественно функциональную зависимость  $y_0(H)$ . Позднее Огава и Сакамото [69] наблюдали этот эффект в ферромагнитном металлическом соединении  $\text{ZrZn}_2$  (см. также работы Пикара и др. [70]\*). Вопрос о парамагнитной восприимчивости металлических ферромагнетиков рассмотрен также в обзоре Херринга [2], а также в работах [73, 74].

Естественно, возникает вопрос о физическом механизме возникновения обменного взаимодействия  $\mathcal{E}_{\text{об}}$  (или  $\alpha$ ). Обычно указывают на четыре механизма (иногда проводят еще более детальную классификацию). Все эти механизмы имеют положительный знак  $\mathcal{E}_{\text{об}}$ , т. е. благоприятствуют ферромагнетизму. Эти четыре механизма следующие (см. обзор Томпсона [75]):

I) Внутриатомный обмен в одной полосе (Изуяма и др. [76]).

II) Междиатомный обмен в одной полосе (Томпсон [77]).

III) Внутриатомный обмен между полосами или хундовская связь (Слэттер [55]; Маттис [78]).

IV) Междиатомный обмен между полосами.

Есть все основания считать, что многополосные эффекты играют существенную роль, в особенности в связи с внутриатомным обменом (см. Мотт [79]); хотя Канамори [80] и Хаббард [81] придерживаются другой точки зрения. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

**4. Пути уточнения коллективизированной модели ферромагнетизма металлов.** Естественно, конечно, что приведенные иллюстрации зонной модели весьма приближены. Однако они все же ясно указывают на имеющуюся в газе электронов проводимости определенную тенденцию к установлению ферромагнетизма. Помимо грубо приближенного характера приведенного здесь оценочного расчета (этот недостаток можно устранить при более точных вычислениях в рамках той же зонной модели), здесь сразу же можно указать и на более существенные принципиальные недостатки модели, связанные с полным игнорированием пространственной неоднородности в зарядовой и спиновой плотностях электронов проводимости (исключая неоднородности, обусловленные учетом принципа Паули, т. е. антисимметричностью волновой функции электронного газа относительно перестановки координат двух электронов). Последнее не позволяет, например, в рамках такой модели объяснить антиферромагнетизм металлов (Фридель и др. [82]) наблюдаемый в  $\text{Mn}$  и  $\text{Cr}$  — в металлах, лежащих в средней части  $3d$ -периода. Для того чтобы объяснить этот антиферромагнетизм, необходимо учесть некоторые корреляционные поправки, связанные с кулоновским взаимодействием и его экранировкой в реальной системе коллективизированных электронов кристалла.

Уточнения зонной модели ферромагнетизма  $d$ -металлов идут по двум основным направлениям. С одной стороны, делаются попытки уточнить картину энергетических полос в  $d$ -металлах и получить в каком-то приближении явное выражение для закона дисперсии  $\epsilon(\mathbf{k})$ . Затем вычисляется плотность энергетических уровней  $g(\epsilon)$  (см. гл. 11) с помощью формулы

$$g(\epsilon) = \frac{1}{8\pi^3} \iint \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})|}, \quad (20.26)$$

где интегрирование ведется по изоэнергетическим поверхностям  $\epsilon(\mathbf{k}) = \text{const}$ . И, наконец, учитывается «сдвиг» подполос для  $\uparrow$  и  $\downarrow$  спинов и для них находятся соответствующие поверхности Ферми.

\*) Ферромагнетизм в этом интерметаллическом соединении был открыт Маттиасом и Бозортом [71] (см. также Маттиас и Гебалл [72]); он является в известном смысле необычным, поскольку ни один из атомов его компонент не обладает сильным парамагнетизмом. Дискуссию о ферромагнетизме в чистом  $\text{ZrZn}_2$  см. в работах Фонера и др. [515], Кнаша и др. [516, 517].

С другой стороны, пытаются подойти к решению рассматриваемой задачи с помощью общих квантовостатистических методов (метод функции Грина и т. п.), не пользуясь по возможности грубыми модельными упрощениями.

Остановимся кратко на главных результатах обоих этих подходов.

**5. Расчет энергетических полос  $d$ - и  $s$ -состояний в переходных металлах.**  
*а. Общая схема расчета.* Расчет  $d$ -полосы впервые провел Круттер [83], позже их проводили другие авторы [55, 60—62, 80—86]. Обзор этих расчетов дан в статье Каллауэя [87]. Более поздние работы принадлежат ему же [88], см. также [89—91] и монографию Каллауэя [92]. Наиболее детальные расчеты энергетических полос для  $3d$ -металлов группы железа были проведены школой Слэтера. Некоторым итогом их может служить работа Маттхейсса [93] \*). Существенно, что в этих работах автоматически учитывается гибридизация  $d$ - и  $s$ -состояний в кристалле.

Для иллюстрации всех этих расчетов по коллективизированной модели приведем общую схему вычислений, используя результаты работы Флетчера [86]. Известно, что задача определения энергетического спектра электрона в кристалле в одноэлектронном линейаризованном самосогласованном приближении сводится к решению уравнения Шредингера

$$\hat{\mathcal{E}}\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}), \quad (20.27)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $\psi(\mathbf{r})$  и  $\mathcal{E}$  — соответственно искомые волновые функции и энергия электрона,  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{n})$  — периодическое самосогласованное потенциальное поле ( $\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  — вектор решетки,  $n_1, n_2$  и  $n_3$  — целые и полуцелые числа,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — основные векторы решетки). При решении (20.27) пользуются тем или иным приближением (см. Мотт и Джонс (1936); Бете и Зоммерфельд (1938); Зейтц (1949); Пайерлс (1956); Рейтц [114]). Поскольку  $d$ -состояния испытывают меньшее возмущение со стороны кристаллических «полей» (см. гл. 10), чем валентные электроны, то в данном случае целесообразно использовать приближение сильной связи \*\*). В этом случае волновая функция ищется в виде ряда

$$\psi_m(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \sum_n \exp(in\mathbf{k}) \Phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (20.28)$$

где  $\Phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{n})$  — одна из пяти ( $m = 1, 2, 3, 4, 5$ )  $d$ -функций  $n$ -го узла решетки [см. (10.14), (10.15)]. Как уже отмечалось, разложение (20.28) следует, строго говоря, вести сразу по  $d$ -,  $s$ - и  $p$ -атомным функциям \*\*), поскольку в кристалле имеются «гибридизированные» полосы энергий. Но здесь с целью иллюстрации мы излагаем более грубую схему перекрывающихся негибридизированных  $d$ - и  $s$ -полос.

Из-за вырождения атомных  $d$ -функций, правильной функцией нулевого приближения электрона в кристалле для уравнения (20.27) будет линейная комбинация решений (20.28) с неизвестными коэффициентами  $a_{mm'}(\mathbf{k})$ :

$$\Psi_m(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \sum_{m'} a_{mm'}(\mathbf{k}) \psi_{m'}(\mathbf{k}; \mathbf{r}). \quad (20.29)$$

Подставляя (20.29) в (20.27), получаем для определения коэффициентов  $a_{mm'}(\mathbf{k})$  однородную систему алгебраических уравнений. Условием ее разрешимости будет равенство нулю определителя системы. Отсюда мы и приходим к секулярному уравнению для определения энергии

$$\| H_{mm'} - \mathcal{E} \delta_{mm'} \| = 0 \quad (m, m' = 1, 2, 3, 4, 5), \quad (20.30)$$

где

$$\left. \begin{aligned} H_{mm'} &= \frac{1}{\alpha_m \alpha_{m'}} \int \psi_m^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \hat{\mathcal{E}} \psi_{m'}(\mathbf{k}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \alpha_m^2 &= \int \psi_m^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{k}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \right\} \quad (20.31)$$

\*) Укажем еще ряд более поздних работ по расчету энергетических полос в  $d$ - и  $f$ -металлах: [94] — Sc, [95] — Cr, [96—99] — Fe, [99—104] — Ni, [105] — Gd; см. также работы [106—113, 518—521].

\*\*) На это впервые указали Джонс и Мотт [115]. Однако во многих расчетах пользуются и другими методами: методом ячеек по Вигнеру и Зейтцу [116] в работах Круттера [83] и Слэтера [55], методом присоединенных плоских волн в работах Слэтера [117], Саффрена и Слэтера [118], Маттхейсса [93] и т. п.

\*\*\*) Это непосредственно следует из критерия применимости теории возмущения [см. Блохинцев (1961) или Ландау и Лифшиц (1963)], т. е. из требования малости «расщепления» уровня под влиянием возмущения по сравнению с энергетическим расстоянием между соседними невозмущенными уровнями энергии.

Пользуясь малостью интеграла перекрытия для  $d$ -функций [см. (10.14) и (10.15)] и сохраняя в интегралах  $\alpha_m$  члены только с  $n=0$ , получим для матрицы энергии

$$H_{mm'} = (\mathcal{E}_d^0 + C) \delta_{mm'} + \sum_{n \neq 0} \exp(in\mathbf{k}) \int \Phi_m^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \Phi_{m'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (20.32)$$

где  $\mathcal{E}_d^0$  — нулевой  $d$ -уровень, а  $U(\mathbf{r})$  — потенциал изолированного атома,

$$C = \int \Phi_m^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \Phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

— понижение атомного  $d$ -уровня, обусловленное взаимодействием  $d$ -электрона данного узла с другими атомами решетки. За начало отсчета энергии в полосе выбирают обычно уровень  $\mathcal{E}_d^0 + C$  и, кроме того, пользуются приближением ближайших соседей. Для вычисления матричных элементов (20.32) приходится делать конкретные предположения о виде радиальной волновой функции в (10.14) и (10.15), а также о потенциале  $V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})$  \*. Волновые функции выбирают либо по Хартри, либо по Хартри — Фоку, а для потенциала используют, например, такую аппроксимацию:  $V(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$  внутри сферы радиуса, равного половине расстояния между ближайшими соседями, и  $U(\mathbf{r}) = 0$  вне этой сферы, где  $V(\mathbf{r})$  заменяется потенциалом атомов ближайших соседних узлов. При этих грубых упрощениях получают численные значения матричных элементов (20.32) и затем решают секулярное уравнение (20.30). Такой расчет (без учета гибридизации с  $s$ -полосой и между самими  $d$ -полосами) приводит к пяти перекрывающимся  $d$ -полосам с вырождением в некоторых точках.

*б. Конкретные примеры формы  $d$ -полос.* Общий характер  $d$ -полос можно представить себе следующим образом (см. [79, 85, 86, 90, 119]). Как было показано в гл. 10, пять  $d$ -функций изолированного атома разделяются на две группы: 1) три с симметрией  $xy, yz, zx$  и 2) две с симметрией  $x^2 - y^2, y^2 - z^2$ . В случае о. ц. к. или г. ц. к. кристаллов в центре зоны Бриллюэна ( $k = 0$ ) будем иметь три вырожденные *связующие* волновые функции (у которых отсутствуют узлы между соседними атомами в кристалле), образованные из атомных функций с симметрией типа  $xy$ , и две *антисвязующие* функции, образованные из атомных функций с симметрией  $x^2 - y^2$ , с узлами между соседними атомами. На рис. 20.17 дается схематическая зависимость  $\mathcal{E}(k)$  для какого-то направления в кристалле для всех полных решений уравнения (20.30).

Более сложной оказывается картина  $d$ -полос, если учесть *гибридизацию* между различными  $d$ -состояниями. На рис. 20.18 приведена схема тех же  $d$ -полос, что и на рис. 20.17, но с учетом их гибридизации [119]. В данном случае две узкие нижние полосы образованы из функций симметрии  $xy$  в центрах зон и функций симметрии  $x^2 - y^2$  на границах. Две узкие наивысшие полосы возникли из антисвязующих функций  $x^2 - y^2$  в центрах и антисвязующих функций  $xy$  на границах зон. Наконец, появляются широкие полосы связующего типа с симметрией  $xy$  в центрах зон и антисвязующие с той же симметрией на границах.

На основании схемы рис. 20.18 можно ожидать для кривой плотности состояний  $g(\epsilon)$  появления минимума в середине  $d$ -полосы. Это, конечно, зависит от энергетического расстояния  $\Delta\epsilon'$  между энергиями вырожденных состояний в центрах зон (см. рис. 20.17 и 20.18). На рис. 20.19 показаны кривые  $g(\epsilon)$  для пяти  $d$ -полос, рассчитанные Асдене и Фриделем [90] для о. ц. к. кристалла Сг, где наблюдается минимум в центральной части суммарной  $d$ -полосы. В случае г. ц. к. кристаллов такой минимум, по-видимому, отсутствует (Бэрдик [120]).

Более строгими, естественно, являются расчеты, в которых учитывается *гибридизация* между всеми  $s$ - и  $d$ -состояниями. В этом случае мы уже имеем не 5, а 6 подполос. При этом наинизшая по энергии полоса будет  $s$ -образная у своего «дна» и  $d$ -образная у «потолка» и с обратным порядком вклада  $s$ - и  $d$ -состояний у полосы, наивысшей по энергиям. Четыре «внутренних» подполосы будут в основном  $d$ -образные. На рис. 20.20

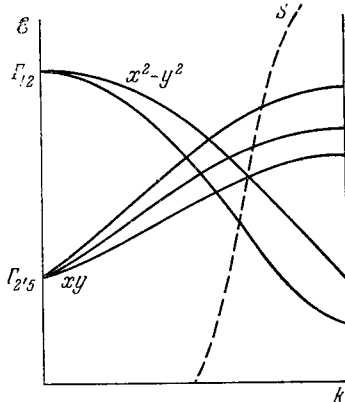


Рис. 20.17. Схематическое изображение зависимости энергии  $\mathcal{E}(k)$  в  $3d$ -полосах, возникающих из атомных  $3d$ -уровней, соответствующих состояниям с  $d$ -функциями симметрии  $xy$  ( $\Gamma_{25}$ ) и  $x^2 - y^2$  ( $\Gamma_{12}$ ) без учета их гибридизации (смешивания); пунктирная линия показывает  $s$ -полосу (Эвэт [119]).

\* Это наиболее трудный и «слабый» пункт всей рассматриваемой проблемы, в значительной мере обесценивающей количественные результаты. Трудность в основном связана: 1) с очень большой «чувствительностью» конечных результатов расчета (т. е. вида закона дисперсии) от выбора волновых функций и потенциала и 2) с тем, что в расчете отсутствует малый безразмерный параметр.

дана схема  $s$ - и  $d$ -подполос при учете их взаимной гибридизации [119]. Учет гибридизации приводит к значительному усложнению картины  $s$  —  $d$ -подполос. Для случая  $\text{Cu}$  весьма подробные вычисления подполос провел Сегал [121, 122]. Как уже отмечалось,

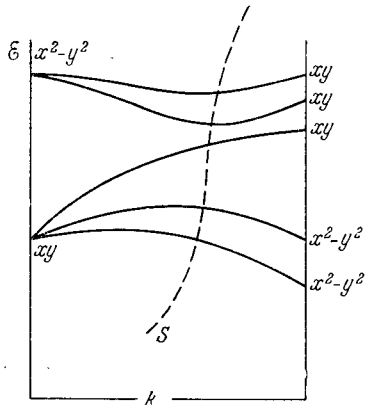


Рис. 20.18. Схематическое изображение зависимости энергии  $\mathcal{E}(h)$  в  $3d$ -полосах при учете гибридизации  $d$ -функций с симметрией  $xy$  и  $x^2 - y^2$ ; пунктиром показана  $s$ -полоса (Эвэтт [119]).

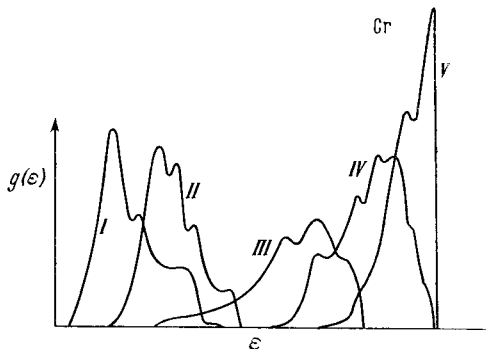


Рис. 20.19. Функции плотности состояний  $g_i(\epsilon)$  ( $i = I, II, III, IV$  и  $V$ ) для пяти  $3d$ -подполос  $\text{Cr}$  (Асенте и Фридель [90]).

$s$  —  $d$ -гибридизация может в ряде случаев приводить к тому, что часть поверхности Ферми в одной и той же зоне Бриллюэна для одних направлений в обратной решетке  $s$ -подобна, а для других —  $d$ -подобна. Это показали Ломер [10] для случая  $\text{Cr}$  Альтман и Бредли [123] для  $\text{Mo}$ .

Весьма сложную форму имеют кривые  $g(\epsilon)$ , как это было уже видно из рис. 20.19. На рис. 20.21 показана кривая  $g(\epsilon)$  для суммарной плотности состояний в пяти  $d$ -подполосах о. ц. к. железа, вычисленная Вольфартом и Корнуэллом [64] (см. также

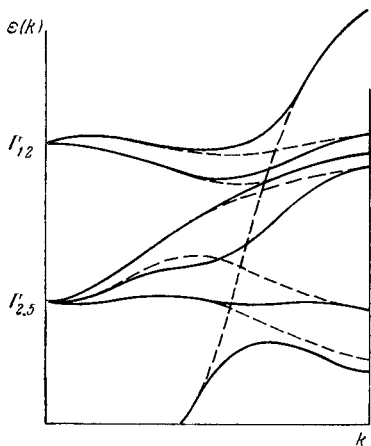


Рис. 20.20. Схематическая картина учета гибридизации  $3d$ -полос и  $4s$ -полосы. (Эвэтт [119]).

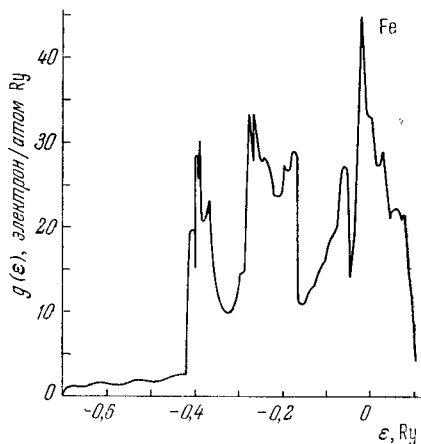


Рис. 20.21. Функция плотности состояний  $g(\epsilon)$  коллективизированных электронов в о.ц.к. кристалле  $\text{Fe}$ . На кривой видны резкие пики (особенности функции  $g(\epsilon)$  типа ван Хова [125]) (Вольфарт и Корнуэлл [64]).

[124]). Наличие резких пиков на кривой  $g(\epsilon)$  (или в точках, где  $g'(\epsilon) \rightarrow \infty$ ) связано с существованием сингулярных критических точек в законе дисперсии  $\epsilon(k)$  в зонах Бриллюэна для металлов \*). В случае г. ц. к. кристаллов на кривой  $g(\epsilon)$ , по-видимому, нет минимумов. На рис. 20.22 приведены результаты расчета  $g(\epsilon)$  из работы Бэрдика [120] для г. ц. к. кристалла  $\text{Cu}$ . Такой ход кривой  $g(\epsilon)$  в какой-то мере подтвердили экспериментально Свайсер и Берглунд [127], наблюдавшие фотоэмиссию в  $\text{Cu}$ , а также рентгеноспектральные исследования Немнонова и др. [128]. Весьма интересна уже упо-

\*) Теоретико-групповой и топологический анализ этого явления для спектра фононов в кристаллах дали ван Хове [125] и Филлис [126] [см. также Займан (1966)].

минавшаяся работа Вуда [29], в которой подчеркивается, что волновые функции электронов в каждой половине  $d$ -полосы связующего типа имеют разумно большую амплитуду в междоузлиях и которые поэтому принадлежат к антисвязующему типу, больше напоминают волновые функции свободного атома. Графически эти результаты представлены на рис. 20.23.

6. Некоторые экспериментальные методы определения энергетического спектра  $d$ -металлов. В гл. 11 мы познакомились с экспериментальными методами изучения поверхностей Ферми в металлах. Однако эти методы не могут дать нам информацию об электронных состояниях, лежащих заметно ниже или выше энергии Ферми  $\zeta_0$ . С другой стороны, именно в случае  $d$ - и  $f$ -металлов приобретает особый интерес изучение всего распределения электронных состояний по их спектру. Исторически первым таким методом явилось изучение рентгеновских  $\zeta_0$  спектров испускания и поглощения, которое открыло возможность получения сведений о плотности состояний в полосе проводимости и валентной полосе. Позднее для этих же целей начали использовать измерения оптических свойств кристаллов от инфракрасной до ультрафиолетовой области, а также измерения фотоэмиссии электронов из кристаллов.

К краткому изложению содержания этих методов мы сейчас обратимся.

*а. Рентгеноспектральные методы.* Изучение линейчатых оптических и рентгеновских спектров изолированных атомов дает картину их электронных спектров. В случае кристаллических тел изучение спектров испускания или поглощения

электромагнитных волн также дает важную информацию о структуре электронного спектра этих веществ. В отличие от большинства других физических свойств кристаллов, которые определяются либо всем спектром в целом (силы связи, большинство магнитных параметров), либо характером распределения электронных уровней вблизи поверхности Ферми (теплоемкость, кинетические явления и др.), спектры испускания или

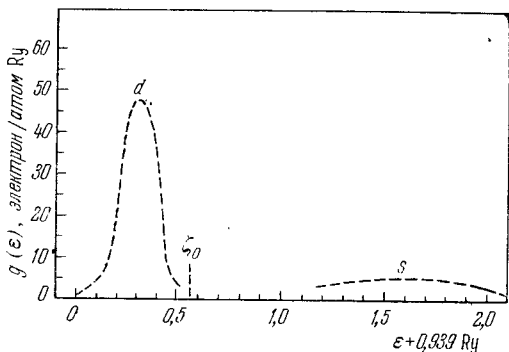


Рис. 20.22. Рассчитанная функция плотности состояний в  $d$ -и  $s$ -полосах ( $s$ -полоса показана не полностью);  $\zeta_0 = -0,384$  Ry. Отсчет энергии ведется от дна  $d$ -полосы ( $-0,939$  Ry) (Бэрдик [120]).

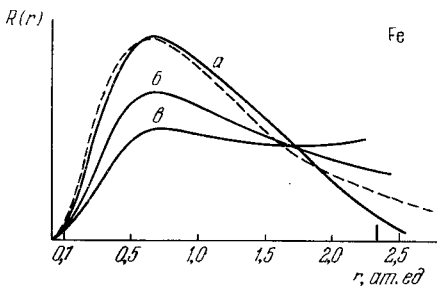


Рис. 20.23. Вид радиальных частей  $R(r)$  волновых функций электронов в  $d$ -полосе. (Расстояния  $r$  отсчитываются в атомных единицах от центра узла решетки.) Кривая  $a$  соответствует волновой функции для уровней у верха  $d$ -полосы. Кривые  $б$  и  $в$  соответствуют состояниям уровней, все более близких к дну  $d$ -полосы. Пунктирная кривая соответствует ходу функции  $R(r)$  для изолированного атома  $3d$ -элемента (Вуд [29]).

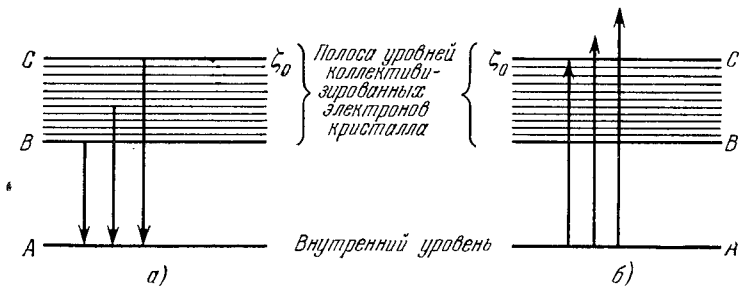


Рис. 20.24. Схема уровней рентгеновских спектров металлов. *а)* Спектр испускания; *б)* спектр поглощения ( $\zeta_0$  — уровень Ферми при  $0^\circ$  К,  $BC$  — ширина заполненной части валентной полосы).

поглощения электромагнитных волн могут в принципе раскрыть всю структуру энергетического спектра электронов в кристалле. В качестве наиболее удобных методов изучения энергетического спектра электронов в кристаллах могут быть, например, использованы спектры испускания электромагнитных волн, которые получаются после того, как из кристалла выбиваются внутренние электроны (в рентгеновской трубке) и на

освобождающиеся места переходят наружные коллективизированные электроны (рис. 20.24) из какой-либо полосы энергий. Ширина ( $BC$ ) этих полос может достигать величины порядка  $10 \text{ эв}$ , поэтому мы будем иметь непрерывный спектр испускания, который (с точностью до естественной ширины уровня начального состояния, когда имеется вакансия на внутреннем уровне) \*) будет отражать в какой-то степени характеристики заполнения части спектра коллективизированных электронов, принимающих участие в переходах. Длины волн этих спектров обычно оказываются порядка  $100 \text{ \AA}$

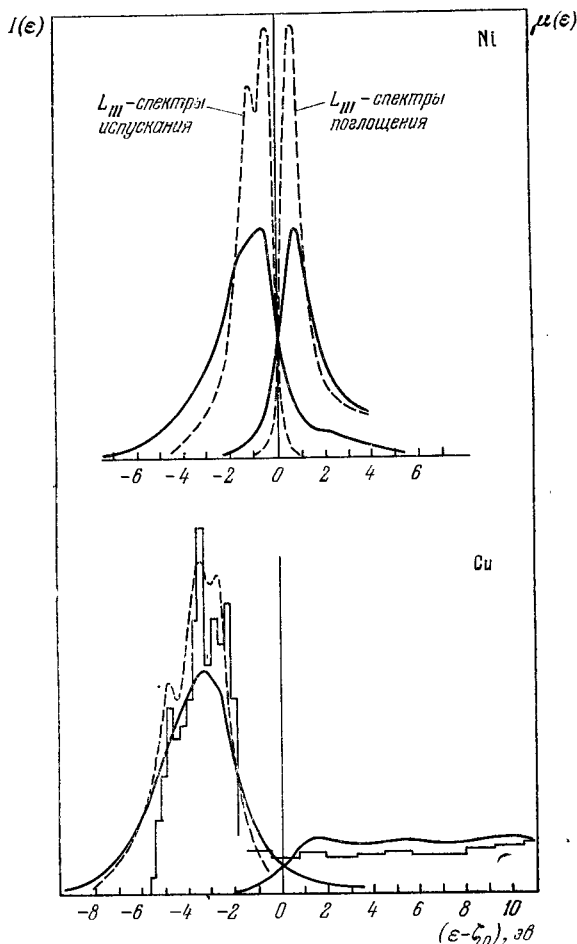


Рис. 20.25. Сравнение рентгеновских  $L_{III}$  спектров испускания и поглощения для Ni и Cu. Сплошные кривые — экспериментальные, пунктирные кривые построены с учетом поправок на ширину  $L_{III}$  уровня; ступенчатая кривая для Cu — результат теоретического расчета функции плотности состояний  $g(\epsilon)$  по Бардику [120]. Отсчет энергии по осям абсцисс ведется в эв от уровня Ферми  $\zeta_0$  (точка O на осях). Функции  $I(\epsilon)$  и  $\mu(\epsilon)$  отложены по оси ординат в условных единицах. (Немнонов и др. [128, 130]).

дятся в прямой связи с характеристиками электронного спектра. Действительно, из квантовой теории излучения (см. Блохин [129]) известно, что  $I(\epsilon)$  и  $\mu(\epsilon)$  определяются произведением двух факторов: плотности электронных состояний  $g(\epsilon)$  в полосе

\*) Очевидно, что обратную величину ширины рентгеновского уровня можно определить как теоретический предел разрешающей способности всего метода определения структуры уровней в полосах, т. е. в определении функции  $g(\epsilon)$ . Следует напомнить, что рентгеновские уровни (когда имеется «дырка» на внутреннем уровне атома) распрямляются не только из-за внутрикристаллических взаимодействий, но также благодаря радиационному затуханию и вероятностям безрадиационных переходов (эффект Оже). Этот фактор ограничивает область длин волн рентгеновских спектров несколькими ангстремами, если мы хотим, чтобы разрешающая способность была порядка  $1 \text{ эв}$  (подробнее см. Блохин [129]).

и больше, т. е. в области мягких рентгеновских лучей. Рентгеновские спектры поглощения, отражающие специфику электронных спектров кристалла, возникают при возбуждении какого-либо из внутренних электронов в свободные уровни энергетических полос коллективизированных состояний (рис. 20.24, б). Таким образом, мы можем ожидать, что связанные с данным внутренним дискретным  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -, ... уровнем рентгеновские спектры испускания будут иметь вид непрерывной полосы, ширина которой находится в прямой связи с шириной ( $BC$  на рис. 20.24) заполненной части энергетической полосы электронного спектра при температурах, низких по сравнению с  $\Theta_{эл}$ , полоса испускания должна иметь резко выраженный край со стороны коротких волн, что соответствует переходу  $CA$  на рис. 20.24) электронов с уровня Ферми  $\zeta_0$ . Спектр поглощения также имеет сплошной характер, однако у него резкий край расположен со стороны длинных волн (что соответствует переходу  $AC$  на рис. 20.24, б), совпадающих с коротковолновым краем полосы испускания; со стороны же коротких волн спектр поглощения не ограничен.

На рис. 20.25 приведены результаты для  $L_{III}$  спектров испускания и поглощения Ni и Cu, которые полностью подтверждают описанную выше картину; по оси ординат для спектра испускания отложена интенсивность  $I(\epsilon)$  как функция энергии  $\epsilon$  в *электрон-вольтах*, а для спектра поглощения — коэффициент поглощения  $\mu(\epsilon)$ . Эти «оптические» характеристики спектров нахо-



и вероятности соответствующего перехода  $P(\epsilon)$  из начального в конечное состояние:

$$I(\epsilon) \approx \omega^3 P(\epsilon) g(\epsilon), \quad \epsilon \leq \zeta_0, \quad (20.33)$$

$$\mu(\epsilon) \approx P(\epsilon) g(\epsilon), \quad \epsilon \geq \zeta_0, \quad (20.34)$$

где  $\omega$  — циклическая частота света. Вероятность  $P(\epsilon)$  в свою очередь определяется квадратом матричного элемента, соответствующего дипольному, квадрупольному и т. д. излучению, который имеет вид

$$\int \psi_0^*(r) \hat{A} \psi(k; r) dr, \quad (20.35)$$

где  $\psi_0(r)$  — электронная волновая функция атомного состояния ( $s, p, d, \dots$ ),  $\psi(k; r)$  — волновая функция коллективизированного состояния (занятого для испускания и свободного при поглощении),  $\hat{A}$  — оператор взаимодействия с электромагнитным полем.

Естественно ожидать, что в случае переходных металлов их особая электронная структура приведет к специфическим особенностям в их спектрах испускания и поглощения мягких рентгеновских лучей. Однако ввиду того, что интенсивность в спектре испускания или коэффициент поглощения пропорциональны произведению вероятности перехода на плотность состояний [см. (20.33) и (20.34)], мы не можем сказать ничего определенного о последней, пока не будут сделаны какие-нибудь предположения или оценки вероятности переходов. Из (20.35) видно, что вероятность перехода существенно зависит от вида волновой функции электрона в решетке, которая нам точно не известна, тем более в случае переходных металлов.

Отметим, что из формулы (20.35) вытекает также приближенная справедливость обычных правил отбора для дипольного и квадрупольного излучения, если вспомнить, что волновая функция  $\psi(k; r)$  в решетке аппроксимируется линейной комбинацией атомных функций  $s$ -,  $p$ -, или  $d$ -состояний. В тех случаях, когда мы имеем дело с близко расположенными атомными уровнями и соответственно в кристалле с перекрывающимися энергетическими полосами, то в разложении  $\psi(k; r)$  по атомным функциям необходимо учитывать одновременно функции всех перекрывающихся состояний. Однако в образовании спектра будет участвовать не вся плотность состояний  $g(\epsilon)$ , а лишь часть ее (в соответствии с правилами отбора). Поэтому, например, в дипольных рентгеновских  $K$ -спектрах в случае металлов группы железа мы не можем надеяться достаточно ясно выявить участие одной  $3d$ -полосы (поскольку соответствующий дипольный атомный переход  $s \rightleftharpoons d$  запрещен правилами отбора). Более простую картину спектра можно ожидать в случае  $L$ -спектров (атомный переход типа  $p \rightleftharpoons d$ ). На рис. 20.25 приведен пример сравнения  $L_{III}$  спектров испускания и поглощения мягких рентгеновских лучей для переходного металла Ni и нормального металла Cu (Немнонов и др. [128, 130]), из которого видно, что в Ni вблизи края поглощения  $\mu(\epsilon)$  резко увеличивается по сравнению с Cu.

Спектры испускания могут также дать информацию и о полной ширине энергетической полосы, участвующей в испускании. К сожалению, пока имеется большой разброс в результатах, полученных в исследованиях различных авторов. Требуется еще очень большая и систематическая экспериментальная работа для получения надежных результатов по всей совокупности переходных металлов как  $3d$ - и  $5d$ -групп, так и особенно для группы редких земель, которые еще практически совершенно не исследованы. В связи с этим обращаем внимание на теоретические [131—135] и экспериментальные [136—155] работы.

*б. Фотоэмиссионные измерения.* Фотоэмиссия электрона из кристалла можно рассматривать как двухстадийный процесс: 1) электрон оптически возбуждается из начального состояния в состояние с более высокой энергией и 2) затем он движется к поверхности кристалла, испытывая (или не испытывая) при этом упругие или неупругие столкновения с различными «препятствиями» и вылетает в вакуум. Измеряется спектральное распределение фотоэлектрического выхода и распределение энергии фотоэлектронов при различных энергиях фотонов, которые можно использовать для изучения и процессов оптического возбуждения и процессов рассеяния электронов в кристалле. В конечном итоге все это дает возможность определить зонную структуру электронного спектра металла и, в частности, плотность уровней в его энергетических полосах. Теория фотоэмиссионного излучения энергетического спектра металлов (в том числе и переходных  $d$ -металлов) была детально развита Берглундом и Спайсером [156] (см. также [158—161]). Измерения проводились для нормальных металлов Cu и Ag [157] и для переходных металлов Ni [162], Fe [163] и Co [164]. Результаты для Cu и Ag находятся в удивительном согласии с результатами теоретических расчетов [120, 122] (за исключением обнаруженного у Cu максимума на кривой плотности состояний  $g(\epsilon)$  при  $\epsilon = 6,2$  эв, т. е. ниже энергии Ферми  $\zeta_0$ ). Что же касается результатов для переходных металлов Ni, Co и Fe, то они существенно отличаются как от результатов теоретических расчетов (см., например, [93]), так и от экспериментальных рентгено-спектральных исследований [130, 165]. В частности, фотоэмиссионные измерения в случае Ni обнаружили очень большой максимум на кривой  $g(\epsilon)$  при  $\epsilon = 4,6$  эв, т. е. ниже  $\zeta_0$ , в случае Fe такой максимум (значительно менее резкий) наблюдается при  $\epsilon = 5,5$  эв. Экспериментальные результаты для Ni [162] согласуются с теоретической кривой  $g(\epsilon)$ , которая может быть получена для Ni в рамках модели жесткой полосы

(см. гл. 21) и соответствующей кривой для  $\text{Cu}$  и подбора величины обменного расщепления  $\Delta\varepsilon_{об}$  подполос для  $+$  и  $-$  спинов. Результаты сравнения при  $\Delta\varepsilon_{об} = 0,6 \text{ эв}^*$  приведены на рис. 20.26, из которого видно, что обе кривые расходятся во всем интервале энергий  $\varepsilon < \zeta_0$ . Этот результат указывает на то, что простая одноэлектронная зонная теория недостаточна для правильного описания электронного энергетического спектра переходных  $d$ -металлов. Филлипс [158] указывает, что максимумы на кривой  $g(\varepsilon)$  в  $\text{Ni}$  при  $\zeta_0 - \varepsilon = 4,5 \text{ эв}$  (и такие же максимумы в других  $d$ -металлах, а также в  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ ) можно объяснить с помощью многоэлектронных (корреляционных или резонансных) эффектов. Однако Мотт (см. дискуссию к статье Спайсера [160]) считает,

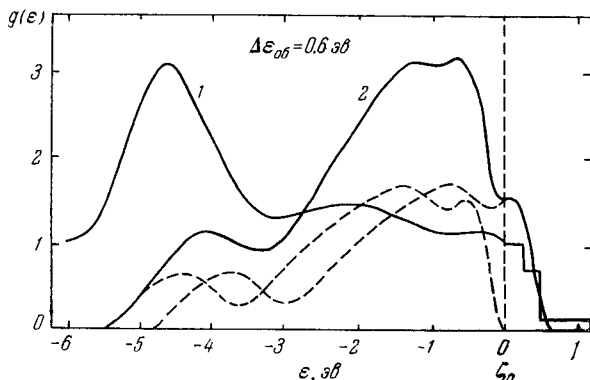


Рис. 20.26. Функция плотности состояний  $g(\varepsilon)$  (число состояний/атом·эв) в спектре коллективизированных электронов  $\text{Ni}$ . Кривая 1 определена фотоэмиссионным методом, кривая 2 построена с использованием расчетов для  $\text{Cu}$  по модели жесткой полосы (рассчитанные для подполос функции  $g(\varepsilon)$  показаны пунктирными кривыми). Сдвиг подполос с  $+$  и  $-$  спинами принимают равным  $\Delta\varepsilon_{об} \approx 0,6 \text{ эв}$ . Из графика видно, что никаким подбором величины  $\Delta\varepsilon_{об}$  кривые 1 и 2 нельзя совместить (Блуджетт и Спайсер [162]).

что этот максимум в  $\text{Ni}$  может быть объяснен в рамках полярной модели  $d$ -металлов (Шубин и Вонсовский [44], Ван Флек [166]), присутствием заметной примеси в узлах решетки ионов с электронной конфигурацией  $3d^8$ .

В заключение укажем, что для окончательных выводов требуются дальнейшие измерения фотоэмиссии и сравнение с результатами, полученными другими методами (рентгеноспектральными, оптическими и т. п.).

*в. Оптические межполосные переходы.* Принципиальная трудность использования оптических межполосных переходов для получения информации о структуре электронного спектра в кристалле связана с тем, что в обоих полосах уровни распределены непрерывно. Поэтому при заданной энергии  $\hbar\omega$  фотона возможно очень большое число переходов, что затрудняет четкую интерпретацию оптического спектра, если только мы не знаем начальные и конечные состояния электронов независимо от оптических переходов. Преимущество только что рассмотренного (в п. б) фотоэмиссионного метода заключается в том, что конечное состояние в нем является достаточно узким по энергиям. Тем не менее оптический метод привлекает к себе все возрастающее внимание. Укажем, что информацию о структуре энергетических полос в кристалле можно получить также с помощью магнетооптических эффектов Фарадея и Керра (см. гл. 15 и 25). Не имея возможности остановиться здесь более подробно на этом вопросе, отсылаем читателя к обзорам [167], [168] и оригинальным работам [169—172].

В связи с описанными методами определения структуры энергетического спектра системы валентных и магнитных электронов в металлических ферромагнетиках, можно сделать следующие замечания. Результаты измерений, как правило, стремятся сравнивать с количественными расчетами в первую очередь функции плотности состояний  $g(\varepsilon)$  в полосе, хотя эти расчеты велись различными методами, но все они исходили из одноэлектронной зонной модели. Вместе с тем теперь хорошо известно (см. гл. 11), что количественные выводы зонной теории об электронном энергетическом спектре и сами представления о фермионских квазичастицах — электронах проводимости — справедливы только для состояний, расположенных в узкой области энергий в непосредственной близости к поверхности Ферми. Поэтому само понятие, например, плотности одночастичных состояний при энергиях, лежащих достаточно далеко (более  $1 \text{ эв}$ ) от уровня Ферми  $\zeta_0$ , строго говоря, не имеет физического смысла. Речь может идти лишь о некоторых усредненных значениях, которые отнюдь не обязательно соответствуют теоретическим предсказаниям зонной схемы в одночастичном приближении. Также отнюдь не ясно, должны ли результаты определения этих усредненных характе-

\* Это значение  $\Delta\varepsilon_{об}$  подбирается так, чтобы получить при  $\zeta_0$  наблюдаемое значение  $g(\zeta_0)$ , например, по измерениям электронной теплоемкости (см. гл. 11).

рпстик электронного спектра, полученные различными экспериментальными методиками (например, рентгеноспектральными и фотоэмиссионными), совпадать друг с другом (сравнить, например, данные для  $g(\epsilon)$  для Ni на рис. 20.25 и 20.26). Во всяком случае вся проблема экспериментального изучения электронного энергетического спектра в областях, удаленных от поверхности Ферми, еще весьма далека от завершения.

7. **Учет энергии корреляции.** Вопрос о расчете электронного энергетического спектра металлов и о критерии ферромагнетизма тесно связан с учетом энергии корреляции в системе  $s$ - и  $d$ -электронов в кристалле. Эффекты корреляции в свободном электронном газе исследовались в работах Бома и Пайнса [173], Гелл-Манна и Бракнера [174], Савада и др. [175], Хаббарда [176], Пайнса и Нозера [177]. Слэтер и др. [178] рассмотрели асимптотический случай двух взаимодействующих электронов или дырок в кристалле. Укажем сразу, что в рассматриваемой проблеме также еще не найдено сколько-нибудь законченного решения. Остановимся на качественном рассмотрении проблемы, следуя Мотту [79] \*). Необходимость учета корреляций связана с тем, что в выражении для энергии электронной системы как отдельного атома, так и кристалла входит величина вида

$$U = \int \Psi_n^*(r_1) \Psi_{n'}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_n(r_1) \Psi_{n'}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (20.36)$$

Здесь  $\Psi_n, \Psi_{n'}$  — атомные функции (или функции Ванье [179]) для двух электронов в *одном и том же атоме*, находящихся либо на одной и той же  $d$ -орбите ( $n = n'$ ), либо на разных  $d$ -орбитах ( $n \neq n'$ ). В первом случае (20.36) дает энергию электростатического отталкивания двух электронов с антипараллельными спинами, а во втором — такую же энергию, но при любом соотношении двух возможных проекций спинов. Порядок величины энергии (20.36) оценивается в 10 эв (см. [80, 166, 180]). Поэтому энергия  $U$  больше «ширины»  $d$ -полосы (около 4 эв) и заметно превышает внутриатомную обменную энергию

$$J = \int \Psi_n^*(r_1) \Psi_{n'}^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_n(r_2) \Psi_{n'}(r_1) dr_1 dr_2, \quad (20.37)$$

которая по порядку величины составляет около 1 эв и дает разность энергий двух электронов в состояниях  $\Psi_n$  и  $\Psi_{n'}$  в одном и том же атоме, когда их спины параллельны и антипараллельны (по правилу Хунда (см. гл. 2) энергия первого выше, чем второго).

В литературе до сих пор идет оживленная дискуссия о роли энергии  $U$  в формировании магнитных свойств электронной системы переходных металлов. Хаббард [81, 181] в ряде работ показал, используя метод функций Грина, что если энергия  $U$  больше ширины  $d$ -полосы, то произойдет расщепление  $d$ -полосы, содержащей целое число  $d$ -электронов на атом, на некоторое число  $d$ -подполос, содержащих по одному электрону на атом. Поскольку эти подполосы целиком заполнены, то отсутствует поверхность Ферми и вклад  $d$ -электронов в электропроводность. По Мотту [79], это соответствует случаю диэлектрика, например окислов переходных металлов типа NiO и т. п. Однако из опыта известно, что в переходных металлах наблюдается дробное число  $d$ -электронов на атом. Это возможно благодаря присутствию электронов, число которых на атом также может принимать дробные значения \*\*). Возможны также полярные флуктуации в  $d$ -полосе \*\*\*). Металлический Ni, например, может состоять из «смеси» ионов с конфигурациями:  $3d^8, 3d^9$  и  $3d^{10}$  [см. Мотт и Джонс (1936), Ван-Флек [166]]. Для возможности существования ионов с конфигурацией  $3d^8$  в кристалле необходимо, чтобы невыгодное при этом действие большой энергии  $U$  из (20.36) было эффективно снижено до значений, меньших 1 эв, благодаря экранирующему влиянию  $s$ -электронов. Некоторые авторы утверждают, что такого «эффективного снижения» не может быть (см. [80, 180]). Однако другие считают, что этот эффект вполне возможен и даже необходим (см. статьи Херринга [2, 23], а также примечание на стр. 233 в работе Ван Флека [166] и [79]). Хотя этот вопрос пока не получил окончательного разрешения, но есть основания считать более правильной вторую точку зрения, согласно которой допускается существенная роль экранировки  $d$ -электронов  $s$ -электронами металла \*\*\*\*).

Таким образом, имеются две точки зрения на причину ферромагнетизма в  $d$ -металлах. Согласно первой, ведущей начало от работы Слэтера [55], развитой Фриделем [184] и особенно подчеркиваемой Филлипсом [185], предполагается, что

\*) Наиболее детальный анализ учета корреляции при установлении критерия ферромагнетизма в металлах дан в обзоре Херринга [2] (см. также [75]).

\*\*\*) Впервые представления о дробном числе  $s$ -электронов на атом были высказаны в работе по полярной модели Шубина и Вонсовского [44] (см. также Вонсовский [46], Вонсовский и Власов [182]).

\*\*\*\*) На желательность учета полярных состояний в кристалле впервые указал Слэтер [18]. Общая схема полярной модели была развита Шубиным и Вонсовским [44—46]. См. также [183] и ниже п. 10.

\*\*\*\*\*) В случае  $4f$ -металлов экранировка  $s$ -электронами не в состоянии уменьшить эффективные значения энергии типа (20.36) до величин, даже сравнимых с очень малой шириной  $4f$ -полосы. Поэтому в большинстве редкоземельных металлов находят почти целые значения для чисел  $4f$ -электронов на атом.

эффективная энергия корреляции не столь велика, чтобы помешать двум  $d$ -электронам или дыркам попасть в один и тот же атом (узел решетки) и за счет *внутриатомной* (хундовской) обменной связи создать нескомпенсированный магнитный момент. Согласно *второй* точке зрения, особенно пропагандируемой в работах Канамори [80], Хаббарда [81, 181] и Гютцвиллера [486] \*), причину ферромагнетизма видят в большой энергии отталкивания между электронами с антипараллельными спинами. Тенденция к ферромагнетизму возникает, согласно этому представлению, потому что электроны с антипараллельными спинами, так как они не могут двигаться в одном и том же атоме, имеют меньший объем для движения, и поэтому их кинетическая энергия возрастает (по соотношению неопределенностей  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ ). Для электронов же с параллельными спинами (хотя они в силу свойств симметрии волновой функции и не могут находиться на одной орбите в данном атоме) такого роста кинетической энергии нет. Любопытно отметить, что обе эти точки зрения приводят примерно к одинаковой (около  $0.5 \text{ эВ}$ ) величине «смещения» подполос для «правых» и «левых» спинов для случая Ni. К этому вопросу мы вернемся еще в гл. 22.

8. Уточнение критерия магнитного порядка. Вернемся теперь еще раз к вопросу о том, является ли условие (20.13) «критерием» только для ферромагнетизма в зонной

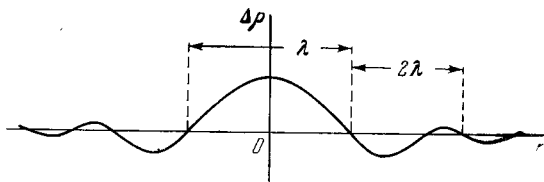


Рис. 20.27. Изменение электронной плотности  $\Delta\rho$  как функция расстояния  $r$  от центра локального возмущения ( $\lambda(r)$  — длина волны осцилляций плотности). (Фридель и др. [82]).

модели или же это вообще условие существования локализованных нескомпенсированных спинов в каждом узле решетки, которые могут быть связаны как ферро-, так и антиферромагнитно. Это обстоятельство впервые подчеркнул Фридель и др. [82] (см. также [193]), рассмотревшие влияние внутриатомной обменной связи [ $\mathcal{E}_{об}$  из (20.12)] *внутри одного иона* на  $d$ -электроны с волновыми функциями (20.9). Если условие (20.13а) выполнено, то энергия  $\mathcal{E}_{об}$  будет создавать *локальную* поляризацию. Это означает, что функции (20.9)  $\psi(k)$  вблизи уровня Ферми ( $k = k_F$ ) будут иметь локально разные значения для «правых» и «левых» спинов \*\*). Излишек спиновой плотности одного знака при этом будет осциллировать, так же как и в случае эффекта поляризации электронов проводимости локализованными моментами по Йосиде [194] (см. ниже гл. 21), с той лишь разницей, что здесь речь идет о  $d$ -полосе. Характер этой осцилляции показан на рис. 20.27. «Длина волны» осцилляций  $\lambda$  будет порядка обратной величины фермиевского волнового числа ( $\lambda \approx 1/k_F$ ). Таким образом, между локализованными моментами возникает обменная связь типа Йосиды, которая переносится как самими  $d$ -электронами, так и  $s$ -электронами. Эта связь может быть как положительной, т. е. ферромагнитной, так и отрицательной, т. е. антиферромагнитной. В рамках этой модели в области низких температур можно различать три случая в зависимости от величины параметра  $\xi$  из (20.12) и  $\lambda$  (см. рис. 20.27).

1)  $\xi < 1$ ; локализованные моменты отсутствуют. Это случай чисто паулевского парамагнетизма.

2)  $\xi > 1$  и  $\lambda > d$  (где  $d$  — межатомное расстояние). Это случай *ферромагнетизма*, ему благоприятствуют, очевидно, малые значения  $k_F$  (см. также работу Маттиса [78]).

3)  $\xi > 1$  и  $\lambda < d$ . Случай коллинеарного или геликоидального антиферромагнетизма. Здесь предполагается, что ближайшие соседи попадают в участки кристалла с плотностью электронных спинов обратного знака (см. рис. 20.27). Совмещение ближайших соседей со следующей областью осцилляций положительного знака мало вероятно, так как величина  $\lambda$  не может быть много меньше  $d$  (см. [82]).

При *высоких температурах* (т. е. выше точки Кюри или Нееля) можно различать два случая в зависимости от наличия или отсутствия локализованных моментов:

1) Если  $\xi > 1$  и  $\lambda < d$  (или  $\lambda$  превышает  $d$  *немного*), то локализованные моменты устойчивы при низких температурах и слабо связаны между собой. Выше точки Кюри или Нееля можно ожидать парамагнетизма ланжевеневского типа, налагающегося на парамагнетизм Паули. Этот случай, по-видимому, реализуется для Fe, Mn и Cr.

2) Если  $\xi < 1$  или  $\xi > 1$ , но  $\lambda \gg d$ , то при высоких температурах это случай чистого парамагнетизма Паули. Это очевидно в случае  $\xi < 1$ , когда нет устойчивых

\*) См. также работы [187—192, 522—526].

\*\*\*) Таким образом, основная идея этого рассмотрения заключается в том, что энергия, идущая на локализацию заряда электронов с одной проекцией спина, компенсируется энергией электростатического отталкивания электронов с другой проекцией спина. Условие стабильности такой локализации совпадает с условием (20.13).

Некоторые характеристики состояний атомов  $3d$ -элементов в чистых металлах и сплавах (Вейсс [195])  
(Стрелка вверх соответствует  $\uparrow$  спину, а вниз — спину)

Элемент	Вещество	Магнитная структура	Число неспаренных электронов	Приближенная конфигурация	Кристаллическая структура
Cr	Чистый металл	афм	0,4	$3d^2 \uparrow, {}^9 3d^2 \downarrow, {}^5 4s^0, 6$	о. ц. к.
	В сплаве CrMn	»	0,7	$3d^3 \uparrow, {}^1 3d^2 \downarrow, {}^4 4s^0, 5$	»
Mn	Чистый металл	»	2,4	$3d^4 \uparrow, {}^4 3d^2 \downarrow, {}^0 4s^0, 6$	г. ц. к.
	В сплаве MnCr	»	0,7	$3d^3 \uparrow, {}^6 3d^2 \downarrow, {}^9 4s^0, 5$	о. ц. к.
	» » Ni <sub>3</sub> Mn	фм	3,4	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^1 \downarrow, {}^6 4s^0, 4$	г. ц. к.
	» » MnFe	афм	2,4	$3d^4 \uparrow, {}^4 3d^2 \downarrow, {}^0 4s^0, 6$	»
Fe	» » Cu <sub>2</sub> MnAl	фм	3,9	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^1 \downarrow, {}^1 4s^0, 9$	Сплав Гейслера
	Чистый металл	фм	2,2	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^2 \downarrow, {}^8 4s^0, 2$	о. ц. к.
	» »	афм	0,5	$3d^4 \uparrow, {}^0 3d^3 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$	г. ц. к.
	» »	фм	2,8	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^2 \downarrow, {}^2 4s^0, 8$	»
	В сплаве FeCo	»	2,8	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^2 \downarrow, {}^2 4s^0, 8$	о. ц. к.
	» » FeMn	афм	0,5	$3d^4 \uparrow, {}^0 3d^3 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$	г. ц. к.
Co	» » FeNi <sub>3</sub>	фм	2,8	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^2 \downarrow, {}^2 4s^0, 8$	»
	Чистый металл	»	1,6	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^3 \downarrow, {}^4 4s^0, 6$	»
	» »	»	1,5	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^3 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$	гекс. п. у.
	В сплаве CoFe	»	1,6	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^3 \downarrow, {}^4 4s^0, 6$	о. ц. к.
Ni	» » CoNi	»	1,6	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^3 \downarrow, {}^4 4s^0, 6$	г. ц. к.
	Чистый металл	»	0,5	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^4 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$	»
	В сплаве Ni <sub>3</sub> Mn	»	0,4	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^4 \downarrow, {}^6 4s^0, 4$	»
	» » Ni <sub>3</sub> Fe	»	0,5	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^4 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$	»
Pd	» » NiCo	»	0,5	$3d^5 \uparrow, {}^0 3d^4 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$	»
	В сплаве PdNi	»	0,5	$4d^5 \uparrow, {}^0 4d^4 \downarrow, {}^5 5s^0, 5$	»

локализованных моментов. При  $\xi > 1$  локализованные моменты столь сильно связаны, что при разрушении этой связи разрушается и сама локализация.

В связи с уточнением критерия ферромагнетизма в  $d$ -металлах отметим еще одно обстоятельство, на которое обратил внимание Р. Вейсс [195]. Как мы уже видели, при выяснении основных причин ферро- или антиферромагнетизма в  $d$ -металлах возникают два вопроса: а) каковы причины появления отличных от нуля атомных магнитных моментов и б) каков характер обменного взаимодействия между ними (ферро- или антиферромагнитный). В первом вопросе речь идет по существу о «борьбе» в кристаллах  $d$ -металлов между действием правила Хунда, т. е. стремлением реализовать состояния с максимальной мультиплетностью в отдельных ионах и тенденцией к образованию спин-насыщенных межатомных связующих орбит. Р. Вейсс обратил внимание на то, что ферромагнетизм в  $d$ -металлах и их сплавах реализуется, лишь когда все пять  $3d$ -уровней целиком заняты электронами со спином одного знака (т. е. имеется конфигурация  $3d^5 \uparrow$  или  $3d^5 \downarrow$ , а антиферромагнетизм — когда электроны для обоих знаков спина не занимают всех  $3d$ -уровней (т. е. имеется конфигурация  $3d^n \uparrow 3d^m \downarrow$  с  $n$  и  $m < 5$ ). Например, ферромагнитный никель имеет приближенную конфигурацию  $3d^8 \uparrow 3d^1 \downarrow, {}^5 4s^0, 5$ , а антиферромагнитный хром —  $3d^2 \uparrow 3d^2 \downarrow, {}^9 4s^0, 6$ . В табл. 20.2 приведены данные, подтверждающие это заключение. Качественная картина хода кривых энергии связи  $\mathcal{E}_{\text{св}}(n_m)$ , хундовской  $\mathcal{E}_{\text{Х}}(n_m)$  и полной энергий  $\mathcal{E}_{\text{полн}}(n_m)$  в зависимости от числа неспаренных электронов на узел  $n_m$  для типичных ферро-, антиферро- и парамагнетиков приведена на рис. 20.28. Из графиков видно, что в Co (рис. 20.28, а) энергия  $\mathcal{E}_{\text{Х}}$  понижается более резко с ростом  $n_m$ , чем энергия  $\mathcal{E}_{\text{св}}$ , поэтому наименьшее значение  $\mathcal{E}_{\text{полн}}$  достигается при максимально возможном значении числа  $n_m = 7,8$ . В Mn обе энергии

$\mathcal{E}_{\text{св}}$  и  $\mathcal{E}_{\text{х}}$  изменяются более или менее одинаково, и поэтому минимум  $\mathcal{E}_{\text{полн}}$  достигается при каком-то среднем (а не максимальном) значении  $n_m = 2,4$ ; в  $V$  более резко возрастает  $\mathcal{E}_{\text{св}}$ , и поэтому наименьшее значение  $\mathcal{E}_{\text{полн}}$  соответствует немагнитическому состоянию с  $n_m = 0$ .

9. Трактовка ферромагнетизма металлов в рамках полярной модели. Выше уже упоминалось, что для описания электронной системы металлов Шубин и Вонсовский [44, 45] (см. также [183, 196]) предложили полярную модель. Остановимся здесь кратко на качественном описании основ этой модели и ее выводов для ферромагнетизма.

Трудности, возникающие при попытках точного решения многоэлектронной задачи кристалла, заставляют обращаться к приближенным трактовкам. В настоящее время

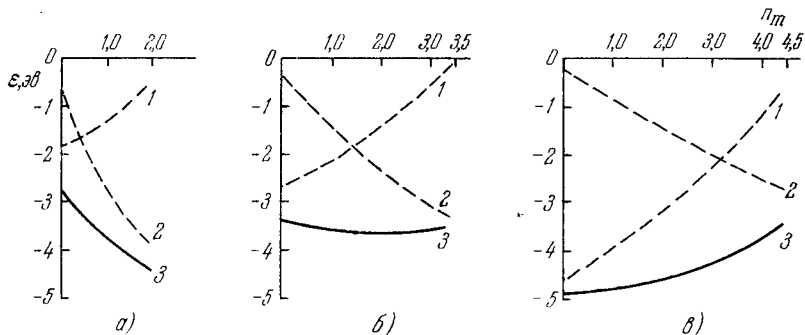


Рис. 20.28. Схематическая зависимость энергии связи (кривые 1), хундовской энергии (кривые 2) и полной энергии (сплошные кривые 3) от числа неспаренных электронов ( $n_m$ ). а) Типичный ферромагнетик (Co); б) антиферромагнетик ( $\gamma$ -Mn), в) парамагнетик (V) (Вейсс [195]).

используются двумя приближениями, одно из которых исходит из обобщенной модели Гайтлера — Лондона — Гейзенберга (ОМГЛГ), а другое — из модели коллективизированных электронов. Обычно считается, что первая модель должна использоваться при изучении электронной системы диэлектрических (полупроводниковых) кристаллов, а вторая — для металлических кристаллов.

Однако в работах [44, 45] была указана возможность применения ОМГЛГ для трактовки свойств металлических кристаллов. В этой так называемой *полярной* модели, в отличие от обменной модели, учитываются и такие состояния, в которых, в соответствии с принципом Паули, у отдельных узлов решетки имеется не только по одному валентному электрону с любой из двух возможных ориентаций проекции спина (нейтральные, или *простые* узлы), но также имеются узлы с двумя валентными электронами с антипараллельными спинами (отрицательно ионизованные узлы, или *двойки*) и, наконец, узлы, вообще лишенные валентного электрона (положительно понизованные узлы, или *дырки*). Наличие в основном состоянии кристалла доек и дырок и их свободное распространение по решетке позволяет объяснить его металлическую электропроводность и другие связанные с ней свойства.

В работах Шубина и Вонсовского [44, 45] было использовано квазиклассическое приближение, которое дало возможность строго определить зависимость взаимного расположения минимальных энергетических уровней электронной системы от числа понизованных узлов  $2s$ . Этот расчет был проведен в предположении, что число доек  $s$  (равное числу дырок) является интегралом движения, и поэтому в энергетическом спектре можно провести классификацию полос по определенным значениям чисел  $s^*$ ). В рассматриваемом расчете имеют дело с четырьмя основными энергиями взаимодействия: 1) энергией отталкивания  $U$  двух валентных электронов в двойке, 2) энергией отталкивания  $B_{qq'}$  двух валентных электронов, расположенных в двух любых различных узлах  $q$  и  $q'$ , 3) обменной энергией  $A_{qq'}$  двух электронов и, наконец, 4) энергией переноса  $L_{qq'}$ , соответствующей переходу электрона от узла  $q$  к узлу  $q'$ .

Легко понять физическую роль, которую играют эти энергии при изменении степени ионизации кристалла.

С ростом ионизации доля взаимодействия  $U$  в энергии системы электронов кристалла возрастает пропорционально числу  $s$ , т. е. она равна  $sU$ . Изменение доли взаимодействия  $B$  в полной энергии (в приближении ближайших соседей) определяется при этом величиной

$$(\alpha - \beta) B, \quad (20.38)$$

\*) Указанное приближение предполагает малость вероятностей образования и распада пар двойка — дырка по сравнению с вероятностями других процессов, например обмена или переноса ионизованных узлов. Этот случай может, например, реализоваться в ферромагнитном кристалле при спиновом магнитном насыщении нейтральных узлов в пренебрежении магнитным взаимодействием.

где  $\alpha$  — сумма чисел пар соседней двойка — двойка и соседней дырка — дырка, а  $\beta$  — число пар соседней двойка — дырка. Из этих выражений следует, что взаимодействие  $U$  (порядка энергии ионизации) всегда препятствует ионизации узлов кристалла, в то время как взаимодействие  $B$  существенно зависит от взаимного распределения ионизованных узлов по кристаллу и поэтому в зависимости от соотношения абсолютных величин параметров  $\alpha$  и  $\beta$  может иметь как положительный, так и отрицательный знак и, следовательно, препятствовать или способствовать росту ионизации кристалла.

Наряду с этими квазикулоновскими энергиями существенное влияние на общий энергетический баланс системы могут оказывать и специфические квантовые энергии обмена  $A$  и переноса  $L$ . Вклад первой из этих величин в полную энергию системы в приближении ближайших соседей равен

$$(vs - \alpha + \gamma) A, \quad (20.39)$$

где  $v$  — число узлов решетки ближайших соседей к данному, а  $\gamma$  — число пар соседних нейтральных узлов с антипараллельными спинами. В зависимости от знака интеграла  $A$  и соотношения величин  $vs$ ,  $\alpha$  и  $\gamma$  этот вклад, так же как и в случае (20.38), может способствовать или препятствовать росту числа ионизованных узлов. Интеграл переноса  $L$ , который в противоположность «потенциальным энергиям»  $U$  и  $B$  носит черты своего рода «кинетической энергии», связанной с трансляцией электронов по решетке, при заданном числе  $s$  определяет ширину соответствующей энергетической полосы. При известном соотношении абсолютных величин энергий  $U$ ,  $|A|$  и  $|L|$  может оказаться, что наипизший уровень полосы, соответствующей какому-то значению  $s_0 > 0$ , лежит ниже энергий гомеоплярных состояний (с  $s = 0$ ). В частности (см. Ортель [197]), для случая п. к. решетки при выполнении условия

$$U + 6A - 12|L| < 0 \quad (20.40)$$

наипизший из минимальных уровней энергетических полос соответствует полосе с

$$s_0 = - \frac{n(U + 6A - 12|L|)}{24|L|}, \quad (20.41)$$

где  $n = N/2$  и  $N$  — полное число узлов кристалла, а энергия этого уровня равна

$$\mathcal{E}_{\text{мин}} = - \frac{n(U + 6A - 12|L|)^2}{48|L|}. \quad (20.42)$$

Таким образом, видно, что только наивные классические представления, не учитывающие влияния распределения ионизованных узлов по кристаллу, а также существенно квантовых «энергий», могут привести к неправильному выводу об абсолютной энергетической невыгодности ионизованных состояний.

Мотт [198], исследуя природу ионизации электронных состояний в кристалле, сделал вывод о непригодности ОМГЛГ для объяснения явлений в кристалле, связанных с металлической проводимостью. В частности, он утверждал на основании чисто качественных соображений, что при малых значениях  $s$  энергия системы всегда только растет с увеличением степени ионизации в силу тривиального факта увеличения классической энергии  $sU$ . Лишь при очень больших значениях  $s$ , когда существенное влияние начинает оказывать эффект экранировки, автор допускает энергетическую выгодность ионизованных состояний.

На основании приведенного выше анализа. Свирский и Вонсовский [199] показали, что выводы Мотта [198] об абсолютной неустойчивости слабоионизованных состояний недостаточно обоснованы, прежде всего, потому, что в нем совершенно не учтена роль специфически квантовых членов (с  $A$  и  $L$ ) в энергии системы. Вывод Мотта может иметь значение лишь в частном случае, когда энергия ионизации  $U$  значительно превосходит по абсолютной величине остальные «энергии». Как следует из полярной модели, это реализуется в случае диэлектрических и полупроводниковых кристаллов.

На основании результатов, полученных в работах [44, 45], можно легко построить кривые зависимости энергии  $\mathcal{E}$  электронной системы кристалла от степени его ионизации  $s/N$ . В работе [199] эта зависимость исследована для различных соотношений абсолютных величин интегралов  $U$ ,  $|A|$  и  $|L|$ . Результаты этих квазиклассических расчетов схематически изображены на рис. 20.29. Поскольку в них вместо дискретных квантовых операторов вторичного квантования вводятся непрерывные классические функции точки, то квазикулоновское взаимодействие, связанное с интегралами  $B$  в среднем исчезает. Можно исследовать влияние членов гамильтониана с интегралами  $B$ , но переходя к непрерывности. Это исследование показывает, что взаимодействие, описываемое интегралами  $B$ , может привести к спаду кривой  $\mathcal{E}(s)$  в области больших  $s$ , как это имело место и у Мотта [198], но, кроме того, это взаимодействие может снижать энергию и в области малых  $s$  (подробнее см. [45]). Таким образом, состояния со спонтанной ионизацией при малых значениях  $s$  вопреки утверждению Мотта, в принципе возможны, как это показал учет квантовых эффектов.

Задача определения наипизшего энергетического состояния системы взаимодействующих электронов может быть рассмотрена в рамках более строгого варианта полярной модели, предложенного Боголюбовым и Тябликовым [200] (см. также Боголюбов (1949)). На первый взгляд может показаться, что в этих работах дается

количественное обоснование изложенных выше качественных соображений Мотта об энергетической невыгодности слабоионизованных состояний. Однако более детальный анализ вопроса, приведенный в работе [199], показал, что такой вывод не соответствует действительности.

В работах [44, 45] получено также условие, при котором энергия полностью ионизованного состояния ( $s = n$ ) ниже энергии неионизованного гомеоплярного состояния ( $s = 0$ ), имеющего вид неравенства

$$U < 2B. \quad (20.43)$$

Отметим, что при прочих равных условиях энергетическая выгодность (или невыгодность) ионизованных состояний зависит от межатомных расстояний в кристалле. Действительно, поскольку, например, в условии (20.43) от межатомных расстояний зависит только правая часть неравенства, можно думать, что существует критическое

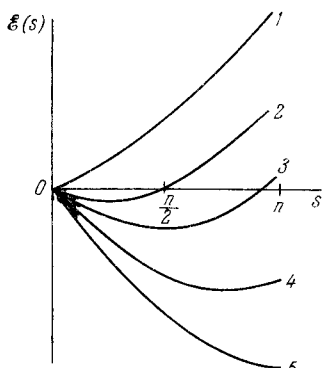


Рис. 20.29. Зависимость энергии  $E$  электронной системы кристалла от степени ее поляризации  $s$  при различных соотношениях между абсолютными значениями энергетических параметров  $U$ ,  $|A|$  и  $|L|$ . По оси абсцисс отмечены точки для  $s = n/2$  и  $s = n$ , где  $n = N/2$ , а  $N$  — полное число узлов кристалла (Спирский и Вонсовский [199]).

расстояние  $R_0$  такое, что при  $R < R_0$  энергетически выгоднее ионизованное состояние, а при  $R > R_0$  — гомеоплярное\*). Это имеет место, например, в молекуле водорода [см. Бете. (1935)], когда при бесконечно удаленных атомах водорода уровень ионизованного состояния лежит выше основного уровня нейтрального атома на 12,83 эв. При сближении атомов до равновесных размеров молекулы (порядка 1,4 Å) энергия ионизованного состояния превышает энергию основного уровня всего лишь на 2 эв, т. е. разность уменьшается в 6 раз. К сожалению, подобный количественный расчет для кристалла пока невозможен из-за отсутствия точных сведений о волновых функциях в решетке.

Из сказанного следует, что расположение энергетических уровней гомеоплярного и ионизованного состояний в кристалле не является чем-то раз и навсегда заданным, а находится в прямой и сложной зависимости от соотношения абсолютных величин различных типов атомных энергий в кристалле, обусловленных как квазиклассической, так и специфически квантовой частью электростатического взаимодействия электронов в кристалле. Поэтому в кристалле возможна как частичная, так и полная самопроизвольная ионизация электронных состояний.

Выведем теперь общие качественные выводы полярной модели для описания ферромагнетизма металлов.

Схема расчета в полярной модели строится так же, как и в теории Гейзенберга — Блоха. Однако, кроме процессов обмена, учитываются процессы переноса, при которых один валентный электрон переходит от узла к узлу независимо от того, имеется ли во втором узле свой валентный электрон (с противоположным спином). Эти процессы создают полярные состояния и обеспечивают перенос электронного заряда в металле. Таким образом, в полярной модели число независимых переменных, описывающих состояние системы, значительно увеличивается. Кроме числа правых спинов  $r$ , необходимо задать еще число  $s$  атомов с двумя валентными электронами (двойки), равное числу  $s$  атомов, лишенных валентных электронов (дырки). Полное число атомов с левыми спинами у валентных электронов при этом равно  $N - s - r$ . Полное число правых спинов равно  $r + s$  и, следовательно, результирующий магнитный момент вправо

$$2m = 2(r + s - n).$$

Отсюда видно, что при каждом заданном значении  $m$  (т. е. намагниченности системы) число  $s$  может изменяться в пределах

$$0 \leq s \leq n - |m|. \quad (20.44)$$

В силу процессов переноса число  $s$  не является постоянной движением, подобно числу  $m$  при пренебрежении спиновыми силами, и поэтому, строго говоря, в каждом стационарном состоянии можно говорить лишь о среднем значении  $\langle s \rangle$ . Это среднее берется по всем значениям  $s$ , которые при заданном  $m$  допускаются условием (20.44). Однако если исключить из рассмотрения процессы переноса, приводящие к рождению пар двойка — дырка или к их аннигиляции, оставив лишь процессы переноса между двойками или дырками и атомами с одним электроном, которые не меняют числа  $s$ , то  $s$  приближенно является постоянной движением, и поэтому энергетический спектр системы в этом случае будет состоять из полос, каждая из которых относится к определенному значению  $s$ . В частности, при  $s = 0$  получается уже известная нам неполярная полоса, рассмотренная в гл. 19 теории Гейзенберга — Блоха. Величина энер-

\*) Аналогичный критерий в несколько иной форме дал Мотт [201] [см. также Гудинаф (1969)].



гетических центров тяжести полос растет пропорционально  $s$  и при данном  $m$  она равна  $sU$ . Из этого простого классического результата может показаться на первый взгляд, что минимум энергии всегда принадлежит состояниям с  $s = 0$  и, следовательно, полярные состояния не играют никакой роли.

Однако это не так, ибо, как было упомянуто выше, каждому стационарному состоянию с заданным  $s$  соответствует не изолированный энергетический уровень, спадающий со средней энергией, а целая непрерывная полоса уровней. Энергетический центр тяжести этих полос действительно повышается с ростом  $s$ , но ширина их может быть такой, что в результате полосы с  $s > 0$  могут перекрыть частично или даже целиком полосу с  $s = 0$ . При этом возможен такой случай, когда минимальный уровень полосы с  $s > 0$  ляжет ниже минимального уровня полосы с  $s = 0$ , что и должно иметь место в металлах \*).

Из-за математических трудностей не удалось решить квантовомеханическую задачу расчета электронного энергетического спектра в полярной модели. Рассматривалось, однако, квазиклассическое приближение, позволившее определить наинизшие и наивысшие уровни для полос энергетического спектра системы для самого общего случая

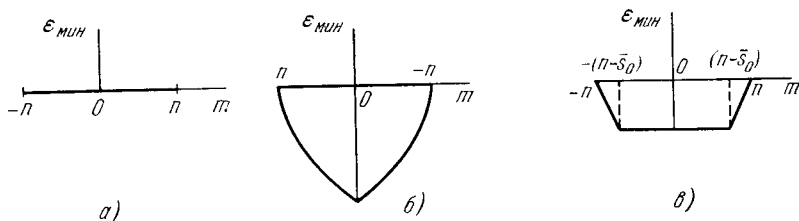


Рис. 20.30. Зависимость энергетических минимумов  $\varepsilon_{\min}(m)$  от намагниченности  $m$  по полярной модели (квазиклассическое приближение) при различных значениях энергетических параметров  $A$  и  $\langle s \rangle = \bar{s}_0$ . а) Случай  $A > 0$ ,  $\langle s \rangle = 0$ ; б) случай  $A \geq 0$ ,  $0 \leq \langle s \rangle \leq n$ ; в) случай  $A > 0$ ,  $-(n - \langle s \rangle) \leq m \leq (n - \langle s \rangle)$ ,  $0 < \langle s \rangle < n$  ( $n = N/2$ ). (Шубин и Вонсовский [44]).

трехмерной решетки и любых соотношений между энергиями, входящими в теорию. Из этого рассмотрения видно, что энергетические минимумы полярной модели [44] (независимо от квазиклассического приближения) можно разбить на три класса: 1) при  $\langle s \rangle = 0$ , 2) при  $0 < \langle s \rangle < n$  и 3) при  $\langle s \rangle = n$ . Здесь среднее число «двоек»  $\langle s \rangle$  является мерой полярности состояния кристалла;  $n = N/2$  — максимально возможное число этих квазичастиц. Эти энергетические минимумы в зависимости от намагниченности  $m$  можно разбить на три группы:

а) Энергетические минимумы принадлежат всем значениям  $m$  от  $-n$  до  $+n$ . При этом интеграл обмена положителен,  $A > 0$  и  $\langle s \rangle = 0$  (рис. 20.30, а). В полярной модели он осуществляется лишь при условии, что  $|L|/U \ll 1$  и  $|\gamma|/U \ll 1$ , где  $\gamma$  — величина, определяющая вероятность «рождения» пары двойка — дырка.

б) Энергетический минимум принадлежит полосе с  $m = 0$  (рис. 20.30, б). При этом интеграл обмена может быть как положительным, так и отрицательным. Это наиболее часто осуществляющийся случай парамагнетика. Если  $A < 0$  и  $\langle s \rangle = 0$ , то мы имеем случай гейзенберговского антиферромагнетизма полупроводников. При  $A > 0$  и  $\langle s \rangle \leq n$  имеем парамагнетик, специфичный для полярной модели (металл).

При  $\langle s \rangle = n$  и любом знаке  $A$  также имеем парамагнетизм. Этот случай, по-видимому, осуществляется в щелочных металлах (паулиевский парамагнетизм).

в) Энергетический минимум принадлежит полосе со значениями  $m$ , заключенными в пределах:  $-(n - \langle s \rangle_0) \leq m \leq +(n - \langle s \rangle_0)$ , где  $\langle s \rangle_0$  не равно ни нулю, ни  $n$  (рис. 20.30, в). При этом  $A > 0$ . Это ферромагнетик с дробным значением атомного магнитного момента. Очевидно, именно этот случай встречается в реальных ферромагнитных металлах.

В теории, основанной на неполярной модели (см. гл. 19), необходимым и достаточным критерием ферромагнетизма является условие положительности интеграла обмена ( $A > 0$ ). В полярной модели это условие является лишь необходимым, но отнюдь не достаточным, оно должно дополняться условием для  $\langle s \rangle_0$  ( $0 \leq \langle s \rangle_0 < n$ ) и т. п. Возможность появления ферромагнетизма сужается, так как могут быть парамагнитными и те кристаллы, у которых интеграл обмена положителен. В частности, в металлах, у которых  $\langle s \rangle_0 \approx n$  (наиболее высокая степень поляризации), т. е. число квазичастиц «двоек» (равное эффективному числу свободных электронов) порядка числа атомов в кристалле, мы никогда не получим ферромагнетизма независимо от знака интеграла обмена  $A$ . Это осуществляется, по-видимому, в щелочных металлах.

Согласно полярной модели, как только что отмечалось, возможны ферромагнетики, магнитный момент которых при насыщении равен не максимально возможному

\*) Более того, в полярной модели состояния с  $s = 0$  не могут вообще образовывать изолированный класс состояний, что вытекает из конечности вероятности образования двоек и дырок. Единственным исключением является тривиальный случай полного насыщения  $r = 2n$ . Действительно, из (20.44) следует, что в этом случае всегда  $s = 0$ .

значению  $N\mu_B$ , а  $(N - 2\langle s \rangle_0)\mu_B$ , т. е., иначе говоря, мы имеем дело с моделью ферромагнетика, обладающего дробным значением элементарного магнитного момента  $\bar{\mu}_0 = (1 - 2\langle s \rangle_0/N)\mu_B$ . Из опыта известно, что фактически именно эта возможность всегда и осуществляется. Тем самым факт кажущейся дробности элементарных магнитных моментов ферромагнитных металлов получает теоретическое объяснение без каких-либо дополнительных гипотез.

В частности, как показал расчет Ортеля [197] по полярной модели, критерий ферромагнетизма сводится к одновременному выполнению трех условий:  $A > 0$ ,  $L > 0$ ,  $U + 6A - 12L < 0$ , а для  $\langle s \rangle_0$  имеет место равенство (20.41). Если для энергий взять разумные порядки величин:  $U \approx 27 \text{ эв}$ ,  $L \approx 10 \text{ эв}$  и  $A \approx 0,1 \text{ эв}$ , то получим:  $\langle s \rangle_0/N \approx 0,2$  и  $\bar{\mu}_0 \approx 0,6\mu_B$ , что имеет место, например, для чистого Ni. Конечно, в такой оценке имеется большой элемент произвола, тем не менее здесь полярная модель без всяких искусственных дополнений дает принципиальное объяснение факту дробности  $\bar{\mu}_0$  у чистых ферромагнитных металлов.

На основе полярной модели были проведены расчеты температурной зависимости самопроизвольной намагниченности  $I_s(T)$  (при низких температурах). В случае полупроводников (Ариама [202]), когда  $\langle s \rangle_0 \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$  в выражении  $I_s(T)$ , наряду с блоховским членом  $\sim T^{3/2}$  появляется еще небольшой поправочный член  $\sim T^{3/2} \exp(-\Theta'/T)$  ( $\Theta'$  — постоянная, пропорциональная  $U/k_B$ ), пропорциональный среднему числу «двоек»  $\langle s \rangle_0$ , которое растет с температурой по тому же закону, что и число электронов проводимости в обычной зонной теории полупроводника. Этот член может играть заметную роль лишь при более высоких температурах, где, однако, все приближение, на основе которого он получен, перестает быть достаточно точным. В случае металла такой поправочный член в выражение  $I_s(T)$  не входит и все изменение по сравнению с прежней неполярной теорией сводится к появлению дробности атомного момента (Ортель [197]). Укажем еще работы, в которых развиваются различные аспекты полярной модели (см. [203—213, 227, 228]). См. также гл. 22.

**10. Спиновые волны и фермиевские возбуждения по коллективизированной модели.** До сих пор все рассмотрение в рамках зонной модели проводилось для случая  $T = 0^\circ \text{ К}$ . Возникает естественный вопрос: к каким выводам приводит зонная модель для  $T > 0^\circ \text{ К}$ ? Появляются ли здесь возбуждения, подобные спиновым волнам, рассмотренным в гл. 19?

Рассмотрим вопрос об элементарных магнитных возбуждениях прежде всего в рамках *элементарной* коллективизированной модели, следуя Томпсону [75]. Здесь обычно сначала рассматривают температурное изменение самопроизвольной намагниченности, обусловленное зависимостью от  $T$  фермиевской функции распределения. Этот эффект имеет существенно различный вид в зависимости от того, имеем ли мы дело со слабым или сильным ферромагнетиком (см. рис. 20.8, б, д и 20.8, в, з). В случае слабого ферромагнетика для  $T \ll \Theta$  намагниченность уменьшается пропорционально квадрату температуры

$$\delta I(T)_{\text{Ферми}} \approx \alpha' T^2. \quad (20.45)$$

Коэффициент  $\alpha'$  зависит от величины молекулярного поля, от функций плотности состояний и их производных вблизи уровней Ферми положительных и отрицательных спинов (Стонер [57], Вольфарт [62], Томпсон и др. [214]).

В случае же сильного ферромагнетика, когда одна из  $d$ -подполос (с отрицательными спинами) пуста, т. е. когда ее нижний уровень лежит выше уровня Ферми, то

$$\delta I(T)_{\text{Ферми}} \approx \beta'(T) \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}}{k_B T}\right), \quad (20.46)$$

где  $\Delta \mathcal{E}$  — энергия, необходимая для перевода электрона из этой полосы на свободные уровни в отрицательной подполосе выше уровня Ферми. Например, оценка для  $\Delta \mathcal{E}$  дает значение порядка 1 эв. Предэкспоненциальный фактор  $\beta'(T)$  зависит от вида функции плотности состояний  $g(\epsilon)$  (см. Томпсон и др. [214]) и является медленно меняющейся функцией температуры по сравнению с экспонентой. В случае квадратичного закона дисперсии  $\beta'(T) \sim T^{3/2}$ , а для  $g(\epsilon) = \text{const}$ ,  $\beta'(T) \sim T$  (см. [62, 214]).\*

\* Оценки коэффициента  $\beta'(T)$  не согласуются с данными для электронной теплоемкости. Это свидетельствует о грубости модели (Томпсон [75]).

Более сложен учет индивидуальных, а не статистических возбуждений носителей магнитного момента. Здесь надо различать два типа возбуждений: во-первых, возбуждений, при которых спин носителя не меняется, т. е. электрон переходит в состояния с более высокой энергией в той же подполосе, где он был и до перехода, и, во-вторых, возбуждения с изменением спина, т. е. с переходом в другую подполосу. В первом случае носитель магнитного момента переходит из занятого первоначально одночастичного состояния с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в другое первоначально свободное состояние с волновым вектором  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  (рис. 20.31, а). Поскольку при этом переходе число положительных и отрицательных спилов не меняется, то «магнитная» энергия системы в приближении молекулярного поля также не меняется. Энергия этого возбуждения равна

$$\Delta_1 \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}), \quad (20.47)$$

и она ничего не вносит в магнитные свойства системы, но должна учитываться в теплоемкости и кинетических коэффициентах. Для заданного  $\mathbf{q}$  энергия возбуждения зависит от начального состояния  $\mathbf{k}$ , и поэтому энергия возбуждения  $\Delta_1 \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{k})$  как функция  $\mathbf{q}$  будет иметь максимальное и минимальное значения (соответственно интервалу возможных значений  $\mathbf{k}$  при заданных  $\mathbf{q}$  и  $\Delta_1 \varepsilon$ ). Это схематически изображено на рис. 20.31, б в виде полосы энергий возбуждений.

Возбуждение второго типа возникает при переходе магнитного носителя с положительным спином из занятого состояния  $\mathbf{k}$  положительной подполосы в свободное состояние  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  в отрицательной подполосе. Обратный процесс этого типа может быть лишь в случае слабого ферромагнетизма. В результате число положительных спинов уменьшится, а отрицательных — увеличится на единицу. Поэтому изменение магнитной энергии будет равно

$$\frac{1}{4}(n_+ + 1 - n_- - 1)^2 \mathcal{E}_{06} \approx (n_+ - n_-) \mathcal{E}_{06},$$

а для энергии возбуждения получим

$$\Delta_2 \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) + (n_+ - n_-)_0 \mathcal{E}_{06}, \quad (20.48)$$

где индекс 0 указывает, что значения  $n_+$  и  $n_-$  следует брать для основного состояния. На рис. 20.32, а—г даны схемы переходов и энергетического спектра второго типа возбуждений (с изменением спина). Здесь снова при заданных  $\mathbf{q}$  и  $\Delta_2 \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{k})$  существуют максимальное и минимальное значения, соответствующие интервалу значений  $\mathbf{k}$ . Специфическим для этого случая является то, что полоса энергии возбуждения при уменьшении волнового вектора  $\mathbf{q}$  сужается и стремится к нулю при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ .

В слабых ферромагнетиках минимальная энергия возбуждения при изменении знака спина равна нулю и реализуется при  $\mathbf{q} \neq 0$ . Это соответствует переходу электрона с уровня Ферми в положительной подполосе на уровень Ферми в отрицательной подполосе. В случае сильных ферромагнетиков уровень Ферми находится вне отрицательной подполосы.

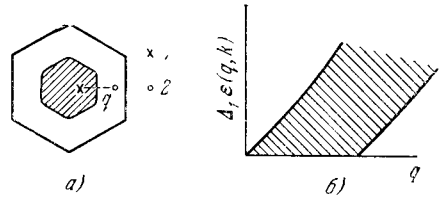


Рис. 20.31. Спектр элементарных (спин-волновых) возбуждений без изменения направления спина, т. е. с переходами в одной подполосе по коллективизированной модели. а) Схематическое изображение части  $k$ -пространства, соответствующего  $d$ -подполосе с положительными спинами (стрелка  $\uparrow$  указывает направление спина); шестиугольник показывает границы зоны Бриллюэна, заштрихованная область — состояния, занятые электронами в подполосе, граница этой области — поверхность Ферми. 1 — начальное состояние электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  (после перехода остается дырка  $x$ ), 2 — конечное состояние  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  ( $\mathbf{q}$  — изменение волнового вектора); б) схематическое изображение зависимости энергии элементарного (спин-волнового) возбуждения [см. формулу (20.47)]  $\Delta_1 \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{k})$  (отложены по оси ординат) от волнового вектора  $\mathbf{q}$  (отложен по оси абсцисс). Левая и правая сплошные кривые, ограничивающие заштрихованную область, соответствуют максимальным и минимальным значениям  $\Delta_1 \varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{k})$  при каждом данном  $\mathbf{q}$  (соответственно интервалу возможных значений  $\mathbf{k}$  при фиксированной величине  $\mathbf{q}$ ) (Томпсон [75]).

Поэтому имеется минимальная не нулевая энергия возбуждения  $\Delta\mathcal{E}$  для переворачивания спина при переходе носителя с уровня Ферми положительной подполосы на наинизший уровень отрицательной подполосы. Эта энергия  $\Delta\mathcal{E}$  определяется смещением подполос и входит в выражения для  $\delta I(T)_{\text{Ферми}}$  сильных ферромагнетиков.

Перечисленные возбуждения, однако, не включают *коллективных магнитных возбуждений* или *спиновых волн*. Вместе с тем существование спиновых волн в металлических ферромагнетиках было экспериментально

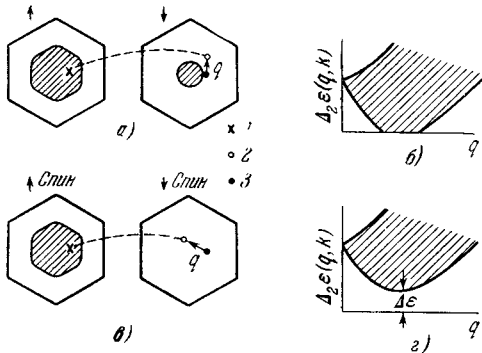


Рис. 20.32. Спектр элементарных (спин-волновых) возбуждений с изменением знака спина, т. е. с переходами из одной  $d$ -подполосы в другую по коллективизированной модели. а) и б) Случай слабого ферромагнетика; в) и г) случай сильного ферромагнетика. На схемах а) и в) стрелками  $\uparrow$  и  $\downarrow$  обозначены направления спина электронов в соответствующих  $d$ -подполосах и соответствующие последним части  $k$ -пространства; шестиугольниками показаны границы зоны Бриллюэна, заштрихованные области — состояния, занятые электронами в подполосах, границы этих областей — поверхности Ферми. 1 — начальное состояние электрона с волновым вектором  $k$  (после перехода остается дырка  $x$ ); 2 — конечное состояние электрона с волновым вектором  $k + q$  ( $q$  — изменение волнового вектора); 3 — состояние электрона в подполосе со спином  $\downarrow$ , аналогичное его начальному состоянию в подполосе  $\uparrow$ .  $\Delta_2\varepsilon$  — величина энергетической щели для спин-волновых возбуждений с изменением знака спина сильного ферромагнетика. На схемах б) и г) изображены типичные зависимости энергии элементарных (спин-волновых) возбуждений  $\Delta_2\varepsilon(q, k)$  [см. формулу (20.48)] (которые отложены на оси ординат) от волнового вектора  $q$  (отложены по оси абсцисс). Сплошные кривые, ограничивающие заштрихованную область, соответствуют максимумально (верхняя кривая) и минимумальному (нижняя кривая) значениям  $\Delta_2\varepsilon(q, k)$  при каждом данном  $q$  (соответственно интервалу возможных значений  $k$  при фиксированной величине  $q$ ) (Томпсон [75]).

доказано в опытах по неупругому рассеянию нейтронов в работах Ланда [215] и Синклера и Брокхауза [216], в опытах по спин-волновому резонансу в работах Сиви и Танненвальда [217] (см. также [218]), а также по измерению температурного хода самопроизвольной намагниченности металлических ферромагнетиков в работах [219—224].

Вопрос о спиновых волнах в ферромагнитных металлах в феноменологическом аспекте был рассмотрен в работах Е. М. Лифшица [225], Херринга и Киттеля [226] и Херринга [227]. Более подробно в рамках коллективного описания взаимодействия электронов в металле по Бому — Пайнсу [228, 229] эту проблему рассмотрел Шимицу [66], который получил более точный критерий существования ферромагнетизма в приближении эффективной массы (для случая больших масс) и одновременно рассмотрел вопрос о спиновых волнах. Однако при этом он искусственно постулировал локализованные состояния. Абрикосов и Дзялошинский [230] в рамках теории ферми-жидкости по Ландау [231, 232] впервые рассмотрели вопрос о законе дисперсии спиновых волн и показали, что в первом приближении он квадратичен (так же, как и в неметаллах). При этом они использовали в энергии ферми-частиц член типа (20.7), описывающий

обменное взаимодействие спинов этих частиц с намагниченностью системы (см. Вонсовский [46]). Изуяма [233] исследовал вопрос о спиновых волнах в рамках зонного приближения, рассматривая эти магнитные возбуждения как связанные состояния в системе ферми-частиц типа экситонов. Вонсовский и Кобелев [234] на основе метода температурных функций Грина произвели учет влияния флуктуаций плотности намагниченности в системе коллективизированных электронов ферромагнитного металла. При этом они показали, что при температурах  $T \ll \Theta$  самопроизвольная намагниченность ферромагнитного металла уменьшается, во-первых, из-за рассмотренной выше температурной зависимости фермиевской функции распределения атомных носителей магнетизма ( $d$ -электронов)  $\delta I_{\text{Ферми}}(T)$  [см. формулы (20.45) и (20.46)] и, во-вторых, благодаря возникновению спиновых неоднородностей — спиновых волн  $\delta I_{\text{сп. волн}}(T)$ . В случае дробного значения атомных магнитных моментов и квадратичного закона

дисперсии ферми-частиц имеем для слабых ферромагнетиков

$$\delta T_{\text{Ферми}}(T) \approx -\alpha' T^2 \quad \text{и} \quad \delta I_{\text{сп. волн}}(T) \approx -\beta' T^{3/2}. \quad (20.49)$$

К аналогичным результатам, хотя и иными путями, пришли и другие авторы (см. [75—78; 235—241], а также Маттис (1967)).

Наиболее детальное исследование ферромагнетизма металлов в рамках статистического метода квантовой теории поля проведено в работах Кондратенко [242—244] (см. также [245]). В первой из этих работ установлено условие возникновения ферромагнетизма, которое имеет вид обращения в бесконечность парамагнитной восприимчивости системы, вытекающее из определенного условия, накладываемого на двухчастичную вершинную часть, а также исследуются низкотемпературные свойства изотропной ферми-жидкости. Еще Ландау [232] показал, что в неферромагнитной ферми-жидкости могут возникать возбуждения типа колебаний спиновой плотности, подобные нулевому звуку при деформационных колебаниях поверхности Ферми с линейным законом дисперсии ( $\epsilon = A |\mathbf{k}|$ ). Кондратенко показал, что в ферромагнитной ферми-жидкости поперечных спиновых колебаний (типа нуль-звука) нет. Это связано с тем, что имеет место смещение поверхностей Ферми для спинов разных знаков (см., например, рис. 20.8, б), и следовательно, невозможны переходы квазичастиц с одной из них на другую без изменения энергии и импульса. Это и обуславливает качественное различие спиновых возбуждений в пара- и ферромагнитной ферми-жидкости. Далее, как и в работе [234], без привлечения модельных представлений показано, что спиновые волны в ферромагнитной ферми-жидкости имеют квадратичный закон дисперсии. Учет магнитного дипольного взаимодействия приводит к такому же изменению в спектре спиновых волн, которое было получено для ферромагнитного диэлектрика Холстейном и Примаковым [246]. Вклад в температурную зависимость от фермиевских возбуждений системы  $\delta I_{\text{Ферми}}$  оказался таким же, как и в (20.49). Рассмотрены также вклады обоих типов возбуждений в теплоемкость системы при определенных условиях, пропорциональные соответственно  $T$  и  $T^{3/2}$ . Было установлено, что фермиевские и спиновые возбуждения в наимизшем по температуре порядке дают независимые вклады в теплоемкость и магнитный момент ферромагнитной ферми-жидкости. Во второй работе Кондратенко [243] показано, что все выводы, полученные им для изотропной ферромагнитной ферми-жидкости, могут быть перенесены на анизотропный случай ферромагнитного кристалла переходного металла с двумя перекрывающимися энергетическими полосами — широкой  $s$ -полосой и узкой  $d$ -полосой. В этой работе также получено условие возникновения ферромагнетизма (в виде некоторого соотношения для двухчастичной вершинной части), а также выражения для вкладов в намагниченность и теплоемкость от фермиевских и спин-волновых возбуждений (для случая слабого ферромагнетика).

В третьей работе Кондратенко [244] исследовал характер особенностей спектра спиновых волн ферромагнитного металла, обусловленных взаимодействием их с электронами проводимости. Спектр спиновых волн ферромагнитного металла остается квадратичным, пока квазиимпульс спиновой волны  $q$  мал по отношению к разности фермиевских квазиимпульсов электронов проводимости с антипараллельными спинами на поверхности Ферми, т. е.  $|q| < \Delta p_{\text{Ф}} = |p_{\uparrow}^{\text{Ф}}| - |p_{\downarrow}^{\text{Ф}}|$ . При этом условии для  $q$  распад спиновой волны на электрон и дырку невозможен, поскольку нельзя одновременно удовлетворить законам сохранения энергии и квазиимпульса. При значениях  $q$ , близких к  $\Delta p_{\text{Ф}}$ , наступает порог распада спиновой волны на пару фермиевских возбуждений, что и приводит в этой области к появлению особенности (всплеска) в спектре спиновых волн металлического ферромагнетика. Исходя из самых общих соображений (см. ниже), можно ожидать, что, если взаимодействие между

$s$ - и  $d$ -возбуждениями в металле не является аномально малым, то отношение разности  $\Delta p_{\Phi}$  к самому квазимульсу Ферми равно

$$\frac{\Delta p_{\Phi}}{p_{\Phi}} \approx \left( \frac{k_B \Theta}{\xi} \right)^{1/2}.$$

Вместе с так называемыми коновскими особенностями (см. Кон [247], Уолл и Неттел [248], а также ниже), имеющими место при значениях квазимульса спиновой волны, близком к экстремальной полусумме диаметров поверхностей Ферми  $s$ -полосы, найденная Кондратенко [244] особенность в спектре спиновых волн может служить добавочным источником информации для восстановления формы поверхности Ферми электронов проводимости в ферромагнитных металлах.

В теории спиновых волн ферромагнитных металлов по модели коллективизированных электронов, кроме акустической ветви ферромагнонов, [для которой при  $k = 0$  имеем  $\varepsilon(0) = 0$ ] предсказывается существование еще оптической ветви [ $\varepsilon(0) \neq 0$ ], для кристаллов, в элементарной ячейке которых имеется более одного атома [см., например, Киттель (1967), Маттис (1967)], и поэтому электронный спектр оказывается существенно многополосным. Расчет «оптических» спин-волновых состояний был проведен в работах [78, 249]. Кроме того, Слэтер [250] еще в 1937 г. высказал предположение, что даже в случае одной полосы энергий, когда в элементарной ячейке кристалла имеется один атом, то при условии, что обменное взаимодействие между электронами имеет конечный радиус действия, также возможно существование оптической ветви в спин-волновом спектре, так называемые *полярные спиновые волны*. Более подробно об оптических и полярных спиновых волнах см. в книге Маттиса (1967), а также в работе Соколова [251].

Укажем еще некоторые работы, в которых исследуются вопросы о спин-волновых возбуждениях по модели коллективизированных электронов [252—266]. Детальный обзор экспериментальных работ дан в статье Ширане и др. [264].

Подводя итоги краткому описанию *зонной* модели ферромагнетизма  $d$ -металлов, можно подчеркнуть ее сильные стороны в объяснении дробного характера атомных моментов, а также в учете того, что  $d$ -электроны активно участвуют в формировании состояний общей ферми-системы  $s$ - и  $d$ -электронов.

Вместе с тем эта модель имеет ряд принципиальных трудностей. Главной из них является постулирование резко автопомного существования  $d$ - и  $s$ -полос в энергетическом спектре системы и искусственное «склеивание» их у общей поверхности Ферми. Кроме того, в обычной зонной трактовке практически игнорируется факт пространственной неоднородности электронной плотности в кристалле, вытекающей уже из статистической корреляции электронов в пространстве (из антисимметричного характера полной волновой функции ферми-системы). Благодаря этому не учитывается индивидуальность спиновых состояний электронов в кристалле, что не дает возможности объяснить результаты измерений нейтронных и рентгеновских форм-факторов и количественные оценки кинетических коэффициентов, обусловленные различного рода «столкновениями» между электронами и нейтронами, с одной стороны, и спиновыми магнитными неоднородностями — с другой.

В целом можно сказать, что зонная модель, подчеркивая делокализацию  $d$ -электронов в кристалле, затрудняет трактовку их магнитных свойств, которые существенно связаны с сохранением локализованного распределения плотности электронного заряда \*) и в особенности плотно-

\*) Подчеркнем, что возможно локализованное распределение спиновой (магнитной) плотности при почти однородном распределении зарядовой электронной плотности.

сти магнитных моментов бывших  $d$ -электронов в кристалле. Поэтому эту модель с известным правом можно применять в случае  $d$ -металлов, но она мало пригодна для объяснения физических свойств  $f$ -металлов. Однако развитие применений статистических методов квантовой теории поля и расчетных методов вселяет надежду, что в ближайшем будущем будет достигнут прогресс в этой области теории магнитно-упорядоченных тел.

## § 5. Основы $s - f$ -обменной модели

**1. Общие замечания.** Обратимся теперь к краткому описанию  $s - f$ -обменной модели. В ней основное внимание в волновой функции (20.9) для  $f$ -электронов обращается на модулирующий множитель, который аппроксимируется локализованной атомной волновой функцией \*). Для волновой же функции  $s$ -электрона сохраняется та же самая аппроксимация, что и в зонной модели. Поэтому закон дисперсии для  $s$ -электронов в нулевом приближении берется в обычной форме, как и для зонной модели:  $\epsilon_0^{(s)}(k)$ , а энергия  $f$ -электрона — в виде дискретной энергии атомного  $f$ -уровня  $\mathcal{E}_f^{(0)}$ . Таким образом, ширина энергетической полосы  $f$ -электронов, связанная с переносом заряда в кристалле, принимается равной нулю, а эффективная масса  $f$ -электрона — бесконечно большой ( $m_{\text{эфф}}^{(f)}/m_{\text{эфф}}^{(s)} \rightarrow 0$ ). В следующих — первом и втором приближении теории возмущения в системе  $s + f$ -электронов учитывается энергия взаимодействия обменного электростатического типа как между  $f$ -электронами, так и между  $f$ - и  $s$ -электронами ( $s - f$ -обменная связь!).

Учитывая эти соображения, электронную систему переходного  $f$ - или  $d$ -металла с атомным магнитным порядком следует описывать скалярной функцией  $\rho(\mathbf{r})$ , определяющей суммарную электронную (зарядовую) плотность в кристалле, и векторной функцией электронной спиновой плотности  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ . Симметрия первой совпадает с кристалло-химической симметрией металла, а симметрия второй — с его магнитной симметрией. Кроме того, необходимо учитывать еще функцию  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  плотности импульса, описывающую нелокализованность электронов в кристалле. Эти функции являются квантовомеханическими операторами, поэтому для нахождения статистико-термодинамических характеристик электронной системы кристалла необходимо определить средние статистические значения этих операторов по известным формулам квантовой статистики (Ландау, Лифшиц (1964)):

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\text{Sp}[\hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{W}]}{\text{Sp}\hat{W}}, \quad \mathbf{S}(\mathbf{r}) = \frac{\text{Sp}[\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r})\hat{W}]}{\text{Sp}\hat{W}}, \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\text{Sp}[\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\hat{W}]}{\text{Sp}\hat{W}}, \quad (20.50)$$

где  $\hat{W} = \exp(-\hat{\mathcal{H}}/k_{\text{B}}T)$  — оператор матрицы плотности, а  $\hat{\mathcal{H}}$  — оператор гамильтона системы \*\*). Естественно, что строгое вычисление функций (20.50) наталкивается на большие математические трудности. Это заставляет пользоваться приближенными методами решения поставленной проблемы. Ниже будет рассмотрена приближенная трактовка задачи переходных металлов, обладающих атомным магнитным упорядочением. Главное внимание будет обращено на выяснение влияния магнитного упорядочения на электроны проводимости \*\*\*).

\*) В литературе очень часто применяется также термин  $s - d$ -обменная модель. Однако, по-видимому, более правилен термин  $s - f$ -обменная модель, поскольку она с большим правом применима к  $4f$ -металлам, а не  $3d$ -металлам, где существенно учитывать эффект коллективизации  $3d$ -электронов.

\*\*)  $\text{Sp}$  — символ операции взятия шпура матрицы, т. е. сумма всех ее диагональных элементов; в данном случае это суммы диагональных элементов матрицы произведения двух операторов  $\hat{\rho}\hat{W}$ ,  $\hat{\mathbf{s}}\hat{W}$  и  $\hat{\mathbf{P}}\hat{W}$ , а также одного оператора  $\hat{W}$ .

\*\*\*) Мы будем допускать, что в металле может иметь место либо прямой  $f - f$  (или  $d - d$ ) обмен в системе «магнитных» электронов, либо косвенный обмен через электроны проводимости и замкнутые слои.

**2. Приближенная трактовка  $s-f$ -обменной связи.** В элементарной форме в рамках приближения молекулярного поля расчет  $s-f$ -взаимодействия провел Зинер [36]. Энергия прямого  $f-f$ - или  $d-d$ -обмена (на один узел решетки) записывается в виде:  $-A_{ff}m_f^2/2$  или  $-A_{dd}m_d^2/2$ , где  $A_{ff}$  и  $A_{dd}$  — энергетический параметр этого взаимодействия, а  $m_f$  и  $m_d$  — средние значения относительных намагниченностей соответственно  $f$ - и  $d$ -электронов \*). Энергия  $s-f$ -обмена на узел решетки равна  $-A_{sf}m_fm_s$ , где  $m_s$  — средняя относительная намагниченность  $s$ -электронов. Система  $s$ -электронов сама по себе считается парамагнитной, т. е. для нее  $\xi < 1$  [см. (20.13)]. Добавка к энергии Ферми, связанная с намагниченностью  $s$ -электронов, равна  $A_\Phi m_s^2/2$ , где энергетический параметр  $A_\Phi = N\mu_B/\chi_{\text{ПМ}}$  ( $N$  — плотность  $s$ -электронов, а  $\chi_{\text{ПМ}}$  — обычная паулиевская парамагнитная восприимчивость\*\*), определяемая плотностью состояний у поверхности Ферми (см. гл. 11)). Таким образом, полная энергия кристалла на узел, зависящая от  $m_f$  и  $m_s$ , будет равна

$$\mathcal{E}(m_f, m_s) = -\frac{1}{2} A_{ff}m_f^2 - A_{sf}m_fm_s + \frac{1}{2} A_\Phi m_s^2. \quad (20.51)$$

Поскольку энтропия сильно вырожденного газа  $s$ -электронов в металле очень мала, то равновесное значение намагниченностей  $m_f$  и  $m_s$  можно найти прямо из требования, чтобы выражение (20.51) имело наименьшее значение (при условии, что  $|m_f| \leq m_{f \text{ макс}}$  и  $|m_s| \leq m_{s \text{ макс}}$ ). Одно из возможных решений имеет следующий вид:

$$m_f = m_{f \text{ макс}}, \quad m_s = \frac{A_{sf}}{A_\Phi} m_f. \quad (20.52)$$

Поскольку в обычных условиях  $A_{sf} \approx 10^{-14} - 10^{-13}$  эрг,  $A_\Phi \approx 10^{22} \times 10^{-40}/10^{-7} \approx 10^{-11} - 10^{-12}$  эрг, то отношение  $|A_{sf}/A_\Phi| = |k_1| \approx 0,1 - 0,01$ , поэтому подмагничивание парамагнитной системы  $s$ -электронов составляет от 1 до 10% намагниченности внутренних  $f$ -электронов. Подставляя (20.52) в (20.51), находим равновесное значение спиновой части энергии системы  $s+f$  электронов как функции  $m_f$ :

$$\mathcal{E}_{\text{мин}}(m_f) = -\frac{1}{2} \left( A_{ff} + \frac{A_{sf}^2}{A_\Phi} \right) m_f^2. \quad (20.53)$$

Величина в скобках в правой части (20.53) представляет собой эффективный энергетический параметр обмена  $f$ -электронов:

$$(A_{ff})_{\text{эфф}} = A_{ff} + \frac{A_{sf}^2}{A_\Phi}. \quad (20.54)$$

Таким образом,  $s-f$ -обменное взаимодействие приводит к эффективной обменной связи между внутренними электронами, определяемой косвенным интегралом обмена:

$$A_{\text{косв}} \approx \frac{A_{sf}^2}{A_\Phi} \approx \frac{A_{sf}^2}{\zeta_0}. \quad (20.55)$$

Поскольку  $A_{\text{косв}} > 0$  всегда, то  $s-f$ -связь всегда (в пределах данного приближения квадратичного закона дисперсии) способствует ферромаг-

\*) Ниже мы будем оставлять лишь индекс  $f$ , понимая под ним принадлежность данной величины либо к  $f$ -, либо к  $d$ -системе.

\*\*) Действительно (см. гл. 11), энергия намагниченных  $s$ -электронов равна по общему правилу  $M_s H/2$ , где  $H = M_s/\chi_{\text{ПМ}}$ . Следовательно, энергия на один узел равна

$$\frac{1}{N} \frac{1}{2} \frac{N\mu_B m_s N\mu_B m_s}{\chi_{\text{ПМ}}} = \frac{N\mu_B^2 m_s^2}{2\chi_{\text{ПМ}}}; \quad \chi_{\text{ПМ}} = 2g(\zeta_0) \bar{\mu}_{\text{ат}}^2;$$

при квадратичном законе дисперсии  $\chi_{\text{ПМ}} = 3N\bar{\mu}_{\text{ат}}^2/2\zeta_0$ , а  $A_\Phi \sim \zeta_0 (\bar{\mu}_{\text{ат}} - \text{средний магнитный момент на электрон, который из-за корреляции отличается от } \mu_B)$ .



нетизму. Прямая  $f - f$ -обменная связь может быть как ферро-, так и антиферромагнитной ( $A_{ff} \leq 0$ ). Следовательно, критерий ферромагнетизма в рамках  $s - f$ -обменной модели, в отличие от критерия по модели Гейзенберга имеет вид)\*:

$$A_{ff} + \frac{A_{sf}^2}{\zeta_0} > 0. \quad (20.56)$$

Сложнее расчеты, если главную роль играет не прямая  $f - f$ -связь, а косвенная обменная связь через обменное взаимодействие  $f$ - и  $s$ -электронов. Если  $A_{ff} \approx 0$ , то  $A_{\text{косв}}$  из (20.55) целиком определяет магнитный порядок в металле, и тогда из (20.55) следует, что  $A_{sf}/\zeta_0 \approx k_B\Theta$ . Следовательно,  $s - f$ -обменный параметр в этом случае по порядку величины равен

$$A_{sf} \approx (\Theta\zeta_0)^{1/2}. \quad (20.57)$$

Полезно, следуя работе Касуйя [267], установить связь между выражением для энергии взаимодействия, предложенного в элементарном расчете Зинера (20.51) и микроскопическим гамильтонианом  $s - f$ -обменной связи. В общем виде зинеровская трактовка  $s - f$ -связи эквивалентна приближению молекулярного поля, в котором  $s - f$ -взаимодействие записывается в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf(\text{Зинер})} = A_{sf}(0) \langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{\sigma}_z \rangle, \quad (20.58)$$

где  $A_{sf}(0)$  — параметр  $s - f$ -обмена,  $\langle S_z \rangle$  и  $\langle \sigma_z \rangle$  — средние спиновые поляризации соответственно  $f$ - и  $s$ -электронов на один атом или электрон. В микроскопической трактовке (см. ниже) это взаимодействие приближенно описывается гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = \sum_{nj} A_{sf}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n) \hat{S}_n \hat{\sigma}_j = \sum_{\mathbf{q}} A_{sf}(\mathbf{q}) \hat{S}_{\mathbf{q}} \hat{\sigma}_{-\mathbf{q}}, \quad (20.59)$$

где

$$\begin{aligned} A_{sf}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n) &= \sum_{\mathbf{q}} A_{sf}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n)], \\ S_{\mathbf{q}} &= N^{-1/2} \sum_n \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n)] S_n, \\ \sigma_{\mathbf{q}} &= N^{-1/2} \sum_j \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)] \sigma_j. \end{aligned} \quad (20.59a)$$

Из сравнения (20.58) и (20.59) видно, что для получения энергии  $s - f$ -обмена по модели Зинера необходимо использовать три весьма существенных приближения: 1) заменить средним статистическим значением спины  $f$ -оболочки  $\langle S_n \rangle$ ; 2) ограничиться рассмотрением только ферромагнитного порядка для  $S_n$  и поэтому учитывать только  $z$ -компоненту и только член с  $\mathbf{q} = 0$ ; 3) в системе  $s$ -электронов не учитывать изменения, а рассматривать только среднее статистическое значение спиновой плотности. Эти приближения детально рассмотрены в обзоре Касуйя [267]. Ниже мы будем постепенно отказываться от этих приближений.

Трактовка Зинера аналогична рассмотрению Фрелиха и Набарро [268] поляризации ядер в металле, основанному на использовании фермиевского взаимодействия СТС:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Ферми}} = N^{-1} \sum_{j, n} A_{\text{Ферми}}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n) \mathbf{I}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_j, \quad (20.60)$$

где  $\mathbf{I}_n$  — спиновый момент ядра в узле  $n$ ;  $\mathbf{r}_j$  и  $\boldsymbol{\sigma}_j$  — радиус-вектор и вектор спина  $j$ -го электрона. Параметр фермиевской связи  $A_{\text{Ферми}}$  пропорционален произведению  $\delta$ -функции Дирака на квадрат модуля волновой

\*) Если при этом  $A_{ff} < 0$ , то (20.56) дает  $A_{\text{косв}} > |A_{ff}|$ .

функции электрона на ядре

$$A_{\text{Ферми}} = \alpha \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_j) |\psi_s(\mathbf{r}_j)|^2. \quad (20.60a)$$

Аналогия с (20.58) будет полной при условии точечной локализации  $f$ -электронов на узлах решетки кристалла. Именно поэтому гамильтониан (20.58) лучше описывает  $s - f$ -, чем  $s - d$ -обмен, поскольку  $4f$ -электроны гораздо более локализованы, чем  $3d$ -,  $4d$ - или  $5d$ -электроны.

Для количественного изучения проблемы  $s - f$ -обмена можно воспользоваться либо феноменологической трактовкой, либо микроскопической моделью. Сначала остановимся на первом из указанных путей.

**3. Феноменологическая трактовка  $s - f$ -обменной связи в ферромагнитных металлах.** *а. Постановка задачи.* При общей феноменологической трактовке ферромагнитного кристалла металла или полупроводника [[269—274, 48], Туров (1963), Ахизер, Барьяхтар, Пелетминский (1967)] последний рассматривается как непрерывная среда, характеризующая не только плотностью магнитного момента  $\mathbf{I}(\mathbf{r})$ , но также [см. (20.50)] функцией плотности импульса  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ , учитывающей существование в кристалле коллективизированной системы электронов. Вспоминая все сказанное выше, можно ввести предположение о возможности приближенного разделения электронной системы в интересующих нас кристаллах на две подсистемы  $f$ - и  $s$ -электронов. Первую можно считать локализованной, и поэтому плотность импульса  $\mathbf{P}_f(\mathbf{r})$  для нее приближенно равна нулю. Гамильтониан всей  $s + f$ -системы можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_f + \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_{sf}, \quad (20.61)$$

где гамильтониан  $f$ -системы  $\hat{\mathcal{H}}_f$  зависит только от  $\mathbf{I}(\mathbf{r})$ , гамильтониан  $s$ -системы  $\hat{\mathcal{H}}_s$  — от  $\mathbf{I}'(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  и, наконец, гамильтониан  $s - f$ -взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}$  — от  $\mathbf{I}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{I}'(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ ;  $\mathbf{I}'(\mathbf{r})$  — плотность намагниченности поляризованных  $s$ -электронов, а  $\mathbf{I}(\mathbf{r})$  — локализованных  $f$ -электронов. Если учесть магнитные взаимодействия, то в  $\hat{\mathcal{H}}$  будут входить члены, зависящие от внешнего и внутренних магнитных полей обеих подсистем.

При такой общей постановке задачи можно с самого начала не делать предположений о происхождении обменной связи в системе. Эта связь должна быть объяснена в ходе решения самой поставленной задачи.

Здесь мы пока не будем интересоваться происхождением обменной связи в  $f$ -системе и рассмотрим лишь подмагничивающее влияние каким-то образом возникшего самопроизвольного магнитного момента на спектр энергий внешних электронов проводимости. Тогда можно ограничиться решением более простой задачи. В этом случае в качестве гамильтониана нулевого приближения возьмем

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_{0f} + \hat{\mathcal{H}}_{0s}, \quad (20.62)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_{0f}$  — гамильтониан спиновой системы  $f$ -электронов без учета влияний со стороны системы  $s$ -электронов, а  $\hat{\mathcal{H}}_{0s}$  — обычный гамильтониан электронов проводимости металла без учета влияния на них  $f$ -электронов. Выбор именно такого «нулевого» приближения не может вызвать сомнений, например, в том случае, когда параметр  $s - f$ -взаимодействия  $A_{sf}$  мал по сравнению с параметром  $f - f$ -обмена  $A_{ff}$  и с энергией Ферми  $\zeta_0$ , т. е.

$$A_{sf} \ll A_{ff}, \zeta_0. \quad (20.63)$$

Что касается второго неравенства (20.63), то оно практически всегда выполняется. Первое же неравенство часто не удовлетворяется из-за слабого перекрытия  $f$ - или  $d$ -слоев друг с другом. Поэтому выбор нулевого приближения (20.62) означает (при  $A_{ff} \approx 0$ ), что можно независимо рассматривать, с одной стороны, влияние  $s - f$ -связи на возникновение сильной косвенной спиновой связи в  $f$ -системе за счет взаимодействия с  $s$ -системой и, с другой стороны, влияние результирующей самопроизвольной намаг-

иченности  $s + f$ -системы на электроны проводимости (их поляризацию) и обратное влияние поляризованных  $s$ -электронов на  $f$ -систему.

В связи с обсуждением малых параметров в  $s - f$ -модели, заметим, что она наиболее приемлема в случае редкоземельных  $4f$ -металлов (РЗМ). Для РЗМ можно с большой точностью принять, что параметр прямого  $f - f$ -обмена очень мал ( $A_{ff} \approx 0$ ). Однако внутри каждого иона РЗМ имеется очень сильная обменная связь (хундовская)  $A_f$ , которая и является характерным энергетическим параметром «магнитной» подсистемы  $4f$ -электронов РЗМ. Величина этой энергии в температурной шкале может достигать значений  $10^4$  °К, т. е. она такого же порядка, что и энергия Ферми  $\zeta_0$ . Поэтому можно с полным правом принять, что в РЗМ существуют два безразмерных параметра малости

$$\frac{A_{sf}}{\zeta_0} \approx \frac{A_{sf}}{A_f} \ll 1. \quad (20.64)$$

Итак, в качестве оператора энергии возмущения будем рассматривать гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}$ . Такой путь решения впервые предложил С. П. Шубин (см. Шубин и Вонсовский [45]) и впервые реализовал Вонсовский [46, 196] и Вонсовский и Туров [47] (см. также работу Пратта [280]).

В качестве оператора  $\hat{\mathcal{H}}_{of}$  можно взять обычный гамильтониан теории ферромагнетиков из гл. 19. Под оператором  $\hat{\mathcal{H}}_{os}$  будем понимать оператор энергии системы электронов проводимости, которую можно рассматривать как ферми-газ или ферми-жидкость. Поправку от учета возмущения  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}$  будем искать по отношению к нулевой энергии  $\hat{\mathcal{H}}_{os}$ , т. е. будем интересоваться лишь подмагничивающим влиянием  $f$ -системы на энергию электронов проводимости \*).

б. Гамильтониан  $s - f$ -системы. Оператор плотности энергии такой квазичастицы (электрона проводимости) записывается в форме

$$\hat{\mathcal{H}}(r) = \hat{\mathcal{H}}_{os}(r) + \hat{\mathcal{H}}_{sf}(r) = \hat{\mathcal{H}}_{os}(r) - B(r) \frac{\mathbf{I}(r) \cdot \hat{s}}{I_0}. \quad (20.65)$$

Здесь оператор  $\hat{\mathcal{H}}_{os}(r)$  ничем не отличается от аддитивного оператора для газа ферми-частиц и удовлетворяет требованиям инвариантности относительно трансляций на период  $d_{хим}$  кристаллохимической решетки:  $\hat{\mathcal{H}}_{os}(r + d_{хим}) = \hat{\mathcal{H}}_{os}(r)$ . Этому же условию инвариантности удовлетворяет и коэффициент обменного взаимодействия  $B(r + d_{хим}) = B(r)$ . Однако весь оператор (20.65) может быть и неинвариантным относительно таких трансляций. Слагаемое  $B(r) \mathbf{I}(r) \cdot \hat{s}/I_0$  в (20.65), описывающее изотропное  $s - f$ -обменное взаимодействие \*\*, инвариантно относительно трансляций на период  $d_{магн}$  магнитной элементарной ячейки, которая в общем случае отличается от кристаллохимической, ибо, вообще говоря,  $\mathbf{I}(r + d_{хим}) \neq \mathbf{I}(r)$ .

Оператор энергии всей системы  $s$ -электронов дается выражением

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_s \int \hat{\psi}^*(r, s) \hat{\mathcal{H}}(r) \hat{\psi}(r, s) dr. \quad (20.66)$$

Здесь интегрирование ведется по всему объему кристалла, а суммирование — по двум значениям спиновой переменной ( $s = \pm 1/2$ );  $\hat{\psi}(r, s)$  — квантованная волновая функция  $s$ -электрона (ферми-частицы \*\*).

\* «Обратное» влияние подмагниченных  $s$ -электронов на энергию  $d$ -электронов рассмотрел Бешидзе [281]. «Смещение» уровней  $3d$ -электронов описывается пропорциональным  $A_{sf}/\zeta_0$ , т. е. в силу (20.57) пропорционально  $(\theta/\zeta_0)^{1/2}$ .

\*\* Конкретный вид  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}(r)$  в (20.65) соответствует выбору простейшего инварианта  $s - f$ -связи скалярного произведения намагниченности  $d$ -системы  $\mathbf{I}(r)$  на вектор спина  $s$ -электрона.

\*\*\* Выражение (20.66), согласно принципу соответствия квантовой механики, является квантовым обобщением энергии некоторого классического поля с плотностью гамильтоновой функции  $\mathcal{E}_{кл}(r)$ .

ванную волновую функцию можно представить, например, в виде ряда по обычным функциям электрона проводимости в периодическом поле кристалла (20.2)

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}, s) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) C_{\sigma}(s) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} C_{\sigma}(s). \quad (20.67)$$

Функции  $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$  являются собственными функциями оператора энергии нулевого приближения, т. е.

$$\hat{\mathcal{H}}_{0s}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}), \quad (20.68)$$

где  $\varepsilon_0(\mathbf{k})$  — энергия электрона проводимости в кристалле без учета взаимодействия с системой  $f$ -электронов.

Величины  $\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+$  и  $\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}$  в (20.67) и (20.68) — ферми-операторы вторичного квантования (см. гл. 19), удовлетворяющие перестановочным соотношениям (19.131). Произведение  $\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} = \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}$  по (19.130) является оператором числа ферми-частиц в состоянии  $\mathbf{k}, \sigma$ .

Подставляя в (20.66) оператор энергии (20.65) и волновые функции (20.67) и учитывая (19.131), находим

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_0(\mathbf{k}) \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'\sigma'} \sum_s \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \frac{\hat{I}(\mathbf{r})}{I_0} \psi(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r} C_{\sigma}(s) \hat{s} C_{\sigma'}(s). \quad (20.69)$$

Входящие в (20.69) матричные элементы оператора спина  $\sum_s C_{\sigma}(\hat{s}) \hat{s} C_{\sigma'}(\hat{s})$  могут быть определены через элементы так называемых спиновых матриц Паули [см. Блохинцев (1961)]. А именно, в представлении, в котором оператор  $\hat{s}_z$  диагонален, имеем (в единицах  $\hbar/2$ )

$$\begin{aligned} \sum_s C_{1/2}(s) \hat{s}_z C_{1/2}(s) &= 1; & \sum_s C_{-1/2}(s) \hat{s}_z C_{-1/2}(s) &= -1; \\ \sum_s C_{1/2}(s) \hat{s}_x C_{-1/2}(s) &= 1; & \sum_s C_{-1/2}(s) \hat{s}_x C_{1/2}(s) &= 1; \\ \sum_s C_{1/2}(s) \hat{s}_y C_{-1/2}(s) &= -i; & \sum_s C_{-1/2}(s) \hat{s}_y C_{1/2}(s) &= i. \end{aligned} \quad (20.70)$$

Все остальные матричные элементы равны нулю.

Заменяя матричные элементы оператора спина по (20.70), а также принимая, что система  $d$ -электронов близка к насыщению вдоль оси  $z$  (когда спиновое квантовое число равно  $-1/2$ ), и вводя обозначения (19.35) и (19.39), получим из (20.68) после некоторой перегруппировки членов

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_0(\mathbf{k}) \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}, 1/2}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}', -1/2} \int \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \frac{\hat{\gamma}_-}{I_0} \psi(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &- \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}, -1/2}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}', 1/2} \int \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \frac{\hat{\gamma}_+}{I_0} \psi(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}, 1/2}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}', 1/2} \int \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \frac{\hat{\gamma}_- \hat{\gamma}_+}{I_0^2} \psi(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}, -1/2}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}', -1/2} \int \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \left[ 1 - \frac{\hat{\gamma}_- \hat{\gamma}_+}{I_0^2} \right] \psi(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (20.71)$$

Перейдем от операторов  $\hat{\gamma}_-, \hat{\gamma}_+$  к их фурье-компонентам

$$\hat{\gamma}_-(\mathbf{r}) = \alpha \sum_y b_y \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}), \quad \hat{\gamma}_+(\mathbf{r}) = \alpha \sum_y b_y^+ \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r});$$

тогда, введя обозначения

$$\int \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} \beta(\mathbf{k}) & (\mathbf{k} = \mathbf{k}'), \\ \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') & (\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'), \end{cases} \quad (20.72)$$

$$\int \exp[i(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \mathbf{r}] \psi^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) B(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{g} - \mathbf{g}'),$$

вместо (20.71), получим

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_0(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}, \sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \beta(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}, -1/2} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{a}_{\mathbf{k}, -1/2}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}', -1/2} - \\ & - \frac{\alpha^2}{2I_0^2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mathbf{g}, \mathbf{g}'}} (\hat{a}_{\mathbf{k}, 1/2}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}', 1/2} - \hat{a}_{\mathbf{k}, -1/2}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}', -1/2}) \hat{b}_{\mathbf{g}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{g}'} \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{g} - \mathbf{g}') - \\ & - \frac{\alpha}{I_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{g}} \hat{a}_{\mathbf{k}, 1/2}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}', -1/2} \hat{b}_{\mathbf{g}} \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{g}) - \\ & - \frac{\alpha}{I_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{g}} \hat{a}_{\mathbf{k}, -1/2}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}', 1/2} \hat{b}_{\mathbf{g}}^{\dagger} \beta(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; -\mathbf{g}). \end{aligned} \quad (20.73)$$

Первые два слагаемых в (20.73) дают энергию всех электронов проводимости, подмагниченных благодаря обменно-взаимодействию с полностью намагниченной системой внутренних электронов. Небольшие отклонения от насыщения имеют вид ферромагнонов, энергия которых дается, например, гамильтонианом (19.82). Остальные члены в операторе (20.73) описывают взаимодействие между ферромагнонами и электронами проводимости, при этом «нулевой» энергетический спектр последних уже изменен взаимодействием с «нулевым фоном» («вакуумом») системы внутренних электронов, возбуждениями которого и являются ферромагноны.

Таким образом, взаимодействие электронов проводимости с внутренними электронами в рассматриваемом приближении естественно разбивается на две части: первая из них приводит к изменению энергии электронов проводимости, вторая, представляющая взаимодействие с ферромагнонами, может рассматриваться как малое возмущение, вызывающее переходы между нулевыми энергетическими уровнями системы. При этом члены с четверной суммой в (20.73) описывают «упругие» столкновения между электронами проводимости и ферромагнонами, а две последние тройные суммы — «неупругие» соударения, сопровождаемые процессами рождения и поглощения ферромагнонов с одновременным изменением проекции спина у электронов проводимости. Учет этих членов возмущения существен при описании аномалий кинетических процессов в ферромагнетике.

в. Энергия «подмагниченных» электронов проводимости. В рамках термодинамической теории возмущений, в первом порядке по взаимодействию  $\langle \hat{\mathcal{H}}_{sf} \rangle$  получим энергию системы в виде

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\dagger} n_{\mathbf{k}} \left( \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \left( -\frac{1}{2} \right). \quad (20.74)$$

Здесь введены новые обозначения

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm} = -\frac{1}{2} (1 \mp m_f) \beta(\mathbf{k}) + \varepsilon_0(\mathbf{k}) \quad (20.75)$$

и использовано соотношение

$$\frac{\alpha^2}{2I_0^2} \sum_{\mathbf{g}} \langle b_{\mathbf{g}}^{\dagger} b_{\mathbf{g}} \rangle = \frac{1 - m_f}{2},$$

где  $m_f = I/I_0$  — относительная намагниченность  $f$ -электронов, а двойка в знаменателе учитывает гиромангнитную аномалию электронного спина.

Формулу (20.75) можно записать более компактно, обозначив магнитный момент электрона проводимости через  $\sigma_s (= \pm 1)$ , а именно

$$\varepsilon_k^\sigma = \varepsilon_0(k) - \frac{1}{2} (1 + \sigma_s m_f) \beta(k), \quad (20.76)$$

где  $\sigma_s m_f$  принимает значение  $+m_f$  или  $-m_f$  в зависимости от того, совпадает или не совпадает направление спина электрона проводимости с вектором намагниченности системы  $f$ -электронов. Формула (20.76) впервые была получена в работах [45, 46].

Формулу (20.76) в некотором приближении можно считать законной не только в области низких температур (где справедливо приближение спиновых волн, т. е.  $\langle \langle \sum_y b_y^+ b_y \rangle \rangle / N \ll 1$ ), но и в более широкой области,

вплоть до точки Кюри. Основанием к такому обобщению может служить то обстоятельство, что в (20.76) член с  $m_f$  является малой добавкой, ибо его отношение к первому слагаемому определяется величиной введенного выше параметра малости  $A_{sf}/\zeta_0$ . Из теории металлов, кроме того, известно, что вплоть до температур  $10^3$  °К электронный газ практически остается вырожденным ( $\zeta_0 \gg k_B T$ ). Именно поэтому формулу (20.76) можно применять для электронов проводимости в ферромагнетиках вплоть до температуры Кюри, понимая под  $m_f$  среднее статистическое значение намагниченности как функцию температуры.

Формулу (20.76) можно наглядно толковать так: в результате  $s-f$ -обменного взаимодействия на спин  $s$ -электрона действует мощное молекулярное поле. При этом важно подчеркнуть, что: во-первых, появление члена с  $\sigma_s m_f$  связано не с грубо качественными модельными представлениями, а вытекает из общей теории и, во-вторых, действующее на  $s$ -электроны эффективное поле *существенно зависит от состояния  $s$ -электрона*.

Физический смысл членов с  $\sigma_s m_f$  в (20.76) заключается в том, что величина намагниченности  $m_f$ , особенно вблизи точки Кюри, существенно зависит от температуры. В результате в «газе» электронов проводимости ферромагнитного металла вблизи точки Кюри должно происходить заметное перераспределение этих электронов по импульсам (в области спада Ферми), а также изменение их эффективной массы. Последняя определяется по хорошо известной формуле

$$m_\sigma^* = \frac{\hbar^2}{d^2 \nabla_k \nabla_k \varepsilon_k^\sigma}, \quad (20.77)$$

где  $d$  — постоянная кристаллической решетки. Используя формулу (20.76), находим

$$m_\sigma^*(k) = \hbar^2 [\alpha(k) + \beta'(k) \sigma_s m_f]^{-1} d^{-2}. \quad (20.78)$$

Здесь  $\alpha(k)$  — величина порядка энергии Ферми  $\zeta_0$ , а  $\beta'(k)$  — порядка энергетического параметра  $s-f$ -обменного взаимодействия. В приближении эффективной массы (т. е. если считать энергию электрона (20.76) квадратичной функцией модуля квазиимпульса  $|k|$ )

$$\varepsilon_k^\sigma \approx \alpha_0 - \beta_0 \sigma_s m_f + \frac{1}{2} [\alpha_1 + \beta_1 \sigma_s m_f] k^2; \quad (20.79)$$

обе величины  $\alpha$  и  $\beta'$  будут просто постоянными, равными соответственно  $\alpha_1$  и  $\beta_1$ , и  $m_\sigma^*$  не будет зависеть от квазиимпульса

$$m_\sigma^* = \hbar^2 [\alpha_1 + \beta_1 \sigma_s m_f]^{-1} d^{-2}. \quad (20.80)$$

Если учесть анизотропное магнитное обменное взаимодействие [282, 283], то для тензора эффективной массы вместо (20.80) получим (см. Родионов и Шавров [284])

$$m_{\sigma\perp}^* = \left(\frac{\hbar}{d}\right)^2 \{2[\alpha_1 - \sigma_s(\beta_1 + R)]\}^{-1}, \quad m_{\sigma\parallel}^* = \left(\frac{\hbar}{d}\right)^2 \{2[\alpha_1 - \sigma_s(\beta_1 - 2R)]\}^{-1}, \quad (20.81)$$

где  $m_{\sigma\perp}^*$  и  $m_{\sigma\parallel}^*$  — эффективные массы соответственно «продольная» и «поперечная» относительно направления намагниченности, а  $R$  — некоторая линейная комбинация квазикулоновских и обменных параметров магнитного взаимодействия ( $m_f \approx -1$ ).

г. *Термодинамические следствия.* Для оценки влияния зависимости эффективной массы от намагниченности и перераспределения  $s$ -электронов по скоростям на термодинамические свойства ферромагнетика, следует рассмотреть какой-либо из его термодинамических потенциалов, например, свободную энергию  $F'$ . Определение  $F'$  значительно облегчается тем, что энергия взаимодействия (20.76) — одна и та же для всех состояний  $f$ -электронов с заданным магнитным моментом  $m_f$ . Поэтому  $F'$  можно записать в виде

$$F' = F'_0(m_f, T) + F'_1(m_f, m_s, T), \quad (20.82)$$

где  $F'_0(m_f, T)$  — термодинамический потенциал подсистемы  $f$ -электронов при данных  $m_f$  и  $T$ , вычисленный без учета  $s$  —  $f$ -обмена, а  $F'_1(m_f, m_s, T)$  — термодинамический потенциал подсистемы («газа»)  $s$ -электронов с учетом влияния  $s$  —  $f$ -связи, поэтому при его вычислении каждому электрону проводимости приписывается энергия (20.76). Если вспомнить, что во всем интересующем нас интервале температур от  $0^\circ$  К до точки Кюри этот «газ» почти полностью вырожден, то вместо свободной энергии  $F'$  можно взять просто полную энергию подмагниченного газа электронов проводимости.

Обозначим число  $s$ -электронов в единице объема с правым спином через  $n_+$ , а число этих электронов с левым спином через  $n_-$ . Тогда имеем

$$n = n_+ + n_-, \quad n_+ - n_- = m_s n, \quad (20.83)$$

где  $n$  — концентрация  $s$ -электронов, а  $m_s$  — средняя намагниченность на один электрон (в магнетонах Бора). Как хорошо известно (см. гл. 11), плотность энергии вырожденного электронного газа равна

$$\frac{3}{5} (n_+ \zeta_+ + n_- \zeta_-). \quad (20.84)$$

Используя формулу (41.8), но применяя ее по отдельности для электронов с правыми и левыми спинами, и формулу (20.79), находим

$$\zeta_+ = \frac{\hbar^2}{2m_+^*} \left( \frac{3n_+}{4\pi} \right)^{2/3} \quad \text{и} \quad \zeta_- = \frac{\hbar^2}{2m_-^*} \left( \frac{3n_-}{4\pi} \right)^{2/3} + \beta_0 m_f. \quad (20.85)$$

Здесь  $m_+^*$  и  $m_-^*$  — эффективные массы (20.78) [или (20.80)]  $s$ -электронов соответственно с правыми и левыми спинами. В первом случае  $\sigma_s m_f = m_f$ , а во втором —  $\sigma_s m_f = -m_f$ . Используя формулы (20.79), (20.80), (20.82) — (20.85), нетрудно вычислить, с точностью до постоянных слагаемых, свободную энергию (20.82)

$$F'(m_f, m_s, T) = F'_0(m_f, T) + n [ -\beta_0 m_s m_f + \lambda (\alpha_1 + \beta_1 m_f) (1 + m_s)^{5/3} + \lambda (\alpha_1 - \beta_1 m_f) (1 - m_s)^{5/3} ], \quad (20.86)$$

где введено сокращенное обозначение

$$\lambda = \frac{(3\pi^2)^{5/3}}{10\pi^2} \approx 3. \quad (20.87)$$

Исходя из требований минимума для свободной энергии (20.86), можно в принципе найти равновесные величины намагниченностей  $m_f$  и  $m_s$ , т. е. определить равновесное магнитное состояние системы  $s + f$ -электронов. Можно также получить приближенную оценку  $m_s$  без явного учета части свободной энергии  $F'_0$  в (20.86) из условия равенства предельных энергий Ферми в (20.85). Если воспользоваться малостью отношений  $\beta_0/\alpha_1$  и  $\beta_1/\alpha_1$  ( $\ll 1$ ), то это дает

$$m_s = \gamma_1 m_f, \quad (20.88)$$

где

$$\gamma_1 \approx \frac{3}{2} \left( \frac{\beta_1}{\alpha_1} - \frac{3}{5} \frac{\beta_0}{\alpha_1} \right) \approx 0,1 - 0,01. \quad (20.89)$$

Коэффициент  $\gamma_1$  не зависит от температуры, и поэтому обе намагниченности  $m_f$  и  $m_s$  вблизи точки Кюри имеют одинаковую температурную зависимость.

д. *Влияние s — f-связи на кинетические эффекты.* Полученные выражения для эффективных масс и химического потенциала «подмагниченных» электронов проводимости позволяют в принципе поставить задачу определения вклада в ферромагнитные «аномалии» различных кинетических коэффициентов, оптических постоянных и т. п., обусловленных изменением спектра электронов проводимости в ферромагнитных металлах. Для этого мы должны определить (в случае «высоких» температур  $T \gg \Theta_D$ , где  $\Theta_D$  — температура Дебая металла) зависимость времени релаксации электронного газа  $\tau$  (т. е. среднего времени свободного пробега) от температуры, не только обусловленную процессами столкновения электронов проводимости с фононами (колебаниями решетки), но и с магнитными неоднородностями (см. работы [285—296]), а также благодаря s — f-столкновениями [61, 297, 298] (см. также Вильсон (1953)), но и зависимостью химического потенциала электронного газа от температуры через намагниченность системы. Время релаксации электронного газа, как известно [Бете и Зоммерфельд (1938), Зейтц (1949)], во-первых, обратно пропорционально среднему квадрату амплитуды тепловых колебаний кристаллической решетки, что дает в случае фононного механизма рассеяния обычную температурную зависимость ( $T^{-1}$ ) и, во-вторых, обратно пропорционально плотности состояний s-электронов вблизи граничной энергии, которая в свою очередь обратно пропорциональна градиенту энергии в пространстве квазиимпульсов  $|\nabla_k \epsilon_k^\sigma|_{\epsilon=\epsilon_0}^{-1}$ . Наконец,  $\tau$  также обратно пропорциональна квадрату квазиимпульса (при  $\epsilon = \epsilon_0$ )  $k^2(\zeta)$ . Окончательно получаем

$$\tau(\zeta_{\pm}) = \frac{A''}{T} [k(\zeta_{\pm})]^{-2} (\nabla k^2 \frac{\pm}{k})_{\zeta_0}, \quad (20.90)$$

где в  $A''$  собраны все постоянные величины, не зависящие от  $T$  и  $m_f + m_s$ . Величину  $k(\zeta_{\pm})$  можно определить по формуле (11.7), а именно:

$$k(\zeta_{\pm}) = h \left( \frac{3n_{\pm}}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (20.91)$$

Для  $(\nabla_k \epsilon_k^{\pm})$  в силу (20.79) и (20.91) находим

$$\nabla_k \epsilon_k^{\pm} = h(\alpha_1 \pm \beta_1 m_f) \left( \frac{3n_{\pm}}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (20.92)$$

Подставляя (20.91) и (20.92) в (20.90), получаем окончательное выражение для времени релаксации правых и левых s-электронов

$$\tau^{\pm}(\zeta) = \frac{A'}{T} (\alpha_1 \pm \beta_1 m_f) \left( 1 \pm \frac{1}{3} m_s \right), \quad (20.93)$$

где в  $A'$  опять собраны все постоянные величины, не зависящие от  $T$  (при одном фононном механизме рассеяния),  $m_f$  и  $m_s$ . С помощью известной формулы Друде  $\sigma_{\pm} = n_{\pm} e^2 \tau^{\pm}(\zeta) / m_{\pm}^*$  для s-электронов с различными проекциями спина можно, используя вышеприведенные формулы, получить выражение для ферромагнитной «аномалии» электросопротивления (точнее, его фононной части) ферромагнитных переходных металлов, обусловленной изменением энергетического спектра электронов проводимости. Это добавочное сопротивление равно

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = C' (m_f + m_s)^2, \quad (20.94)$$



где через  $\rho_0$  обозначено «нормальное» фоновое сопротивление, а  $C'$  — константа. Сравнение этой формулы с опытом имеет смысл производить в совокупности с вкладом в электросопротивление, который обусловлен дополнительным рассеянием носителей тока на магнитных неоднородностях (а также, вообще говоря, и при учете  $s - f$ -переходов). Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. 25.

Из этих же соображений удалось объяснить одну из причин ферромагнитных аномалий и других свойств металлов: оптических [300], фотоэлектрических [302—304], термоэлектронных [305], поглощения звука [306, 307], рентгеновских спектров [134, 135, 151], парамагнитной восприимчивости [308].

**4. Феноменологическая трактовка  $s - f$ -обменной связи в ферромагнитных полупроводниках.** Полученные результаты для вычисления эффектов «подмагниченных» электронов проводимости в ферромагнитных металлах можно обобщить и на случай ферромагнитных полупроводников [309, 272]. В этом случае формула (20.76) для закона дисперсии электронов проводимости означает, что энергия активации (щель  $\Delta\mathcal{E}$ ) и ширина полосы проводимости или эффективная масса носителя тока зависят от намагниченности полупроводника, различно для разных проекций спина носителя. Например, если состояние с  $k = 0$  соответствует наименьшей энергии («дну» полосы проводимости [272]), то энергия активации, согласно (20.79), равна

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}_0 + \beta_0 \sigma_s m_f, \quad (20.95)$$

где  $\Delta\mathcal{E}_0$  — энергия активации парамагнитного состояния ( $m_f = 0$ ). Из (20.95) видно, что независимо от знака параметра  $s - f$ -связи полоса проводимости расщепляется на две подполосы из-за снятия спинового вырождения носителей тока. Поэтому из самых общих соображений можно ожидать появления ферромагнитных аномалий при переходе через точку Кюри для тех свойств полупроводника, которые зависят от величины энергии активации элементарных возбуждений. Электропроводность ферромагнитного полупроводника в парамагнитной области зависит от  $T$  по формуле (см. гл. 12)

$$\sigma_p = A_p \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{k_B T}\right), \quad (20.96)$$

где  $A_p$  — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от  $T$ . Ниже точки Кюри вместо (20.96), в силу (20.95), будем иметь

$$\sigma_f = A_p \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{k_B T}\right) \left[ c_1 \exp\left(\frac{\beta_0 m_f}{k_B T}\right) + c_2 \exp\left(-\frac{\beta_0 m_f}{k_B T}\right) \right], \quad (20.97)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  слабо зависят от  $T$  и при  $m_f = 0$   $c_1 = c_2 = 1/2$ . Асимптотическая формула для  $\ln \rho_f$  ( $\rho_f = \sigma_f^{-1}$  — удельное электросопротивление) при температурах значительно ниже точки Кюри ( $m_f \rightarrow 1$  и  $\beta_0 \gg k_B \Theta$ ) имеет вид \*)

$$\ln \bar{\rho}_f = \ln(A_p c_1) + \frac{\Delta\mathcal{E}_0 - \beta_0}{k_B T}, \quad (20.98)$$

где черта сверху над  $\rho$  означает асимптотическое значение при  $T \rightarrow 0$ , а в парамагнитной области ( $T \gg \Theta$ )

$$\ln \rho_p = -\ln A_p + \frac{\Delta\mathcal{E}_0}{k_B T}. \quad (20.99)$$

Таким образом, при переходе от (20.98) к (20.99) должно иметь место увеличение тангенса угла наклона прямой  $\ln \rho = f(1/T)$ . По величине этого

\*) Для определенности принято, что  $\beta_0 > 0$ . При  $\beta_0 < 0$  в выражении (20.98) необходимо заменить  $c_1$  на  $c_2$  и  $\beta_0$  на  $|\beta_0|$ . Физический результат будет тот же.

уменьшения  $\Delta\mathcal{E}_0 = -\beta_0$  можно непосредственно определить параметр обменного взаимодействия. При достаточно большой его величине ( $\beta_0 > \Delta\mathcal{E}_0$ ) может произойти даже изменение знака температурного коэффициента электросопротивления, т. е. переход к металлической проводимости. Можно произвести экстраполяцию прямолинейного участка кривой  $\ln \bar{\rho}_f$ , даваемого формулой (20.98), до точки Кюри  $\Theta$  и вычесть из полученной величины  $\ln \bar{\rho}_p$  для той же точки; это даст

$$\delta = \ln \bar{\rho}_f \left( \frac{1}{\Theta} \right) - \ln \rho_p \left( \frac{1}{\Theta} \right) = - \left[ \ln c_1 + \frac{\beta_0}{k_B \Theta} \right]. \quad (20.100)$$

Таким образом, асимптотически на прямой (20.98), кроме излома в точке Кюри, будет наблюдаться скачок  $\delta$  при сравнении с прямой  $\ln \rho_p$ . Направление этого скачка определяется знаком выражения, стоящего в правой части (20.100). Поскольку второй член в скобке всегда больше нуля, знак  $\delta$  определяется величиной  $c_1$ . Экспериментально эти эффекты отчетливо наблюдали Белов и др. [310] в ферритах марганца. Излом кривой  $\ln \rho$  вблизи точки Кюри в нескольких ферритах обнаружили ранее Комар и Ключин [311]. По-видимому, аномалию  $\rho$ , предсказанную в [272] в медноцинковом феррите, наблюдал также Сучков [312], а в ферромагнитных соединениях марганца со структурой перовскита (манганатах) — Фольгер [313].

Полученные формулы для ферромагнитного металла и полупроводника с одной магнитной подрешеткой были обобщены на случай антиферромагнитных полупроводников атомных и полярных (см. Туров и Ирхин [272], Ирхин [314]), а также ферритов, в которых имеется две и более магнитных подрешеток [314, 315]. Эти вопросы будут рассмотрены ниже в гл. 22 и 25. (См. также работы Нагаева [528]).

## § 6. Особенности магнитных и некоторых других физических свойств редкоземельных металлов

**1. Общие замечания \*).** Поскольку  $s - f$ -обменная модель лучше всего описывает свойства редкоземельных металлов (РЗМ); то имеет смысл уделить некоторое внимание описанию результатов их экспериментальных исследований. В атомах РЗМ происходит последовательная застройка ранее пропущенного  $4f$ -слоя электронной оболочки (от La,  $Z = 57$ , с конфигурацией  $4f^0$  до Yb,  $Z = 70$ , с конфигурацией  $4f^{14}$ ). В большинстве химических соединений РЗМ входят в виде трехвалентных катионов, в которых число  $4f$ -электронов последовательно увеличивается от 1 в Ce до 14 в Lu. В табл. 20.3 приведены конфигурации  $4f^n$  и некоторые другие величины, определяющие основное состояние трехвалентных ионов РЗМ (Эллиотт и Стивенс [316]).

Долгое время считалось, что все РЗМ очень похожи по своим физико-химическим свойствам на лантан. В таблице Менделеева это подчеркивалось тем, что все 14 элементов лантанидов помещались в одну клетку. Однако, после того как научились выделять чистые элементы, оказалось, что различия в свойствах чистых РЗМ могут быть столь же велики, как и для металлов других групп таблицы Менделеева (Спеддинг [326]).

Электроны  $4f$ -слоев расположены гораздо ближе к атомному ядру, чем, например,  $6s$ -электроны. В табл. 20.1 приведены значения эффективных радиусов  $4f$ -,  $5d$ - и  $6s$ -слоев (рассчитанные по приближенному методу Слэтера [14]) (см. также [327, 328]). Из приведенных данных видно, что радиусы  $\rho_{4f}$  почти на порядок величины меньше радиусов  $\rho_{6s}$  и, кроме того,  $\rho_{4f}$  в несколько раз меньше наименьших расстояний между атомами в решетках кристаллов РЗМ ( $\rho_{4f} \ll d_{\min}$ ). На рис. 20.33 показаны ра-

\* Более подробные сведения читатель может найти, например, в обзорах [317—325], в книге Белова и др. (1965), Ельшевича (1953).

Некоторые характеристики основного состояния трехвалентных катионов редкоземельных металлов (по [3.6])

Z	Ион	$4f^n$	L	S	J	$g_J$	$(g_J-1)^2 J(J+1)$
58	Ce <sup>3+</sup>	1	3	1/2	5/2	6/7	0,18
59	Pr <sup>3+</sup>	2	5	1	4	4/5	0,80
60	Nd <sup>3+</sup>	3	6	3/2	9/2	8/11	1,84
61	Pm <sup>3+</sup>	4	6	2	4	3/5	3,2
62	Sm <sup>3+</sup>	5	5	5/2	5/2	2/7	4,46
63	Eu <sup>3+</sup>	6	3	3	0	0	0
64	Gd <sup>3+</sup>	7	0	7/2	7/2	2	15,75
65	Tb <sup>3+</sup>	8	3	3	6	3/2	10,5
66	Dy <sup>3+</sup>	9	5	5/2	15/2	4/3	7,08
67	Ho <sup>3+</sup>	10	6	2	8	5/4	4,5
68	Er <sup>3+</sup>	11	6	3/2	15/2	6/5	2,55
69	Tm <sup>3+</sup>	12	5	1	6	7/6	1,17
70	Yb <sup>3+</sup>	13	3	1/2	7/2	8/7	0,32

диальные плотности заряда  $4f$ -,  $5s$ -,  $5p$ - и  $6s$ -электронов иона Gd<sup>+</sup> (из работы Фримена и Ватсона [329]); ясно видно, что  $4f$ -слой действительно лежит

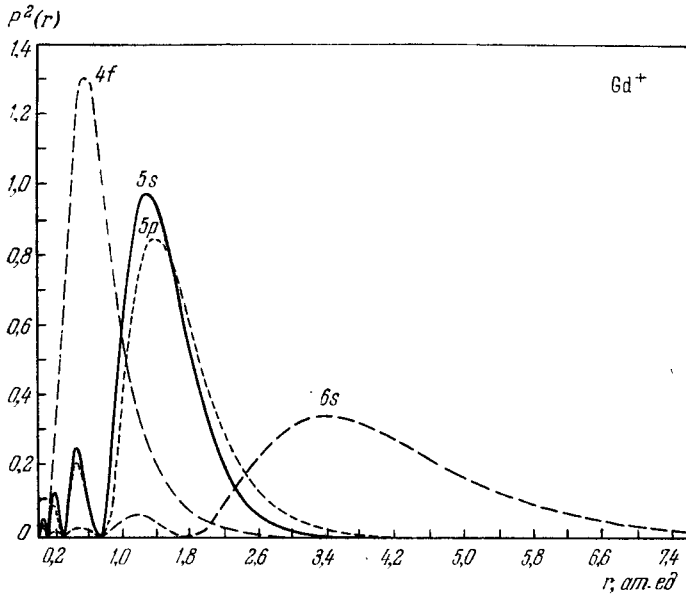


Рис. 20.33. Радиальные плотности заряда  $P^2(r)$  для  $4f$ -,  $5s$ -,  $5p$ - и  $6s$ -электронов в ионе Gd<sup>+</sup> как функции расстояния от центра ядра.  $P(r)$  — радиальные части волновых функций, которые имеют вид, например, для  $4f$ -слоя:  $P_{4f}(r) = \sum_i C_i r^4 \exp(-Z_i r)$ , где  $C_i$  находятся из условия нормировки, а  $Z_i$  — эффективный заряд ядра; расчет ведется по методу Хартри — Фока (Фримен и Ватсон [329]).

глубоко не только по сравнению с валентным  $6s$ -слоем, но и по сравнению с замкнутым слоем  $5s^2 5p^6$ . Такое «глубокое» расположение  $4f$ -слоев исключает их перекрытие в решетке, и поэтому  $4f$ -электроны практически не играют роли в химической связи в РЗМ. В первом приближении можно считать, что  $4f$ -электроны в кристаллах РЗМ ведут себя, как и в свободных атомах или ионах, сохранили свои спиновые и орбитальные моменты, что и обуславливает их яркие магнитные свойства. Однако

на  $4f$ -электроны в кристалле их окружение оказывает все же существенное влияние.

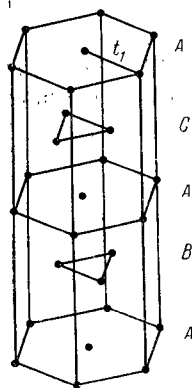
Во-первых, окружающие каждый  $4f$ -слой в кристалле электрические заряды создают электрическое поле, действующее на каждый ион. Это внутрискристаллическое поле (поле лигандов, см. гл. 10) вызывает штарковское расщепление энергетических уровней свободных ионов. Этот эффект имеет особенно важное значение для случая парамагнитных солей редкоземельных элементов.

Во-вторых, в случае РЗМ имеет место сильное взаимодействие  $4f$ -слоев с электронами проводимости, приводящее к кооперативным магнитным явлениям — ферро- или антиферромагнетизму.

**2. Кристаллическая структура РЗМ.** Хотя прежняя концепция о тождественности свойств РЗМ теперь отвергнута, но можно указать на ряд общих черт этих веществ, позволяющие считать, что они образуют определенный класс переходных металлов, и построить теорию их магнитных и других физических свойств.

Рассматривая кристаллические структуры РЗМ, находим, что почти все они кристаллизуются в решетки с гексагональной плотной упаковкой (гекс. п. у.). Исключением являются Sm, имеющий ромбоэдрическую решетку, Eu и Yb, имеющие соответственно о. ц. к. и г. ц. к. решетки (по-видимому, это связано с их электронными конфигурациями  $4f^6$  и  $4f^{13}$ , близкими к заполнению половины  $4f^7$  и всего слоя  $4f^{14}$ ), и, наконец, у Ce, кроме фазы гекс. п. у. ( $\beta$ -Ce), существуют еще две устойчивые г. ц. к. модификации ( $\gamma$ -Ce при комнатных температурах и с более плотной решеткой,  $\alpha$ -Ce — ниже  $100^\circ\text{K}$ ). Элементы Ce, Pr и Nd имеют структуру двойной гекс. п. у., когда период вдоль гексагональной оси  $c$  охватывает четыре атомных слоя  $ABACABAC\dots$ , в противоположность обычной структуре гекс. п. у. с периодом в два слоя:  $ABAB\dots$  (рис. 20.34). Поэтому в этих РЗМ узлы в слоях типа  $B$  и  $C$  имеют гексагональную симметрию для ближайших соседей, а узлы в слоях  $A$  — кубическую. Это очень усложняет исследование кристаллов этих «легких» РЗМ. Элемент прометий (Pm) радиоактивен и поэтому до сих пор почти не исследован.

Рис. 20.34. Типичная для РЗМ кристаллическая структура — двойная гекс. п. у.  $A$ ,  $B$  и  $C$  — обозначения для базисных плоскостей (слоев). Вектор  $t_1$  — начало отсчета углов в плоскостях базиса (см., например, табл. 20.5).



«Тяжелые» РЗМ от Gd до Lu (исключая Yb) имеют обычную структуру гекс. п. у. с отношением осей  $c/a$  в пределах 1,57—1,59, близких к идеальному отношению 1,633. Плотность «тяжелых» РЗМ монотонно изменяется от 7,868  $\text{г}/\text{см}^3$  для Gd до 9,849  $\text{г}/\text{см}^3$  для Lu. Данные о параметрах и типах кристаллических решеток РЗМ приведены в табл. 20.1. Из нее видно, что минимальное межатомное расстояние в кристаллах РЗМ приблизительно постоянно; оно лишь медленно уменьшается от La к Lu (за исключением Sm, Eu и Yb). В качестве примера исследований кристаллической структуры РЗМ укажем на работы [330—332]. В работе [333] исследованы фазовые диаграммы Pr, Eu, Gd и Yb.

**3. Парамагнитные свойства РЗМ.** Переходя к рассмотрению интересующих нас магнитных свойств РЗМ, можно убедиться, что картина оказывается еще более неоднородной, чем при рассмотрении их кристаллических структур. Только при повышенных температурах (выше их точек Кюри или Нееля, см. ниже) магнитные характеристики ведут себя аналогично друг другу. Действительно, из опыта известно, что все РЗМ от Ce до Tm (кроме Yb) относятся к парамагнетикам ланжевеновского типа (см. гл. 9). В то же время известно, что подавляющее большинство других нормальных или переходных ( $d$ -) металлов обнаруживает паулиевский парамагнетизм. Магнитная восприимчивость РЗМ подчиняется закону

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{\text{пм}}} \quad (20.101)$$

Атомный магнитный момент  $\mu_{\text{эфф}}$ , определяемый из константы Кюри  $C$ , хорошо согласуется с теоретическим значением, вычисленным по формуле (18.11):  $C = N g \mu_B^2 J(J+1)/3k_B = N \mu_{\text{эфф}}^2/3k_B$ , т. е.  $\mu_{\text{эфф}} = g \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ .

Более детальное исследование парамагнитных свойств РЗМ показало, что восприимчивость Ce [331], Eu [334, 335] и Sm [334—336] не подчиняется простому закону (20.101). Однако, как показал Ван-Флек (1932), эти расхождения можно устранить, если учесть, что в указанных РЗМ основной терм мультиплетта с различными значениями  $J$  (при заданных значениях спинового  $S$  и орбитального  $L$  моментов иона) удален от выше расположенных термов на энергетические интервалы, которые не очень велики по сравнению со средней тепловой энергией  $k_B T$ .

Во всех «тяжелых» РЗМ от Gd до Tm парамагнитные точки Кюри  $\Theta_{\text{пм}}$ , дающие грубую оценку величины обменной связи, оказываются положительными, что указывает на ферромагнитную связь между атомными носителями магнитного момента. В «легких» же РЗМ, например Ce, Nd и Sm, величина  $\Theta_{\text{пм}} < 0$ .

Если отложить значение  $\Theta_{\text{пм}}$  в зависимости от атомного номера РЗМ (рис. 20.35), то мы видим, что  $\Theta_{\text{пм}}$  сначала растет, достигает максимума для Gd и затем уменьшается до нуля к концу группы РЗМ (де Жен [337]) (см. также ниже § 8, п. 1). Аналогичная зависимость наблюдается и для парамагнитной части электросопротивления  $\rho_m$  (см. гл. 25).

Измерения парамагнитной восприимчивости в монокристаллах РЗМ обнаружили анизотропию парамагнитной точки Кюри [338].

**4. Атомные магнитные структуры РЗМ.** Более ярко индивидуальные особенности магнитных свойств РЗМ начинают проявляться в области низких температур (ниже точек магнитных превращений  $\Theta$  и  $\Theta_N$ ). Отметим следующие основные опытные факты:

1) Все «тяжелые» РЗМ от Gd до Tm (исключая Yb) ферромагнитны в интервале температур от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta$ .

2) Все «легкие» РЗМ от Ce до Eu, по-видимому, антиферромагнитны или ферримагнитны от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta_N$ .

3) В тяжелых РЗМ (исключая, Gd) ферромагнетизм при  $T \geq \Theta$  сменяется не ланжевенским парамагнетизмом, а антиферромагнетизмом, который существует в интервале температур  $\Theta \leq T \leq \Theta_N$ .

4) Иттербий (Yb) во всем интервале температур (от  $0^\circ \text{K}$  до точки плавления) относится к паулиевским парамагнетикам.

Эти опытные факты установлены на основе: 1) нейтрон-дифракционных исследований, которые позволили обнаружить атомный магнитный

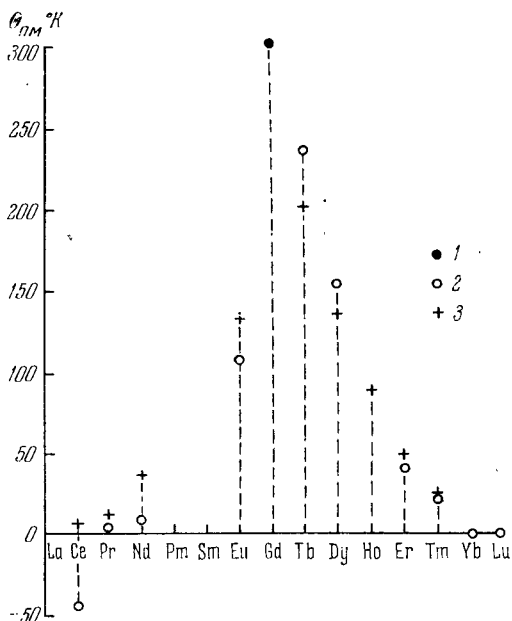


Рис. 20.35. Парамагнитная точка Кюри  $\Theta_{\text{пм}}$  РЗМ, входящая в закон Кюри — Вейсса (20.101), как функция атомного номера РЗМ. 1 — точка для Gd; для нее измеренное на опыте значение подставлено в теоретическую формулу (20.183); 2 — рассчитанные после такой подстановки по этой формуле значения  $\Theta_{\text{пм}}$ ; 3 — соответствующие экспериментальные значения  $\Theta_{\text{пм}}$  (де Жен [337]).

порядок; 2) определения максимумов (пиков) на кривых температурной зависимости теплоемкости РЗМ, которые дали значения критических точек  $\Theta$  и  $\Theta_N$ ; 3) магнитных измерений при различных температурах и магнитных полях (величины магнитного насыщения и критического поля при изменении типа атомного магнитного порядка); 4) измерений температурного хода электросопротивления и эффекта Холла, также дающих величины критических температур и позволяющих установить эффект рассеяния электронов проводимости на магнитных неоднородностях.

При знакомстве с упорядоченными магнитными структурами в РЗМ сразу же поражает обилие различных типов таких структур по сравнению с другими магнитно-упорядоченными кристаллами.

а. Данные по нейтронной дифракции в РЗМ (см. также гл. 26). Магнитные атомные структуры экспериментально были установлены главным образом

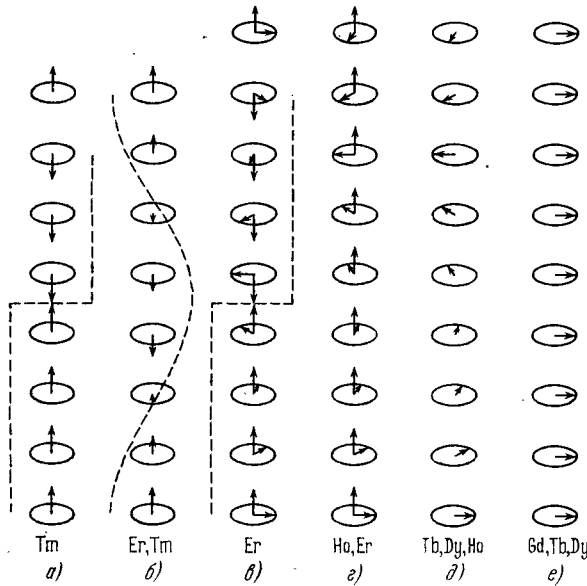


Рис. 20.36. Схематическое изображение неколлинеарных атомных магнитных структур в тяжелых РЗМ. а) Антифазная структура; б) СПСВ; в) СС; г) ФС; д) ПСС; е) Ф.

в нейтронографических работах исследователей в лаборатории в Ок Ридже \*). На рис. 20.36, а — е схематически показаны основные атомные магнитные структуры тяжелых РЗМ. Обычная коллинеарная ферромагнитная (Ф) структура (рис. 20.36, е) наблюдается в Gd, Tb и Dy при температурах от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta$ . Простая спиральная структура (ПСС) (рис. 20.36, д) соответствует антиферромагнитному состоянию в случае Tb, Dy и Ho при температурах  $\Theta \leq T \leq \Theta_N$ . В этой структуре атомные магнитные моменты в каждой из гексагональных плоскостей (А и В на рис. 20.34) параллельны друг другу, образуя ферромагнитные атомные слои с магнитным моментом, перпендикулярным оси с. Магнитный момент каждого последующего слоя повернут на некоторый угол  $\varphi_0$ . При переходе от плоскости к плоскости вдоль оси с конец вектора магнитного момента занимает последовательно точки на круговой спирали (рис. 20.36, д) с осью с и периодом

$$d_{\text{ПСС}} = \frac{2\pi d_c}{2\varphi_0}, \quad (20.102)$$

где  $d_c$  — период кристаллической решетки РЗМ вдоль гексагональной оси. Поскольку для тяжелых РЗМ период  $d_c$  в два раза больше расстояния между ближайшими гексагональными плоскостями, то угол между магнитными моментами в плоскостях, отстоящих друг от друга на период  $d_c$  решетки, равен  $2\varphi_0$ . Если для структуры ПСС ввести волновой вектор  $\mathbf{q}_{\text{ПСС}}$ :

$$|\mathbf{q}_{\text{ПСС}}| = \frac{2\pi}{d_{\text{ПСС}}} = \frac{2\varphi_0}{d_c} \quad (\mathbf{q}_{\text{ПСС}} \parallel \mathbf{c}), \quad (20.103)$$

\*) См. более детальное описание в книге Изюмова и Озерова (1966), а также обзор Келера [339] и гл. 26. Здесь упомянем лишь отдельные работы: по Ce [340], Nd [33], Pr [341], Eu [342], Gd [343], Tb [344], Dy [345], Er [346], Er [347], Tm [348].

$$\mu_n^x = \mu_n \cos(\mathbf{q}_{\text{ПСС}} \cdot \mathbf{R}_n), \quad (20.104)$$

$$\mu_n^y = \mu_n \sin(\mathbf{q}_{\text{ПСС}} \cdot \mathbf{R}_n), \quad (20.105)$$

$$\mu_n^z = 0,$$

где  $\mu_n$  — среднее значение модуля магнитного момента иона РЗМ при данной температуре в узле с радиусом-вектором  $\mathbf{R}_n$ .

В случае осциллирующей магнитной структуры типа «статической продольной спиновой волны» СПСВ (рис. 20.36, б), упорядочна только продольная (вдоль оси  $c$ ) составляющая магнитного момента, а средние по времени поперечные его компоненты равны нулю:

$$\mu_n^x = \mu_n^y = 0, \quad (20.106)$$

$$\mu_n^z = \mu_n \sin(\mathbf{q}_{\text{СПСВ}} \cdot \mathbf{R}_n). \quad (20.107)$$

Следовательно, структура СПСВ имеет вид ферромагнитных гексагональных плоскостей, намагниченных вдоль оси  $c$  и их магнитные моменты изменяют свою величину по закону (20.107). Такая структура обнаружена в Ег и Тм в антиферромагнитной области ( $\Theta \leq T \leq \Theta_N$ ).

Если наряду с осциллирующими поперечными компонентами момента структуры ПСС имеется еще постоянная продольная составляющая  $\mu_n^z = \text{const} \neq 0$ , то возникает структура типа «ферромагнитной спирали» ФС (рис. 20.36, в), являющаяся наложением структур Ф и ПСС. Эта структура встречается в Но и Ег в температурном интервале, где имеет место ферромагнетизм ( $0 \leq T \leq \Theta$ ).

Наложение структур ПСС и СПСВ, когда осциллируют как поперечные, так и продольные составляющие магнитного момента, приводит к образованию сложной спирали СС (рис. 20.36, г). Наконец, возможна еще структура так называемых антифазных доменов (рис. 20.36, а). Первый из тяжелых РЗМ — гадолиний, имеет, по-видимому, простую ферромагнитную структуру с точкой Кюри  $\Theta = 293,2^\circ \text{K}$  [342, 350]. У Gd антиферромагнитная область либо вообще отсутствует [343, 351—354] и он является обычным ферромагнетиком, либо эта область очень узка, а антиферромагнетизм в ней разрушается очень слабым внешним магнитным полем [355—357], а также Белов и др. (1965)], переходя в ферромагнетизм. Нейтронные исследования [343] подтвердили сложную температурную зависимость магнитной анизотропии Gd, обнаруженную в магнитных измерениях [351, 358]. При температурах выше  $248^\circ \text{K}$  ферромагнитный момент Gd параллелен оси  $c$ . Ниже этой температуры он отклоняется от оси  $c$ , достигая максимального отклонения, равного  $75^\circ$  при  $195^\circ \text{K}$  и снова приближаясь к  $c$  до  $30^\circ$  при  $4,2^\circ \text{K}$  (см. также работу по нейтронографическому исследованию монокристалла Gd<sup>160</sup> [359]).

Как уже отмечалось, в антиферромагнитной области в Ть, Ду и Но имеем простую спиральную структуру (ПСС). Период этой спирали в каждом из этих РЗМ меняется с температурой (рис. 20.37). Волновые векторы  $\mathbf{q}_{\text{ПСС}}$  отложены по левой оси ординат (в единицах  $\pi/d_c$ ), а периоды (в числах плоскостей базиса) по правой оси — как функции приведенной температуры  $T/\Theta_N$  для пяти РЗМ. В случае Ть и Ду при значениях  $\Theta/\Theta_N$ , соответствующих левым концам кривых рис. 20.37, имеет место переход в коллинеарную ферромагнитную структуру Ф (рис. 20.36, е) с моментом, перпендикулярным оси  $c$ . Атомные магнитные моменты, измеренные нейтронографически при  $4,2^\circ \text{K}$ , равны  $9,0 \mu_B$  для Ду и  $9,5 \mu_B$  для Ть. В случае Ть наблюдается прекрасное совпадение со значением момента для свободного иона Ть<sup>3+</sup>. Для Ду у свободного иона момент несколько больше и равен примерно  $10,0 \mu_B$ .

В гольмии (см. [346]) от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta = 20^\circ \text{K}$  имеем структуру типа ФС (или даже несколько более сложную структуру, для которой угол

раствора конуса также слабо осциллирует). В интервале температур от  $\Theta = 20^\circ \text{K}$  до  $\Theta_N 132^\circ \text{K}$  наблюдается антиферромагнетизм со структурой ПСС. Спонтанный момент, параллельный оси  $c$ , равен  $1,7\mu_B$  на атом, а момент в плоскости базиса равен  $9,7\mu_B$  на атом. Если приложить внешнее поле вдоль оси  $b$  (в плоскости базиса), то суммарный момент равен  $10\mu_B$  на атом. Угол  $\varphi_0$  меняется от  $51^\circ$  при  $\Theta_N$  до  $30^\circ$  при  $T \leq \Theta$ . У эрбия (см. [347]) в антиферромагнитной области температур от  $\Theta = 53,5^\circ \text{K}$  до  $\Theta_N = 84^\circ \text{K}$  наблюдается структура типа СПВС. Ферромагнитная же

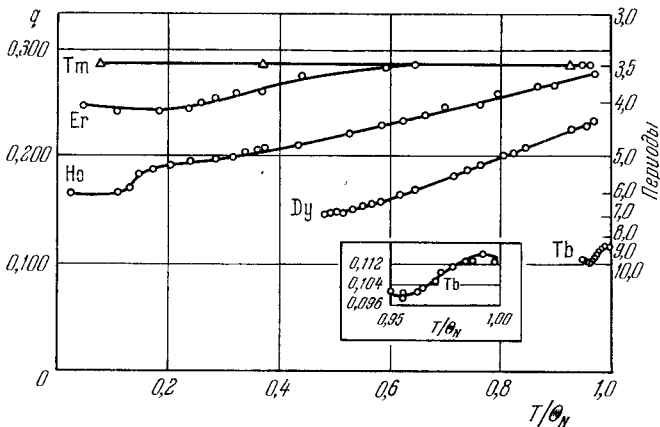


Рис. 20.37. Величина и температурная зависимость волнового вектора  $q$  (левая ось) или периода (правая ось) магнитной структуры тяжелых РЗМ. Волновые векторы отложены в единицах  $\pi/d_c$ , а периоды — числом базисных плоскостей. В правом нижнем углу приведена увеличенная кривая для Tb. Значения точек Нееля  $\Theta_N$ : Tb —  $230^\circ \text{K}$ , Dy —  $179^\circ \text{K}$ , Ho —  $133^\circ \text{K}$ , Er —  $80^\circ \text{K}$ , Tm —  $56^\circ \text{K}$ .

область Er (от  $0^\circ \text{K}$  до  $20^\circ \text{K}$ ) имеет структуру ФС, а от  $20^\circ \text{K}$  до  $\Theta = 53,5^\circ \text{K}$  реализуется структура типа СС. При  $4,2^\circ \text{K}$  ферромагнитный момент вдоль оси  $c$  равен  $7,6\mu_B$  на атом, а нормальная составляющая равна  $4,1\mu_B$  на атом. Период  $\varphi_0$  в Er постоянен ( $51,4^\circ$ ) от точки  $\Theta_N$  до  $53^\circ \text{K}$ . Затем уменьшается до  $20^\circ \text{K}$  и далее снова остается постоянным (см. рис. 20.37). В тулии (см. [346]) структура СПВС антиферромагнитной области между  $\Theta_N = 56^\circ \text{K}$  и  $\Theta = 40^\circ \text{K}$  (?) переходит в ферромагнитную область, имеющую структуру антифазных доменов, представляющую собой чередование вида  $+++ + - - - + + + + - - -$  параллельно (+) и антипараллельно (-) оси  $c$  магнитных моментов (период этой структуры обнимает, таким образом, семь последовательных базисных плоскостей в решетке с гекс. п. у. Период  $\varphi_0 = 51,4^\circ$  в Tm постоянен во всем интервале температур от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta_N$  (см. рис. 20.37). При  $4,2^\circ \text{K}$  момент каждого атома Tm равен  $7,0\mu_B$  и направлен вдоль или против оси  $c$ . Разностный момент антифазной структуры равен  $1\mu_B$  на атом вдоль оси  $c$ .

В «легких» РЗМ нейтронографические исследования пока не столь обширные, как в случае «тяжелых» РЗМ, установили все же существование магнитного порядка (кроме Pm и Sm). Уилкинсон и др. [340], [345] исследовали поликристаллические образцы Се. Как уже отмечалось, Се при комнатной температуре обладает двумя кристаллическими модификациями с г. ц. к. ( $\gamma$ -Се) и гекс. п. у. ( $\beta$ -Се) структурами. При низких температурах г. ц. к. структура  $\gamma$ -Се, равновесная при комнатной температуре, превращается в более плотную г. ц. к. модификацию  $\alpha$ -Се. В фазах г. ц. к. ( $\gamma$ -Се) и гекс. п. у. ( $\beta$ -Се) ионы решетки Се трехвалентны ( $\text{Ce}^{3+}$ ) с одним  $4f$ -электроном. Из них модификация гекс. п. у. обладает магнитным порядком, который имеет вид ферромагнитных плоскостей с перемежающимся положительным и отрицательным знаком намагниченности. Критическая температура  $\Theta_N \approx 12,5^\circ \text{K}$ . В низкотемператур-



ной г. ц. к. фазе  $\gamma$ -Ce ионы находятся в состоянии  $Ce^{4+}$ ; они лишены 4f-электрона и нескомпенсированных магнитных моментов. Поэтому эта фаза немагнитна. Магнитный момент Ce на атом равен примерно  $0,62\mu_B$ .

Мун и др. [33] обнаружили в Nd переход из пара в антиферромагнитное состояние при  $\Theta_N = 19^\circ K$ . При  $\Theta = 7,5^\circ K$  происходит переход в ферромагнитное или ферримагнитное состояние со сложной структурой.

Для Pr Кэбл и др. [341] в предварительном исследовании, по-видимому, обнаружили точку Нееля при  $25^\circ K$ .

Нересон и др. [342] показали, что в Eu антиферромагнитный порядок возникает при  $91^\circ K$  и он имеет вид ПС с осью вдоль одной из кубических осей типа [100].

В табл. 20.4 указаны области существования различных магнитных структур (их периоды и значения углов  $\varphi_0$ ), величины точек Кюри  $\Theta$  и Нееля  $\Theta_N$ , парамагнитных точек Кюри  $\Theta_{PM}$  в поликристаллических образцах и монокристаллах. ( $\Theta_{PM\parallel}$  соответствуют измерениям  $\chi_{PM}$  вдоль оси  $c$ , а  $\Theta_{PM\perp}$  — в плоскости базиса.) Там же указаны значения температур  $\Theta_\lambda$ , определенные по максимумам на измеренных кривых температурной зависимости теплоемкости соответствующего РЗМ, и, наконец, значения компонент средних атомных магнитных моментов вдоль гексагональной оси ( $\mu_{\parallel}$ ) и в плоскости базиса ( $\mu_{\perp}$ ).

Таблица 20.4

Некоторые магнитные свойства редкоземельных металлов

Металл	$\Theta_N, ^\circ K$	$\Theta, ^\circ K$	$\Theta_{PM}, ^\circ K$	$\Theta_{PM\parallel}, ^\circ K$	$\Theta_{PM\perp}, ^\circ K$	$\Theta_\lambda, ^\circ K$	$\bar{\mu}, \mu_B$	$\mu_{\parallel}, \mu_B$	$\mu_{\perp}, \mu_B$
Ce	12,5 [361, 362]	—	—38	—	—	12,5 [360]	0,62	—	—
Pr	20 [361, 362]	—	—	—	—	—	0,7—	—	—
Nd	7,5 [361, 362]	—	—15	—17	—11	19 [361, 362]	1,0	—	—
Sm	14,8 [361, 362]	—	—60	—	—	13,6 [363]	2,3	—	—
Eu	90 [370]	—	—	—	—	—	1,8	—	—
Gd	—	293,2, [349, 350]	317	—	—	291,8 [364]	5,9	—	—
Tb	229 [371]	223	236	195	239	227,7 [365]	9,34	0	9,0
Dy	178,5 [372]	87	154	121	169	122,4 [366]	10,20	0	9,5
Ho	132 [373]	20	85	—	88	174,1 [367]	10,34	2,0	9,8
Er	85 [374]	19,6	42	62	32	83,5 [367]	8,0	7,2	4,1
Tm	56 [375—377]	38	—	—	3,4	131,6 [368]	19,9	7,0	0
						55 [369]			

Значения среднего магнитного момента на ион (в ед.  $\mu_B$ ) для легких РЗМ (Ce, Pr, Nd, Sm и Eu) приведены по данным нейтронной дифракции, а для тяжелых РЗМ — из экстраполяции кривых магнитного насыщения к  $0^\circ K$ ,  $\mu_{\parallel}$  и  $\mu_{\perp}$  — компоненты магнитного момента на ион (параллельные и перпендикулярные к оси  $c$ ) в  $\mu_B$  при  $0^\circ K$ .

6. *Данные о магнитной структуре РЗМ из других измерений.* Как уже отмечалось выше, помимо нейтронных измерений, измерения магнитных, электрических, гальваномагнитных, тепловых и т. п. свойств РЗМ также дают нам полезную информацию о магнитной структуре этих веществ.

Остановимся на результатах измерения теплоемкости РЗМ. Сейчас уже накоплен достаточно большой экспериментальный материал в этой области. Теплоемкость почти всех РЗМ измерялась в широком интервале температур  $0,4^\circ K < T \leq \Theta_N$  и выше  $\Theta_N$ . На рис. 20.38 в качестве

примера приведены данные по измерению удельных теплоемкостей Gd, Dy, Ho и Er \*). Точки температурных максимумов  $\Theta_\lambda$  на подобных кривых приводятся в табл. 20.4.

Обширные исследования теплоемкости РЗМ в интервале 0,4—4° К провели Лунасмаа и др. [380—382] (см. также [383, 384]). Теплоемкость измерялась в интервале от 3 до 25° К в Gd, Tb, Dy, Ho и Tm. Эти исследования позволили разделить наблюдаемую теплоемкость РЗМ  $C_p$  на четыре части: решеточную —  $C_{реш}$ , электронную —  $C_{эл}$ , ядерную  $C_{яд}$  и магнитную —  $C_{маг}$  — и определить температурный ход каждой из них. После

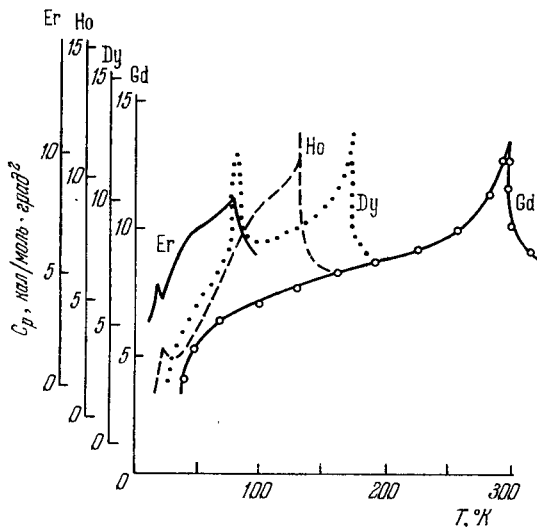


Рис. 20.38. Температурная зависимость удельной теплоемкости Gd, Dy, Ho и Er. Ось ординат для каждого РЗМ отдельная (Паркинсон [379]).

изложения теории магнитных свойств РЗМ мы воспользуемся некоторыми из этих результатов. О магнитных измерениях в монокристаллах РЗМ см. например, [385, 386], а также имеются ссылки на многие ранние работы. Весьма интересны также исследования температурного хода электросопротивления и гальваномагнитных эффектов в РЗМ, которые будут рассмотрены в гл. 25.

**5. Электронный энергетический спектр и поверхности Ферми РЗМ.** Как уже неоднократно отмечалось, в изолированных атомах РЗМ электроны их оболочек можно разделить на четыре группы. Первая группа включает все электроны от  $1s^2$  до  $4d^{10}$ , образующие замкнутую оболочку ионного остова, подобную оболочке инертного газа Хе. Ко второй группе относятся  $4f$ -электроны — главные носители магнетизма РЗМ. Третью группу образует замкнутый слой  $5s^2p^6$ . Этот слой следует отличать от первого замкнутого слоя ионного остова, поскольку его эффективный радиус больше радиуса  $4f$ -слоя (см. рис. 20.33). Поэтому эта группа электронов существенным образом экранирует  $4f$ -слой и дает заметный вклад в  $s-f$ -обменную связь (см. ниже, а также работу Вонсовского и Изюмова [387]). Четвертая группа состоит из самых внешних электронов оболочки:  $6s$ ,  $6p$  и  $5d$ . Как видно из табл. 20.1, средние радиусы слоев для электронов этой группы гораздо больше, чем расстояния между ближайшими соседними узлами в решетках РЗМ. Поэтому в металлах, за редким исключением, три внешних электрона ( $6s^25d^1$ ) образуют систему коллективизированных электронов проводимости.

Понимание магнитных свойств РЗМ, по-видимому, требует детального изучения структуры электронного энергетического спектра этих веществ. Наличие атомной магнитной структуры в редкоземельных элементах позволяет предполагать, что в них вблизи поверхности Ферми существуют довольно сильно локализованные электронные состояния ( $4f$ ). Вместе с тем, как только что отмечалось, часть электронов ( $5d$  и особенно  $6s$ ) должна быть коллективизирована, чтобы обеспечить хорошую проводимость этих веществ. Таким образом, уже самые naive рассуждения заставляют сделать вывод о большой сложности системы энергетиче-

\*) Данные, опубликованные до 1958 г., приведены в обзоре Паркинсона [379]. Даунта [378]. Укажем также на отдельные оригинальные работы: Gd [364], Tb [365], Dy [367], Ho [366], Er [368], Tm [369].

ческих полос в кристаллах РЗМ, а следовательно, и о большой трудности проблемы ее определения.

К сожалению, в настоящее время проблема теоретического определения электронного энергетического спектра РЗМ количественно почти не исследована. Мы не станем здесь подробно обсуждать состояние проблемы, так как имеющиеся данные не только весьма скудны, но и представляются нам довольно спорными, а дадим лишь краткий перечень имеющейся по данному вопросу литературы.

Простейшие качественные соображения относительно поверхностей Ферми и плотности состояний в РЗМ читатель может найти в обзоре Касуйя [267]. Укажем также серию работ Диммока, Фримена и Ватсона [105, 388—390], в которых была предпринята попытка рассчитать спектр РЗМ с гекс. п. у. структурой, исходя из первых принципов. Работа [390] является обзором, дающим довольно полное представление о современном состоянии проблемы в целом. Наконец, нужно указать на недавно появившуюся работу Китона и Лукса [391], в которой рассчитаны спектр и плотность состояний Gd, Dy, Er и Lu, и на работу Флеминга, Лиу и Лукса [392] в La, Nd и Pr (см. также [530]).

Имеющиеся в уже цитированных работах, а также в [393, 394] попытки сопоставить получающиеся расчетные данные с экспериментом не дают, однако, сколько-нибудь хорошего совпадения результатов.

**6. Электроны  $4f$ -оболочки и «ионная» модель РЗМ.** В противоположность  $6s$ - и  $5d$ -электронам,  $5s$ -,  $5d$ - и  $4f$ -электроны атомов РЗМ имеют волновые функции с эффективными радиусами, заметно меньшими расстоянием между ближайшими соседями решетки (см. табл. 20.1 и рис. 20.33), и поэтому эти электроны можно в некоторых отношениях рассматривать так, как если бы они находились в изолированном атоме.

Из опытов по парамагнитному рассеянию нейтронов (см. гл. 26) [395—397] оказалось возможным достаточно точно определить эффективный радиус магнитно-активного слоя электронной оболочки ионов в решетке РЗМ. В случае ионов  $Nd^{3+}$  и  $Er^{3+}$  он оказался порядка  $0,35 \text{ \AA}$ . При этом  $\rho_{4f}$  весьма слабо зависит от числа  $4f$ -электронов в оболочке иона. Можно было бы думать, что в металлах и ионных соединениях эффективный радиус  $\rho_{4f}$  различен. Однако из сравнения наблюдаемых величин взаимодействия СТС в металлах и солях, которое зависит от протяженности  $4f$ -слоя, было найдено, что это различие не превышает 10% (Кэрти и Шафрот [398]).

Малость радиуса  $\rho_{4f}$  ( $\approx 0,35 \text{ \AA}$ ) по сравнению с наименьшими расстояниями между ионами — ближайшими соседями в решетках РЗМ ( $\approx 3,5 \text{ \AA}$ ) позволяет почти полностью пренебречь перекрытием волновых функций  $4f$ -слоев оболочек соседних ионов. Это позволяет выбрать в качестве простейшей модели РЗМ «ионную» модель\*), согласно которой кристалл РЗМ можно представить как решетку трехвалентных ионов, омываемых электронами проводимости. Именно малость радиуса  $4f$ -слоев делает в известном смысле проблему  $f$ -металлов более простой, чем  $d$ -металлов и металлов группы актиноидов, где мы сталкиваемся с большими трудностями (из-за коллективизации  $d$ -электронов).

Каждый ион РЗМ в первом приближении рассматривается изолированно: его квантовое состояние и уровни энергии описываются как в изолированном трехвалентном ионе с конфигурацией  $4f^n$ . Электроны проводимости рассматриваются по зонной теории как газ фермиевских частиц с волновыми функциями (20.9). Затем по теории возмущения учитывается обменная связь между  $4f$ -электронами и электронами проводимости.

Квазикулоновое и обменное взаимодействие внутри  $4f$ -слоя оказывается гораздо более сильным, чем  $s$  —  $f$ -взаимодействие. Поэтому

\*) См. работы Вонсовского и Изюмова [323, 399], де Жена [322], Турова [325], Нагамийя [320, 321].

сначала можно рассматривать энергетические уровни электронов изолированных ионов. Электроны  $4f^n$ -конфигурации взаимодействуют в основном с центрально-симметричным потенциалом, создаваемым внутренними замкнутыми оболочками ионного остова. Кулоновское и обменное взаимодействия внутри  $4f$ -слоя снимают вырождение, и получающиеся уровни трехвалентного иона РЗМ можно классифицировать по квантовым числам  $L$  и  $S$  (гл. 2) в соответствии с рессел-саундерсовской связью. Из-за спин-орбитальной связи, которая в этих ионах достаточно велика, энергия иона зависит не только от абсолютных величин векторов  $L$  и  $S$ , но и от их взаимной ориентации, т. е. они зависят и от квантового числа  $J$  суммарного момента иона:  $J = L + S$ . Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет уровни энергии с различными значениями  $J$ , образуя мультиплеты тонкой структуры термина с заданными значениями  $L$  и  $S$ . Разность энергий между соседними уровнями мультиплета  $\Delta \mathcal{E}_{\text{со}}$  в ионах РЗМ оказывается достаточно большой ( $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ , см. гл. 10). Исключением являются элементы Sm и Eu, у которых это расщепление гораздо меньше из-за малости значений  $J = S - L \approx 0$ . Поэтому при низких температурах, когда  $\Delta \mathcal{E}_{\text{со}} \gg k_B T$ , заселен лишь основной уровень мультиплета.

Основные термы конфигураций  $4f^n$  определяются согласно правилам Хунда (гл. 2) и приведены в табл. 20.3. При максимальном  $S$  реализуется максимально возможное  $L$  и  $J = |L - S|$  или  $|L + S|$  соответственно для ионов с  $n \leq 7$  и  $n > 7$ . Например, для Gd ( $n = 7$ ) максимальное значение  $S = (7/2)$  получаем, когда все семь  $4f$ -электронов имеют одинаковые проекции спина, например  $m_s = +1/2$ . Но тогда по принципу Паули все они должны находиться в разных орбитальных состояниях  $m_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ . Поэтому в этом случае  $S = 7/2$ ,  $L = \sum m_L = 0$ ,  $J = |L - S| = 7/2$  и основной терм иона  $\text{Gd}^{3+}$  будет  ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ .

При заданном значении  $J^2$  состояние иона еще  $(2J + 1)$ -кратно вырождено по направлению вектора  $J$ . Это вырождение полностью снимается лишь внешним магнитным полем, а частично может быть снято и внутрикристаллическим полем лигандов (см. гл. 10). Благодаря хорошей экранировке  $4f$ -слоя (замкнутой оболочкой  $5s^2 5p^6$  и электронами проводимости) влияние поля лигандов в РЗМ заметно меньше (на порядок величины), чем, например, в  $d$ -металлах и соединениях РЗМ. Величина его оказывается порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ , т. е. на порядок меньше мультиплетного расщепления  $\Delta \mathcal{E}_{\text{со}}$ . Поэтому поле лигандов в РЗМ не приводит к явлению замораживания орбитальных моментов  $4f$ -слоя. Как показали теоретические оценки (Уайт и Анделин [401]), расщепление в поле лигандов с ростом числа электронов в  $4f$ -слое убывает от значения в  $600 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Ce}^{3+}$  до  $100 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Yb}^{3+}$ . Важно заметить, что электрическое поле лигандов в РЗМ существенным образом влияет на магнитные свойства РЗМ, поскольку оно определяет магнитную анизотропию этих кристаллов (см. ниже).

## § 7. Микроскопическая $s - f$ -обменная модель

**1. Гамильтониан  $s - f$ -обмена.** В § 5 были рассмотрены основы  $s - f$ -обменной модели, в которой не рассматривался вопрос о происхождении магнитного порядка в кристаллах типа РЗМ, где перекрытие  $4f$ -слоев электронной оболочки соседних ионов практически отсутствует, и поэтому отсутствует и прямой  $f - f$ -обмен. Более детальное выяснение вопроса о природе косвенного обмена между  $4f$ -слоями через электроны проводимости [о которых уже шла речь выше, см., например, формулу (20.55)] требует уже разработки микроскопической теории  $s - f$ -обмена. К изложению ее основ мы здесь и приступим. Как и выше, выделяем две группы квазичастиц: в данном случае это электроны незаполненных  $f$ -слоев и электроны проводимости. Первые описываем локализованными (атомными) волновыми функциями, а вторые — блоховскими модулиро-

ванными плоскими волнами (20.2). Оператор  $s - f$ -обменного взаимодействия [см. (20.7), (20.10), (20.58) и (20.59)], согласно векторной модели Дирака, с точностью до постоянного члена можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = -2 \sum_{i,n} A_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) (\hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{S}}_n), \quad (20.108)$$

где  $\hat{\mathbf{s}}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  и  $\hat{\mathbf{S}}_n$ ,  $\mathbf{R}_n$  — соответственно операторы спина и радиусы-векторы электрона проводимости и суммарного спина парамагнитного иона в узле  $n$  кристалла. Спин  $\mathbf{S}_n$  складывается из спинов  $z$  неспаренных электронов незаполненного  $f$ -слоя, так что максимальная проекция спина узла равна  $S = z/2$ ,  $A_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$  —  $s - f$ -обменный интеграл. Как и в случае (20.66), запишем гамильтониан (20.108) в представлении вторичного квантования для электронов проводимости:

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = -2 \sum_n \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} S_n \langle \mathbf{k}\sigma | A_{sf}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \mathbf{s} | \mathbf{k}'\sigma' \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'\sigma'}. \quad (20.109)$$

В силу мультипликативности спиновой и координатной частей функции (20.2), а также трансляционной инвариантности ее модулирующего фактора  $u(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}; \mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$  (где  $\mathbf{R}_n$  — любой вектор произвольного узла кристалла), матричный элемент в (20.109) примет вид

$$\langle \mathbf{k}\sigma | A_{sf}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \mathbf{k}'\sigma' \rangle = N^{-1} \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n] A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}') \langle \sigma | \hat{\mathbf{s}} | \sigma' \rangle, \quad (20.110)$$

где  $A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  — фурье-образ  $s - f$ -обменного интеграла (см., например, [45, 46]),  $N$  — число узлов решетки. Величины  $\langle \sigma | \hat{\mathbf{s}}_\alpha | \sigma' \rangle$  — матрицы Паули [ $\alpha = x, y, z$ ; см. (20.70)]. Подставляя (20.110) в (20.109) и используя (20.70), находим \*

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = -N^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'; n} A_{sf}(\mathbf{k}; \mathbf{k}') \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n] \{ \hat{a}_{\mathbf{k}-}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'+} \hat{S}_n^z + \\ + \hat{a}_{\mathbf{k}+}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'-} \hat{S}_n^z + (\hat{a}_{\mathbf{k}-}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'-} - \hat{a}_{\mathbf{k}+}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'+}) \hat{S}_n^x \}, \quad (20.111)$$

где  $\hat{S}_n^\pm = \hat{S}_n^x \pm i \hat{S}_n^y$  и вместо индексов  $\sigma = \pm 1/2$  для краткости стоит просто индекс  $+$  или  $-$ . Гамильтониан  $s - f$ -обмена в формуле (20.111) впервые был получен для  $s - d$ -обмена в работе Вонсовского и Турова [47], а затем независимо в работах [194, 290, 402, 403]. В гл. 19 уже отмечалось в общем случае, что обменные гамильтонианы типа (20.108) не являются общими, поскольку при выводе их из общего гамильтониана (19.132) системы взаимодействующих электронов был введен ряд ограничений. Во-первых, вводится дополнительное условие гомеоплярности, т. е. предположение о постоянстве числа  $f$ -электронов около узлов и величины их результирующего спина. Во-вторых, очень часто интегралом движения является не полный спин узла  $\mathbf{S}_n$ , а полный момент  $\mathbf{J}_n = \mathbf{L}_n + \mathbf{S}_n$ , где  $\mathbf{L}_n$  — полный орбитальный момент.

Первое из этих ограничений было частично устранено в работе Вонсовского и Свирского [404], показавших, что обобщенный  $s - f$ -обменный гамильтониан без ограничения условием гомеоплярности можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}'_{sf} = \hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(2)}, \quad (20.112)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(1)} = - \sum_{i,n} \frac{1}{v} \sum_{\lambda=1}^v A_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{S}}_n, \quad (20.113)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(2)} = - \sum_{i,n} \frac{1}{v} \sum_{\lambda_1 < \lambda_2} [A_{sf, \lambda_1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) - A_{sf, \lambda_2}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)] \hat{\mathbf{s}}_i A_{n, \lambda_1 \lambda_2}. \quad (20.114)$$

\*) Формула (20.111) может быть обобщена на тот случай, когда система  $s$ -электронов описывается по многополосной схеме (см. Касуйя [267]).

Здесь  $\lambda_k$  ( $k = 1, 2, \dots, \nu$ ) — индексы  $\nu$  орбитальных состояний  $f$ -слоя иона в узле  $n$ ;  $\nu$  может принимать значения  $2 \leq \nu \leq 2(2l + 1)$ , где  $l$  — орбитальное квантовое число слоя;  $A_{sf, \lambda}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n)$  —  $s$  —  $f$ -обменный интеграл состояния  $\lambda$ ;

$$\hat{S}_n = \sum_{\lambda=1}^{\nu} \hat{S}_{n\lambda}, \quad \hat{A}_{n, \lambda_1 \lambda_2} = \hat{S}_{n\lambda_1} - \hat{S}_{n\lambda_2}. \quad (20.115)$$

Из сравнения (20.113) и (20.108) видно, что  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(4)}$  совпадает при замене  $f$  на  $d$  с обычным гамильтонианом  $s$  —  $d$ -обменной связи (в приближении гомеоплярности) при условии, что

$$A_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) = \nu^{-1} \sum_{\lambda} A_{sf, \lambda}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n),$$

а  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(2)}$  это часть  $s$  —  $f$ -гамильтониана, учитывающая переходы в системе с изменением мультиплетности ионов переходных элементов \*). Это имеет общее значение. Действительно, обычно при рассмотрении обменного взаимодействия электронов применяют выражение Дирака [см. Дирак (1960)], выведенное для случая  $S_n = 1/2$  к случаю  $S_n > 1/2$ . Такое «обобщение» не строго, поскольку при этом упускают из виду возможность изменения величины спина  $n$ -го иона  $S_n$  (предположение абсолютной «жесткости» спина). Гамильтониан (20.112) свободен от этих недостатков, и он позволяет уточнить понятие «жесткости» спина  $f$ -слоя. Эта жесткость определяется не столько энергией Хунда, как это принято считать, сколько малостью разности обменных интегралов  $A_{sf, \lambda_1}$  и  $A_{sf, \lambda_2}$ , ибо при  $A_{sf, \lambda_1} \approx \approx A_{sf, \lambda_2}$  главную роль играет оператор  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}^{(2)}$ , куда входят суммарные спины ионов. Указанное обобщение может учесть влияние изменений мультиплетности на ряд физических свойств кристаллов (см. ниже \*\*).

Отказ от второго из упомянутых выше ограничений (не считать, что  $J$  — хорошее квантовое число) был введен впервые в работе де Жена [337], предложившего заменить в формуле (20.108) оператор вектора спина иона  $S_n$  его проекцией на вектор полного момента  $\mathbf{J}_n$ , равной  $(g_J - 1)\mathbf{J}_n$ , где  $g_J$  — фактор Ланде. Поэтому гамильтониан (20.108) принимает вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{sf} = -2(g_J - 1) \sum_{i, n} A_{sf}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n) \hat{s}_i \mathbf{J}_n. \quad (20.116)$$

Лиу [405] первый сделал попытку доказать гипотезу де Жена. Используя разложение волновых функций электрона проводимости по сферическим гармоникам, Лиу получил главный член в операторе  $s$  —  $f$ -взаимодействия в виде изотропной обменной связи (20.116). В своем расчете Лиу использовал условие  $k_{\Phi} \rho_{df} \ll 1$  ( $k_{\Phi}$  — волновое число электрона проводимости на уровне Ферми). Это условие означает, что дебройлевская длина волны электрона проводимости больше размеров  $4f$ -слоя (т. е. можно пренебрегать зависимостью волновой функции этого слоя от направлений в кристалле — предположение изотропности взаимодействия). Каплан и Лайонс [409], отметив, что критерий применимости приближения Лиу выполняется в реальных РЗМ не очень хорошо ( $k_{\Phi} \approx 1,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ ,  $\rho_{df} \approx 0,35 \text{ \AA}$ , таким образом,  $k_{\Phi} \rho_{df} \approx 0,5$ ), указали на необходимость учета следующих членов разложения. В итоге в операторе  $s$  —  $f$ -обмена, кроме изотропного первого члена типа (20.116), появились еще анизотропные добавки типа  $A_n^{\beta} \hat{s}_i^{\alpha}$  ( $\beta, \alpha = x, y, z$ ), а также обменные члены, не зависящие от операторов

\*) В феноменологической трактовке обобщение работы Вонсовского и Свирского [404] сводится к тому, что оператор (20.7) заменяется оператором  $\hat{\mathcal{H}}_{sf} = a_1 \hat{S} + a_2 \hat{s} \hat{A}$ , где обменный энергетический параметр  $a_1$  и спиновый оператор  $\hat{S}$  оба симметричны относительно орбитальных состояний, а параметр  $a_2$  и оператор  $\hat{A}$  — оба антисимметричны.

\*\*) Наиболее полное обобщение гамильтониана  $f$  —  $f$ -,  $d$  —  $d$ - и  $s$  —  $f$ -,  $s$  —  $d$ -обменной связи на случай нескольких электронов в  $f$ - (или  $d$ -) оболочке провел Ирхин [406] (см. также [407, 408]).

спинов  $s$ - и  $f$ -электронов \*), которые могут иметь существенное значение для характера атомной магнитной структуры РЗМ. Дальнейшее обобщение (20.116) с учетом изменения мультиплетности по квантовому числу  $J$ , а не  $S$ , провели Вонсовский и Свирский [410].

Во всех расчетах в выражение оператора  $\mathcal{H}_{sf}$  входит фурье-образ  $s - f$ -обменного интеграла  $A_{sf, \lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . В работе Вонсовского [46] для него было получено следующее выражение:

$$A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \psi_s^*(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \varphi_f^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{k}'; \mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (20.117)$$

где  $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — потенциал электростатического взаимодействия пары  $s$ - и  $f$ -электронов,  $\psi_s(\mathbf{k}; \mathbf{r})$  — декартова часть волновой функции электрона проводимости. Из этого общего вида трудно выяснить зависимость  $A_{sf}$  от квазиимпульсов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ . Однако это может быть и не очень существенно. Ниже будет показано, что в выражения для ряда физических величин  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  входит при значениях  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , близких к фермиевским  $\mathbf{k}_F$  и  $\mathbf{k}'_F$ , из-за сильного вырождения электронов проводимости РЗМ. Если предположить, что в РЗМ при  $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_F$  интеграл  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  меняется медленно, можно в этих случаях полагать, что  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \approx A_{sf}(\mathbf{k}_F, \mathbf{k}'_F) \approx A_{sf}(0)$ . По различным оценкам (см. Изюмов и Носкова [411]) абсолютная величина  $A_{sf}(0)$  составляет  $10^{-14} - 10^{-13}$  эрг. Поэтому условие для малого параметра теории  $A_{sf}(0)/\zeta \ll 1$  из (20.63) хорошо выполняется ( $\zeta = 10^{-11} - 10^{-12}$  эрг).

Касуйя [267] для случая Gd провел численные оценки обменного интеграла  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_n I_n P_n(\Phi_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}})$ , где  $P_n(x)$  — полином Лежандра  $n$ -го порядка, используя метод ортогонализированных плоских волн для описания  $s$ -электронов, а для функции  $4f$  использовал расчеты Фримена и Ватсона [329]. В результате расчета Касуйя получил

$$I_0 \approx 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}; I_1 = 8,5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}; I_2 = 0,3 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}. \quad (20.118)$$

Случай других РЗМ обсуждается лишь качественно в работах Каплана и Лайонса [409] и Касуйя и Лайонса [412].

В рамках теории возмущения по этому параметру мы можем теперь рассмотреть вопрос о распределении спиновой плотности  $s$ -электронов и о косвенном взаимодействии  $f$ -электронов через электроны проводимости. Ради упрощения расчета будем, как правило, пользоваться приближенным оператором (20.108) или (20.111).

**2. Влияние  $s - f$ -обмена на спиновую плотность  $s$ -электронов и косвенный  $f - f$ -обмен через электроны проводимости.** Для средней плотности электронов проводимости в металле с определенной проекцией спина  $\sigma$  на расстоянии  $r$  от парамагнитного  $f$ -иона имеем

$$\rho_\sigma(r) = \sum_s \langle \hat{\psi}_\sigma^*(r, s) \psi_\sigma(r, s) \rangle, \quad (20.119)$$

где символ  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по статистическому ансамблю (19.164). Подставляя в формулу (20.119) разложение (20.67), получаем следующее выражение для плотности (20.119):

$$\rho_\sigma(r) = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}r) \langle \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle; \quad \mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'. \quad (20.120)$$

*а. Общее выражение для интеграла косвенного обмена.* Эффективное косвенное взаимодействие парамагнитных ионов можно получить, преобразовывая гамильтониан (20.108) путем исключения из него электронных операторов. В первом приближении это может быть достигнуто

\*) Эти члены обусловлены обменом орбитальной составляющей вектора  $J$  с орбитальным моментом электронов проводимости (Ирхин [406]).

усреднением электронных операторов, а именно

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} = -\frac{2}{N} \sum_n \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \mathbf{S}_n \sum_{\sigma, \sigma'} (\sigma | \mathbf{s} | \sigma') \langle \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} | \hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma'} \rangle. \quad (20.121)$$

Из (20.120) и (20.121) видно, что спиновая плотность и косвенный обмен выражаются через один и тот же недиагональный электронный коррелятор  $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} | \hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma'} \rangle$  [см. (19.166)], который удобнее всего вычислить с помощью метода двухвременных функций Грина по Боголюбову—Тябликову [413]. Используя спектральное представление и спектральную теорему (см. гл. 19 или Зубарев [414]), для искомого коррелятора получаем

$$\langle \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} | \hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma'} \rangle = i \int_{-\infty}^{\infty} [\langle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}} | \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\mathcal{E}+i\varepsilon} - \langle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma'} | \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\mathcal{E}-i\varepsilon}] [\exp(\beta\mathcal{E}) + 1], \quad (20.122)$$

где  $\langle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma'} | \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \rangle \rangle_{\mathcal{E}}$  — двухвременные функции Грина в энергетическом представлении. В (20.122) следует взять пределы  $\varepsilon \rightarrow 0$  при  $\varepsilon > 0$ . Уравнение для этих функций имеет вид (гл. 19)

$$(\mathcal{E} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma'} | \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \rangle \rangle = \frac{i}{2\pi} \delta_{\mathbf{q}0} \delta_{\sigma\sigma'} - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}'' \sigma''} \sum_n A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}'') \exp[i(\mathbf{k}'' - \mathbf{k})\mathbf{R}_n] (\sigma' | \mathbf{s} | \sigma) \mathbf{S}_n \langle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}''\sigma''} | \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \rangle \rangle, \quad (20.123)$$

где  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  — энергия электрона проводимости. Интегральное уравнение (20.123) можно решить с помощью итераций:

$$\langle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma'} | \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} \rangle \rangle = \frac{i}{2\pi} \frac{\delta_{\mathbf{q}0} \delta_{\sigma\sigma'}}{\mathcal{E} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} - \frac{i}{2\pi} \frac{2}{N} \sum_n \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \mathbf{S}_n (\sigma | \mathbf{s} | \sigma') \frac{A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})}{(\mathcal{E} - \varepsilon_{\mathbf{k}})(\mathcal{E} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})} + \dots \quad (20.124)$$

Такое разложение эквивалентно обычной теории возмущений. Подставляя разложение (20.124) в формулу (20.122), находим

$$\langle \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} | \hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma'} \rangle = \delta_{\mathbf{q}0} \delta_{\sigma\sigma'} n_{\mathbf{k}} - \frac{2}{N} \sum_n (-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \hat{\mathbf{S}}_n (\sigma | \hat{\mathbf{s}} | \sigma'), \quad (20.125)$$

где  $n_{\mathbf{k}}$  — фермиевская функция распределения (11.14) для электрона с квазиимпульсом  $\mathbf{k}$ . Подставляя выражение (20.125) в (20.121), получаем эффективный гамильтониан в обычной дираковской форме:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эфф}} = - \sum_{n, m} A_{\text{косв}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) (\hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_m). \quad (20.126)$$

Косвенный интеграл обмена  $A_{\text{косв}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$  задается разложением в ряд Фурье

$$A_{\text{косв}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = N^{-1} \sum_{\mathbf{q}} A_{\text{косв}}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)], \quad (20.127)$$

где фурье-компонента  $A_{\text{косв}}(\mathbf{q})$ , определяющая амплитуду рассеяния электрона проводимости на  $4f$ -слое, имеет вид

$$A_{\text{косв}}(\mathbf{q}) = -N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} A_{sf}^2(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (20.128)$$



В более общем случае (см. Касуйя [267], Ирхин [406]) вместо изотропного обмена (20.126) будем иметь сложную анизотропную обменную связь

$$A_{\text{росв}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m; \mathbf{L}_n, \mathbf{L}_m). \quad (20.129)$$

Кроме того, (20.126) можно легко обобщить на случай модели многих полос ( $k \rightarrow \nu, k$ ) и на решетки, обладающие  $p$  атомами в единичной ячейке  $n \rightarrow n, t$  ( $t = 1, 2, \dots, p$ ). Поэтому, например, исходя из работы [267], формулу (20.130) в более общей записи можно представить, например, в виде

$$A_{\text{росв}}^{(nt, n't')}(\mathbf{q}) = -N^{-1} \sum_{\nu, \nu'; k} A_{sf}^{(t')}(\nu\mathbf{k}, \nu'\mathbf{k}') A_{sf}^{(t)}(\nu'\mathbf{k}', \nu\mathbf{k}) \times \\ \times \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')(\mathbf{R}_{nt} - \mathbf{R}_{n't'})](n_{\nu'\mathbf{k}'} - n_{\nu\mathbf{k}})(\varepsilon_{\nu'\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\nu\mathbf{k}})^{-1}. \quad (20.130)$$

Здесь естественно еще раз вернуться к вопросу о возможности рассмотрения  $s - f$ -обменного взаимодействия (20.108) как энергии возмущения. Прежде всего необходимо напомнить о наличии малого безразмерного параметра, по которому можно вычислять ряд возмущений. Как уже отмечалось выше, энергетический параметр в (20.108) по порядку величины определяется двумя характерными энергиями в случае, например, ферро- или антиферромагнитных РЗМ, а именно с точками Кюри  $\Theta$  или Нееля  $\Theta_N$  и энергией Ферми  $\zeta$ . Действительно, из (20.128) видно, что интеграл косвенного обмена, величина которого и определяет температуры  $\Theta$  или  $\Theta_N$ , связан с параметром  $A_{sf}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  из (20.108) или  $A_{sf}(\mathbf{q})$  из (20.111) соотношением  $A_{\text{росв}} \approx A_{sf}^2(\mathbf{q})/\zeta$ . Таким образом, имеем  $A_{sf}^2(\mathbf{q})/\zeta \approx k_B\Theta$  (или  $k_B\Theta_N$ ) или  $A_{sf} \approx \sqrt{k_B\Theta\zeta}$ . Отсюда сразу следует, что безразмерный параметр  $\eta$  равен

$$\eta = \frac{A_{sf}}{\zeta} \approx \left( \frac{k_B\Theta}{\zeta} \right)^{1/2} \approx 10^{-2} \div 10^{-1},$$

ибо в РЗМ  $\Theta$  или  $\Theta_N \approx 10 \div 100^\circ \text{K}$ , а  $\zeta = 10^4 - 10^5 \text{ }^\circ\text{K}$ . Таким образом,  $\eta$  лежит в пределах  $10^{-2} - 10^{-1}$  и, следовательно, может служить малым параметром теории возмущения. См. также работу [400].

Выражение (20.128) получено в предположении, что имеется только одна незаполненная энергетическая полоса для  $s$ -электронов. Суммирование по  $\mathbf{k}$  в (20.128) проводится по всем волновым векторам первой зоны Бриллюэна. Из (20.128) видно, что характер зависимости косвенного обменного интеграла от расстояния между магнитными ионами определяется тремя факторами: 1) законом дисперсии электронов проводимости  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ; 2) степенью заполнения полосы и 3) зависимостью  $s - f$ -обменного интеграла  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})$  от изменения волнового вектора  $\mathbf{q}$  при электронном переходе. Строгий учет этих факторов связан с большими *принципиальными* трудностями. Главная из них обусловлена тем, что в выражении (20.128) суммирование ведется не по узкому интервалу состояний вблизи поверхности Ферми ( $k_B T \ll \zeta$ ), а по всей энергетической полосе. Таким образом, для (20.128) существен вклад электронов, лежащих глубоко под поверхностью Ферми, где их уже незаконно считать свободными ферми-частицами даже с произвольным законом дисперсии (см. гл. 11). Правда, некоторую надежду на успех можно получить, если обратиться к анализу результатов, полученных при изучении рентгеновских спектров электронов проводимости в металлах (см., например, [323] или § 4, п. 6, а), которые показывают, что существует удовлетворительное качественное соответствие между наблюдаемой интенсивностью в полосах рентгеновских спектров и плотностью электронных энергетических уровней в полосе проводимости, рассмотренной в рамках обычной зонной модели. Тем не менее, конечно, с указанной трудностью необходимо считаться, и она заслуживает специального подробного исследования (см. также ниже § 8, п. 3, б).

Представляет трудности и третий из указанных выше факторов, ибо нам неизвестен конкретный вид зависимости интеграла  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})$  от  $\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}$ . Поэтому обычно принимают указанную выше простейшую гипотезу, что  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) = A_{sf}(\mathbf{q}) \approx A_{sf}(0)$ , где  $A_{sf}(0)$  — константа, не зависящая от  $\mathbf{q}$ . Эта гипотеза соответствует предположению о локальном характере обменного взаимодействия электрона проводимости с локализованным электроном незаполненной оболочки\*). Фактически замена  $A_{sf}(\mathbf{q})$  на  $A_{sf}(0)$  означает, что поперечник рассеяния электрона проводимости на  $4f$ -слое не зависит от величины импульса и угла рассеяния. Для существенно анизотропного распределения электронной плотности в  $4f$ -слоях это приближение кажется слишком грубым. В этом приближении интеграл косвенной связи (20.128) определяется выражением

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{q}) &\equiv -\frac{A_{\text{косв}}(\mathbf{q})}{A_{sf}^2(0)} N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \equiv \\ &\equiv \sum_{\mathbf{k}}^{(k_{\Phi})} n_{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right]. \quad (20.131) \end{aligned}$$

Обратимся теперь ко второму из указанных факторов. При слабом заполнении полосы, когда можно приближенно принять квадратичный закон дисперсии, сумма в (20.131) легко вычисляется (см. [267, 399]):

$$\varphi(\mathbf{q}) = -\frac{3}{8} \frac{N_s}{\zeta} \left[ 1 + \frac{4k_{\Phi}^2 - q^2}{4k_{\Phi}q} \ln \left| \frac{2k_{\Phi} + q}{2k_{\Phi} - q} \right| \right] = -\frac{3}{8} \frac{N_s}{\zeta} f(\mathbf{q}), \quad (20.132)$$

где  $N_s$  — число электронов проводимости. Подстановка выражения (20.132) в (20.127) приводит к осциллирующему характеру зависимости косвенного обмена от расстояния (впервые полученного в теории сверхтонкого взаимодействия в работе Рудермана и Киттеля [51])

$$A_{\text{косв}}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = -\frac{9\pi}{2} \frac{A_{sf}^2(0)}{\zeta} \left( \frac{N_s}{N} \right)^2 F(2k_{\Phi} |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|), \quad (20.133)$$

где

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (20.134)$$

и использовано соотношение

$$N^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \varphi(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) = -12\pi \frac{N_s}{N} F(2k_{\Phi}R).$$

Такой далекодействующий характер обменного взаимодействия существенно сказывается на свойствах кристаллов, например в сильно разбавленных растворах парамагнитных ионов в немагнитной матрице [194], а также в РЗМ, где наблюдаются геликоидальные магнитные структуры\*\*).

*б. Влияние заполненности энергетической полосы на величину  $A_{\text{косв}}$ .* Представляет существенный интерес исследовать косвенный обмен как функцию заполнения полосы проводимости (см. Вонсовский и Изюмов [418]). Прежде всего заметим, что для целиком заполненной полосы выражение (20.133) и косвенный обменный интеграл (20.127) обращаются в нуль. С математической стороны это является следствием периодичности

\*) В известном смысле эта гипотеза сближает рассматриваемую задачу с упоминавшейся в п. 1 проблемой ядерной поляризации, исследованной еще Фрелихом и Набарро [268] и Бломбергенем и Роуландом [415] с локальным фермиевским взаимодействием.

\*\*\*) Вопрос о физическом механизме возникновения и свойствах магнитных геликоидальных структур в диэлектрических и металлических антиферромагнетиках детально исследовал Дзялошинский [416, 417] (см. ниже).

энергии электронов проводимости  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  в пространстве обратной решетки, а с физической он совершенно очевиден. Если обозначить заполненную область  $\mathbf{k}$ -пространства первой зоны Бриллюэна через I, а незаполненную — через II, то в силу только что высказанного утверждения, согласно (20.131), имеем

$$\varphi(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{I}} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right] = - \sum_{\mathbf{k}}^{\text{II}} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right], \quad (20.135)$$

где  $\sum_{\mathbf{k}}^{\text{I}}$  и  $\sum_{\mathbf{k}}^{\text{II}}$  означают соответственно суммирование по заполненной и свободной частям  $\mathbf{k}$ -пространства.

Рассмотрим теперь случай почти заполненной полосы, соответствующей наличию дырок в области II, где энергию электрона можно представить в перенормированном виде

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = U - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}. \quad (20.136)$$

Здесь  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$  — положительная энергия дырки, а  $U$  — энергия максимального уровня полосы. Из (20.135) имеем теперь

$$\varphi(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}}^{\text{II}} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \right]. \quad (20.137)$$

Это означает, что в почти заполненной полосе с квадратичным законом дисперсии для дырок характер косвенного обмена будет таким же, как и для слабо заполненной полосы. В обоих случаях косвенный обменный интеграл имеет осциллирующий характер (20.133) только для почти заполненной полосы. Под  $N_s$  следует понимать число дырок в полосе, а под  $\kappa_0$  радиус сферы, ограничивающей незанятые состояния  $\mathbf{k}$ -пространства.

В тех же случаях, когда уровень Ферми проходит где-то в середине полосы и приближение постоянной эффективной массы заведомо неприемлемо, ситуация усложняется, и без выяснения конкретного вида выражения (20.135) невозможно определить характер косвенного обмена. Однако из того факта, что для целиком заполненной полосы выражение  $\varphi(\mathbf{q})$  обращается в нуль, следует, что область  $\mathbf{k}$ -пространства, соответствующая середине полосы, должна давать противоположный по знаку вклад в  $\varphi(\mathbf{q})$  (при фиксированном  $\mathbf{q}$ ), чем те области, которые соответствуют дну или верху полосы.

Таким образом, мы приходим к выводу: когда полоса почти пуста или заполнена почти целиком, косвенный обмен имеет одинаковый характер, благоприятствующий появлению ферромагнетизма или геликоидального порядка атомных магнитных моментов (Иосида, Ватабе [419]). Если полоса заполнена примерно наполовину, характер косвенного обмена резко изменяется. Есть основание предполагать, что в этом случае возможен антиферромагнитный порядок атомных магнитных моментов. Конечно, точно очертить границы в полосе, разделяющие эти области, в общем виде невозможно.

*в. Обменная поляризация электронов проводимости магнитными ионами.* В тесном отношении к косвенному обмену стоит вопрос о характере обменной поляризации электронов проводимости, как собственными, так и примесными парамагнитными ионами (парамагнетизм которых обусловлен наличием нескомпенсированного момента внутренних  $f$ - или  $d$ -слоев). Как показал Иосида [194], вокруг парамагнитного иона будет возникать неоднородная поляризация электронов проводимости. Если в формулу (20.120) подставить выражение (20.125), в котором взять только один

член из суммы по  $n$  и положить  $R_n = 0$ , то получим

$$\rho^\pm(\mathbf{r}) = \frac{N_s}{2V} \mp \frac{SA_{sf}(0)}{V} \sum_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \left\{ \frac{1}{N} \sum_k \frac{n_{k+q} - n_k}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k} \right\}, \quad (20.138)$$

где  $S$  — спин парамагнитного атома (иона).

Сравнивая выражение (20.138) с формулами (20.127) и (20.128), видим, что пространственное распределение спиновой поляризации электронов проводимости описывается по существу тем же выражением, что и энергия косвенного обмена. Следовательно, все выводы относительно характера этого распределения в зависимости от заполнения полосы, сделанные для последней, автоматически переносятся на спиновую поляризацию. В частности, когда полоса почти пуста или заполнена почти целиком, то должен быть один и тот же характер обменной поляризации электронов проводимости, и он должен существенно меняться при заполнении полосы, примерно на половину.

Экспериментально спиновая поляризация электронов проводимости парамагнитными ионами должна определяться на основании изучения нейтронного магнитного форм-фактора и эффективного магнитного момента примесных парамагнитных ионов (см. гл. 21), растворенных в немагнитной матрице нормального металла. Поскольку магнитный форм-фактор [см. (20.5)] определяется фурье-компонентой нескомпенсированной спиновой плотности, то из (20.138) легко получить выражение для эффективного форм-фактора  $\tilde{F}(\mathbf{q})$  парамагнитного иона в металле [420], которое имеет вид (см. также [399], Изюмов и Озеров (1966) и § 2)

$$\tilde{F}(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) - \frac{SA_{sf}(0)}{N} \sum_k \frac{n_{k+q} - n_k}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k}, \quad (20.139)$$

где  $F(\mathbf{q})$  — форм-фактор изолированного парамагнитного иона. Второй член в (20.139) дает поправку к форм-фактору, обусловленную электронами проводимости. Обычно величина  $F(\mathbf{q})$  нормируется так, чтобы  $F(0) = S$ . Таким образом, полагая в (20.139)  $\mathbf{q} = 0$ , получаем немедленно эффективную величину спина парамагнитного иона (см. Изюмов и Носкова [411]):

$$\tilde{S} = S \left[ 1 - \frac{A_{sf}(0)}{N} \sum_k \frac{dn_k}{d\varepsilon_k} \right]. \quad (20.140)$$

Выражение (20.140) можно записать также и в таком виде:

$$\tilde{S} = S [1 + V_0 A_{sf}(0) g(\zeta)], \quad (20.141)$$

где  $g(\zeta)$  — функция плотности состояний электронов проводимости у поверхности Ферми  $\zeta$  на единицу объема, даваемая формулой (20.26), а  $V_0$  — объем элементарной ячейки кристалла. Формула (20.141) в комбинации с измерениями электронной части теплоемкости металла, определяемой, как известно (см. гл. 11), плотностью электронных состояний у поверхности Ферми  $g(\zeta)$ , позволяет в принципе определить  $s$  —  $f$ -обменный интеграл (по крайней мере оценить порядок его величины). Из изложенного также следует, что изучение эффективного магнитного форм-фактора в разбавленных сплавах (типа Mn — Cu) позволит уяснить характер косвенного обменного взаимодействия между парамагнитными ионами в таких сплавах (см. гл. 21).

В принципе существует еще метод, с помощью которого можно было бы определить величину энергетического параметра  $s$  —  $f$ -обменного взаимодействия, используя неупругое рассеяние нейтронов в ферромагнитном кристалле (см. гл. 26).

**3. Последовательное квантовое рассмотрение  $s$ — $f$ -обмена.** Изложенные выше расчеты обладают известными недостатками. Во-первых, в них не учитывается возможность прямого обмена «магнитных» электронов и, во-вторых, они не совсем последовательны, поскольку теория возмущения в них строится лишь для состояний электронов проводимости, операторы же спина внутренних электронных оболочек рассматриваются как  $s$ -числа. Теперь мы откажемся от этого упрощения и будем учитывать операторный характер спина  $f$ -слоя.

*а. Общие формулы.* Если учесть прямой обмен, а также следуя методу Холстейна и Примакова [246], операторы спина  $\hat{S}_n$  электронных  $f$ - или  $d$ -оболочек заменить операторами вторичного квантования  $\hat{b}_n$  и  $\hat{b}_n^+$ , которые в спин-волновом приближении удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям (см. гл. 19), то гамильтониан  $s$  —  $f$ -системы можно представить в виде [421, 387, 399]

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'_{sf}, \quad (20.142)$$

$$\hat{\mathcal{H}}'_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^+ \hat{b}_{\mathbf{q}}, \quad (20.143)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}'_{sf} = & - \left( \frac{2S}{N} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}') \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q}) (\hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{q}} + \\ & + \hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^+) + \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ \mathbf{q}\mathbf{q}'}} A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}') \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q}' - \mathbf{q}) (\hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} - \hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}'+}) \hat{b}_{\mathbf{q}}^+ \hat{b}_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (20.144)$$

где

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - 2S A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}) \delta_{\sigma, -1/2} + \sigma \hbar \omega_s, \quad (20.145)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = A q^2 + \hbar \omega_f \quad (20.146)$$

— соответственно энергия электронов проводимости со спином  $\sigma$  и спиновых волн с квазиимпульсом  $\mathbf{q}$ , возникающих в системе внутренних  $f$ -электронов под действием прямого обмена;  $A$  — интеграл прямого обмена для узлов ближайших соседей;  $\hbar \omega_s = = g_s \mu_B H$ ,  $\hbar \omega_f = g_f \mu_B H$  — зеемановские энергии,  $g_s$ ,  $g_f$  — факторы Ланде  $s$ - и  $f$ -электронов;  $H$  — внешнее магнитное поле.

Диагональная часть гамильтониана (20.143) равна сумме энергий элементарных возбуждений системы спиновых волн и электронов проводимости, причем последние подмагничены обменным взаимодействием с намагниченными до насыщения внутренними  $f$ -слоями. Спектр элементарных возбуждений системы содержит, таким образом, две ветви: фермиевскую (электроны проводимости) и бозевскую (спиновые волны). Оператор  $\hat{\mathcal{H}}'_{sf}$  из (20.144) описывает взаимодействие этих двух типов возбуждений. Связь  $s$ - и  $f$ -электронов приводит в рассматриваемом приближении к двум эффектам: 1) изменению энергии электронов проводимости [см. член с  $A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k})$  в (20.145)] и 2) взаимодействию их со спиновыми волнами, вызывающему переходы между нулевыми энергетическими уровнями системы и приводящему к затуханию элементарных возбуждений.

Используя, как и выше, метод функций Грина (см. гл. 19), можно найти средние статистические от чисел заполнений  $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$  и  $\langle \hat{b}_{\mathbf{q}}^+ \hat{b}_{\mathbf{q}} \rangle$ , которые определяют равновесные функции распределения электронной  $n_{\mathbf{k}}^{\sigma}$  и спиновой  $n_{\mathbf{q}}$  систем. Производя расщепление системы уравнений для соответствующих функций Грина, эквивалентное второму порядку теории возмущений (см. [399] или гл. 19), можно найти функции распределения для электронов проводимости:

$$n_{\mathbf{k}}^{\pm} = \left\{ \exp \left[ \frac{(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\pm} - \zeta)}{k_B T} \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (20.147)$$

где

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\pm} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - S(1 \mp y) A_{sf}(\mathbf{k}\mathbf{k}), \quad (20.148)$$

а  $y$  — относительная намагниченность электронов:

$$y = 1 - \frac{1}{SN} \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}}. \quad (20.149)$$

Функция распределения спиновых волн имеет вид

$$n_{\mathbf{q}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathcal{E}}{\exp \left( \frac{\mathcal{E}}{k_B T} \right) - 1} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{\mathbf{q}}(\mathcal{E})}{[\mathcal{E} - \varepsilon_{\mathbf{q}} - \Delta - P_{\mathbf{q}}(\mathcal{E})]^2 + \gamma_{\mathbf{q}}^2(\mathcal{E})}, \quad (20.150)$$

где

$$\Delta = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}}^- - n_{\mathbf{k}}^+), \quad (20.151)$$

$$P_q(\xi) = \frac{2S}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{A_{sf}^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^- - n_{\mathbf{k}}^+)}{\xi - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^-}, \quad (20.152)$$

$$\gamma_q(\xi) = \frac{2\pi S}{N} \sum_{\mathbf{k}} A_{sf}^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^- - n_{\mathbf{k}}^+) \delta(\xi - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^+ + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^-). \quad (20.153)$$

В рассматриваемом приближении (20.147) есть фермиевская функция распределения для электронов проводимости, энергия которых (20.148) изменена взаимодействием с  $f$ -электронами. Выражение же (20.150) представляет суперпозицию бозевских элементарных возбуждений с резонансной интенсивностью и затуханием  $\gamma_q(\xi)$ , даваемым формулой (20.153).

В случае малого затухания резонансная функция под знаком интеграла (20.150) имеет острый максимум в точке  $\xi = \tilde{\varepsilon}_q$ , определяемой из уравнения

$$\tilde{\varepsilon}_q - \varepsilon_q - P_q(\tilde{\varepsilon}_q) - \Delta = 0, \quad (20.154)$$

и приближенно может быть заменена  $\delta(\xi - \tilde{\varepsilon}_q)$ -функцией. Таким образом, пренебрегая затуханием, вместо (20.150) теперь имеем обычную бозевскую функцию распределения

$$n_q = \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon_q}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (20.155)$$

Следовательно, величины  $\tilde{\varepsilon}_q$  и  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\pm}$  имеют смысл энергий элементарных возбуждений при заданной температуре. В приближении, принятом здесь для фермиевских гриновских функций, фермиевские возбуждения не затухают, затухание появится лишь в следующих порядках возмущения.

*б. Намагниченности  $f$ - и  $s$ -подсистем.* Полученные функции распределения позволяют вычислить многие равновесные термодинамические величины металла, например намагниченность. Оператор магнитного момента вдоль оси  $z$  имеет вид

$$M_z = g\mu_B SN \left( 1 - \frac{1}{SN} \sum_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{q}}^+ \hat{b}_{\mathbf{q}} \right) + \frac{1}{2} g\mu_B \sum_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} - \hat{a}_{\mathbf{k}^+}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}^+}). \quad (20.156)$$

Усреднив (20.156) по статистическому ансамблю, выразим  $M_z$  через функции распределения:

$$M_z = \langle M_z \rangle = g\mu_B SN \left( 1 - \frac{1}{SN} \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} \right) + \frac{1}{2} g\mu_B \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}}^- - n_{\mathbf{k}}^+). \quad (20.157)$$

Первый член дает намагниченность  $f$ -электронов ферромагнетика гейзенберговского типа (см. гл. 19) в спин-волновом приближении. Второй член дает вклад в намагниченность за счет электронов проводимости. Вычисляя последнюю сумму в (20.157) и используя (20.149), можно записать (20.157) в виде

$$M_z = \left( 1 + \frac{3}{4} \frac{N_s}{N} \frac{A_{sf}(0)}{\xi} M_f \right), \quad (20.158)$$

где

$$M_f = g_f \mu_B SN$$

— абсолютная намагниченность  $f$ -электронов. Поскольку закон дисперсии для спиновых волн при учете  $s$  —  $f$ -обмена остается квадратичным (см. ниже), то для намагниченности ферромагнитного металла имеем обычный температурный «закон  $T^{3/2}$ » (гл. 19).

*в. Явный вид спектра спиновых волн. Две ветви спектра.* Определим теперь явный вид спектра спиновых волн  $\tilde{\varepsilon}_q$  из уравнения (20.154), используя (20.151) и (20.152):

$$\tilde{\varepsilon}_q = \varepsilon_q + N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}}^- - n_{\mathbf{k}}^+) + \frac{2S}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{A_{sf}^2(\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}) (n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^- - n_{\mathbf{k}}^+)}{\tilde{\varepsilon}_q - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^+ - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^-}. \quad (20.159)$$

Найдем решение (20.159) при  $\mathbf{q} = 0$ . В этом случае, согласно (20.146) и (20.148),

$$\varepsilon_0 = \hbar\omega_f; \quad \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^+ - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^- = \hbar\omega_s - 2A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \mu.$$

Далее примем приближение, что  $A_{sf}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \approx A_{sf}(0)$ ; тогда уравнение (20.159) будет квадратным и его корни равны

$$\tilde{\varepsilon}_0 = \frac{1}{2} \left[ \hbar(\omega_s + \omega_f) + 2SA_{sf}(0)(1 + y_s) \right] \pm \frac{1}{2} \{ [\hbar(\omega_s + \omega_f) + 2SA_{sf}(0)(1 + y_s)]^2 - 4[\hbar\omega_s\omega_f + 2SA_{sf}(0)\hbar(\omega_s + \omega_f)] \}^{1/2}, \quad (20.160)$$

где  $y_s$  — относительная намагниченность электронов проводимости:

$$y_s = \frac{1}{2SN} \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}}^- - n_{\mathbf{k}}^+). \quad (20.161)$$

В частном случае, когда  $g_s = g_f$ ,  $\omega_s = \omega_f = \omega_0$ , (20.160) принимает вид

$$\tilde{\varepsilon}_0^{(1)} = \hbar\omega_0; \quad \tilde{\varepsilon}_0^{(2)} = \hbar\omega_0 + 2SA_{sf}(0)(1 + y_s). \quad (20.162)$$

Из (20.162) видно, что в ферромагнитном металле имеется две ветви спиновых волн. В отсутствие магнитного поля ( $H = 0$ ) первая ветвь не отделена щелью от основного состояния ( $\tilde{\varepsilon}_0^{(1)} = 0$  \*). Вторая «оптическая» ветвь спиновых волн связана с подмагничиванием электронов проводимости  $s - f$ -обменным взаимодействием. Система этих электронов имеет свой спонтанный магнитный момент, так что металл в целом становится эквивалентен ферриту с двумя магнитными подрешетками (см. гл. 22). Для феррита же характерно наличие в спектре возбуждений высокоэнергетической ветви с энергией порядка обменного взаимодействия различных подрешеток.

Вторая «оптическая» ветвь:  $\tilde{\varepsilon}_0^{(2)} = 2SA_{sf}^{(0)}(1 + y_s)$  (при  $H = 0$ ) может быть возбуждена с помощью нейтронов, что позволяет сразу оценить порядок величины энергетического параметра  $s - f$ -обменного взаимодействия (Исюмов [423]).

Найдем теперь решение (20.159) или (20.154) для  $\mathbf{q} \neq 0$ . Поскольку  $\varepsilon_{\mathbf{q}}$  — четная функция  $\mathbf{q}$ , то  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}$  тоже будет четной, поэтому решение (20.159), отвечающее  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}^{(1)} = \hbar\omega_0$ , ищем в виде

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}} = \hbar\omega_0 + A^*q^2, \quad (20.163)$$

где  $A^*$  — эффективный параметр обменной связи. Для квадратичного закона дисперсии  $s$ -электронов  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = ak^2$  [пренебрегая различием  $g$ -факторов для сумм, входящих в (20.159)], после перехода в нем от сумм к интегралам получим

$$\Delta = \frac{3SA_{sf}(0)}{2\xi_0} \frac{N_s}{N} + \frac{3y_s A_{sf}(0)H}{2\xi} \frac{N_s}{N}, \quad (20.164)$$

$$P_{\mathbf{q}}(\varepsilon) = -\frac{SA_{sf}^2(0)}{4\pi^2\alpha q} \{ \psi_-(C_-, \mathbf{q}) - \psi_+(C_+, \mathbf{q}) \}, \quad (20.165)$$

где

$$\psi_{\pm}(C_{\pm}, q) = \frac{C_{\pm}}{2\alpha q} + \frac{1}{2} \left( k_{\Phi}^{\pm 2} - \frac{C_{\pm}^2}{4\alpha^2 q^2} \right) \ln \left| \frac{C_{\pm} + 2\alpha k_{\Phi}^{\pm}}{C_{\pm} - 2\alpha k_{\Phi}^{\pm}} \right|, \quad (20.166)$$

$$C_{\pm} = \mathcal{E} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\pm} + \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{\mp} \pm \alpha q^2. \quad (20.167)$$

Выражение (20.165) можно разложить в ряд по степеням  $q^2$ ; тогда, используя для  $\xi_0$  выражение (11.8) и считая  $A_{sf}(0) \ll \xi_0$ , находим

$$P_{\mathbf{q}}(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}) = -\Delta + \frac{S(3\pi^2 N_s/N)^{1/3}}{24\pi^2} \frac{A_{sf}^2(0)}{\xi_0} q^2. \quad (20.168)$$

\* С математической точки зрения этот результат весьма интересен. Выражение (20.159) можно представить как результат расчета по теории возмущений. Второй член в (20.159) будет играть роль поправки первого приближения от четверных членов оператора возмущения (20.144). Тройные его члены в первом приближении дают нуль, ибо они не содержат диагональных матричных элементов. Третий член в (20.159) есть поправка второго приближения от тройных членов. Для случая  $\mathbf{q} = 0$  она равна поправке первого приближения с обратным знаком. Таким образом, поправка первого приближения по  $s - f$ -взаимодействию, приводящая к появлению щели в спектре спиновых волн, точно компенсируется поправкой второго приближения. Такой результат является следствием особой структуры оператора возмущения как обменного оператора. Это обстоятельство было впервые отмечено в работах Бердышева и Карпенко [422].

Подставляя (20.168) в (20.154), видим, что величины  $\Delta$  взаимно сокращаются, и для эффективного обменного интеграла  $A^*$  из (20.163) получим

$$A^* = A + \frac{S(3\pi^2 N_s/N)^{1/3}}{24\pi^2} \frac{A_{sf}(0)}{\zeta_0}. \quad (20.169)$$

Эта формула была впервые получена в работах [421, 387, 422]. Второй член в (20.169) представляет собой параметр косвенного обменного взаимодействия, входящий в закон дисперсии спиновых волн. Его можно получить и из общей формулы для эффективного гамильтониана  $s-f$ -обмена (20.126), если в ней перейти от операторов спина к бозе-операторам и продиагонализировать возникающую при этом квадратичную форму. Тогда для энергии спиновой волны получим

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = 2S \sum_n A_{\text{косв}}(\mathbf{R}_n) [1 - \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n)], \quad (20.170)$$

где суммирование ведется по всем узлам. Учитывая формулу (20.127) для  $A_{\text{косв}}(\mathbf{R}_n)$ , находим

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = \frac{3}{4} \frac{N_s}{N} \frac{SA_{sf}^2(0)}{\zeta_0} [f(0) - f(\mathbf{q})], \quad (20.171)$$

где  $f(\mathbf{q})$  определяется по (20.132). Поскольку при малых  $\mathbf{q}$  функция  $f(\mathbf{q}) \approx -q^2/6k_{\Phi}^2$ , то при этих условиях и  $\varepsilon_{\mathbf{q}} \approx A^* (aq^2)$ , где параметр  $A^*$  точно равен второму слагаемому в (20.169).

Поскольку интеграл косвенного обмена всегда больше нуля, то он приводит к ферромагнетизму. Если имеется и прямой обмен ( $A \neq 0$ ), то ферромагнетизм может быть и при  $A < 0$ , если выполняется более общее условие  $A^* > 0$ .

2. *Особые точки в спектре спиновых волн в металле.* Из (20.171) ясно видно, что характер закона дисперсии спиновых волн в металле определяется поведением функции  $f(\mathbf{q})$ . Уолл и Неттель [248] заметили, что производная  $f(\mathbf{q})$  в точке  $\mathbf{q} = 2k_{\Phi}$  имеет логарифмическую расходимость. Если учесть, что вместо выражения (20.171) правильнее писать

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = \frac{3}{4} \frac{N_s}{N} \frac{SA_{sf}^2(0)}{\zeta_0} \sum_{\boldsymbol{\tau}} [f(\boldsymbol{\tau}) - f(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{q})], \quad (20.173)$$

где  $\boldsymbol{\tau}$  — вектор обратной решетки, то этот факт приводит к тому, что при значениях  $\mathbf{q}$ , удовлетворяющих условию  $|\boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}| = 2k_{\Phi}$ , функция  $\varepsilon_{\mathbf{q}}$  имеет резкое нарушение монотонности. Численные расчеты, проведенные в работе [248], показали, что величина таких «срывов» на кривой  $\varepsilon_{\mathbf{q}}$  составляет несколько процентов. Хотя этот эффект и трудно наблюдаем, он очень интересен, так как демонстрирует влияние вида поверхности Ферми электронов проводимости (в данном случае сферической) на спектр спиновых волн в ферромагнитном металле\*). Этот же вопрос играет существенную роль при образовании геликоидальных магнитных структур в РЗМ (см. [419, 417], а также ниже § 8).

3. *Затухание спиновых волн.* Из (20.128) видно, что  $s-f$ -обменная связь обуславливает взаимодействие спиновых волн с электронами проводимости, приводящее к дополнительному затуханию  $\gamma_{\mathbf{q}}$  спиновых волн по сравнению с тем, что наблюдается, например, в ферромагнитном диэлектрике. Энергия (частота) затухания определяется формулой (20.153); благодаря входящей в нее  $\delta$ -функции можно написать

$$n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^- - n_{\mathbf{k}}^+ = n(\varepsilon_{\mathbf{k}}^+ - \mathcal{E}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}}^+).$$

Нас интересуют значения  $\mathcal{E}$ , лежащие вблизи  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}$ , которые значительно меньше энергии Ферми  $\zeta_0$ , поэтому  $n(\varepsilon_{\mathbf{k}}^+ - \mathcal{E})$  можно разложить в ряд по степеням  $\mathcal{E}$  и ограничиться первым членом разложения. Входящую при этом производную фермиевской функции распределения можно заменить  $\delta$ -функцией. Далее, переходя в (20.153) от суммирования по  $\mathbf{k}$  к интегрированию, находим, что

$$\gamma_{\mathbf{q}}(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}}) = \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{q}} \frac{SA_{sf}^2(0)}{2\pi} \int d^3 \left[ k \frac{\partial k}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}^0} \right]_{\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm} = \zeta_0} \frac{\tilde{k}_{\Phi}}{q} \times \begin{cases} 1, & q > q_0, \\ 0, & q < q_0, \end{cases} \quad (20.174)$$

где

$$q_0 = \frac{1}{2} \frac{|\varepsilon_{\mathbf{q}} - 2SA_{sf}(0)|}{\zeta_0} \tilde{k}_{\Phi}. \quad (20.175)$$

\*) На аналогичную связь между спектром фононов в металле и формой поверхности Ферми впервые обратил внимание Кон [247].



Здесь  $\bar{k}_\Phi$  — некоторый «средний» квазимпульс Ферми ( $\approx k_\Phi^+ \approx k_\Phi^-$ ). Для электронов проводимости в частном случае квадратичного закона дисперсии соотношения (20.174) и (20.175) примут вид

$$\gamma_q(\tilde{\varepsilon}_q) = \tilde{\varepsilon}_q \frac{3\pi S N_s}{8V} \left( \frac{A_{sd}(0)}{\xi_0} \right)^2 \frac{\bar{k}_\Phi}{q} \times \begin{cases} 1, & q > q_0, \\ 0, & q < q_0, \end{cases} \quad (20.176)$$

$$q_0 = \frac{1}{2} \frac{|\tilde{\varepsilon}_q - 2SA_{sf}(0)|}{\xi_0} \bar{k}_\Phi. \quad (20.177)$$

Для спиновых волн в  $\tilde{\varepsilon}_q \ll 2SA_{sf}(0)$  имеем

$$q_0 \approx \frac{SA_{sf}(0) k_\Phi}{\xi_0}. \quad (20.178)$$

Величина параметра  $A_{sf}(0)$  равна  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  эрг, поэтому  $q_0$  составляет  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  от граничного квазимпульса Ферми. Следовательно, спиновые волны с малыми значениями квазимпульса не затухают\*. Это связано с тем, что при малых квазимпульсах энергия спиновой волны не может удовлетворять закону сохранения энергии при столкновении с электроном проводимости. При таком столкновении должен менять ориентацию спин электрона, а для этого требуется изменить его энергию на величину энергии подмагничивания, т. е. на величину  $2SA_{sf}(0)$ . Как только энергия спиновой волны становится достаточной для этого, она будет затухать. Энергия затухания, как видно из (20.176) и (20.177), по порядку величины составляет  $SA_{sf}(0) \varepsilon_q / \xi_0$ , т. е. мала по сравнению с собственной энергией спиновой волны. Этим и оправдывается применимость теории возмущения в данном случае. Отметим, что выражение (20.153) для  $\gamma_q$ , полученное с помощью метода функций Грина, совпадает с найденными ранее значениями с помощью техники кинетических уравнений (Туров [287], Митчелл [403], Абрахамс [402]). Однако в последних двух работах не учитывалось подмагничивание электронов проводимости, поэтому их результат формально совпадает с (20.153), где следует положить  $q = 0$ . Для малых  $q \neq 0$  результаты этих двух работ неправильны.

В этой связи Изюмов [423] рассмотрел неупругое рассеяние медленных нейтронов на спиновых волнах и показал, что благодаря конечному времени жизни спин-волновых возбуждений (из-за их взаимодействия с электронами проводимости), когерентный нейтронный пик связан с поглощением или испусканием нейтроном спиновой волны, уширяется на величину  $\gamma_q(\tilde{\varepsilon}_q)$ . Поэтому можно надеяться, что измерение уширения нейтронных пиков, соответствующее одномагнитному рассеянию в ферромагнитном металле, как функции квазимпульса спиновой волны, позволит выявить скачок величины затухания и оценить по формуле (20.178) величину  $A_{sf}(0)$ . Следует иметь в виду, что фактически в ферромагнетике имеется много причин, приводящих к конечному времени жизни спиновых волн. Наиболее важными из них являются спин-спиновое и спин-фононное взаимодействия (см. Кащеев и Кривогаз [424]), поэтому реальная ширина нейтронного пика обусловлена целым рядом причин. Однако рассматриваемое здесь  $s-f$ -обменное взаимодействие специфично лишь для металлов; более того, в металлах оно является, по-видимому, определяющим в общем уширении линий.

е. «Сдвиг»  $g$ -фактора  $f$ -электронов и «щель» в спектре спиновых волн. Метод функций Грина, примененный в  $s-f$ -модели (Вонсовский и Изюмов [399]) позволил более последовательно выделить элементарные возбуждения в системе электронов ферромагнитного металла, учесть их затухание, определить влияние системы спинов на электроны проводимости (эффект подмагничивания) и обратное влияние электронов проводимости на систему спинов (эффективный косвенный обмен). Преимущества изложенного метода легко усмотреть, в частности, из анализа вопроса о сдвиге  $g$ -фактора для  $f$ -электронов, обусловленного  $s-f$ -обменом. В работах [194, 425, 426] был получен вывод о «перенормировке»  $g$ -фактора в ферромагнетике\*\*):

$$\tilde{g} = g \left( 1 + \frac{3}{4} \frac{N_s}{N} \frac{A_{sf}}{\xi_0} \right). \quad (20.179)$$

С другой стороны, метод функции Грина приводит к результату  $\tilde{g} = g$ . Это происходит потому, что зависящие от внешнего магнитного поля поправки в (20.159) взаимно сокращаются. Если пренебречь зависимостью  $P_q(\mathcal{E})$  от магнитного поля, то остающийся в (20.152) член приводит как раз к указанному выше сдвигу  $g$ -фактора. Таким образом, фиктивность этого результата обусловлена тем, что в поправке второго приближения к энергии спиновой волны незаконно пренебрегали членом, зависящим от магнитного поля. «Сдвиг»  $g$ -фактора не наблюдается и на опыте. Полученное Лиу [427] якобы

\* Это относится лишь к обменному взаимодействию. Учет магнитных взаимодействий электронов проводимости со спин-системой  $f$ -электронов приводит к затуханию спиновых волн с меньшим квазимпульсом (см. Туров [287]).

\*\* С точки зрения связанных уравнений движения для намагниченности  $s$ - и  $f$ -электронов этот вопрос подробно освещен Туровым [531] (гл. V, § 8).

качественное согласие опытных значений  $g$ -факторов для ряда РЗМ с рассчитанными по формуле (20.179) является иллюзорным, поскольку при этом предполагается, что знак  $s - f$ -обменного интеграла для РЗМ (в частности, для Gd) противоположен тому, который получается из других опытов (см. Жакарино и др. [428]), тогда как по абсолютной величине результаты близки друг к другу, причем для Gd значение  $A_{sf}(0) \approx 2 \cdot 10^{-13}$  эрг [428, 292]. Отличие величины  $g$ -фактора для этих РЗМ от 2, по-видимому, должно объясняться другими причинами.

Метод запаздывающих и опережающих функций Грина в теории  $s - f$ -обмена был применен также в работах Потапкова и Тябликова [429], Тахир-Кели и тер Хаара [430]. Последние обобщили работу [387] на случай  $T > 0^\circ \text{K}$  и работу [429] на случай  $S > 1/2$ . В работе [429] в спектре спиновых волн получена щель, пропорциональная третьей степени  $s - f$ -обменного интеграла. Этот вывод, по-видимому, связан с тем, что для получения поправки к энергии спиновой волны в третьем приближении по  $s - f$ -обмену следовало бы учесть функции Грина более высокого порядка, чем использованные в работе [429]. Тогда дополнительно появляющиеся в энергии члены должны компенсировать «щель».

*ж. Некоторые другие исследования.* Вовсовский и Кобелев [431] сделали попытку в наиболее общем виде с помощью метода одночастичных функций Грина (в форме, данной Швингером [432]) рассмотреть спектр элементарных возбуждений двух или более подсистем взаимодействующих электронов (существование которых постулируется, но происхождение их не исследуется). При этом при изучении магнитной части спектра не используются предположения о преимущественной роли «магнетизма» какой-либо одной из подсистем. Из этой общей схемы можно как частные случаи получить результаты всех других модельных теорий (гейзенберговской, френкель-стонеровской,  $s - f$ -обменной).

Метод функций Грина был также применен в  $s - f$ -обменной теории антиферромагнитных металлов [433—436, 399] к расчету магнитной релаксации и резонанса в ферро- и антиферромагнитных металлах [436]. За подробностями отсылаем читателей к оригинальным работам.

**4. Изменение состояния системы  $s$ -электронов под влиянием  $s - f$ -,  $s - s$ -обмена и корреляционных эффектов.** Выше было показано, что обменное взаимодействие электронов проводимости с нескомпенсированными спиновыми моментами  $f$ -слоев электронной оболочки ионов металла приводит к снятию вырождения в энергии электронов проводимости по спиновому квантовому числу  $\sigma$ . Были также вычислены равновесные функции распределения (20.147)  $s$ -электронов в первом порядке теории возмущения по  $s - f$ -взаимодействию, когда они имеют обычный вид, но с перенормированной энергией  $s - f$ -обменной связи [см. (20.148)]. Можно тем же методом учесть следующее приближение. Используя расщепление, можно получить замкнутую систему уравнений для функций Грина  $\langle \hat{a}_{k\sigma}^+ | \hat{a}_{k\sigma}^+ \rangle$  (см. обзор [399]) и через их фурье-компоненты с помощью спектральной теоремы найти функцию распределения  $s$ -электронов во втором приближении:

$$n_k^\pm = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathcal{E}}{\exp\left(\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) + 1} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_k^\pm(\mathcal{E})}{[\mathcal{E} - \tilde{\varepsilon}_k^\pm - \mathfrak{M}_k^\pm(\mathcal{E}) + \zeta_0]^2 + \Gamma_k^{\pm 2}(\mathcal{E})}, \quad (20.180)$$

где

$$\mathfrak{M}_k^\pm(\mathcal{E}) = \frac{2S}{N} \sum_q \frac{A_{sf}(\mathbf{k} \mp \mathbf{q}, \mathbf{k}) (1 + n_q - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^-) (n_q + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+)}{\mathcal{E} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k} \mp \mathbf{q}} \mp \tilde{\varepsilon}_q} \quad (20.181)$$

-- массовые операторы, а величины

$$\Gamma_k^\pm = \mp \frac{2\pi S}{N} \sum_q A_{sf}^2(\mathbf{k} \mp \mathbf{q}, \mathbf{k}) (n_q + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+) (1 + n_q - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^-) \delta(\mathcal{E} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k} \mp \mathbf{q}} \mp \tilde{\varepsilon}_q) \quad (20.182)$$

описывают затухание электронов под влиянием их столкновений со спиновыми волнами. При пренебрежении массовыми операторами (20.181) и затуханием (20.182), выражение (20.180) переходит в функцию распределения Ферми (20.147). Таким образом,  $s - f$ -связь приводит не только к подмагничиванию  $s$ -электронов (эффект первого порядка), но и к их затуханию (эффект второго порядка). Иначе говоря, сдвиг энергетических подполос для противоположно направленных спинов оказывается пропорциональным  $A_{sf}(0)$ , а затухание — пропорционально  $A_{sf}^2(0)/\zeta_0$ . С другой стороны, электроны проводимости действуют на спиновые волны так, что оба эффекта: сдвиг энергии (при наличии внешнего магнитного поля) и затухание оказываются пропорциональными  $A_{sf}^2(0)/\zeta_0$ . Общая теория  $s - f$ -обмена позволяет также рассчитать эффективное взаимодействие электронов проводимости через спиновые волны и влияние его на состояние сверхпроводимости, а также вычислить «аномальные» кинетические коэффициенты ферромагнитного металла (см. гл. 25).

В гл. 11 уже было показано [см. формулу (11.147)], что слабое обменное взаимодействие электронов проводимости, позволяющее сохранить приближение почти сво-

бодных электронов (но недостаточное для появления ферромагнетизма), способствует их парамагнетизму. Аналогичное явление должно, очевидно, иметь место и в том случае, когда ориентирующее действие на электроны проводимости обусловлено не внешним магнитным полем (как в случае парамагнетизма), а их обменной связью с  $f$ - или  $d$ -электронами. Обменная  $s-s$ -связь должна способствовать их подмагничиванию из-за  $s-f$ -обмена. Поскольку понижение энергии электронной системы кристалла, связанное с указанной поляризацией, ответственно за косвенный обмен между внутренними  $f$ -электронами, то отсюда следует, что  $s-s$ -обмен может способствовать не только поляризации собственных спинов  $s$ -электронов, но и ферромагнитной ориентации внутренних  $f$ - или  $d$ -электронов. Вонсовский и Свицкий [437] исследовали указанное влияние  $s-s$ -обмена на подмагничивание  $s$ -электронов и на ферромагнитное упорядочение  $f$ -металлов. Расчет показал, что  $s-s$ -обмен действительно способствует поляризации  $s$ -электронов, вызванной  $s-f$ -обменом, а также увеличивает интеграл  $A_{\text{косв}}$ , т. е. повышает точку Кюри ферромагнитного  $f$ -металла \*).

## § 8. Объяснение магнитных свойств РЗМ на основе $s-f$ -обменной модели

Дальнодействующий и осциллирующий характер косвенного обменного взаимодействия между  $4f$ -ионами позволяет понять большую совокупность специфических магнитных свойств РЗМ, а также магнитных аномалий их немагнитных характеристик.

**1. Парамагнитная точка Кюри РЗМ.** Магнитные параметры, теоретическая интерпретация которых наиболее проста, это парамагнитные точки Кюри  $\Theta_{\text{пм}}$  [320—322, 466, 467], входящие в выражение для магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{пм}}$  по закону Кюри — Вейсса и определяемые путем линейной экстраполяции величины  $\chi_{\text{пм}}^{-1}$  для поликристаллических образцов РЗМ при достаточно высоких температурах. Из теории парамагнетизма известно (см. гл. 9), что величина  $\Theta_{\text{пм}}$  пропорциональна средней энергии взаимодействия атомных магнитных моментов. В случае поликристаллов всеми анизотропными взаимодействиями (поле лигандов, магнитная анизотропия и т. п.) можно пренебречь, ограничиваясь учетом лишь анизотропной обменной связи. Используя гамильтониан (20.126) с заменой операторов  $S$  на  $(g_J - 1)J$  и стандартный вывод теории молекулярного поля (гл. 18), находим

$$\Theta_{\text{пм}} = \frac{3\pi n_s^2}{4\nu_0 \zeta_0} A_{sf}^2(0) (g_J - 1)^2 J(J + 1) \sum_{n \neq m} F(2k_{\Phi} | \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m |), \quad (20.183)$$

где  $n_s = N_s/N$  — число электронов проводимости на узел решетки,  $\nu_0$  — атомный объем, а функция  $F(x)$  дается формулой (20.134). Сумму в (20.183) можно вычислить (см. [337, 468, 469]). Из-за дальнодействующего характера  $s-f$ -обмена эта сумма сходится сравнительно медленно. Однако все же ее главная часть получается от суммирования по первой координационной сфере (приближение ближайших соседей). Если рассмотреть группу «тяжелых» РЗМ (от Gd до Yb) с  $n_s = 3$ , то вклад от ближайших соседей ( $|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m| \approx d$ ) в сумму формулы (20.183) равен  $92 \cdot 10^{-4}$ . Можно получить результат с точностью до 3% (при сравнении с опытными значениями  $\Theta_{\text{пм}}$ ). Для этого нужно учесть в сумме (20.183) расстояния до  $7d$ . Для них вклад в сумму равен  $(68 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ . Эти значения наглядно количественно иллюстрируют дальнодействующий характер косвенного обмена. Расчет показывает, что сумма в (20.183) для РЗМ с решеткой гекс. п. у. и  $n_s = 3$  положительна. Это согласуется с опытными данными. На рис. 20.35 приведено сравнение опытных и теоретических значений  $\Theta_{\text{пм}}$ . Для  $g_J$  и  $J$  взяты данные для трехвалентных ионов (кроме Eu), сумма в (20.183) вычислена, как указывалось выше, а параметры  $A_{sf}(0)$ ,  $z$  и  $\zeta_0$  (или  $k_{\Phi}$ ) предполагаются одинаковыми для всех РЗМ. Из рис. 20.35 видно, что если отождествить опытную и теоретическую точ-

\* Укажем здесь еще на некоторые работы по теории  $s-f$ - (или  $s-d$ -) обмена: [438—465, 532, 533].

ки для Gd, выбрав для  $A_{sf}(0)$  значение  $5,7 \text{ эв} \cdot \text{Å}^3$  и эффективную массу  $m^*$  равной  $3m_0$  (см. Роше [466]), то получим очень хорошее согласие теории с опытом для всех «тяжелых» РЗМ. Можно привести еще одно интересное сравнение с опытом, если включить сплавы тяжелых РЗМ с Y. Колер и др. [344] изучили эти сплавы с помощью нейтронной дифракции. Металл Y немагнитен, а конфигурация валентных электронов у него такая же, как и у атомов тяжелых РЗМ. Кроме того, Y также имеет структуру гекс. п. у. и параметр у него почти такой же, как у Gd. Со всеми тяжелыми РЗМ Y образует практически непрерывный ряд твердых растворов\*).

Более сложная ситуация оказывается для легких РЗМ. Здесь возникают сложности из-за неясностей с кристаллическими структурами. Кроме того, некоторые металлы (Sm и Pm) еще плохо изучены в магнитном отношении. У Ce структура гекс. п. у., в которой наблюдается магнитный порядок, существует в узком интервале температур и т. п. Особенно резкое несоответствие теории с опытом наблюдается как раз для Ce. Теория дает  $\Theta_{\text{пм}} = 4^\circ \text{ К}$ , а опыт —  $\Theta_{\text{пм}} = -42^\circ \text{ К}$ . Этот парадокс специально рассматривал Роше [466]. Он считает, что в данном случае имеет место не механизм косвенного обмена по Рудерману — Киттелю [51], а механизм образования виртуальных связанных  $4f$ -состояний вблизи поверхности Ферми по Фриделю [470] (см. также [471—473]). В свободном атоме Ce состояния  $4f$ -,  $5d$ - и  $6s$ -электронов имеют очень близкие энергии. Поэтому можно предполагать, что в трехвалентном Ce уровни  $4f$ -электронов попадают в расщепившуюся гибридизированную полосу энергий коллективизированных  $5d$ - и  $6s$ -электронов. Из-за взаимодействия между электронами  $4f$ -уровни упираются и превращаются в виртуальные фриделевские связанные состояния. Спиновая поляризация электронов проводимости, обусловленная такими состояниями, также приводит к косвенной обменной связи между ионами РЗМ, но отличается по своей природе от связи Рудермана — Киттеля (20.127). Роше [466] на основе этих представлений сумел объяснить отрицательный знак  $\Theta_{\text{пм}}$  для Ce.

**2. Объяснение существования спиральных магнитных структур в РЗМ (модельная теория).** Осциллирующий характер косвенного обмена через электроны проводимости в РЗМ см. (20.133) благоприятствует появлению в них спиральных геликоидальных или синусоидальных атомных магнитных структур.

*а. Простейшая модель спиральной структуры РЗМ.* Как уже отмечалось в § 6, п. 4, во всех тяжелых РЗМ магнитные моменты ионов одной и той же базисной плоскости ниже  $\Theta_N$  всегда образуют ферромагнитный порядок. Что же касается магнитного порядка между последовательными базисными плоскостями, то здесь было обнаружено пять типов структур (см. рис. 20.37).

В качестве простейшего примера рассмотрим случай простой спирали (тип ПС). Для этого используем выражение для гамильтониана косвенной связи (20.126) и для интеграла обмена  $A_{\text{росв}}$  из (20.133), следуя работам Иосида и Ватабе [419] и де Жена [322]. Будем считать величины  $S_n$  классическими векторами (это допустимо при условии, что  $|S_n| \gg 1$ ), и примем, что их направления в кристалле изменяются по закону простой спирали типа (20.104), и, следовательно,

$$S_n \cdot S_m = \frac{1}{2} S^2 \{ \exp [iq_{\text{ПС}}(R_n - R_m)] + \exp [-iq_{\text{ПС}}(R_n - R_m)] \}. \quad (20.184)$$

\* Напоминаем еще раз, что  $\Theta_{\text{пм}}$  в РЗМ — существенно анизотропная величина. Различие между  $\Theta_{\text{пм} \parallel}$  и  $\Theta_{\text{пм} \perp}$  (т. е. значениями этой величины при измерениях вдоль оси  $c$  и в плоскости базиса) может достигать 50% (см., например, [338, 371—373]). Поскольку теоретическая формула (20.183) не учитывает магнитную анизотропию, то для исключения влияния анизотропии необходимо брать опытные данные для поликристаллических образцов или же для среднего значения  $\bar{\Theta}_{\text{пм}}$ :  $\bar{\Theta}_{\text{пм}} = (\Theta_{\text{пм} \parallel} + 2\Theta_{\text{пм} \perp})/3$ .

Поэтому в силу (20.184), (20.126) и (20.127) для энергии основного состояния будем иметь

$$\mathcal{E}_{\text{ПС}}^0(\mathbf{q}_{\text{ПС}}) = -NS^2 A_{\text{КОСВ}}(\mathbf{q}_{\text{ПС}}). \quad (20.185)$$

Из (20.185) видно, что состояние со структурой ПС с периодом  $d_{\text{ПС}} = 2\pi/q_x^0$  будет устойчиво (выгоднее коллинеарного ферромагнетизма с  $\mathbf{q}_{\text{ПС}}^0 = 0$ ), если  $A_{\text{КОСВ}}(\mathbf{q}_{\text{ПС}})$  имеет максимум в точке  $\mathbf{q}_{\text{ПС}}^0 \neq 0$ .

Явное выражение для  $A_{\text{КОСВ}}(\mathbf{q})$  можно найти, подставив в (20.127) выражение для  $A_{\text{КОСВ}}(\mathbf{R}_n)$  из (20.133), что дает в приближении квадратичного закона дисперсии

$$A_{\text{КОСВ}}(\mathbf{q}_{\text{ПС}}) = \frac{3}{8} \frac{1}{16} \cdot \frac{n_s}{\zeta_0} \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}} A_{sf}^2(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \sum_{n \neq m} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{q})(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)], \quad (20.186)$$

где функция  $f(\mathbf{k})$  дана формулой (20.132); тогда, если принять, что  $A_{sf}(\mathbf{k}) \approx A_{sf}(0) \approx \text{const}$ , то из вида функции  $f(\mathbf{k})$  следует, что максимум (20.186) будет при  $\mathbf{q}_{\text{ПС}} = 0$ , т. е. возможна только коллинеарная ферромагнитная структура. Сама функция  $f(\mathbf{k})$  имеет максимальное значение, равное 2 при  $\mathbf{q} = 0$  и с увеличением  $|\mathbf{q}|$  монотонно убывает (рис. 20.39). Поэтому, если бы в процессах рассеяния электронов проводимости на ионах не учитывались процессы «переброса», в которых вектор рассеяния  $\mathbf{k}$  (или  $\mathbf{q}$ ) отличается от своего «резонансного значения»  $\mathbf{k}$  на произвольный вектор обратной решетки  $\mathbf{K}$ , то в рамках излагаемой теории минимум энергии всегда соответствовал бы ферромагнетизм. Однако в сумме (20.186) имеются члены как возрастающие, так и убывающие с увеличением  $\mathbf{q}_{\text{ПС}}$ , что и обеспечивает возможность существования максимума  $A_{sf}(\mathbf{q}_{\text{ПС}})$  при  $\mathbf{q}_{\text{ПС}} \neq 0$ . Однако в (20.186) не учтена явно трансляционная симметрия решетки, из которой вытекает, что квазиимпульс определен с точностью до вектора обратной решетки  $\mathbf{K}$ . В связи с этим рассмотрим последнюю двойную сумму в (20.186), в ней снимем ограничение  $n \neq m$ , учтем трансляционную симметрию кристалла и заменим радиус-вектор у узла  $\mathbf{R}_n$  на сумму  $\mathbf{R}_s + \mathbf{r}_v$  ( $\mathbf{R}_s$  — радиус-вектор элементарной ячейки,  $\mathbf{r}_v$  — радиусы-векторы отдельных узлов в ней). Кроме того, умножим каждый член суммы на единицу в виде  $\exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_s)$  и просуммируем результат по  $\mathbf{K}$  по всей обратной решетке. В итоге всех операций получим

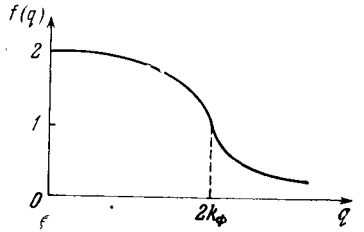


Рис. 20.39. График функции  $f(q)$  [см. формулу (20.132)]. Точка  $q = 2k_{\Phi}$  имеет особенность типа  $f'(2k_{\Phi}) = -\infty$  (ионовская особенность).

$$\sum_{n \neq m} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{q})(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] =$$

$$= N \sum_{\mathbf{v}} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{r}_v] \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{s}} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K})\mathbf{R}_s] - N =$$

$$= N^2 \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}) \sum_{\mathbf{v}} \exp [i\mathbf{K}\mathbf{r}_v] - N = N^2 \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}) F_1(\mathbf{K}) - N, \quad (20.187)$$

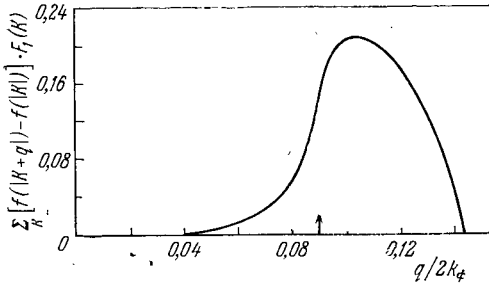
где  $F_1(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{v}} \exp [i\mathbf{K}\mathbf{r}_v]$  — структурный фактор кристаллической решетки, и использовано соотношение

$$\sum_{\mathbf{s}} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K})\mathbf{R}_s] = N \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}).$$

Подставляя (20.187) в (20.186), находим

$$A_{\text{косв}}(\mathbf{q}_{\text{ПС}}) = \frac{3}{128} \frac{n_s}{\zeta_0} \times \left\{ \sum_{\mathbf{K}} A_{sf}^2(\mathbf{K} + \mathbf{q}_{\text{ПС}}) f(|\mathbf{K} + \mathbf{q}_{\text{ПС}}|) F_1(\mathbf{K}) - \frac{1}{N} A_{sf}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \right\}. \quad (20.188)$$

Иосида и Ватабе [419] вычислили фурье-образ косвенного обменного интеграла (20.188) как функцию  $\mathbf{q}_{\text{ПС}}$ . При этом они приняли, что  $ca = 1,57$  (случай Но, Ег и Тм; у Ть отношение  $c/a = 1,58$ ),  $n_s = 3$  и  $k_{\Phi} = 1,6152 (2\pi/a)$ . Вычисление проводилось для разности  $A_{\text{косв}}(\mathbf{q}) - A_{\text{косв}}(0)$ , т. е. по отношению к простой ферромагнитной структуре. При  $A_{sf}(\mathbf{q}) = A_{sf}(0)$  фактически поэтому рассчитывалась сумма



$$\sum_{\mathbf{K}} [f(|\mathbf{K} + \mathbf{q}_{\text{ПС}}|) - f(|\mathbf{K}|)] \cdot F_1(\mathbf{K}). \quad (20.189)$$

Рис. 20.4. График выражения  $\sum_{\mathbf{K}} [f(|\mathbf{K} + \mathbf{q}|) - f(|\mathbf{K}|)] \cdot F_1(\mathbf{K})$  как функции  $q$  вдоль оси  $c$ .  $F_1(\mathbf{K})$  — структурный фактор кристаллической решетки [см. формулу (20.189)]. Стрелка на оси абсцисс показывает точку, соответствующую коновской особенности.

В итоге была получена кривая (рис. 20.40), из которой видно, что максимуму выражения (20.189) отвечают  $q/2k_{\Phi} = 0,105$ . Это соответствует шагу спирали  $\varphi_0 = 48^\circ$  или периоду  $d$  вдоль оси  $c$  в 7,5 слоя.

Для того чтобы лучше представить себе появление максимума на кривой рис. 20.40, рассмотрим один член в (20.189) с каким-либо значением  $\mathbf{K}$ . Всегда существует сопряженный ему член с  $-\mathbf{K}$ . Объединяя эти члены (помня при этом, что  $f(\mathbf{q}) = f(-\mathbf{q}) = f(|\mathbf{q}|)$ ), получим

$$f(\mathbf{K} + \mathbf{q}) + f(\mathbf{K} - \mathbf{q}) - 2f(\mathbf{K}) \approx f''(\mathbf{K}) q^2.$$

Здесь предполагается, что величина  $q$  мала и возможно разложение функции  $f$  в ряд по степеням  $q$ . Функция  $f(\mathbf{q})$  имеет особенность в точке  $q = 2k_{\Phi}$ , где первая производная терпит разрыв:  $f'(2k_{\Phi}) = -\infty$ , а вторая — меняет знак:  $f''(\mathbf{q}) < 0$  при  $q < 2k_{\Phi}$  и  $f''(\mathbf{q}) > 0$  при  $q > 2k_{\Phi}$ . Следовательно, если  $|\mathbf{K}| < 2k_{\Phi}$ , так что вектор  $\mathbf{K}/2$  попадает в область внутри поверхности Ферми, то рассматриваемые два члена будут давать вклад в (20.189), уменьшающийся с ростом  $q$ . Напротив, члены с вектором  $\mathbf{K}/2$ , лежащим снаружи сферы Ферми, дают растущий с  $q$  вклад. Наличие тех и других членов и приводит к кривой с максимумом. Мы видели, что в Ег и Тм угол  $\varphi_0 = 51^\circ$ , а теория Иосида и Ватабе [419] дает  $\varphi_0 = 48^\circ$ . Согласие получается слишком хорошее для такой грубой модели (по-видимому оно случайно). Эта теория не учитывает влияния магнитной анизотропии, а также ничего не говорит о природе температурной зависимости  $\varphi_0(T)$ . Тем не менее даже эта грубая теория дает принципиальное объяснение существованию спиральных структур.

6. Влияние магнитной сверхструктуры на бриллюэновские зоны РЗМ. Во всех предыдущих рассмотренных и, в частности, при выводе гамилтониана (20.126) не было учтено очень важное обстоятельство. Дело в том, что возникновение спиральной магнитной структуры с периодом  $d = 2\pi/q$  ( $q \parallel c$ ) изменяется длина вдоль оси  $z$  новой ячейки в  $\mathbf{k}$ -пространстве электронов проводимости РЗМ. Это означает, что в точках плоскостей  $\mathbf{k} = \pm 1/2 (\mathbf{K} + \mathbf{q})$  (в том числе и на плоскостях  $\mathbf{k} = \pm (1/2) \mathbf{q}$  при  $\mathbf{K} = 0$ ) должны появиться новые границы зон Бриллюэна, по которым происходит разрыв энергии электронов проводимости как функции  $\mathbf{k}$ . При

упорядочении атомов в бинарных сплавах этот эффект впервые рассмотрел Смирнов [50], а в антиферромагнетиках — Ирхин [49].

Точки этих плоскостей попарно имеют одинаковые энергии и связаны условием, аналогичным условию Вульфа — Брега

$$k - k' = K \pm q.$$

Например, в гексагональной решетке плоскость базиса является плоскостью симметрии, и поэтому невозмущенные энергии для точек  $k$  ( $k_x, k_y, q/2$ ) и  $k'$  ( $k_x, k_y, -q/2$ ) одинаковы. Заметим, что  $s - f$ -обменное взаимодействие будет снимать это вырождение и приводить к расщеплению ранее сплошной энергетической полосы.

В одномерном случае эта картина расщепления в спектре электронов проводи-

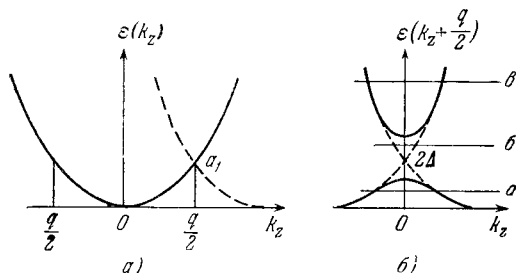


Рис. 20.41. Расщепление энергетической полосы электронов проводимости РЗМ при возникновении атомной магнитной структуры с периодом  $2\pi/q$  вдоль оси  $s$  (параллельной координатной оси  $z$ ). а) Пересечение ветвей спектра в точках типа  $a_1$  при  $k_z = q/2, k_z = -q/2$  и т. д.; б) снятие вырождения (расщепление спектра  $2\Delta$ )  $s - f$ -взаимодействием. Нулевые точки отсчета по оси  $k_z$  смещены на графике б на  $q/2$  по сравнению с графиком а. Горизонтальные линии а, б и в показывают на схеме б различное положение уровня Ферми относительно щели  $2\Delta$ .

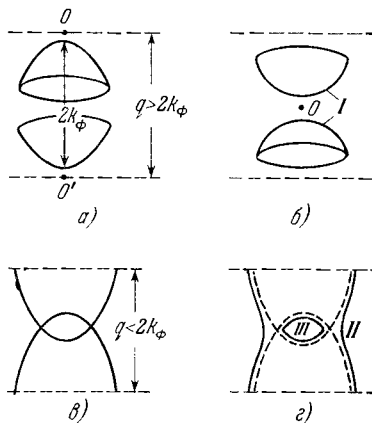


Рис. 20.42. Перестройка поверхности Ферми при ее самопересечении, вызванном образованием атомной магнитной структуры с волновым вектором  $q \approx 2k_F$ . а) Картина до возникновения магнитной структуры ( $q > 2k_F$ ); б) та же ситуация, что и на схеме а, но при переносе начала отсчета по оси  $k_z$  на величину  $q/2$ ; в) самопересечение поверхности Ферми при  $q < 2k_F$ ; г) устранение самопересечения поверхности Ферми под влиянием  $s - f$ -взаимодействия. I (на схеме б), II и III (на схеме г) — различные типы поверхностей Ферми соответственно случаям а, б и в расположения уровня Ферми относительно щели  $2\Delta$  (см. рис. 20.41, б).

мости вблизи точек  $k_z = \pm q/2$  изображена на рис. 20.41. Сплошная кривая на рис. 20.41, а дает часть исходного невозмущенного спектра  $\mathcal{E}(k_z)$ . После магнитного перехода к спиральной структуре с вектором  $q$ , параллельным оси  $s$ , период функции  $\mathcal{E}(k_z)$  должен стать равным  $q$ . В точках  $\pm q/2$  будут пересекаться две ветви спектра. Однако  $s - f$ -обменная связь устраняет это пересечение и приводит к расщеплению полосы энергии с энергетической щелью  $2\Delta$  (рис. 20.41, б), которая, очевидно, по порядку величины определяется параметром  $s - f$ -обмена (на рис. 20.41, б начало отсчета для  $k_z$  перенесено на  $q/2$  по сравнению с рис. 20.41, а).

Картина изоэнергетических поверхностей (в том числе и поверхности Ферми) при появлении магнитной сверхструктуры изменяются, если величина  $q$  близка, но несколько больше диаметра  $2k_F$  поверхности Ферми (произвольной формы) вдоль оси  $z$  (рис. 20.42, а). Переноса опять начало отсчета  $k_z$  на  $q/2$  (в точку  $O$ ), получаем новые поверхности Ферми (см. рис. 20.42, б), которые не касаются друг друга. Если  $q < 2k_F$ , верхняя и нижняя части поверхности будут пересекаться (рис. 20.42, в),  $s - f$ -взаимодействие устранил пересечение и возникнут две поверхности — открытая и закрытая (рис. 20.42, г). Здесь возможны три случая для уровня Ферми: либо он 1) лежит ниже щели, 2) попадает в щель и 3) лежит выше щели (см. рис. 20.41, б). Соответственно этим трем случаям

реализуются поверхности Ферми типа I (рис. 20.42, б), типа II или типа III (рис. 20.42, в). Переход от одного случая к другому может быть получен и при зафиксированном уровне Ферми  $\zeta_0$ , но при изменении величины  $q$ , а следовательно, и энергии  $\varepsilon (q/2)$ .

Приведенный качественный анализ показывает, какой существенной перестройке подвергается спектр энергий электронов проводимости при появлении магнитной сверхструктуры в РЗМ.

в. Расчет энергии электрона проводимости при наличии магнитной сверхструктуры. Из п. а мы уже видели, что особые точки спектра электронов проводимости, попадая в область  $k$ -пространства, близкую к поверхности Ферми, оказывают решающее влияние на стабилизацию спиральной структуры. Существенная перестройка спектра вблизи особых точек не может быть, естественно, определена по теории возмущения, которой мы пользовались при расчете  $A_{\text{юсв}}$ . Поэтому возникает законное сомнение в правильности учета вклада особых точек в косвенное обменное взаимодействие. На это обстоятельство одновременно обратили внимание Эллиот и Веджвуд [474] и Дзялошинский [417]. Авторы работ [474] отказались от теории возмущения, но остались в рамках модельной  $s - f$ -теории, а Дзялошинский построил свои расчеты на более общих предположениях теории фазовых переходов и зонной теории с произвольным законом дисперсии.

Остановимся сначала на более простом подходе Эллиотта и Веджвуда [474], который далее развил Мива [475], учтя рассмотренный де Женом [322, 476] эффект рассеяния электронов на тепловых флуктуациях магнитных моментов ионов РЗМ.

Рассмотрим снова гамма-теорию  $s - f$ -обменной связи (20.111) и заменим в нем операторы спина  $\hat{S}_n$  их средними при данной температуре значениями (приближение молекулярного поля!), т. е. положим  $\langle S_n \rangle = \bar{\mu}_n$ , которые изменяются в пространстве в соответствии с формулой (20.104), (20.105) или (20.106), (20.107).

Рассмотрим структуру ПС. Для нее полный гамма-теория системы (20.142) (без учета  $f - f$ -членов) примет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} [\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\sigma} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} - \bar{\mu}_n A_{sf}(0) \sum_{\mathbf{K}} (\hat{a}_{\mathbf{k}-\mathbf{A}(\mathbf{k}-\mathbf{f})+}^{\dagger} + \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})+}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}-})], \quad (20.190)$$

где  $\mathbf{f} = \mathbf{q} + \mathbf{K}$  (гармоники с  $n > 1$  в этой модели не учитываются). Член с  $\bar{\mu}_n A_{sf}(0)$  в (20.190) обусловлен рассеянием электронов на  $s - f$ -обменном потенциале. Благодаря этому рассеянию электронные состояния  $|k^{\dagger}\rangle$  и  $|(k - f)^{-}\rangle$  перестают быть независимыми. Однако можно ввести некоторые суперпозиции этих состояний, которые уже будут независимыми.

Энергии новых состояний будут заметно отличаться от энергии невозмущенных состояний лишь вблизи особых точек  $k = \pm f/2$ , через которые проходит границы новых зон Бриллюэна. Если предположить, что вблизи каждой интересующей нас точки поверхности Ферми проходит только одна граница, то сумму по векторам  $\mathbf{K}$  в (20.190) можно опустить, выбирая для каждого  $k$  такие  $\mathbf{K}$ , чтобы вектор  $(\mathbf{K} + \mathbf{q})/2$  был близок к  $k$ . Тогда новые значения энергии находим путем приведения к диагональному виду квадратичной формы

$$\varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{f}) \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})-}^{\dagger} \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})-} + \varepsilon(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}+}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}+} - \bar{\mu}_n A_{sf}(0) (\hat{a}_{\mathbf{k}-}^{\dagger} \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})+} + \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})+}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}-}). \quad (20.190a)$$

Это достигается стандартным приемом с помощью унитарного линейного преобразования операторов  $\hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}$  к новым операторам  $\hat{b}_{\mathbf{k}\sigma}$ . В работах Эллиотта и Веджвуда [474] и Дзялошинского [417] получено для новых энергий выражение

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [\varepsilon(\mathbf{k}) + \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{f})] \pm \frac{1}{2} \{ [\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{f})]^2 + [2\bar{\mu}_n A_{sf}(0)]^2 \}^{1/2}. \quad (20.191)$$

Особыми точками спектра будут такие, для которых  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{f})$ . Разность энергий  $2\Delta = \varepsilon_2(\mathbf{k}) - \varepsilon_1(\mathbf{k})$  в точке  $k = f/2$  будет давать для данного  $k$  величину энергетической щели между двумя новыми полосами энергии. Из (20.191) легко находим, что

$$\Delta = \bar{\mu}_n A_{sf}(0). \quad (20.192)$$

т. е. щель по порядку величины определяется интегралом  $s - f$ -обмена. Из (20.192) видно, что ширина щели зависит от температуры по тому же закону, что и самопроизвольный момент  $\bar{\mu}_n$  и обращается в нуль в точке Нееля.

Каждой точке нового  $k$ -пространства должно соответствовать не два, а четыре значения энергии (это видно и из рис. 20.41), ибо каждой из двух пересекающихся ветвей спектра соответствует еще два значения спина. Две ветви получены в (20.191). При выписывании из общей суммы (20.190) энергий двух связанных условием Вульфа — Брегга состояний  $|k\rangle$  и  $|k - f\rangle$  в уравнении (20.190a) опущены члены вида  $\varepsilon(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}-}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}-}$  и  $\varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{f}) \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})+}^{\dagger} \hat{a}_{(\mathbf{k}-\mathbf{f})+}$ . Эти слагаемые не перепутаны  $s - f$ -взаимо-



действием (вблизи точки  $k = f/2$ ) и, следовательно, коэффициенты перед ними дают два других значения энергии с данным  $k$ , а именно

$$\varepsilon_3 = \varepsilon(k) \quad \text{и} \quad \varepsilon_4 = \varepsilon(k - f).$$

2. *Температурная зависимость периода магнитной структуры.* Если теперь вычислить полную энергию системы

$$\mathcal{E}(\mathbf{q}, \bar{\mu}_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{k_B T}\right) + 1}, \quad (20.193)$$

то она будет зависеть, в силу (20.191), от волнового вектора  $\mathbf{q}$  магнитной структуры и среднего магнитного момента  $\bar{\mu}_n$  на атом при данной температуре  $T$ . Минимизируя (20.193) по  $\mathbf{q}$ , мы найдем равновесный период магнитной структуры  $\mathbf{q}_0(\bar{\mu}_n)$ , который будет функцией  $\bar{\mu}_n$ , что и определит его температурную зависимость. При сильном вырождении электронов проводимости влиянием температуры на  $\mathbf{q}_0$  через фермиевскую функцию распределения и через энтропийный член в свободной энергии можно с большой точностью пренебречь. Плотность состояний  $g(\varepsilon)$  вычисляется для четырех ветвей спектра с учетом вклада от энергетических щелей. Энергия

Ферми  $\zeta_0$  вычисляется из соотношения  $N = \int_0^{\zeta_0} g(\varepsilon) d\varepsilon$  (при  $k_B T \ll \zeta_0$ ),

где  $N$  — полное число электронов проводимости (3 на узел решетки). Эллиотт и Веджвуд [474] произвели численные расчеты для температурной зависимости  $\mathbf{q}_0(T)$  или для угла  $\varphi_0(T)$  для ряда тяжелых РЗМ, используя данные для  $\mu_n(T)$  из нейтронографических опытов. Результаты этих расчетов представлены сплошными кривыми на рис. 20.38. При построении кривых  $\mathbf{q}_0(T/\Theta_N)$  для  $A_{sf}(0)$  взята величина в 0,55 эв, что соответствует отношению  $A_{sf}(0)/\zeta_0 \approx 0,07$ . Эта величина для  $A_{sf}(0)$  оказывается больше той, которая получается из рассмотрения других эффектов в РЗМ. При таких значениях  $A_{sf}(0)/\zeta_0$  уже нельзя рассматривать независимыми каждую новую границу зон. Несмотря на явную грубость теории, она описывает правильную тенденцию к уменьшению  $\varphi_0$  при понижении температуры. Наибольшее расхождение теории и опыта наблюдаются вблизи  $\Theta_N$ . Это и понятно, поскольку в расчете совершенно не учитываются флуктуации магнитных моментов (спинов)  $S - \langle S \rangle$  и, следовательно, рассеяние электронов проводимости на них.

В работах де Жена [322, 476] была учтена конечность значения величины свободного пробега  $\bar{l}$  электронов проводимости в связи с их рассеянием на тепловых флуктуациях магнитных моментов электронов. Для  $\bar{l}$  в точке  $\Theta_N$  для Tb и Dy имеем  $\bar{l} = 5-6 \text{ \AA}$  (что сравнимо с межатомными расстояниями  $a \approx 3,6 \text{ \AA}$  и  $c \approx 5,6 \text{ \AA}$ ), в Tm  $\bar{l}$  увеличивается до 40  $\text{\AA}$ . Де Жен считает, что косвенный обменный интеграл (20.128) при конечной длине свободного пробега электронов проводимости ( $\bar{l} \neq \infty$ ) изменяет свою величину на фактор  $\exp(-R/\bar{l})$ . А это в свою очередь должно сказаться на величине и температурной зависимости  $\mathbf{q}_0$  (поскольку  $\bar{l}$  зависит от  $T$ ) и в первую очередь в РЗМ типа Dy и Tb, где  $\bar{l}$  малы.

Мива [475] учел одновременно влияние на величину и температурный ход  $\mathbf{q}_0(T)$  расщепления энергетических полос и рассеяния электронов проводимости на магнитных флуктуациях. В его расчет, кроме  $\zeta_0$ , входят два параметра  $\Delta$  и  $\bar{l}$ , подбирая которые можно, казалось бы, получить лучшее согласие с опытом. Однако Мива, как и де Жен, полностью отказался от учета пространственной корреляции соседних спинов в решетках РЗМ. В результате такого пренебрежения величина  $\mathbf{q}_0$  определяется хотя и двумя, но *зависимыми* параметрами:  $\Delta/\zeta_0 = \bar{\mu}_n A_{sf}(0)/\zeta_0$  и параметром

рассеяния на флуктуациях магнитных моментов:

$$\frac{9\pi}{8} (S^2 - \bar{\mu}_n^2) \left[ \frac{A_{sf}(0)}{\zeta_0} \right]^2.$$

Поэтому улучшить согласие теории с опытом ему не удалось.

В гл. 25 будет показано, что появление энергетических щелей (для направлений вдоль оси  $c$ ) при переходе через точку Нееля позволяет получить принципиальное объяснение аномалий температурного хода удельного электросопротивления РЗМ (максимум вблизи  $\Theta_N$ ).

*д. Физическая природа и эффекты магнитной анизотропии в РЗМ.* Прежде всего обратим внимание на связь магнитной анизотропии с полем лигандов. Факт наличия длинопериодных спиральных магнитных структур в РЗМ обусловлен электростатической косвенной обменной связью. Однако разновидности этих структур и их взаимные превращения существенно определяются магнитной анизотропией. Выше неоднократно отмечалось, что снятие вырождения состояний с различными направлениями результирующего момента  $\mathbf{J}$  у иона РЗМ обусловлено действием поля лигандов (см. гл. 10). Энергия иона РЗМ в поле лигандов будет зависеть от направления  $\mathbf{J}$  в кристалле, а это есть не что иное, как его магнитная анизотропия. В силу этого можно сказать, что магнитная анизотропия РЗМ создается электрическим взаимодействием иона РЗМ с лигандами \*). В этом смысле РЗМ существенно отличаются от  $d$ -металлов группы железа, в которых магнитная анизотропия возникает как следствие спин-орбитального, спин-спинового и других релятивистских взаимодействий.

В приближении точечных лигандных зарядов энергию иона РЗМ в кристаллическом электрическом поле можно представить в виде разложения по сферическим гармоникам (10.26). Если рассматривать гексагональные решетки и интересоваться только угловой зависимостью (введя полярный  $\vartheta$  и азимутальный  $\varphi$  угол вектора  $\mathbf{J}$ , отсчитываемые соответственно от гексагональных осей  $c$  и  $a$ ), то формула (10.32) дает \*\*)

$$\mathcal{E}_{\text{аниз}} = DP_2(\cos \vartheta) + EP_4(\cos \vartheta) + FP_6(\cos \vartheta) + G \sin^6 \vartheta \cos 6\varphi, \quad (20.194)$$

где  $P_n(x)$  — полином Лежандра. Мива и Иосида [479] и Нагамий [321] оценили порядок величины и знаки амплитуд отдельных сферических гармоник в (20.194). Коэффициенты  $D$ ,  $E$ ,  $F$  и  $G$  в (20.194) могут быть вычислены, если известно распределение электронного заряда у окружения иона РЗМ в гексагональном кристалле. Рассматривая, как обычно, ион в РЗМ как точечный заряд величины  $+3e$  и учитывая взаимодействие с ближайшими соседями (предполагая, что связь с более удаленными соседями экранируется электронами проводимости), можно качественно определить знаки и порядок величины коэффициентов в (20.194). В табл. 20.5 схематически приведены сведения об этих коэффициентах, указывающие, какой ориентации магнитного момента в кристалле они способствуют, а для  $G$  даны величины углов между направлением легкого намагничивания и вектором  $t_1$  (см. рис. 20.34). Величины коэффициентов  $D$ ,  $E$  и  $F$  оказываются порядка  $10 \text{ см}^{-1}$ , а для  $G$  имеем  $1 \text{ см}^{-1}$ . Порядок величины энергии обмена (определяемый по точке Нееля  $\Theta_N$ ) лежит в интервале от 40 до  $160 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому энергию анизотропии нельзя рассматривать малой по сравнению с энергией обмена. К тому же, если решается вопрос о реализации того или иного типа магнитной структуры (ПС, ФС и т. д.), то  $\mathcal{E}_{\text{аниз}}$  надо сравнивать с величиной  $S^2 [A_{sf}(\mathbf{q}) - A_{sf}(0)]$ , а при малых  $\mathbf{q}$  эти обе величины могут быть сравнимы.

\*) При этом мы отвлекаемся от того, что магнитное (спин-орбитальное) взаимодействие играет первостепенную роль в формировании самого состояния иона с данным квантовым числом  $\mathbf{J}$ . Поэтому лучше сказать, что в РЗМ невозможно разделить магнитные и электрические взаимодействия.

\*\*) См. работы: Каплан [477], Эллиотт [478], Мива и Иосида [479].

Свойства коэффициентов разложения энергии анизотропии тяжелых РЗМ в ряд по полиномам Лежандра (см. формулу (20.194)) (Эллиотт [319])

Элемент	Ть	Ду	Но	Ег	Тм
Кoeffициент разложения					
$D$	$\perp$	$\perp$	$\perp$	$\parallel$	$\parallel$
$E$	$\parallel$	$\angle$	$\angle$	$\parallel$	$\parallel$
$F$	$\parallel$	$\angle$	$\parallel$	$\angle$	$\parallel$
$G$	$30^\circ$	$0$	$30^\circ$	$0$	$30^\circ$

Символы  $\parallel$ ,  $\perp$  и  $\angle$  указывают на тенденцию кристаллического поля ориентировать магнитные моменты соответственно параллельно, перпендикулярно или под углом ( $\neq 0$  или  $\pi/2$ ) к оси  $c$ . Для коэффициента  $G$  дан угол направления легкого намагничивания в плоскости базиса относительно вектора  $t_1$  (см. рис. 20.34).

Перейдем теперь к выяснению роли магнитной анизотропии в формировании магнитных структур. Положительные знаки коэффициентов для Ть, Ду и Но указывают, что «легчайшей» плоскостью является плоскость базиса. Отрицательный знак коэффициента  $D$  у Ег и Тм, наоборот, указывает, что легкая ось совпадает с осью  $c$ . Появление структур с  $\vartheta \neq 0^\circ$  или  $90^\circ$  обусловлено действием членов высшего порядка с коэффициентом  $E$  и  $F$  из (20.194). Член с  $G$  обуславливает анизотропию в плоскости базиса.

Если энергию анизотропии (20.194) записать в обычной форме

$$\mathcal{E}_{\text{аниз}} = K_1 \sin^2 \vartheta + K_2 \sin^4 \vartheta + K_3 \sin^6 \vartheta \cos 6\varphi + \dots, \quad (20.195)$$

то можно сказать, что магнитная анизотропия стабилизирует кристаллографическую плоскость, где происходит поворот спинов, обусловленный спиральным характером магнитной структуры. Можно отметить следующие общие закономерности:

1)  $K_1 < 0$  и велико по абсолютному значению — стабилизируется структура ПС (с малой анизотропией в плоскости базиса, определяемой константой  $K_3$ ). Этот случай реализуется в Ть, Ду и Но.

2)  $K_1 > 0$ : при переходе через точку Нееля возникает структура с осцилляцией продольных к оси  $c$  компонент магнитного момента — структура типа СПСВ, наблюдаемая в Ег и Тм. Упорядочение поперечных относительно  $c$  компонент магнитного момента происходит при более низких температурах — структуры СС в Ег и антифазная ферромагнитная структура в Тм.

3) Если ось легкого намагничивания находится под углом  $\vartheta \neq 0^\circ$  или  $90^\circ$  к оси  $c$ , то могут стать устойчивыми структуры типа ФС или СС. Это реализуется при определенном соотношении величин и знаков констант  $K_1$ ,  $K_2$  и т. д., когда константы анизотропии более высокого порядка становятся сравнимыми с первой константой  $K_1$ . Поскольку роль констант высшего порядка обычно возрастает с повышением температуры, то структуры ФС и СС появляются лишь при достижении определенных низких температур (случай Но и Ег, см. табл. 20.4).

4) Большая анизотропия в плоскости базиса (при большой константе  $K_3$ ) и при одновременно большой величине  $K_1 < 0$  способствует переходу к ферромагнетизму с моментом, лежащим в плоскости базиса. Когда угол поворота моментов между соседними плоскостями базиса в спиральной

структуре  $\varphi_0 < 30^\circ$ , то с возрастанием константы  $K_3$  (с понижением температуры) до такой величины, что  $[A_{sf}(q) - A_{sf}(0)]\mu_n^{-2} \approx K_3$ , то моменты могут «застрять» в одной из шести потенциальных ям. Тогда произойдет переход к коллинеарному ферромагнетизму, как это и наблюдается в Tb и Dy, у которых перед переходом действительно  $\varphi_0 < 30^\circ$ .

Магнитные свойства Gd можно описать при учете двух констант  $K_1$  и  $K_2$  при определенном соотношении их величин и знаков в зависимости от температуры.

**3. Основы теории магнитных структур по Дзялошинскому.** *а. Общие соображения.* В отличие от изложенных выше модельных теорий магнитных структур, наблюдаемых в РЗМ, Дзялошинский [416, 417] развил более общую полуфеноменологическую теорию, основанную на теории фазовых переходов второго рода по Ландау. Вопрос об изменении трансляционной симметрии кристалла при фазовых переходах второго рода впервые изучил Е. Лифшиц [480]. Однако в применении к магнитным переходам эта теория потребовала существенных дополнений, которые и провел Дзялошинский. В его работах был поставлен вопрос о том, какие из магнитных атомных структур могут в принципе осуществляться в ферро- или антиферромагнитных кристаллах. Вначале были известны примеры простейших структур, когда их периоды совпадали с периодами кристаллохимической решетки или находились с ними в простых кратных отношениях: 2, 3, 4. После того как опытные геликоидальные структуры были экспериментально обнаружены и было установлено, что для них столь простые отношения не имеют места, естественно возникла задача объяснения таких структур в рамках общей теории фазовых переходов второго рода.

Дзялошинский заметил, что возможность возникновения сложных магнитных структур вытекает из самых общих энергетических соображений. Это обусловлено тем, что энергия, ответственная за существование магнитной структуры, меньше энергии атомной кристаллической структуры. Действительно, первая при расчете на атом оказывается порядка  $k_B\Theta$  ( $\Theta$  — точка Кюри или Нееля), т. е. порядка  $10^{-1}$  эв или меньше, а вторая —  $\mathcal{E}_{ат}$  порядка 1—10 эв. Поэтому возникновение магнитной структуры можно рассматривать как эффект малого возмущения кристаллической решетки. Для построения теории магнитных структур поэтому можно воспользоваться теорией возмущения, введя безразмерный малый параметр  $k_B\Theta/\mathcal{E}_{ат} \approx 0,1-0,01$ . Это означает, что как при температурах, близких к  $\Theta$ , так и далеких от них (вплоть до  $0^\circ\text{K}$ ), свободную энергию решетки  $F$  можно рассматривать как функцию магнитного порядка.

Пусть магнитная структура характеризуется периодом  $d$ . Тогда, как мы уже видели, можно ввести волновой вектор  $q = 2\pi/d$ , который и будет аргументом функции  $F(q)$ . Рассмотрим, например, простую кубическую решетку с параметром  $a$ , состоящую из магнитных атомов; спиновый момент в квазиклассическом приближении определяется уравнением

$$S = S_0 \cos qz, \quad q = \frac{2\pi}{a}. \quad (20.196)$$

Если в элементарной ячейке имеется больше одного атома, например, есть еще атом в центре куба (о. ц. к. решетка!), то в принятом приближении надо указать еще один угол между спинами. Однако из свойств симметрии кристалла вытекает, что, кроме волнового вектора  $q$ , можно вводить лишь кратные ему векторы  $nq$ . Переход к ним дискретен, непрерывно изменяется лишь сам вектор  $q$ .

Свободная энергия  $F$  зависит, конечно, не только от углов между спинами, но и от ориентации последних в кристалле, т. е. от магнитной анизотропии.

Обычно считается, что функция  $F(q)$  полностью определяется симметрией парамагнитной фазы; это законно из-за существования малого параметра  $k_B\Theta/\mathcal{E}_{ат}$  (поправки на магнотриксционные деформации учитываются лишь в высших приближениях).

Теория должна дать возможные значения  $q$  (векторы  $q$  заполняют всю обратную решетку парамагнитной фазы подобно квазиимпульсу в зонной теории, см. гл. 11). Функция  $F(q)$  должна быть инвариантной относительно преобразований симметрии парамагнитной фазы. Из этого условия вытекает возможность определить вид функции  $F(q)$ .

Естественно, что будут осуществляться только те магнитные структуры, для которых свободная энергия минимальна. Если предположить, что имеется некоторое определенное значение периода магнитной структуры с волновым вектором  $q_0$ , то существование минимума  $F(q_0)$  будет зависеть от того, существует или нет в разложении функции  $F(q)$  в ряд по степеням малой разности  $(q - q_0)$  линейный член

$$F(q) = F(q_0) + A_1 |q - q_0| + A_2 (q - q_0)^2 a^2 + \dots \quad (20.197)$$

Введение константы  $a$  (порядка межатомного расстояния) обеспечивает одинаковую размерность коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$ . Если  $A_1 \neq 0$ , то минимум отсутствует, если

$A_1 = 0$ , то минимум есть. Функция  $F(q)$  должна быть инвариантной относительно малой группы симметрии\*) вектора  $q$ . Если этот вектор произвольный, то из свойств инвариантности следует, что линейный член в (20.197) всегда существует и минимум отсутствует. Чтобы линейных членов в разложении (20.197) не было, вектор  $q_0$  должен занимать очень высоко симметричное положение. Пусть, например,  $q_0$  параллелен оси  $z$ , но с произвольной длиной. Тогда элементами симметрии обратной решетки, сохраняющими  $q_0$  неизменным, являются лишь оси и плоскости симметрии, проходящие через сам вектор  $q_0$ . Но это означает, что в (20.197) во всяком случае имеется линейный член вида  $|q_z - q_{0z}| a$ , ибо оси и плоскости симметрии, параллельные оси  $z$ , оставляют этот член инвариантным, а других элементов симметрии при выбранном положении  $q_0$  не имеется. Таким образом, в этом случае появление магнитной структуры невозможно. Ситуация, однако, сразу же изменится, если конец вектора  $q_0$  совпадает с центром инверсии (есть центр симметрии). В этом случае разность  $|q_z - q_{0z}|$  уже не инвариантна и переход из парамагнитной фазы в фазу со структурой с таким  $q_0$  оказывается возможным.

Е. Лифшиц показал, что в общем случае в зависимости от типа исходной кристаллической решетки возможны лишь переходы к сверхструктурам с такими  $q_0$ , которые соответствуют увеличению периода решетки в строго целое число раз, равное лишь 1, 2, 3 или 4. Иными словами, переход к длиннопериодным магнитным структурам типа спиральных структур, для которых  $q_0$  имеет произвольную величину, критерием Лифшица совершенно исключен.

Дзялошинский [416] обнаружил исключение из правил, установленных Лифшицем. Дело в том, что наличие линейного члена в (20.197) исключает возможность существования минимума функции  $F(q)$  вблизи точки  $q = q_0$  лишь при условии, что коэффициенты разложения  $A_1$  и  $A_2$  одного порядка величины.

Однако возможны случаи, когда по каким-либо физическим причинам коэффициент  $A_1$  при линейном члене аномально мал по сравнению с  $A_2$ , т. е.  $|A_1| \ll |A_2|$ . Это возможно, если член  $A_1$  обусловлен магнитными взаимодействиями, а  $A_2$  — электростатическими. Это неравенство может иметь место, и когда оба члена  $A_1$  и  $A_2$  имеют оба обменную электростатическую природу в силу особой структуры кристалла или в силу, например, упорядочения не локализованной части плотности магнитного момента (в междоузлиях, см. Дзялошинский [417]). В этих случаях  $F(q)$  имеет минимум при значении  $q_z^{(\text{мин})} = q_{z0} + \Delta q_z$ , где

$$\Delta q_z = \frac{|A_1|}{|A_2|} \frac{1}{a} \ll \frac{1}{a},$$

т. е. не при значении  $q_0$ , а при близком к нему значении  $q^{(\text{мин})}$ . Конкретные примеры (см. [416]) показывают, что линейные члены в (20.197) появляются лишь при разложении вблизи векторов  $q_0$  с весьма высокой симметрией, которые соответствуют переходам (из парамагнитной в упорядоченную фазу) с изменением периода решетки Браве в 1, 2, 3 или 4 раза (хотя эти векторы и не удовлетворяют первоначальному критерию Лифшица [480]).

Итак, кроме типов переходов, перечисленных Е. Лифшицем, возможны переходы, сопровождающиеся появлением длиннопериодных сверхструктур. В первом приближении в мелком масштабе (на расстояниях порядка межатомных) эта структура совпадает с высокосимметричной структурой с волновым вектором  $q_0$ , период которой не отличается от допустимых по Лифшицу (т. е. в 1, 2, 3 или 4 раза больше периода парамагнитной решетки).

В следующем приближении на эту «грубую» структуру накладываются длиннопериодные «биения» с волновым вектором  $\Delta q \ll \frac{1}{a}$  и, следовательно, с периодом, во много раз превосходящим межатомные расстояния. С такими модулированными структурами мы встречались выше\*\*).

б. *Особые точки термодинамического потенциала и спиральные магнитные структуры в металле.* Если бы мы захотели применить изложенную выше процедуру к РЗМ, то это оказывается возможным, если  $F(q)$  носит аналитический характер. А как раз в металле это условие может и не выполняться. Как мы видели (см. п. 2), взаимодействия магнитных ионов с электронами проводимости приводит к тому, что в зависимости свободной энергии  $F(q)$  от  $q$  появляются особенности и, как следствие этого, возникают минимумы  $F(q)$ , лежащие вблизи особых точек.

Положение самих особых точек определяется не свойствами симметрии кристалла, а свойствами электронного энергетического спектра (формой соответствующих

\*) Малой группой симметрии называют совокупность операций симметрии обратной решетки, при которых вектор  $q_0$  остается неизменным или изменяется на вектор обратной решетки  $K$ .

\*\*) Соображения симметрии не могут исключить «случайные» магнитные структуры, возникающие, если функция  $F(q)$  имеет минимум при тех значениях  $q$ , где симметрия этого не требует. Выделить эти различные случаи можно (см. Дзялошинский [417]), например, по результатам экспериментальных исследований температурной зависимости  $q$ .

поверхностей Ферми, амплитудами рассеяния электронов на магнитных ионах и т. п.). Поэтому теория магнитных структур в металлических кристаллах должна носить микроскопический характер. В п. 2 мы рассмотрели примеры таких теорий [419, 474, 475]. Однако в них допускаются столь грубые приближения, что нет ясности, что же является адекватным физической природе самих явлений, а что вносится самими принятыми приближениями.

Дзялошинский [417] показал, что многие качественные представления о спиральных магнитных структурах в металлах (в том числе и РЗМ) можно получить без всяких грубых модельных приближений на основе общих представлений квантовой теории металлов с произвольным законом дисперсии электронов проводимости, а также с использованием некоторых общих соображений симметрии, изложенных в п. а.

Особенности в потенциале  $F$  возникают вблизи точек  $q_0 = 2k_{\Phi}$ , в которых волновой вектор магнитной структуры становится равным какому-либо из экстремальных диаметров поверхности Ферми. С изменением  $q$  при переходе через точку  $q_0$  изменяется топология поверхности Ферми, как это видно из рис. 20.42. Заметная перестройка электронного спектра (см. рис. 20.42) происходит в небольшой области  $k$ -пространства, где  $|\varepsilon(k) - \varepsilon(k_{\Phi})| \approx \Delta$ , следовательно,  $|k - k_{\Phi}| \sim |k_{\Phi}| \Delta/\varepsilon_{\Phi}$ . Это означает, что особенности в потенциале  $F$  связаны только с электронами, лежащими вблизи от поверхности Ферми в окрестности точки  $O$  (рис. 20.42). Вклад этих электронов в термодинамический потенциал можно вычислить отдельно. Обозначим его через  $F_{\text{особ}}$ .

Электроны, расположенные глубоко под поверхностью Ферми, тоже дают вклад в функцию  $F$ , но он является аналитическим (гладкая функция от  $q$ ), и поэтому его можно разложить в ряд по  $|q - q_0|$ . Поскольку вектор  $q$  занимает произвольную несимметричную позицию в ячейке обратной решетки парамагнитной фазы (из-за своей произвольной длины), то, согласно п. а, это разложение начинается с линейного члена по  $|q - q_0|$ .

Следовательно, функция  $F$  вблизи точки  $q = q_0$  распадается на сумму трех слагаемых:

$$F(q) = F(q_0) + F_{\text{особ}}(q - q_0) + A_1(q - q_0). \quad (20.198)$$

$F(q_0)$  — несущественная для рассматриваемого вопроса постоянная. Коэффициент  $A_1$  пропорционален квадрату  $s - f$ -обменного интеграла  $A_{sf}$ , поскольку третий член в (20.198) представляет собой среднее значение гамма-функции косвенной обменной связи локализованных спинов (20.126), возникающего во втором порядке теории возмущения по  $s - f$ -обменному взаимодействию (20.108). Можно считать, что при усреднении учтены и флуктуации спинов (не считая их вклада в особую часть  $F_{\text{особ}}$ ), что важно для температур, близких к точке перехода. Коэффициент  $A_1$  зависит от температуры. Эта зависимость имеет вид

$$\frac{\Delta A_1}{A_1} \approx \frac{\Delta T}{\Theta}.$$

Основная задача заключается в вычислении  $F_{\text{особ}}$  в (20.198). Вклад в эту величину дают электроны, близкие к поверхности Ферми, поэтому можно считать их независимыми квазичастицами с произвольным законом дисперсии  $\varepsilon(k)$ . Однако следует иметь в виду, что при  $T \approx \Theta$  электроны, отстоящие от поверхности Ферми на расстояния, при которых  $|\varepsilon(k) - \varepsilon(k_{\Phi})| \leq k_B \Theta$ , нельзя считать свободными. Это обусловлено рассеянием электронов на флуктуациях спинов ионов, сохраняющимся и в парамагнитной области (при  $\Delta = 0$ ), которое приводит к размытию электронного спектра на величину  $k_B \Theta$ . На такую же величину размывает спектр и тепловое движение. Поэтому последующие расчеты фактически справедливы лишь для низких температур, где эти эффекты несущественны.

Изменение спектра электронов вблизи экстремальных точек поверхности Ферми обусловлено их взаимодействием со спинами ионов. Влияние спинов в первом приближении можно учесть, вводя некоторое эффективное поле, действующее на электроны со стороны среднего распределения спинов ионов вида (20.196). Как уже отмечалось, это поле в общем случае содержит не только гармоники вида  $\exp(iq_z z)$ , но и все кратные  $\exp(inq_z z)$  ( $n$  — произвольное нечетное целое число) с коэффициентами, вообще говоря, того же порядка величины, что и первые гармоники. Кроме того, в это поле могут входить и гармоники вида  $\exp(if \cdot r)$ , где  $f_z = nq_z + K_z$  и  $K_z$  — произвольный вектор обратной решетки. Эффект каждой гармоники можно учитывать независимо, если условию  $f \approx 2k_{\Phi}$  (для каждого конкретного экстремального диаметра поверхности Ферми) удовлетворяет только одна гармоника. Получающийся при этом спектр был уже найден в случае модельной теории [см. формулу (20.191)]. Следует помнить, что  $\varepsilon(k)$  теперь произвольная функция  $k$ .

Дальнейший расчет (см. Дзялошинский [416]) отличается от расчета Эллиотта — Веджвуда [474] и Мива [475], приведенного в п. 2, тем, что здесь предполагается выделить отдельно вклад в потенциал  $F$ , определяемый электронами, лежащими в ближайшей окрестности к точкам  $+f/2$  и  $-f/2$ , которые близки к концам экстремального

диаметра поверхности Ферми:  $f \approx 2k_{\Phi}$ . Спектр (20.191) вблизи этих точек можно разложить в ряд по степеням разности  $(k - f/2)$ . Для оси  $z$  (рис. 20.42) и для  $f \parallel z$  это разложение вблизи точки 0 (0, 0,  $q/2$ ) имеет вид

$$\varepsilon_{1,2}(k) = \varepsilon \left( \frac{f}{2} \right) + \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m^*} \mp (u^2 p_3^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad (20.199)$$

где  $p_i = \hbar k_i$ ;  $k_x, y = k_1, z = k + f/2$ ;  $m^*$  и  $u$  — постоянные, имеющие соответственно порядок величины массы свободного электрона и фермиевской скорости. Изменения поверхности Ферми вблизи точки 0 с изменением  $f$  показаны на рис. 20.43.

Для вычисления  $F_{\text{особ}}$  необходимо прежде всего найти изменение функции плотности состояний электронов  $\delta g(\varepsilon)$  вблизи точки 0 на рис. 20.42, а, связанное с появлением магнитной структуры:

$$\delta g(\varepsilon) = g_{\Delta}(\varepsilon) - g_0(\varepsilon), \quad (20.200)$$

где  $g_{\Delta}(\varepsilon)$  и  $g_0(\varepsilon)$  вычисляются по формуле (20.26) с учетом вида спектра (20.199) соответственно при  $\Delta \neq 0$  и  $\Delta = 0$ . После этого определяется изменение числа частиц как функция химического потенциала  $\zeta_0$ :

$$\delta g_f(\zeta_0) = \int_0^{\zeta_0} \delta g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (20.201)$$

здесь индекс  $f$  указывает, что определенная таким образом величина зависит от  $f$ . Наконец, особую часть термодинамического потенциала как функцию  $T, V$  и  $\zeta_0$  находим по формуле

$$F_{\text{особ}} = - \int_0^{\varepsilon_{\Phi}} d\zeta' [\delta g_f(\zeta') - \delta g_{f_0}(\zeta')]. \quad (20.202)$$

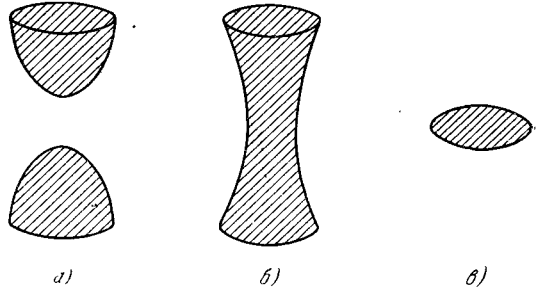


Рис. 20.43. Изменение поверхности Ферми в окрестности точки 0 (см. рис. 20.42) в зависимости от изменения вектора  $q$  в соответствии с тремя положениями уровня Ферми по отношению к щели в спектре  $2\Delta$  (см. рис. 20.41, б): а) Случай  $\zeta_0 < \varepsilon(q/2) - \Delta$ ; б) случай  $\zeta_0 > \varepsilon(q/2) - \Delta$ ; в) случай  $\zeta_0 > \varepsilon(q/2) + \Delta$ .

Строго говоря, в (20.202), вместо старой энергии Ферми  $\varepsilon_{\Phi}$  должен входить новый химический потенциал  $\zeta_0$ . Однако приближение  $\zeta_0 = \varepsilon_{\Phi}$  не сказывается на результате для  $F_{\text{особ}}$  (с точностью до членов порядка  $\Delta^4$ ). В (20.202) входит разность, потому что мы разлагаем потенциал вблизи точки  $q = 2k_{\Phi}$ .

Вычисления по указанной схеме приводят к следующему выражению для  $F_{\text{особ}}$ :

$$F_{\text{особ}} = - \frac{1}{6} \alpha y^3 + \frac{1}{2} \alpha \Delta^2 y \ln \frac{\Lambda}{2\Delta} + \frac{1}{6} \alpha \Delta^3 \psi \left( \frac{y}{\Delta} \right), \quad (20.203)$$

где  $\alpha = m/2\pi^2 u$ , а

$$y = \varepsilon \left( \frac{f^*}{2} \right) - \varepsilon(k_{\Phi}) \approx \frac{1}{2} u (f - 2k_{\Phi}), \quad (20.204)$$

$\Lambda$  — постоянная порядка энергии Ферми  $\varepsilon_{\Phi}$  и

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & |x| < 1, \\ [(x^2 + 2)(x^2 - 1)^{1/2} - 3|x| \text{Arch}|x|] \text{sign } x, & |x| > 1. \end{cases} \quad (20.205)$$

Можно показать, что функция  $F_{\text{особ}}(y)$  вблизи точек  $y_0 = \pm \Delta$  имеет особенности вида

$$\Delta F = \pm \alpha \sqrt{2\Delta} (|y| - \Delta)^{5/2}, \quad |y| > \Delta. \quad (20.206)$$

Особенности этого типа, связанные с изменением топологии поверхности Ферми при ее самопересечении, впервые получил (в связи с другой задачей) И. Лифшиц [484].

Согласно (20.198) к выражению (20.203) следует добавить линейный член вида  $A_1(f - f_0) \approx A_1 y$ . Тогда полное изменение потенциала  $F$ , связанное с магнитной сверхструктурой, вблизи точки  $f = 2k_{\Phi}$  примет вид

$$\delta F(y) = F_{\text{особ}}(y) + A_1 y. \quad (20.207)$$

Волновой вектор магнитной структуры  $f = nq + K$  определяется из условия минимума выражения (20.207) по  $y$ . Исследование показывает (см. [416]), что (20.207) имеет минимум и максимум лишь при условии

$$0 > A_1 > - \frac{1}{2} \alpha \Delta^2 \ln \frac{\Lambda}{2\Delta}. \quad (20.208)$$

В остальных случаях это монотонная функция  $y$ . Минимум и максимум  $F$  расположены в симметричных точках  $\mp y_{\text{мин}}$ , как показано на рис. 20.44. Эти точки находим из трансцендентного уравнения

$$x_0^2 - \frac{1}{3} \psi'(x_0) = \lambda, \quad (20.209)$$

где  $\psi'$  — производная функции  $\psi$  из (20.205),  $x_0 = y_{\text{мин}}/\Delta$  и  $\lambda = \ln(\Lambda/2\Delta) + 2A_1/\alpha\Delta^2$  — безразмерный положительный параметр [см. формулу (20.208)].

Если теперь вспомнить, что для РЗМ  $\Delta/\varepsilon_{\Phi} \approx A_{sf}/\varepsilon_{\Phi} \approx 0,1$  (вдали от точки перехода  $\Theta$ ), то, выяснив, что  $\lambda$  — величина порядка единицы, получим  $y_{\text{мин}} \approx \Delta$ .

Интересно исследовать случай, когда выполняется не только условие  $\varepsilon_{\Phi} \gg \Delta$ , но и более сильное условие, которое для РЗМ, по-видимому, не выполняется:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{\Phi}}{\Delta}\right) \gg 1. \quad (20.210)$$

Это условие может реализоваться, например, вблизи точки перехода, где  $\Delta \rightarrow 0$ . Тогда в уравнении (20.209)  $\lambda \gg 1$  и минимум может быть только в области  $|y| \gg \Delta$ , т. е.

$$\varepsilon\left(\frac{q}{2}\right) - \varepsilon(k_{\Phi}) \gg \Delta, \quad (20.211)$$

в которой, как можно показать из (20.203),  $F_{\text{особ}}$  приводится к виду

$$F_{\text{особ}} = \frac{1}{2} \alpha \Delta^2 y \ln \frac{\Lambda}{|y|}; \quad (20.212)$$

эта особенность аналогична особенности, найденной Коном [247] для взаимодействия электронов с фононами, а также особенности, найденной в модельной теории для фурье-образа рудерман-киттельевского обменного интеграла [см. (20.132)].

Решение уравнения (20.209) для этого случая или непосредственная минимизация (20.207) с учетом (20.212), при  $A_1 < 0$  снова дает минимум и максимум, расположенные соответственно в точках  $-y_{\text{мин}}$  и  $+y_{\text{мин}}$ , где

$$y_{\text{мин}} = \Lambda \exp(-\gamma), \quad \gamma = 1 - \frac{2A_1}{\alpha\Delta^2}. \quad (20.213)$$

Надо иметь в виду, однако, что все это рассмотрение применимо лишь при условии  $y_{\text{мин}} \ll \Lambda \approx \varepsilon_{\Phi}$ . Можно предполагать, хотя бы из соображений размерности, что по порядку величины  $|A_1| \approx \alpha\Delta^2$ , а следовательно,  $\gamma = 1$ . Поэтому  $y_{\text{мин}}$  из (20.213) может и не удовлетворять указанному условию или удовлетворять, но с очень малым «численным запасом» (типа  $e \gg 1$ ).

В модельных расчетах (см. п. 2) удалось для  $\delta F(y)$  получить кривую с минимумом при учете одновременно нескольких новых границ зон Бриллюэна, соответствующих векторам  $f/2 = (q + K)/2$  с различными  $K$ , такими, что  $f/2 \approx k_{\Phi}$ . Соответственно этому в термодинамическом потенциале  $F(q)$  фактически учитывалось одновременно несколько особых точек типа  $q_K = 2k_{\Phi} - K$ . Однако то обстоятельство, что несколько новых зон с различными  $K$  оказались близкими к поверхности Ферми, связано с конкретным выбором этой поверхности в виде сферы, для которой все диаметры являются максимальными. Реальные поверхности Ферми в металле, как мы видели (см. гл. 11), наверняка не обладают такими свойствами. Согласно теории Дзялошинского кривая  $\delta F(q)$  может иметь минимум при наличии лишь одного вектора  $f = nq + K$ , близкого к экстремальному диаметру поверхности Ферми. Это связано с учетом в (20.207) линейного по  $f - 2k_{\Phi}$  слагаемого, которое появилось в теории Дзялошинского из соображений симметрии (см. п. а). Оно феноменологически учитывает вклад электронов, расположенных глубоко под поверхностью Ферми. В модельных расчетах (п. 2) этот вклад учитывался по модели свободных электронов и в приближении  $A_{sf}(k) \approx A_{sf}(0)$ , и поэтому такого линейного члена по  $q - 2k_{\Phi}$  не получилось.

Определяемые уравнениями (20.209) и (20.213) состояния, полученные с учетом лишь одной особой точки потенциала  $F(q)$ , могут оказаться метастабильными; условия их реализации вида (20.208) могут вообще не выполняться. Тогда необходимо учитывать две или несколько различных границ, близких к экстремальным точкам поверхности Ферми. Этот вопрос обсуждается в работе Дзялошинского [416]. Получающиеся при этом структуры Дзялошинский назвал «случайными». От структур первого типа их должна отличать более сильная температурная зависимость периода, которая также рассмотрена качественно в его работе.

До сих пор рассматривался случай поверхности Ферми с максимальным диаметром вдоль оси  $z$ . Дзялошинский рассмотрел также и другие поверхности Ферми типа «шейки» (см. рис. 11.16, а), которая вдоль оси  $z$  имеет минимальный диаметр. Расчет,

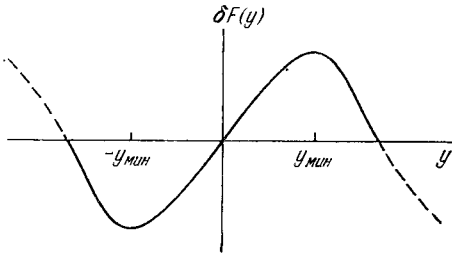


Рис. 20.44. Максимум и минимум функции  $\delta F(y)$  [см. формулу (20.207)], где  $y = (1/2)u$  и  $(q - 2k_{\Phi})$  [см. формулу (20.204)].



аналогичный приведенному выше [при этом получается несколько иной вид разложения (20.199) для энергии  $\varepsilon(k)$  около точки  $O$ ], для этого случая дал совершенно другой тип особенности  $F(q)$  вблизи точки  $q_0 = 2k_{\Phi}$ , чем в случае поверхности Ферми, с максимальным диаметром. В частности, оказалось, что для поверхности типа «шейки» всегда  $|y_{\min}| < \Delta$ . Этот результат не может быть получен из обменного гамильтониана Рудермана — Киттеля (20.128) с учетом (20.133) ни при каких соотношениях между  $\Delta \sim A_{sf}$  и  $\varepsilon_{\Phi}$ . Этот пример весьма убедительно показывает, насколько важную роль для дальнейшего развития теории магнетизма РЗМ имеет изучение формы поверхности Ферми этих кристаллов. В связи с этим обращаем внимание читателей на обзор Касуя [267], где делаются попытки обсудить различные физические свойства РЗМ и в первую очередь магнитные свойства с учетом конкретного вида поверхности Ферми (см. также § 6, п. 5). Укажем еще некоторые работы по магнетизму РЗМ [482—514].

## § 9. Заключительные замечания

**1. Сравнение зонной и  $s - f$ -обменной моделей.** В заключение остановимся на сравнении этих двух основных микромоделей, используемых для объяснения атомного магнитного порядка в переходных  $d$ - и  $f$ -металлах. Кратко и вместе с тем наглядно это можно представить в виде схемы, изображенной в табл. 20.6.

**2. Важнейшие проблемы, требующие своего разрешения.** Приведенная табл. 20.6 позволяет сказать, что обе сравниваемые в ней модели представляют собой две стороны одной и той же медали, два различных асимптотических приближения в теории переходных металлов с атомным магнитным порядком. Задача дальнейшего развития теории заключается в сближении обеих этих приближенных трактовок. Попытки такого преодоления недостатков традиционных зонной и  $s - f$ -обменной модели можно найти в работах [242—244, 404, 406, 410, 416, 417].

Можно сформулировать те основные вопросы в области физики переходных металлов, их сплавов и соединений, которые в настоящее время требуют в первую очередь своего дальнейшего еще более глубокого и детального экспериментального и теоретического решения.

*Во-первых*, необходимо продолжать все более прецизионное определение распределения зарядовой  $\rho(r)$  и спиновой  $s(r)$  электронной плотности в кристаллах изучаемых веществ. Для этой цели необходимо прежде всего усовершенствовать экспериментальные методы определения рентгеновских и нейтронных форм-факторов, а также вести дальнейшую разработку более точных методов их теоретического анализа (развитие метода Хартри — Фока для кристаллов, более точные расчеты сечений рассеяния, например поляризованных пучков нейтронов и т. п.). Одновременно необходимо учитывать свойства симметрии кристаллов и влияние внутрикристаллического поля (эффекты кристаллического штарковского и зеемановского расщепления внутренних электронных уровней и т. д.). Хотя за последнее время в этой области появились работы (см., например исследование по расчету форм-факторов Ватсона и Фримена [17]), но точность экспериментальных измерений и в особенности теоретическая трактовка опытных данных весьма далеки еще от совершенства (достаточно напомнить «дискуссию» в связи с результатами опытов Вейсса и де Марко [49], см. Вонсовский [269]). Вместе с тем получение правильной картины электронной плотности в кристалле является необходимейшей предпосылкой для построения последовательной теории переходных металлов и их сплавов, которая только и может до конца обнаружить все еще скрытые от нас потенциальные перспективы их практического использования.

*Во-вторых*, решение вопроса о «геометрическом» распределении электронов в изучаемых кристаллах должно быть тесно связано с вопросом определения их распределения в пространстве квазимпульсов, т. е. с проблемами определения *формы поверхности Ферми* в кристаллах переходных металлов и сплавов при сложном законе дисперсии для электронов проводимости, определение аномально высоких значений электронной плотности вблизи фермиевской поверхности и т. п. Все эти вопросы пока

Сравнение зонной и  $s-f$ -обменной моделей

	Зонная модель	$s-f$ -модель
Волновые функции $s$ -состояний	$\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r});$ $u_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \text{const}$	$\psi_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r});$ $u_s(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \text{const}$
Энергия $s$ -электронов	$\varepsilon_s(\mathbf{k}, \sigma) \approx \varepsilon_s(\mathbf{k}) +$ $+ A_s(\mathbf{k}) m_z \sigma$	$\varepsilon_s(\mathbf{k}, \sigma) = \varepsilon_s(\mathbf{k}) + A_s(\mathbf{k}) m_z \sigma$
Волновые функции $f$ -состояний	$\psi_f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r});$ $u_f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \text{const}$	$\psi_f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n);$ $u_f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx \delta(\mathbf{k}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$
Энергия $f$ -электронов	$\varepsilon_f(\mathbf{k}, \sigma) = \varepsilon_f(\mathbf{k}) +$ $+ A_f(\mathbf{k}) m_z \sigma$	$\varepsilon_f(\mathbf{k}, \sigma) = \varepsilon_f$ — атомный уровень
Распределение спиновой плотности в кристалле	Спиновая плотность размазана по кристаллу; средний атомный момент на атом может быть дробным и заметно отличается от момента изолированного атома или иона	Спиновая плотность полностью локализована у узлов кристалла; средний атомный момент на атом кратен $\mu_B$ и по величине близок к его значению для изолированного атома или иона с точностью до дробной добавки от подмагниченных электронов проводимости
Соотношения ширины $(\Delta_s, \Delta_f)$ $s$ - и $f$ -полос и их эффективных масс	$\Delta_f/\Delta_s \ll 1,$ $m_s/m_f \ll 1$	$\Delta_f/\Delta_s = 0,$ $m_f/m_s \rightarrow \infty$
Достоинства модели	Объясняет аномалии электронной теплоемкости, парамагнитной восприимчивости, дробность (в ед. $\mu_B$ ) значений атомных магнитных моментов и носителей тока, качественно описывает рентгеновские спектры	Хорошо согласуется с измеренными нейтронными и рентгеновскими форм-факторами, допускает простую спин-волновую трактовку, объясняет природу косвенного обмена через электроны проводимости и эффекты рассеяния нейтронов и электронов на магнитных неоднородностях, описывает эффект подмагничивания $s$ -электронов и его влияния на статические и кинетические электронные свойства кристаллов, объясняет происхождение эффективных сильных магнитных полей на ядрах
Недостатки модели	Игнорирует пространственную неоднородность в распределении электронной плотности, не может объяснить наблюдаемые рентгеновские и нейтронные форм-факторы и эффекты рассеяния электронов проводимости и нейтронов на магнитных неоднородностях	Постулирует две автономные подсистемы $s$ - и $f$ -электронов; не может объяснить все причины, обуславливающие дробности (в ед. $\mu_B$ ) средних атомных магнитных моментов и носителей тока; игнорирует эффекты коллективизации $f$ -электронов
Области применимости модели	$d$ -металлы и их сплавы (с высокой плотностью состояний металла-растворителя у поверхности Ферми)	$f$ -металлы, их сплавы и соединения, ферро- и антиферромагнитные полупроводники (металлы-растворители в сплавах с низкой плотностью состояний у поверхности Ферми)

находятся на самой начальной стадии исследования. Вместе с тем изучение свойств подсистемы электронов проводимости в переходных металлах и сплавах без решения этих фундаментальных вопросов нельзя считать сколько-нибудь законченным. Особый интерес эта проблема определения поверхности Ферми будет представлять для  $d$ -металлов, не обладающих атомным магнитным порядком (в первую очередь для начала ряда  $3d$ -металлов и для  $4d$ - и  $5d$ -металлов).

*В третьих*, важнейшим вопросом теории является решение проблемы о природе обменной и металлической связей в переходных металлах, сплавах и соединениях. Здесь также пока известно очень мало. По сути говоря, мы только в принципе знаем, какова общая (электростатическая) природа обменного взаимодействия и что можно говорить о прямом и косвенном обменных взаимодействиях. До сих пор нет строгой количественной теории обменной связи в кристаллах. Весьма неясен, например, вопрос о происхождении этой связи в  $d$ -металлах. Именно поэтому для нас остался открытым вопрос, почему большая часть  $d$ -металлов парамагнитна, а меньшая часть — ферро- или антиферромагнитна, а  $f$ -металлы, наоборот, все ферро- или антиферромагнитны. Естественно, что этот третий основной вопрос о происхождении и величине обменного взаимодействия находится в тесной связи с первыми двумя, ибо только при точном знании распределения зарядовой и спиновой плотности можно поставить вопрос о вычислении энергетических обменных параметров. В частности, знание поверхности Ферми позволит решить вопрос о конкуренции обменного взаимодействия и кинетической энергии в системе коллективизированных электронов.

С проблемой происхождения обменной связи тесно связан вопрос о природе сил связи в переходных металлах и сплавах, определяющих их выдающееся место в ряду прочих конструкционных материалов. Здесь опять-таки решение всех трех перечисленных вопросов должно быть необходимым этапом разработки последовательной теории.

Естественно, что решение поставленных основных проблем и всех вытекающих из них частных конкретных задач объяснения известных и предсказанных свойств должно идти параллельно по пути как эксперимента, так и теории. В области эксперимента ведущую роль должны играть сознательно поставленные моделирующие опыты, а не метод простого накопления фактов. Одним из таких важных методов должен явиться метод изучения сильно разбавленных твердых растворов переходных элементов, когда в решетке диамагнитного растворителя находится небольшое число практически между собой не взаимодействующих парамагнитных  $d$ - или  $f$ -ионов (см. гл. 21). Детальные изучения распределения электронной зарядовой и спиновой плотности, величины среднего магнитного момента на атом, обменной связи, эффективных полей, действующих на электронную оболочку и на ядро, и т. п. — все это необходимые элементы, без которых нельзя решить поставленные выше основные вопросы теории. Важным элементом таких моделирующих экспериментов будут являться также исследования упорядочивающихся сплавов с участием переходных элементов, а также изучение влияния различных дефектов (по возможности единичных) структуры (например, вакансии атомов внедрения и замещения, дислокаций и т. п.) на магнитные и другие физические свойства переходных металлов и сплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 20

1. E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).
2. C. Herring, Magnetism (ed. G. T. Rado, H. Suhl,) vol. IV, N.Y. 1966.
3. J. C. Slater, Phys. Rev. **82**, 538 (1951).
4. C. Herring, Phys. Rev. **85**, 1003 (1952).
5. A. W. Overhauser, J. Phys. Chem. Sol. **13**, 71 (1960); Phys. Rev. Lett. **3**, 414 (1959).

6. A. W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 4, 462 (1960).
7. A. W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 13, 190 (1964).
8. D. R. Gustafson, G. T. Barnes, Phys. Rev. Lett. 18, 3 (1967).
9. A. W. Overhauser, A. Arrott, Phys. Rev. Lett. 4, 226 (1960).
10. W. M. Lomer, Proc. Phys. Soc. 80, 489 (1962).
11. A. W. Overhauser, Phys. Rev. 128, 1437 (1962).
12. D. R. Hamann, A. W. Overhauser, Phys. Rev. 143, 183 (1966).
13. М. Я. Амусья, Phys. Lett. 16, 254 (1965); 20, 596 (1966).
14. J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
15. G. Bacon, Neutron Diffraction, 2 Ed., Oxford, Clarendon Press, 1962; [имеется перевод 1-го изд. Дж. Бэкон, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957 и нескольких глав 2-го изд., УФН, 81, 335 (1963)].
16. R. Nathans, S. Pickart, Magnetism (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. III. N. Y., 1963.
17. R. E. Watson, A. J. Freeman, Acta Cryst. 14, 27 (1961).
18. J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 509 (1930).
19. R. J. Weiss, J. J. de Marco, Rev. Mod. Phys. 30, 59 (1958); Phys. Rev. Lett. 2, 148 (1959).
20. B. W. Batterman, Phys. Rev. Lett. 2, 47 (1959); Phys. Rev. 115, 81 (1959).
21. B. W. Batterman, D. R. Chipman, J. J. de Marco, Phys. Rev. 122, 68 (1961).
22. Y. Komura, J. Tomiie, R. Nathans, Phys. Rev. Lett. 3, 268 (1959); J. Phys. Soc. Japan 15, 1434 (1960).
23. C. Herring, J. Appl. Phys. 31, 3S (1960); перевод в сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов» ИЛ, М., 1963, стр. 27.
24. R. J. Weiss, A. J. Freeman, J. Phys. Chem. Sol. 10, 147 (1959).
25. R. Nathans, C. G. Shull, G. Shirane, A. Anderson, J. Phys. Chem. Sol. 10, 138 (1959).
26. В. С. Головкин, В. Н. Быков, В. А. Левдик, ЖЭТФ 49, 1083 (1965).
27. L. Hodges, H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. 39, 1280 (1968).
28. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. 120, 1125, 1134 (1960).
29. J. H. Wood, Phys. Rev. 117, 714 (1960).
30. C. Shull, Y. Yamada, J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-III, 1 (1962).
31. J. H. Wood, G. W. Pratt, Jr., Phys. Rev. 107, 995 (1957).
32. R. Nathans, S. J. Pickart, H. A. Alperin, Bull. Am. Phys. Soc. 5.. 455 (1960).
33. R. Moon, J. Cable, W. Koehler, J. Appl. Phys. 35, 1041S (1964).
34. H. A. Moock, C. G. Shull, J. Appl. Phys. 37, 1034 (1966).
35. H. A. Moock, Phys. Rev. 148, 495 (1966).
36. C. Zener, Phys. Rev. 81, 440; 82, 403; 83, 299 (1951).
37. R. R. Heikes, Phys. Rev. 84, 376 (1951).
38. A. Teviotdale, Proc. Phys. Soc. A65, 957 (1952).
39. C. Zener, R. R. Heikes, Rev. Mod. Phys. 25, 191 (1953).
40. Е. А. Туров, ЖЭТФ 25, 352 (1953).
41. J. Owen, M. Browne, W. D. Knight, Ch. Kittel, Phys. Rev. 102, 1501 (1956).
42. J. Owen, M. Browne, V. Arp, A. F. Kip, J. Phys. Chem. Sol. 2, 85 (1957).
43. H. Sato, A. Arrott, R. Kikuchi, J. Appl. Phys. 30, 94 (1959).
44. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Proc. Roy. Soc. A145, 159 (1934).
45. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Sow. Phys. 7, 292 (1935); 10, 348 (1936).
46. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 16, 981 (1946).
47. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ 24, 419 (1953).
48. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, Труды ИФМ 20, 101 (1958).
49. Ю. П. Ирхин, ФММ 6, 214, 586 (1958).
50. А. А. Смирнов, ЖЭТФ 17, 730 (1947).
51. М. А. Ruderman, Ch. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
52. J. A. Hofman, A. Poskin, K. J. Taner, R. J. Weiss, J. Phys. Chem. Sol. 1, 45 (1956).
53. Я. И. Френкель, Zs. Phys. 49, 31 (1928).
54. F. Bloch, Zs. Phys. 57, 545 (1929).
55. J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537, 931 (1936).
56. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A154, 656 (1936).
57. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A165, 372 (1938).
58. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A169, 339 (1939); J. phys. Rad. 12, 372 (1951).
59. E. C. Stoner, Rept. Progr. Phys. 11, 43 (1948).
60. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).
61. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A153, 699; A156, 368 (1936).
62. E. P. Wohlfarth, Phil. Mag. 42, 374 (1951).
63. M. Shimizu, Proc. Phys. Soc. 84, 397 (1964); 86, 147 (1965).
64. E. P. Wohlfarth, J. F. Cornwell, Phys. Rev. Lett. 7, 342 (1961).
65. F. Iwamoto, K. Sawada, Phys. Rev. 126, 887 (1962).
66. М. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan, 15, 379 (1960); перевод в сб. «Теория ферромагнетизма металлов и сплавов», М., 1963, стр. 298.

67. M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan **18**, 240 (1963).
68. E. P. Wohlfarth, Phys. Lett. **3**, 17 (1962); J. Appl. Phys. **39**, 1061 (1968).
69. S. Ogawa, N. Sakamoto, Phys. Lett. **23**, 199 (1966); J. Phys. Soc. Japan **22**, 1214 (1967).
70. S. J. Pickart, H. A. Alperin, G. Shirane, R. Nathans, Phys. Rev. Lett. **12**, 444 (1964).
71. B. T. Matthias, R. M. Bozorth, Phys. Rev. **109**, 604 (1958).
72. B. T. Matthias, T. H. Geballe, Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1965, p. 228.
73. A. J. Freeman, N. A. Blum, S. Foner, R. B. Frankel, E. J. McNiff Jr., J. Appl. Phys. **37**, 1338 (1966).
74. C. Herring, R. M. Bozorth, A. E. Clark, T. R. McGuire, J. Appl. Phys. **37**, 1340 (1966).
75. E. D. Thompson, Adv. Phys. **14**, 213 (1965).
76. T. Izuyama, D. J. Kim, R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1025 (1963).
77. E. D. Thompson, Ann. of Phys., **22**, 309 (1963).
78. D. Mattis, Phys. Rev. **132**, 2521 (1963).
79. N. F. Mott, Adv. Phys. **13**, 352 (1964).
80. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
81. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A**276**, 238 (1963).
82. J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, J. Appl. Phys. **32**, 325S (1961).
83. H. M. Krutter, Phys. Rev. **48**, 66 (1935).
84. E. P. Wohlfarth, Proc. Leeds. Phil. Soc. **5**, 89 (1948); Proc. Roy. Soc. A**195**, 434 (1949); Phil. Mag. **40**, 703, 1095 (1949); Rev. Mod. Phys. **25**, 211 (1953).
85. G. G. Fletcher, E. P. Wohlfarth, Phil. Mag. **42**, 1061 (1951).
86. G. C. Fletcher, Proc. Phys. Soc. A**65**, 192 (1952).
87. J. Callaway, Solid State Physics Vol. **7**, Acad. press, N.Y. 1958, p. 100.
88. J. Callaway, Phys. Rev. **115**, 346 (1959); **120**, 731 (1960); **121**, 1351 (1961); **140**, A618 (1965).
89. E. F. Belding, Phil. Mag. **4**, 1145 (1959).
90. M. Asdente, J. Friedel, Phys. Rev. **124**, 384 (1961); **126**, 2262 (1962).
91. J. Yamashita, M. Fukuchi, S. Wakoh, J. Phys. Soc. Japan **18**, 999 (1963).
92. Д.ж. Каллауэй, Теория энергетической зонной структуры, пер. с англ., «Мир», 1969.
93. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. **134**, A970 (1964).
94. G. S. Fleming, T. L. Loucks, Phys. Rev. **173**, 685 (1968).
95. A. C. Switendick, J. Appl. Phys. **37**, 1022 (1966).
96. E. Abate, M. Asdente, Phys. Rev. **140**, A1303 (1965).
97. S. Wakoh, Y. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan **21**, 1712 (1966); **28**, 1151 (1970).
98. M. Asdente, M. Delitala, Phys. Rev. **163**, 497 (1967).
99. A. V. Gold, J. Appl. Phys. **39**, 768 (1968).
100. S. Wakoh, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1342 (1964).
101. L. Hodges, H. Ehrenreich, Phys. Lett. **16**, 203 (1965).
102. L. Hodges, H. Ehrenreich, N. D. Lang, Phys. Rev. **152**, 505 (1966).
103. J. W. D. Connolly, Phys. Rev. **159**, 415 (1967).
104. L. Hodges, D. R. Stone, A. V. Gold, Phys. Rev. Lett. **19**, 655 (1967).
105. J. O. Dimmock, A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. **13**, 750 (1964).
106. E. Corinaldesi, S. Hame, ed., Nuov. cim. **41**, 139 (1966).
107. П. Ф. Егоров, Б. И. Резер, В. П. Широковский, ФММ **24**, 49 (1967).
108. S. Alexander, G. Horwitz, Phys. Rev. **164**, 642 (1967).
109. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. **19**, 644 (1967).
110. A. K. Rajogopal, H. Brooks, N. R. Ranganathan, Nuov. Cim. Suppl. **5**, № 3, 806 (1967).
111. L. M. Falicov, J. Ruvalds, Phys. Rev. **172**, 498 (1968).
112. S. Doniach, J. Appl. Phys. **39**, 751 (1968).
113. J. C. Slater, Phys. Rev. **165**, 658 (1968); J. Appl. Phys. **39**, 761 (1968).
114. J. B. Reitz, Solid State Physics, Vol. **1**, Acad. press, N.Y. 1955, p. 1.
115. H. Jones, N. Mott, Proc. Roy. Soc. A**157**, 400 (1937).
116. E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
117. J. C. Slater, Phys. Rev. **92**, 603 (1953).
118. M. M. Saffren, J. C. Slater, Phys. Rev. **92**, 1126 (1953).
119. J. E. Evetts, Thesis, Cambridge (1962).
120. G. A. Burdick, Phys. Rev. **129**, 138 (1963).
121. B. Segall, Phys. Rev. Lett. **7**, 154 (1961).
122. B. Segall, Phys. Rev. **125**, 109 (1962).
123. S. L. Altmann, C. J. Bradley, Proc. Phys. Soc. **86**, 915 (1965).
124. J. F. Cornwell, E. P. Wohlfarth, J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 32 (1962).
125. L. van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
126. J. C. Phillips, Phys. Rev. **104**, 1263 (1956).
127. W. E. Spicer, C. N. Berglund, Phys. Rev. Lett. **12**, 9 (1964).

128. С. А. Немнонов, В. Г. Зырянов, В. Ф. Волков, ФММ 22, 375 (1966).
129. М. А. Блохин, Физика рентгеновских лучей, М, 1963.
130. С. А. Немнонов, В. Ф. Волков, В. С. Суэтин, ФММ 21, 529 (1966).
131. А. В. Соколов, ЖЭТФ 28, 326 (1955).
132. И. В. Боровский, К. П. Гуров, ЖЭТФ 36, 1203 (1959).
133. В. В. Шмидт, ЖЭТФ 39, 1269 (1960).
134. В. П. Ирхин, ФММ 11, 10 (1961).
135. Ю. М. Шепелева, Ю. П. Ирхин, ФММ 11, 313 (1961).
136. В. В. Немошкаленко, ДАН СССР 148, 78 (1963).
137. В. А. Трапезников, ФММ 3, 561 (1956).
138. С. А. Немнонов, К. М. Колобов, ФММ 8, 478 (1959); 22, 680 (1966); 25, 267 (1968); 27, 1026 (1969).
139. В. Немошкаленко, ДАН СССР 143, 1328 (1962).
140. Э. З. Курмаев, А. З. Меньшиков, Р. И. Аппщепко, С. А. Немнонов, ФММ 20, 38 (1965).
141. R. J. Weiss, J. J. de Marco, Phys. Rev. 140, 1223 (1965).
142. В. Г. Зырянов, С. А. Немнонов, ФММ 27, 949 (1969).
143. К. М. Колобов, А. З. Меньшиков, С. А. Немнонов, ФММ 21, 618 (1966).
144. Л. Д. Финкельштейн, С. А. Немнонов, ФММ 22, 49, 843 (1966); 25, 551 (1968), 26, 481 (1968).
145. Л. Д. Финкельштейн, С. А. Немнонов, ФММ 26, 481 (1968).
146. И. А. Брытов, С. А. Немнонов, С. А. Грибовский, ФММ 30, 345 (1970).
147. Ch. Bonnelle, Ann. de phys. 1, 439 (1966).
148. С. А. Немнонов, М. Ф. Сорокина, ФММ 23, 732 (1967).
149. С. А. Немнонов, ФММ 24, 1016 (1967).
150. С. А. Немнонов, Э. З. Курмаев, К. М. Колобова, А. З. Меньшиков, ФММ 25, 1064 (1968).
151. В. Ф. Волков, Л. А. Россоха, ФММ 25, 1134 (1968).
152. С. А. Немнонов, И. А. Брытов, ФММ 26, 45 (1968).
153. В. Ф. Волков, М. А. Блохин, ФММ 26, 376 (1968).
154. J. R. Cuthill, A. J. McAlister, M. L. Williams, Phys. Rev. 164, 1006 (1968).
155. C. S. Fodley, D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 21, 980 (1968).
156. C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. 136, A1030 (1964).
157. C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. 136, A1044 (1964).
158. J. C. Phillips, Phys. Rev. 140, A1254 (1965).
159. C. N. Berglund, Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Amsterdam, 1966, p. 285.
160. W. E. Spicer, Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Amsterdam, 1966, p. 296.
161. W. E. Spicer, J. Appl. Phys. 37, 947 (1966).
162. A. J. Blodgett, Jr., W. E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 15, 29 (1965).
163. A. J. Blodgett, Jr., W. E. Spicer (в печати) (см. ссылку в статье Спайсера в сб. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Amsterdam, 1966, p. 296).
164. А. Уи, W. E. Spicer (в печати) (см. ссылку в статье Спайсера в сб. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Amsterdam, 1966, p. 296).
165. Y. Cauchois, C. Bonnell, Compt. rend. 245, 1230 (1957).
166. J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 25, 220 (1953).
167. H. Ehrenreich, Сб. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Amsterdam, 1966, p. 109.
168. Г. С. Криничк, Сб. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, Amsterdam, 1966, p. 484.
169. Г. С. Криничк, Р. Д. Нуралиев, ЖЭТФ 36, 1022 (1959).
170. Г. С. Криничк, А. А. Горбачев, ФММ 11, 203 (1961).
171. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, Phys. Rev. 128, 1622 (1962).
172. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, D. J. Olechna, Phys. Rev. 131, 2469 (1963).
173. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 92, 609, 625 (1953).
174. M. Gell-Mann, K. A. Brueckner, Phys. Rev. 106, 364 (1957).
175. K. Sawada, K. A. Brueckner, N. Fucuda, R. Broust, Phys. Rev. 108, 507 (1957).
176. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A240, 539 (1957); A243, 336 (1958).
177. D. Pines, P. Nozieres, Phys. Rev. 111, 442 (1958).
178. J. C. Slater, H. Stutz, G. F. Koster, Phys. Rev. 91, 1323 (1953).
179. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
180. P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
181. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A277, 237 (1964); A281, 401 (1964); Proc. Phys. Soc. 84, 445 (1964).
182. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, ЖЭТФ 25, 327 (1953).

183. С. В. Вонсовский, Труды ИФМ АН СССР, № 12, 9 (1949).
184. J. Friedel, J. phys. rad. 16, 829 (1955).
185. J. C. Phillips, Phys. Rev. 133, A1020 (1964); Adv. Phys. 17, 79 (1968).
186. M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. Lett. 10, 159 (1963); Phys. Rev. 134, A923 (1964); Phys. Rev. 137, A1727 (1965).
187. S. Misawa, Phys. Rev. 140, A1645 (1965).
188. Y. Nagaoka, Phys. Rev. 147, 392 (1966).
189. L. M. Roth, Phys. Rev. 149, 306 (1966); 184, 451 (1969); J. Appl. Phys. 38, 1065 (1967).
190. A. B. Harris, R. V. Lange, Phys. Rev. 157, 295 (1967).
191. G. Kemeny, Phys. Lett. 25A, 307 (1967).
192. G. W. Pratt, Jr., L. G. Caron, J. Appl. Phys. 39, 485 (1968).
193. F. Goutier, J. Phys. Chem. Solids 24, 387 (1963).
194. K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
195. R. J. Weiss, Phil. Mag. 9, 361 (1964).
196. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, серия физ. 16, 387 (1952).
197. L. Oertel, Zs. Phys. 107, 758 (1937).
198. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A62, 416 (1949).
199. М. С. Сви́рский, С. В. Вонсовский, ФММ 4, 392 (1957).
200. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ 19, 251, 256 (1949).
201. N. F. Mott, Canad. J. Phys. 34, 1356 (1956); Nuov. Cim. (10) 7, Suppl. 312 (1958).
202. K. Ariyama, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 32, 103 (1937).
203. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ 25, 417 (1953).
204. А. Е. Глауберман, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 101 (1960).
205. С. В. Вонсовский, Ю. П. Ирхин, А. Н. Кушниренко, Е. А. Туров, ФММ 3, 385 (1956).
206. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, ЖЭТФ 35, 1447 (1958).
207. А. Е. Глауберман, А. М. Музычук, Укр. физ. журн. 9, 178 (1958).
208. А. Г. Самойлович, С. Л. Королюк, ФТТ 1, 1592 (1959).
209. А. Е. Глауберман, В. В. Владимиров, И. В. Стасюк, ДАН СССР 126, 543 (1959); ФТТ 2, 133 (1960).
210. А. Е. Глауберман, И. В. Стасюк, ФТТ 3, 2089 (1961); Укр. физ. журн. 9, 3 (1964).
211. J. Seiden, Compt. rend. 251, 1062, 2311 (1960); 252, 249 (1961).
212. D. L. Paul, Phys. Rev. 118, 92 (1960); 120, 463 (1960).
213. Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 915 (1966); ФММ 26, 435 (1968).
214. E. D. Thompson, E. P. Wohlfarth, A. C. Bryan, Proc. Phys. Soc. 83, 59 (1964).
215. R. D. Lowde, Proc. Roy. Soc. A235, 305 (1956).
216. R. N. Sinclair, B. N. Brockhaus, Phys. Rev. 120, 1638 (1960).
217. M. Seavey, P. E. Tannenwald, J. Appl. Phys. 30, 227S (1959).
218. P. E. Tannenwald, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 592 (1962).
219. S. Foner, E. D. Thompson, J. Appl. Phys. 30, 229S (1959).
220. E. W. Pugh, B. E. Argyle, J. Appl. Phys. 33, 1178 (1962).
221. B. E. Argyle, S. H. Charap, J. Appl. Phys. 35, 802 (1964).
222. B. E. Argyle, S. H. Charap, E. W. Pugh, Phys. Rev. 132, 2051 (1963).
223. Н. В. Заварицкий, В. А. Царев, Proc. 8th Intern. Conf. Low. Temper., London, 1962, p. 260; ЖЭТФ 43, 1638 (1962); Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 533 (1964).
224. В. А. Царев, Н. В. Заварицкий, ЖЭТФ 48, 125 (1965).
225. Е. М. Ли́фшиц, ЖЭТФ 15, 97 (1945).
226. C. Herring, C. Kittel, Phys. Rev. 81, 869 (1951).
227. C. Herring, Phys. Rev. 87, 60 (1952).
228. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 82, 625 (1951); 85, 338 (1952).
229. D. Pines, Phys. Rev. 92, 626 (1952); Solid State Phys. 1, 368 (1955).
230. А. А. Абрикосов, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 35, 771 (1958).
231. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 30, 1056 (1956).
232. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 32, 59 (1957); 35, 97 (1958).
233. T. Izuyama, Prog. Theor. Phys. 23, 969 (1960).
234. С. В. Вонсовский, Л. Я. Кобелев, ФММ 11, 820 (1961).
235. T. W. Ruijgrok, Physica 28, 877 (1962).
236. D. M. Edwards, Proc. Roy. Soc. A269, 338 (1962).
237. F. Englert, M. M. Antonoff, Physica 30, 429 (1964).
238. J. F. Cornwell, Proc. Roy. Soc. A279, 346 (1964); A284, 423 (1965).
239. D. C. Mattis, J. Appl. Phys. 35, 1085 (1964); Physics 1, 183 (1964); Phys. Rev. 151, 278 (1966).
240. T. Izuyama, Phys. Rev. Lett. 12, 585 (1964); Phys. Lett. 9, 293 (1964).
241. T. Izuyama, R. Kubo, J. Appl. Phys. 35, 1074 (1964).
242. П. С. Кондратенко, ЖЭТФ 46, 1438 (1964).
243. П. С. Кондратенко, ЖЭТФ 47, 1536 (1964).
244. П. С. Кондратенко, ЖЭТФ 50, 769 (1966).
245. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 46, 1722 (1964).

246. T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 (1940).  
 247. W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 3, 393 (1959).  
 248. E. J. Woll, S. J. Nettel, Phys. Rev. 123, 796 (1961).  
 249. H. Yamada, M. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan. 22, 1404 (1967).  
 250. J. C. Slater, Phys. Rev. 52, 98 (1937).  
 251. J. B. Sokoloff, Phys. Rev. 173, 617 (1968).  
 252. М. И. Куркин, ФММ 14, 327 (1962); 16, 808 (1963); 20, 494 (1963).  
 253. K. Kawasaki, Phys. Rev. 135, A1371 (1964).  
 254. G. Shirane, R. Nathans, O. Steinsvoll, H. A. Alperin, S. J. Pickart, Phys. Rev. Lett. 15, 146 (1965).  
 255. S. Doniach, E. P. Wohlfarth, Phys. Lett. 18, 209 (1965).  
 256. J. Morkowski, Phys. Lett. 21, 146 (1966); Acta phys. polon. 29, 499 (1966); J. Appl. Phys. 39, 476 (1968).  
 257. M. Shimizu, H. Yamada, J. Phys. Soc. Japan 21, 621 (1966).  
 258. E. A. Thompson, J. J. Myers, Phys. Rev. 153, 574 (1967).  
 259. S. J. Pickart, H. A. Alperin, V. J. Minkiewicz, R. Nathans, G. Shirane, O. Steinsvoll, Phys. Rev. 156, 623 (1967).  
 260. D. M. Edwards, Phys. Lett. 24A, 350 (1967); Proc. Roy. Soc. A360, 373 (1967).  
 261. M. M. Antonoff, J. Appl. Phys. 38, 1059 (1967).  
 262. П. С. Кондратенко, ЖЭТФ 54, 1844 (1968).  
 263. J. Callaway, Phys. Rev. 170, 576 (1968).  
 264. G. Shirane, V. J. Minkiewicz, R. Nathans, J. Appl. Phys. 39, 383 (1968).  
 265. F. Menzinger, G. Caglioti, G. Shirane, R. Nathans, S. J. Pickart, H. A. Alperin, J. Appl. Phys. 39, 455 (1968).  
 266. L. M. Roth, J. Appl. Phys. 39, 474 (1968).  
 267. Т. Касуя, в сб. Magnetism, (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. 2B, 1966, p. 215.  
 268. H. Fröhlich, F. R. N. Nabarro, Proc. Roy. Soc. A175, 382 (1940).  
 269. С. В. Вонсовский, J. phys. rad. 20, 264 (1959).  
 270. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, J. Appl. Phys. 30, 9S (1959).  
 271. Е. А. Туров, Сб. «Ферромагнитный резонанс», Физматгиз, М., 1961, гл. III.  
 272. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, ФММ 9, 488 (1960).  
 273. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, Сб. «Ферриты» Изд. АН БССР, Минск, 1961, стр. 7.  
 274. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН 71, 533 (1960)  
 275. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН 72, 3 (1960).  
 276. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, 337 (1948).  
 277. С. В. Вонсовский, УФН 48, 289 (1952).  
 278. С. В. Вонсовский, Труды института физики металлов АН СССР, 20, 13 (1958).  
 279. С. В. Вонсовский, УФН 76, 467 (1962).  
 280. J. Pratt, Phys. Rev. 106, 53 (1957).  
 281. В. Л. Бешидзе, ЖЭТФ 23, 55 (1952).  
 282. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, Е. А. Туров, ЖЭТФ 29, 37 (1955).  
 283. Е. А. Туров, ДАН СССР 98, 945 (1954).  
 284. К. П. Родионов, В. Г. Шавров, ФММ 4, 385 (1957).  
 285. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 617 (1947).  
 286. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 18, 219 (1948).  
 287. Е. А. Туров, Изв. АН ССР, сер. физ. 19, 462 (1955).  
 288. Е. А. Туров, ФММ 6, 203 (1958).  
 289. Ш. Ш. Абельский, Е. А. Туров, ФММ 10, 801 (1960).  
 290. Т. Касуя, Prog. Theor. Phys. 16, 45, 58 (1956).  
 291. Т. Касуя, Prog. Theor. Phys. 22, 227 (1959).  
 292. J. Friedel, P. G. de Gennes J. Phys. Chem. Solids 4, 71 (1958).  
 293. R. J. Weiss, A. S. Marotto, J. Phys. Chem. Solids 9, 302 (1959).  
 294. В. R. Coles, Adv. Phys. 7, 40 (1958).  
 295. D. A. Goodings, Phys. Rev. 132, 542 (1963).  
 296. I. Mannari, Prog. Theor. Phys. 22, 335 (1959).  
 297. W. G. Vaher, Proc. Roy. Soc. A158, 383 (1937).  
 298. А. Н. Willson, Proc. Roy. Soc. A167, 580 (1938).  
 299. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 477 (1955); 21, 854 (1957).  
 300. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, ЖЭТФ 19, 615 (1949).  
 301. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, ЖЭТФ 19, 703 (1949).  
 302. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, ДАН СССР 76, 197 (1950).  
 303. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, А. З. Векслер, УФН 56, 477 (1955).  
 304. А. З. Векслер, ЖЭТФ 29, 261 (1955).  
 305. А. В. Соколов, А. З. Векслер, ЖЭТФ 25, 215 (1953).  
 306. А. И. Резанов, Сб. посвящен. 70-летию ак. А. Ф. Иоффе, М., 1950, стр. 474; Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 581 (1952); ДАН СССР 82, 885 (1952).  
 307. А. И. Резанов, В. И. Черепанов, ДАН СССР 93, 441 (1953).  
 308. К. Б. Власов, С. В. Вонсовский, ФММ 2, 403 (1956).



309. Ю. П. Ирхин, Е. А. Туров, ФММ 4, 9 (1957).
310. К. П. Белов, А. А. Попова, Е. В. Талалаева, Кристаллография 3, 733 (1958).
311. А. П. Комар, В. В. Ключин, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 400 (1954).
312. А. И. Сучков, ФММ 7, 317 (1959).
313. Дж. Фольгер, Сб. «Полупроводниковые материалы» М., 1954, стр. 215.
314. Ю. П. Ирхин, ФММ 7, 3 (1959).
315. М. Ш. Гитерман, Ю. П. Ирхин, ФТТ 2, 144 (1960).
316. R. J. Elliott, K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. A218, 553 (1953).
317. K. A. Geschneidner, The rare earths (eds F. H. Spedding and A. H. Daane) Chap. 14, Wiley, N.Y., 1961.
318. K. Yosida, Prog. Low Temp. Phys., vol. IV, ch. V, Amsterdam, 1964, p. 265.
319. R. J. Elliott в сб. Magnetism, (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. IIA, ch. 7, N. Y. 1965, p. 385.
320. T. Nagamiya, Recent development in the study of the magnetism of rare-earth metals and 3d-transition metals, 1963.
321. T. Nagamiya, Solid State Physics, vol. 20, Acad. Press, N.Y., 1967.
322. P. G. de Gennes, J. phys. rad. 23, 510, 630 (1962).
323. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН 77, 377 (1962).
324. Y. A. Rocher, Adv. Phys. 11, 232 (1962).
325. Е. А. Туров, Магнетизм редкоземельных металлов (лекции в летней школе в Подграде, ЧССР, 13—25. IX. 1965). Свердловск, 1966.
326. F. H. Spedding, Introduction to Collecting of Paperes of 2nd Conf. on Rare-Earth Metals and Compounds (September 1961, Colorado, USA).
327. F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Hermann, Acta Cryst. 9, 559 (1956); F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane, Trans. AIME 212, 379 (1958).
328. C. J. McHargue, H. L. Yakel, Jr., L. H. Jetter, Acta Cryst. 10, 832 (1957).
329. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. 127, 2058 (1962).
330. В. В. Воробьев, Ю. Н. Смирнов, В. А. Финкель, ЖЭТФ 49, 1774 (1965).
331. В. А. Финкель, Ю. Н. Смирнов, В. В. Воробьев, ЖЭТФ 51, 32 (1966)
332. В. А. Финкель, В. В. Воробьев, ЖЭТФ 51, 786 (1966).
333. D. R. Stephens, J. Phys. Chem. Solids 26, 943 (1965).
334. R. V. Colvin, S. Arajs, J. M. Peck, Phys. Rev. 122, 14 (1961).
335. R. M. Vozorth, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 118, 1493 (1960).
336. S. Arajs, Phys. Rev. 120, 756 (1960).
337. P. G. de Gennes, Compt. rend. 247, 1836 (1958).
338. P. M. Hall, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 117, 971 (1960); 122, 827 (1961).
339. W. C. Koehler, J. Appl. Phys. 36, 1080 (1965).
340. M. K. Wilkinson, W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. Cable, J. Appl. Phys. 32, 48S (1961); M. K. Wilkinson, H. R. Child, W. Koehler, J. Cable, E. O. Wollan, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-III, 27 (1962).
341. J. Cable, R. Moon, W. Koehler, E. Wollan, Phys. Rev. Lett. 12, 553 (1964).
342. N. Nereson, C. Olsen, G. Arnold, J. Appl. Phys. 33, 1135S (1962); 35, 1031S (1964); Phys. Rev. 135, A176 (1964).
343. G. Will, R. Nathans, H. Alperin, J. Appl. Phys. 35, 1045S (1964).
344. W. C. Koehler, H. K. Child, E. O. Wollan, J. W. Cable, J. Appl. Phys. 34, 1335 (1963).
345. M. Wilkinson, H. Child, W. Koehler, J. Cable, E. Wollan, Phys. Rev. 122, 1409 (1961).
346. W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-III, 32 (1962).
347. J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, J. Appl. Phys. 32, 49S (1961).
348. W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. 126, 1672 (1962); J. Appl. Phys. 33, 1124S (1962).
349. F. J. Darnell, W. H. Cloud, J. Appl. Phys. 35, 935S (1964).
350. H. E. Nigh, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 132, 1092 (1963).
351. C. D. Graham, J. Appl. Phys. 34, 1341S (1963).
352. R. V. Colvin, S. Arajs, Phys. Stat. Sol. 4, 37 (1964).
353. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, В. Е. Старцев, Сб. «Проблемы теории и применения РЗМ», Москва, 1964.
354. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ФММ 18, 26 (1964).
355. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, А. В. Педько, ЖЭТФ 40, 1562 (1961).
356. К. П. Белов, А. В. Педько, ЖЭТФ 42, 87 (1962).
357. В. И. Чечерникова, И. Поп, И. В. Буров, Е. М. Савцкий, ЖЭТФ 45, 867 (1963).

358. W. D. Corner, W. C. Rое, K. N. R. Taylor, Proc. Phys. Soc. **80**, 927 (1962).
359. В. М. Кучин, В. А. Соменко, С. Ш. Шильштейн, Ю. Б. Патрикеев, ЖЭТФ **55**, 1241 (1968).
360. D. H. Parkinson, L. M. Roberts, Proc. Phys. Soc. **B70**, 471 (1957).
361. D. H. Parkinson, F. E. Simon, F. H. Spedding, Proc. Roy. Soc. **A207**, 137 (1951).
362. J. M. Lock, Proc. Phys. Soc. **B70**, 566 (1957).
363. L. M. Roberts, Proc. Phys. Soc. **B70**, 434 (1957).
364. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, Phys. Rev. **93**, 675 (1954).
365. L. D. Jennings, R. M. Stanton, F. H. Spedding, J. Chem. Phys. **27**, 909 (1957).
366. B. C. Gerstein, M. Griffel, L. D. Jennings, R. E. Miller, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, J. Chem. Phys. **27**, 394 (1957).
367. M. Griffel, R. E. Skochdopole, F. H. Spedding, J. Chem. Phys. **25**, 75 (1956).
368. R. E. Skochdopole, M. Griffel, F. H. Spedding, J. Chem. Phys. **23**, 2258 (1955).
369. L. D. Jennings, E. Hill, F. H. Spedding, J. Chem. Phys. **34**, 2082 (1961).
370. R. M. Bozorth, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **118**, 1493 (1960).
371. D. E. Heyland, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **131**, 158 (1963).
372. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **109**, 1544 (1958).
373. D. L. Strandberg, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **127**, 2046 (1962).
374. R. W. Green, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **122**, 827 (1961).
375. B. L. Rhodes, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **109**, 1547 (1958).
376. D. D. Davis, R. M. Bozorth, Phys. Rev. **118**, 1543 (1960).
377. W. E. Henry, J. Appl. Phys. **31**, 323S (1960).
378. J. G. Daunt, сб. Prog. Low Temper. Phys., vol. 1, Amsterdam, 1955, p. 202.
379. D. H. Parkinson, Repts. Progr. Phys. (London) **21**, 226 (1958).
380. O. V. Lounasmaa, Phys. Rev. **133**, A211, A213, A502 (1964); **134**, A1620 (1964).
381. O. V. Lounasmaa, L. J. Sundström, Phys. Rev. **150**, 399 (1966); **158**, 591 (1967).
382. O. V. Lounasmaa, G. M. Kalvius, Phys. Lett. **26A**, 21 (1967).
383. R. G. Jordan, E. W. Lee, Proc. Phys. Soc. **92**, 1074 (1967).
384. S. Nakajima, Prog. Theor. Phys. **38**, 23 (1967).
385. J. J. Rhyne, S. Foner, E. J. McNiff Jr., R. Docio, J. Appl. Phys. **39**, 892 (1968).
386. M. Schieber, S. Foner, R. Docio, E. J. McNiff Jr., J. Appl. Phys. **39**, 885 (1968).
387. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, ФММ **10**, 321 (1960).
388. J. O. Dimmock, A. J. Freeman, R. E. Watson, Proc. Intern. Collog. Opt. Propert. a. Electr. Struct. Metals a. Alloys, Paris, 1965, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1966.
389. A. J. Freeman, J. O. Dimmock, R. E. Watson, Phys. Rev. Lett. **16**, 94 (1966); Phys. Rev. **167**, 497 (1968).
390. A. J. Freeman, J. O. Dimmock, R. E. Watson, Quant. Theor. Atoms, Molec. a. Solid State, Acad. Press Inc., N.Y., 1966.
391. S. C. Keeton, T. L. Loucks, Phys. Rev. **168**, 672 (1968).
392. G. S. Fleming, S. H. Liu, T. L. Loucks, Phys. Rev. Lett. **21**, 1524 (1968).
393. A. J. Blodgett, Jr., W. E. Spicer, A.Y.-C. Yu, Proc. Intern. Collog. Opt. Propert. a. Electr. Struct. Metals a. Alloys, Paris, 1965, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1966.
394. R. W. Williams, A. R. Makintosh, Phys. Rev. **168**, 679 (1968).
395. W. C. Koehler, E. O. Wollan, Phys. Rev. **92**, 1380 (1953).
396. G. J. Trammel, Phys. Rev. **92**, 1387 (1953).
397. S. Odio, D. Saint-James, J. Phys. Chem. Solids **17**, 117 (1960).
398. N. Kurti, R. S. Shafrota, Phil. Mag. **3**, 780 (1958).
399. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН **78**, 3 (1962).
400. L. R. Robinson, L. N. Ferguson, Jr. E. Milstein, Phys. Rev. **3B**, 1025 (1971).
401. R. L. White, J. P. Andelin, Jr., Phys. Rev. **115**, 1435 (1960).
402. E. Ahrhams, Phys. Rev. **98**, 387 (1955).
403. A. H. Mitchell, Phys. Rev. **105**, 1439 (1957).
404. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, ЖЭТФ **47**, 1354 (1964).
405. S. H. Liu, Phys. Rev. **121**, 451 (1961).
406. Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **50**, 379 (1966).
407. С. В. Вонсовский, Ю. П. Ирхин, М. С. Сви́рский, Изв. АН СССР, сер. физ. **30**, 906 (1966).
408. В. В. Дружинин, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **51**, 1856 (1966).

409. Т. А. Карлан, Д. Н. Lyons, Phys. Rev. 129, 2072 (1963).  
 410. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 49, 682 (1965).  
 411. Ю. А. Изюмов, Л. М. Носкова, ФТТ 4, 217 (1962).  
 412. Т. Касуя, Д. Н. Lyons, Techn. Rep. ISSP, Ser. A, № 167 (1965); J. Phys. Soc. Japan 21, 287 (1966).  
 413. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН СССР 126, 53 (1959).  
 414. Д. Н. Зубарев, УФН 71, 71 (1960).  
 415. N. Bloembergen, T. J. Rowland, Phys. Rev. 97, 1649 (1954).  
 416. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 46, 1420 (1964).  
 417. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 47, 336, 992 (1964).  
 418. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 406 (1964).  
 419. K. Yosida, A. Watabe, Prog. Theor. Phys. 28, 361 (1962).  
 420. Ю. А. Изюмов, ФТТ 4, 225 (1962).  
 421. С. В. Вонсовский, А. А. Бердышев, Ю. А. Изюмов, Б. В. Карпенко, Ю. Я. Поляк, ДАН СССР 132, 797 (1960).  
 422. А. А. Бердышев, Б. В. Карпенко, ФММ 8, 330 (1959); ЖЭТФ 36, 819 (1959).  
 423. Ю. А. Изюмов, ФММ 12, 480 (1961).  
 424. В. Н. Кащеев, М. А. Кривоглаз, ФТТ 3, 1541 (1961).  
 425. Ch. Kittel, H. Mitchell, Phys. Rev. 101, 1611 (1956).  
 426. Е. А. Туров, ФММ 4, 183 (1957).  
 427. S. H. Liu, Phys. Rev. 123, 470 (1961).  
 428. V. Jaccarino, V. T. Matthias, M. Peter, H. Suhl, J. H. Werrick, Phys. Rev. Lett. 5, 251 (1960).  
 429. Н. А. Потапов, С. В. Тябликов, ФТТ 2, 2733 (1960).  
 430. R. A. Tahir-Kheli, D. ter Haar, Phys. Rev. 130, 108 (1963).  
 431. С. В. Вонсовский, Л. Я. Кобелев, ФММ 12, 814 (1961).  
 432. J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 37, 452 (1951).  
 433. А. А. Бердышев, Б. В. Карпенко, ЖЭТФ 38, 925 (1960).  
 434. Р. Б. Закс, Л. М. Носкова, ФММ 9, 481 (1960).  
 435. А. А. Бердышев, Э. Д. Корж, ФММ 12, 476 (1961).  
 436. Ю. А. Изюмов, ФММ 11, 650 (1961).  
 437. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ФММ 17, 168 (1964).  
 438. H. Hasegawa, Prog. Theor. Phys. 21, 483 (1959).  
 439. A. J. F. Boyle, D. St. P. Vanburу, C. Edwards, Phys. Rev. Lett. 5, 553 (1960).  
 440. A. Paskin, J. Appl. Phys. 31, 318S (1960).  
 441. R. E. Watson, Phys. Rev. 139, A167 (1965).  
 442. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 14, 695 (1965); Phys. Rev. 152, 566 (1966); 178, 725 (1969).  
 443. H. P. van de Braak, W. J. Caspers, Phys. Lett. 16, 212 (1965).  
 444. A. Furrer, T. Schneider, W. Hälg, Sol. State Comm. 3, 339 (1965); 4, 99 (1966).  
 445. S. Methfessel, Zs. angew. Phys. 18, 414 (1965).  
 446. В. Б. Кобылянский, А. Е. Глауберман, Изв. АН Каз. ССР, сер. физ. № 4, 68 (1966).  
 447. A. J. Fedro, M. Bailyn, Phys. Rev. 142, 337 (1966).  
 448. K. Yosida, H. Miwa, Phys. Rev. 144, 375 (1966).  
 449. L. M. Roth, H. J. Zeiger, T. A. Kaplan, Phys. Rev. 149, 519 (1966).  
 450. A. J. Heer, A. P. Klein, P. Tu, Phys. Rev. Lett. 17, 803 (1966).  
 451. M. I. Darby, K. N. R. Taylor, J. Appl. Phys. 37, 1442 (1966).  
 452. J. Smit, J. Appl. Phys. 37, 1445 (1966).  
 453. H. Miwa, Y. Nagaoка, Phys. Lett. 22, 394 (1966).  
 454. J. Mathon, CS J. Phys. B16, 869 (1966).  
 455. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ФММ 24, 793 (1967).  
 456. V. Heine, Phys. Rev. 153, 673 (1967).  
 457. F. Sprech, Phys. Rev. 162, 389 (1967).  
 458. L. C. Davis, S. H. Liu, Phys. Rev. 163, 503 (1967).  
 459. F. Rys, J. S. Helman, W. Baltensperger, Phys. Kondens. Materie 6, 105 (1967).  
 460. H. Miwa, Prog. Theor. Phys. 34, 1040 (1967).  
 461. О. С. Ахтямов, ЖЭТФ 55, 553 (1968).  
 462. P. R. P. Silva, Phys. Rev. 166, 679 (1968).  
 463. P. A. Fedders, Phys. Rev. 168, 681 (1968); 172, 530 (1968).  
 464. G. Vertogen, Phys. Stat. Sol. 25, 729 (1968).  
 465. A. J. Fedro, T. Arai, Phys. Rev. 170, 583 (1968).  
 466. Y. A. Rocher, J. Phys. Chem. Sol. 23, 1621 (1962).  
 467. Y. A. Rocher, Adv. Phys. 11, 233 (1962).  
 468. W. Baltensperger, A. M. Graf, Helv. Phys. Acta 33, 507, 881 (1960).  
 469. Y. A. Rocher, Thèse, Paris, 1962.  
 470. J. Friedel, Canad. J. Phys. 34, 1190 (1956).  
 471. A. Blandin, J. Friedel, J. Phys. rad. 19, 573 (1958).

472. A. Blandin, J. Friedel, J. Phys. rad. 20, 160 (1959).  
473. A. Blandin, J. Phys. rad. 22, 507 (1961).  
474. R. J. Elliott, F. H. Wedgwood, Proc. Phys. Soc. 81, 846 (1963); 84, 63 (1964).  
475. H. Miwa, Proc. Phys. Soc. 85, 1197 (1965); Techn. Rep. Inst. Sol. State Phys. (Tokyo), Ser. A, № 166 (1965).  
476. P. G. de Gennes, D. Saint-James, Sol. State Comm. 1, 62 (1963).  
477. T. A. Kaplan, Phys. Rev. 124, 329 (1961).  
478. R. J. Elliott, Phys. Rev. 124, 346 (1961).  
479. H. Miwa, K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 26, 693 (1961).  
480. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 11, 253, 269 (1941).  
481. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 38, 1569 (1960).  
482. S. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys. 38, 1375 (1967).  
483. S. G. Cohen, N. Kaplan, S. Ofer, H. Zmora, Phys. Lett. 7, 91 (1963).  
484. B. Bleaneу, Proc. Roy. Soc. A276, 39 (1963).  
485. L. B. Robinson et al. Phys. Rev. 134, A187 (1964).  
486. A. Jayaraman, R. C. Sherwood, Phys. Rev. Lett. 12, 22 (1964).  
487. R. V. Flippen, J. Appl. Phys. 35, 1047 (1964).  
488. Т. Тонегава, J. Phys. Soc. Japan 19, 1168 (1964).  
489. Л. И. Винокурова, Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 48, 429 (1965).  
490. Ю. В. Ергин, ЖЭТФ 48, 1062 (1965).  
491. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev. 139, A1606 (1965).  
492. J. W. Cable, et al. Phys. Rev. 140, A1896 (1965).  
493. R. M. Xavier, X. A. da Silva, W. Baltensperger, Phys. Rev. Lett. 15, 126 (1965).  
494. C. E. Monfort, C. A. Swenson, J. Phys. Chem. Sol. 26, 623 (1965).  
495. N. Perakis, F. Kern, Phys. kondens. Materie 4, 247 (1965).  
496. N. Fukuda, Т. Огава, Т. Сода, Prog. Theor. Phys., Extr. numb. (1965).  
497. К. П. Белов, Ю. В. Ергин, ЖЭТФ 50, 560 (1966).  
498. К. П. Белов, Р. З. Левитин, Б. К. Пономарев, ЖЭТФ 51, 1634 (1966).  
499. W. C. Koehler, J. W. Cable, M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, Phys. Rev. 151, 414 (1966).  
500. H. B. Moller, J. C. G. Hounann, Phys. Rev. Lett. 16, 737 (1966).  
501. J. J. Rhyne, S. Legvold, E. T. Rodine, Phys. Rev. 154, 266 (1967).  
502. P. C. Landry, Phys. Rev. 156, 578 (1967).  
503. W. C. Koehler, J. W. Cable, H. R. Child, M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, Phys. Rev. 158, 450 (1967).  
504. F. Milstein, L. B. Robinson, Phys. Rev. Lett. 18, 308 (1967).  
505. M. Rosen, Phys. Rev. Lett. 19, 695 (1967).  
506. J. J. Rhyne, A. E. Clark, J. Appl. Phys. 38, 1379 (1967).  
507. M. W. Stringfellow, C. G. Windsor, Proc. Phys. Soc. 92, 408 (1967).  
508. Ю. П. Ирхин, В. В. Дружинин, А. А. Казаков, ЖЭТФ 54, 1183 (1968).  
509. М. М. Фартзинов, М. Б. Сагдаткиреева, ФММ 28, 208 (1969),  
510. Л. М. Носкова, ФММ 25, 397 (1968).  
511. O. K. Andersen, T. L. Loucks, Phys. Rev. 167, 551 (1968).  
512. R. M. White, R. L. White, Phys. Rev. Lett. 20, 62 (1968).  
513. J. H. Van Vleck, J. Appl. Phys. 39, 365 (1968).  
514. T. Nagamiya, J. Appl. Phys. 39, 373 (1968).  
515. S. Foner, E. J. McNiff, Jr., V. Sadogopan, Phys. Rev. Lett. 19, 1233 (1967).  
516. G. S. Knapp, E. Corenzwit, C. W. Chu, Sol. St. Comm. 8, 639 (1970).  
517. G. S. Knapp, J. Appl. Phys. 41, 1073 (1970).  
518. R. L. Jacobs, Proc. Phys. Soc. C1, 492 (1968).  
519. P. Mansa, G. Muha, Sol. St. Comm. 7, 849 (1969).  
520. E. C. Snow, J. T. Waber, Acta Metallurgica 17, 623 (1969).  
521. K. J. Duff, T. P. Das, Phys. Rev. B3, 192 (1971).  
522. A. Sakurai, Prog. Theor. Phys. 39, 312 (1968).  
523. Л. А. Максимов, К. А. Кикоин, ФММ 28, 43 (1969).  
524. R. Kishore, S. K. Joshi, Phys. Rev. 186, 484 (1969).  
525. Д. И. Хомский, ФММ 29, 31 (1970).  
526. A. K. Rajagopal, Nuov. cim. 1B, 48 (1971).  
527. Л. Д. Дидух, ФММ 27, 1109 (1969).  
528. Э. Л. Нагаев, ФТТ 9, 2469 (1967); 11, 2779; 3437 (1969); 12, 607, 1109, 2137; 13, 41 (1970); ЖЭТФ 54, 317 (1968); 56, 1013; 57, 469, 1274 (1969); 58, 1269; 59, 1215 (1970); ФММ 29, 905 (1970).  
529. E. A. S. Lewis, Phys. Rev. 1B, 4368 (1970).  
530. C. Jackson, Phys. Rev. 178, 949 (1969).  
531. Е. А. Туров, в сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, Физматгиз, 1961.  
532. R. E. Watson, A. J. Freeman, S. Koide, Phys. Rev. 180, 625 (1969).  
533. G. Vamhanidis, J. Phys. Chem. Solids 31, 503 (1970).

## АТОМНЫЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

### § 1. Классификация магнитных сплавов

В главах 19 и 20 рассматривались вопросы теории ферро- и антиферромагнетизма в основном чистых элементов — металлов (гл. 20) и диэлектриков (гл. 19). Однако несравненно более многочисленную группу магнитно-упорядоченных веществ составляют металлические сплавы и неметаллические соединения. Их изучение представляет двойкий интерес. В научном аспекте он связан с тем, что, изучая зависимость магнитных свойств от состава и кристаллической структуры сплавов и соединений, можно глубже подойти к решению проблемы возникновения магнитно-упорядоченного состояния вообще. В практическом же аспекте важность этой проблемы вполне очевидна, поскольку все технические ферро- и ферри-магнитные материалы являются сплавами или соединениями. Здесь мы рассмотрим вопрос об атомном магнитном порядке металлических сплавов и интерметаллических соединений.

Классификация ферромагнитных сплавов может быть проведена по различным признакам. Одним из таких признаков является электронная структура атомов их компонент.

I. Сплавы переходных *d*- и *f*-элементов между собой.

а. Сплавы переходных ферромагнитных металлов (Fe — Ni, Fe — Co, Co — Ni, Fe — Co — Ni, Fe — Gd, Gd — Dy и т. д.).

б. Сплавы переходных ферромагнитных и антиферромагнитных или парамагнитных металлов (Fe — Cr, Fe — Mn, Fe — Pd, Ni — Ti, Co — V, Co — Pt, Gd — V, Eu — V, Gd — Sc и т. п.).

в. Сплавы переходных антиферромагнитных металлов с парамагнитными металлами (Cr — Pt, Mn — Pt и т. п.)

II. Сплавы переходных металлов с нормальными элементами.

а. Сплавы переходных ферромагнитных металлов с нормальными элементами (Ni — Cu, Co — Ag, Ni — Al, Ni — Si, Fe — Si, Fe — Al, Ni — N и т. п.).

б. Сплавы переходных антиферромагнитных *d*-металлов (Mn и Cr) с нормальными элементами (гейслеровы сплавы \*)  $Cu_2MnM$ , где  $M = Al, Ge, Zn, Sn, As, In, Sb, Bi, Ga$  и др.;  $Mn_4N, ZnCMn_3, AlCMn_3, CuCMn_3, Mn — Au, Mn — P, Mn — As, Mn — Sb, Mn — Bi, Mn — S, Mn — Se, Mn — Te, Mn — C, Mn — Sn, Mn — H, Mn — V$  и т. п.

в. Сплавы переходных парамагнитных металлов с нормальными элементами:  $ZrZn_2$  (Маттиас и Бозорт [4]),  $Sc_3In$  (точнее, в интервале составов

---

\*) Собственно гейслеровыми сплавами называют тройные сплавы  $Cu_2MnSn$ , а также  $Ag_2MnAl, Au_2MnAl$  и др. Ферромагнетизм в них был впервые открыт в сплаве  $Cu_2MnSn$  Гейслером [1] в 1898 г. Их структура была впервые исследована Брэдли и Роджерсом [2] на примере сплава  $Cu_2MnAl$ . Они имеют структуру упорядоченной о. ц. к.  $\beta$ -фазы с ионами меди в вершинах куба, а ионы Mn и Al чередуются в центрах кубов. Более подробные данные можно найти в монографиях Бозорта (1956), Гудинафа (1969), а также в работах Оксли и др. [3, 354—380].

$\text{Sc}_{0,762}\text{In}_{0,238}$  —  $\text{Sc}_{0,758}\text{In}_{0,242}$ ; Маттиас и др. [5]) и  $\text{Au}_4\text{V}$  (точнее, в интервале составов 18,99—24,01 ат. % V; Кревелинг и др. [6] \*).

Другой способ классификации связан с характером распределения атомов различных компонент по различным типам узлов кристаллической решетки: 1) неупорядоченные твердые растворы ( $\text{Ni} - \text{Cu}$ ,  $\text{Ni} - \text{Co}$  и т. п.), 2) упорядоченные сплавы ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{MnAu}_3$ ,  $\text{ZnCMn}_3$ ,  $\text{CrPt}_3$  и т. п.) и 3) интерметаллические соединения ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{FeBe}_3$ ,  $\text{MnAs}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ ,  $\text{CrTe}$ ,  $\text{MnP}$  и т. п.).

Наконец, можно провести классификацию по типам кристаллохимических структур и связей: 1) сплавы с о. ц. к. структурой [ $\text{Fe} - \text{Ti}$ ,  $\text{Fe} - \text{V}$ ,  $\text{Fe} - \text{Co}$  и т. п.; см., например, табл. XVII в книге Гудинафа (1969)]; 2) сплавы с кристаллической решеткой с плотной упаковкой (г. ц. к. и гекс. п. у.) [сплавы  $\text{Ni}$  (г. ц. к.) и  $\text{Co}$  (гекс. п. у.) с  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  (г. ц. к. и гекс. п. у.) и др.]; 3) ионные соединения с металлической проводимостью со структурой корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , со структурой каменной соли:  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{CuN}$ ,  $\text{TiO}$  и  $\text{VO}$  и некоторые другие.

Ионные соединения нормальных элементов, как правило, являются диэлектриками (уровень Ферми лежит в запрещенной области энергий между целиком заполненной полосой энергии и пустой; см. гл. 12). Однако если в состав ионного соединения входят катионы переходных  $d$ -элементов, то появляется возможность электропроводности, обусловленной  $d$ -электронами. Здесь мыслимы два случая [подробнее см. гл. III в монографии Гудинафа (1969)]:  $R_{tt} > R_c$  и  $R_{tt} < R_c$  (где  $R_c$  — некоторое критическое расстояние между соседними ионами в кристаллической решетке, а  $R_{tt}$  минимальное расстояние между соседними ионами переходных элементов). В первом случае имеем ионное соединение, в котором при наличии ионов переходного элемента разной валентности в эквивалентных узлах решетки наблюдается очень низкая подвижность носителей тока, осуществляемая процессами перескока  $d$ -электронов от иона с более низкой валентностью к иону с более высокой валентностью. Во втором случае ( $R_{tt} < R_c$ ) в кристалле возникает частично заполненная  $d$ -полоса, которая и приводит к металлической проводимости.

## § 2. Атомные магнитные моменты и точки Кюри ферромагнитных сплавов

Остановимся теперь на анализе некоторых опытных фактов, касающихся основных магнитных параметров ферромагнитных сплавов: средних атомных магнитных моментах  $\bar{p}$  (в единицах  $\mu_B$ ) и точках Кюри  $\Theta$  и их качественных объяснениях.

1. Бинарные сплавы  $\text{Fe} - \text{Ni}$ ,  $\text{Fe} - \text{Co}$  и  $\text{Ni} - \text{Co}$ . Прежде всего приведем данные о  $\bar{p}$  и  $\Theta$  для трех бинарных систем сплавов ферромагнитных  $3d$ -металлов:  $\text{Fe} - \text{Ni}$  [Хансен (1941)],  $\text{Fe} - \text{Co}$  [Эллис и др. [7]] и  $\text{Ni} - \text{Co}$  [Бозорт (1956)], которые показаны на рис. 21.1—21.6. Отметим некоторые главные особенности этих кривых. Для сплавов  $\text{Ni} - \text{Co}$  зависимости точки Кюри и среднего момента от состава имеют вид монотонных кривых (рис. 21.3 и 21.6). В сплавах  $\text{Fe} - \text{Co}$  (рис. 21.2 и 21.5) картина более сложная. Кривые для  $\bar{p}$  и  $\Theta$  носят не монотонный характер и в области составов 75—80%  $\text{Co}$  на кривой  $\bar{p}$  имеется скачок, а на кривой  $\Theta$  — излом. Это связано с наличием на диаграмме состояний области  $\alpha + \gamma$ . При 17%  $\text{Co}$  кривая  $\Theta$  пересекает границу  $\alpha + \gamma$ -области. В этом

\*) В соединении  $\text{ZrZn}_2$  атомный магнитный момент насыщения равен  $\bar{p} = 0,13 \mu_B$  на молекулу  $\text{ZrZn}_2$ , точка Кюри  $\Theta \approx 35^\circ \text{K}$ ; в  $\text{Sc}_3\text{In}$  момент  $\bar{p} = 0,16 \mu_B$  на молекулу  $\text{Sc}_3\text{In}$ ,  $\Theta \sim 5-6^\circ \text{K}$ ; в  $\text{Au}_4\text{V}$   $\bar{p} \sim 0,41 \mu_B$  на атом  $\text{V}$ ,  $\Theta \approx 42-43^\circ \text{K}$ .

случае (в интервале составов 20—75% Co) кривая  $I_s(T)$  имеет резкий спад до нуля (рис. 21.7). Экстраполируя кривые  $I_s^*(T)$  в область температур выше температуры  $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, Форре [8] определил более высо-

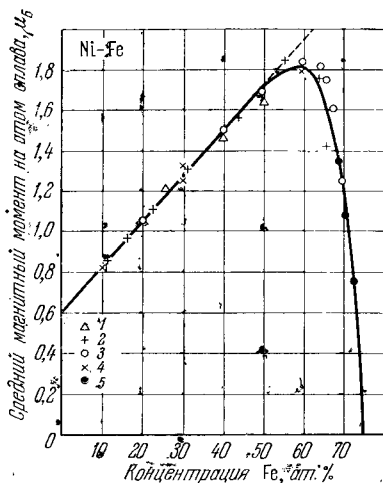


Рис. 21.1. Значения среднего магнитного момента  $\mu_{\text{спл}}$  (на атом сплава) для неупорядоченных сплавов Ni — Fe, вычисленные по формулам (21.144), (21.148) (сплошная кривая), и экспериментальные точки. 1 — Шалл и Уилкинсон [34]; 2 — Кондорский и Федотов [33]; 3 — Крэнли и Халлам [29]; 4 — Коллина и др. [35]; 5 — Бандо [326].

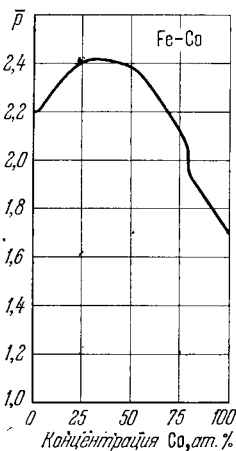


Рис. 21.2. Зависимость среднего атомного магнитного момента насыщения  $\bar{\mu}$  (в  $\mu_B$ ) сплава Fe — Co от концентрации Co (в ат. %).

кие «виртуальные» точки Кюри как температуры, при которых сплав перешел бы в парамагнитное состояние, если бы о. ц. к.  $\alpha$ -фаза не переходила в г. ц. к.  $\gamma$ -фазу. Еще более сложной является зависимость  $\bar{\mu}$  и  $\Theta$

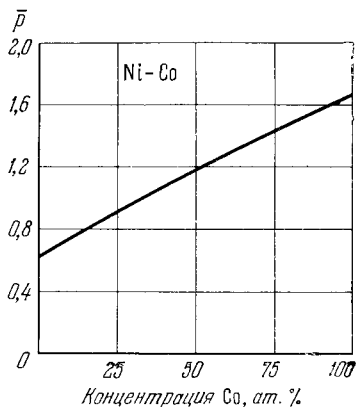


Рис. 21.3. Зависимость среднего атомного магнитного момента насыщения  $\bar{\mu}$  (в  $\mu_B$ ) сплава Ni — Co от концентрации Co (в ат. %).

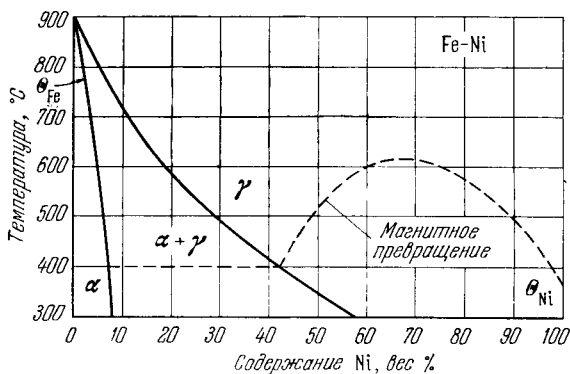


Рис. 21.4. Диаграмма фазового равновесия сплавов Fe—Ni. Сплошные линии — границы фазовых ( $\alpha$ ,  $\alpha + \gamma$  и  $\gamma$ ) областей по данным Оуэна и Салли [327]. Штриховая линия — линия точек Кюри по данным Пешара [328] и ( $\Theta_{\text{Fe}}$ ,  $\Theta_{\text{Ni}}$ ) — точки Кюри соответственно чистых Fe и Ni).

от состава в сплавах системы Ni — Fe. Из рис. 21.4 видно, что для концентраций Ni более чем 30—36% кривая ферромагнитного превращения непрерывна и однозначна (но не монотонна). Сплавы же с содержанием Ni меньше чем 30—36% необратимые из-за явлений переохлаждения или перегрева при структурных превращениях в этих сплавах.

2. Сплавы никеля и железа с нормальными металлами. а. Эмпирические зависимости. При изучении бинарных сплавов Ni с непереходными нормальными металлами при малых концентрациях последних, когда сплав еще ферромагнитен, Садрон [9] обнаружил следующую эмпирическую закономерность: замена каждого атома Ni атомом нормального элемента

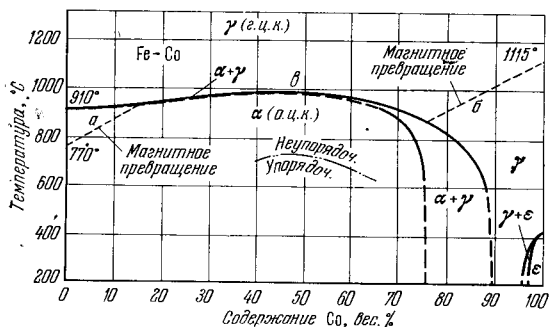


Рис. 21.5. Диаграмма фазового равновесия сплавов Fe — Co. Сплошная и толстая штриховая линии — границы фазовых ( $\alpha$ ,  $\alpha + \gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma + \epsilon$  и  $\epsilon$ ) областей. Линия точек Кюри (тонкая штриховая) имеет три участка: а — внутри  $\alpha$ -области, б — внутри  $\gamma$ -области и в — совпадает с границей  $\alpha$ - и  $\gamma$ -областей. Штрих-пунктирная линия показывает фазовый переход между упорядоченным и неупорядоченным сплавами.

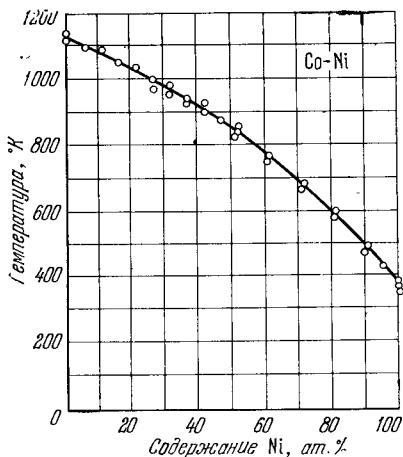


Рис. 21.6. Зависимость точек Кюри сплавов Co — Ni от состава сплава.

валентности  $v$  уменьшает средний атомный момент сплава  $\bar{p}_{\text{спл}}$  на величину  $(v/100)v$  ( $v$  — ат. % примеси в сплаве), т. е.

$$\bar{p}_{\text{спл}} = \bar{p}_{\text{Ni}} - \frac{v}{100}v. \quad (21.1)$$

В менее яркой форме это наблюдается и в сплавах на основе Co. Формула (21.1) лучше всего оправдывается для сплавов системы Ni — Cu.

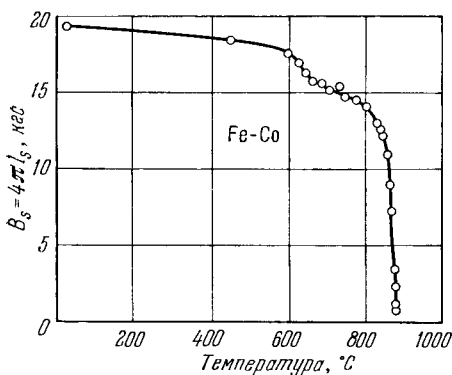


Рис. 21.7. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности (индукции  $V_s = 4\pi I_s$ ) сплава Fe — Co состава 50 ат. % Fe и 50 ат. % Co, когда линия точек Кюри совпадает с границей  $\alpha$ - и  $\gamma$ -областей (см. участок в линии точек Кюри на рис. 21.5) (Кюльвейн [117]).

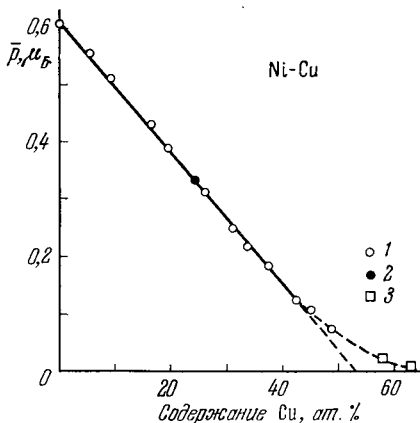


Рис. 21.8. Зависимость среднего атомного магнитного момента  $\bar{p}_{\text{спл}}$  (в  $\mu_B$ ) сплава в системе Ni — Cu от состава. 1 — данные Аэрна и др. [10], 2 — Оливера и Саксмита [11], 3 — Арротта [12].

На рис. 21.8 приведены данные для  $\bar{p}_{\text{спл}}$ , а на рис. 21.9 — для  $\Theta$  в системе Ni — Cu по работам [10—13]. На рис. 21.10 и 21.11 приведены другие примеры для сплавов Ni — Al, Ni — Si, Ni — Ge, Ni — Sb, Ni — Sn, Ni — Zn по данным [14, 15, 9].



Для сплавов Fe с нормальными металлами наблюдается совершенно другая зависимость  $\bar{p}$  от концентрации примеси. Это было впервые показано в работах Фалло [16, 17] на сплавах Fe — Al, Fe — Si, Fe — Au, Fe — Zn, Fe — Sn, Fe — V. При малых концентрациях было найдено, что средний атомный момент сплава зависит от числа атомов железа и не зависит от валентности атома примеси, т. е.

$$\bar{p}_{\text{спл}} = \bar{p}_{\text{Fe}} \left(1 - \frac{\nu}{100}\right). \quad (21.2)$$

б. Феноменологическая трактовка сплавов на основе Ni. Рассмотрим подробнее случай, описываемый формулой (21.1). Из нее следует [см. Дорфман (1955)], что если бы атомы примеси имели нулевую валентность ( $\bar{\nu} = 0$ ), то при концентрациях  $\nu$  в области ее применимости величина  $\bar{p}_{\text{спл}}$

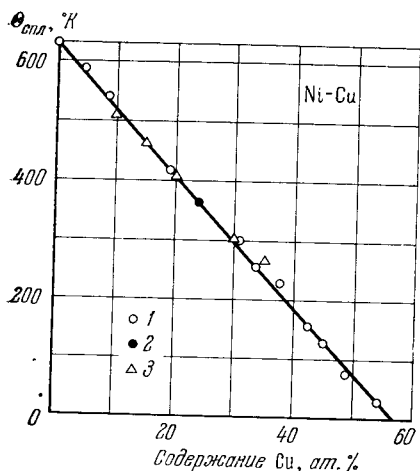


Рис. 21.9. Зависимость точки Кюри в системе сплавов Ni — Cu от состава. 1 — данные Аэрна и др. [10]; 2 — Оливера Саксмита [11]; 3 — Мейера и Вольфа [13].

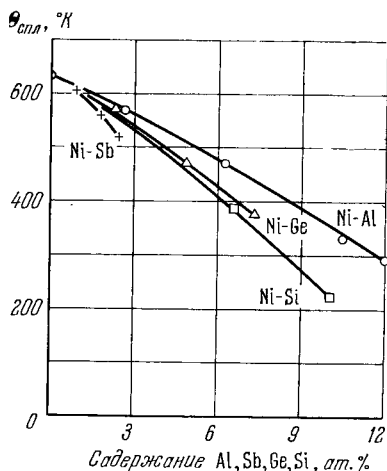


Рис. 21.10. Зависимость точек Кюри сплавов Ni (с Al, Ge, Sb и Si) от содержания примеси (Кронгл и Мартин [15]).

не зависела бы от концентрации немагнитных атомов примеси. Это означает, что средний атомный момент (магнитное насыщение) самого растворителя и его сплава является свойством всего кристалла в целом, а не аддитивным свойством отдельных его атомов. Второе слагаемое в (21.1) входит со знаком минус, поэтому оно дает вклад в намагниченность, антипараллельный моменту растворителя. Следуя Крэнглю и Мартину [15], можно чисто феноменологически с помощью (21.1) описать перестройку в системе электронов в бинарных сплавах Ni с нормальными элементами (со стороны концентраций, богатых Ni). Обозначим через  $n_0$  число незанятых мест на узел в  $3d$ -полосе с данной проекцией спина (+). Тогда число таких мест в сплаве с концентрацией  $\nu$  будет:  $n_{\text{спл}} = n_0(1 - \nu) - \nu\nu$ . Экспериментально наблюдаемый средний момент связан с числом  $n$  соотношением  $\bar{p} = (1/2)gn$ , где  $g$  — фактор Ланде. Резонансные наблюдения Стендли и Рейха [18] показали, что в системах Ni — Al и Ni — Sb, а также в Ni — Cu фактор  $g$  не зависит сколько-нибудь существенно от состава сплава, по крайней мере в интервале концентраций  $\nu$ , для которых справедлива формула (21.1). Поэтому можно принять, что

$$\bar{p}_{\text{спл}} = \frac{1}{2}g[n_0(1 - \nu) - \nu\nu],$$

или

$$\nu = - \left[ \frac{2}{g} \frac{d\bar{p}_{\text{спл}}}{d\nu} + n_0 \right]. \quad (21.3)$$

Для Ni по данным Стендли и Рейха [18], а также [19, 20]  $g = 2,20 \pm 0,03$ .

Если для  $\bar{p}_{Ni}$  принять значение 0,606, то  $n_0 = 0,55$ . В табл. 21.1 приведены опытные данные для  $d\bar{p}_{спл}/dv$  и вычисленные по (21.3) значения  $v$  для семи никелевых сплавов (при  $n_0 = 0,55$  и  $g = 2,20$ ). Ни в одном случае  $v$  не равно валентности изолированного атома, и следовательно, не все внешние  $s$ - и  $p$ -электроны переходят на незанятые состояния в «магнитной» энергетической  $d$ -полосе никеля. Значения числа  $\delta$  в последнем столбце

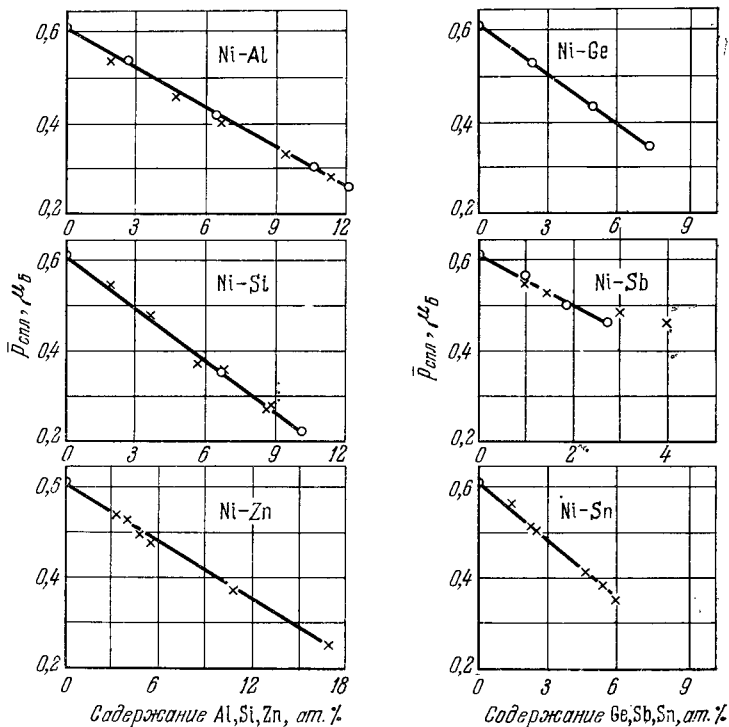


Рис. 21.11. Зависимость среднего атомного магнитного момента  $\bar{p}_{спл}$  сплавов Ni с Al, Ge, Si, Sb, Zn, Sn от содержания примеси (Крэнл и Мартин [15]).

табл. 21.1 равны разности между валентностью изолированного атома примеси и рассчитанной величиной  $v$ . Это та доля «валентных» электронов примеси, которая не влияет на магнитные свойства сплава. По-видимому,

Таблица 21.1

Зависимость атомных магнитных моментов  $p_{спл}$  никелевых сплавов с нормальным элементом от состава (концентрации примеси  $v$ ), а также значения валентности  $v$  атомов примеси в сплаве

Растворимый элемент	Валентность изолированных атомов	$\frac{d\bar{p}_{спл}}{dv}$	$v$ *)	$\delta$ **)
Cu	1	1,14	$0,48 \pm 0,02$	0,5
Zn	2	2,11	$1,37 \pm 0,05$	0,6
Al	3	2,8	$1,99 \pm 0,08$	1,0
Si	4	3,77	$2,87 \pm 0,05$	1,1
Ge	4	3,7	$2,84 \pm 0,05$	1,2
Sn	4	4,22	$3,29 \pm 0,06$	0,7
Sb	5	5,31	$4,27 \pm 0,12$	0,7

\*) Значения  $v$  вычисляются по формуле (21.3).

\*\*)  $\delta$  — разность между валентностью изолированного атома и ее значением, рассчитанным по формуле (21.3) для сплава.

эти электроны «уходят» в систему немагнитных коллективизированных электронов проводимости кристалла. Однако магнитные измерения сами по себе не могут дать нам точный ответ на этот вопрос.

в. Модель «жесткой» полосы. При рассмотрении металлических сплавов весьма распространенной является модель «жесткой» полосы (rigid band). Для ферромагнитных сплавов ее впервые применил Мотт [21].

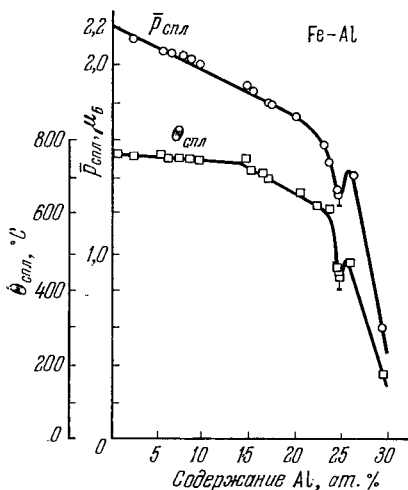


Рис. 21.12. средние атомные магнитные моменты  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$  (в магнетонах Бора  $\mu_B$ ) и точки Кюри  $\theta_{\text{спл}}$  в системе сплавов Fe — Al как функции концентрации Al (Фалло [16]).

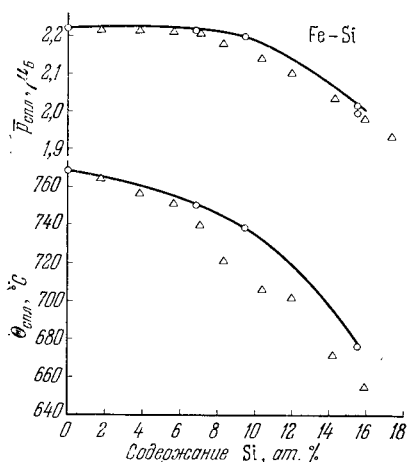


Рис. 21.13. Средние атомные магнитные моменты (на атом Fe) в магнетонах Бора  $\mu_B$  и точки Кюри  $\theta_{\text{спл}}$  в системе сплавов Fe — Si как функции концентрации Si (Парсонс и др. [23]).

Согласно этой модели предполагается, что в сплавах, подобных Ni — Cu, Ni — Zn и т. д., форма кривой для плотности электронных уровней  $g(\epsilon)$  в энергетической полосе не меняется в широком интервале концентраций.

Если меняется число электронов, приходящихся на узел решетки, то, конечно, меняется энергия Ферми  $\zeta_0$ . Поэтому модель «жесткой полосы» весьма приближена, в особенности когда атомы сплаваемых элементов сильно различаются по своей электронной структуре. Тем не менее эта модель

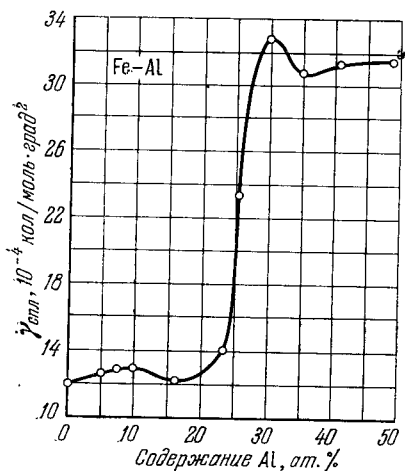


Рис. 21.14. Коэффициент  $\gamma_{\text{спл}}$  электронного вклада в теплоемкость в сплавах Fe — Al как функция содержания Al (в ат.%) (Ченг и др. [24]).

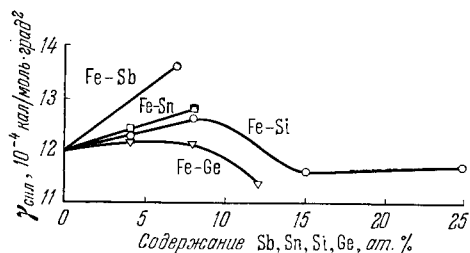


Рис. 21.15. Коэффициент  $\gamma_{\text{спл}}$  электронного вклада в теплоемкость в сплавах Fe — Sb, Fe — Sn, Fe — Si, Fe — Ge как функция содержания растворенного элемента (в ат.%) (Гупта и др. [25]).

может быть использована как первое качественное описание при не очень больших концентрациях. Очевидно, что формула (21.1) будет находиться в полном соответствии с моделью «жесткой полосы», если предположить, что все лишние электроны атомов добавляемого к никелю элемента заполняют «дырки» в его единственной незаполненной 3d-подполосе,

г. Феноменологическая трактовка сплавов на основе Fe. Обратимся теперь к формуле (21.2), справедливой для сплавов Fe с нормальными элементами. На рис. 21.12 приведены данные Фалло [16] для  $\bar{p}_{\text{спл}}$  и точек Кюри  $\Theta_{\text{спл}}$  для сплавов системы Fe — Al. Аналогичные результаты были также получены в работе Арротта и Сато [22]. На рис. 21.13 приведены аналогичные результаты работы Парсонса и др. [23] для сплавов Fe — Si. Из начальных (прямолинейных) участков кривых для  $\bar{p}_{\text{спл}}$  на рис. 21.12

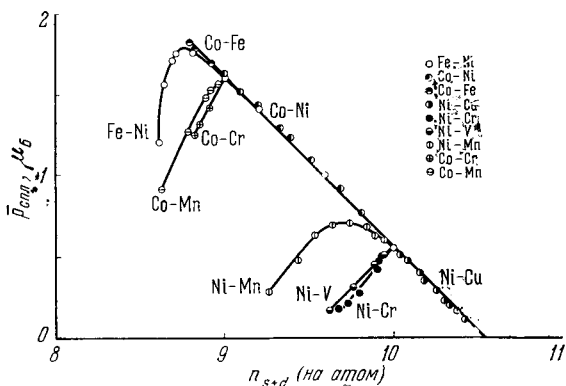


рис. 21.16. Средний атомный магнитный момент  $\bar{p}_{\text{спл}}$  (в магнетонах Бора  $\mu_B$ ) как функция числа  $3d + 4s$ -электронов  $n_{s+d}$  на атом для г.ц.к. бинарных сплавов Fe, Co и Ni (кривая Слэтера — Полинга) Крэнгл и Халлам [29]).

21.14 для Fe — Al и на рис. 21.15 для Fe — Sb, Fe — Sn, Fe — Si и Fe — Ge. Из кривых рис. 21.15 видно, что  $\gamma_{\text{спл}}$  при концентрациях ниже 20—25% меняется весьма незначительно. Это и можно рассматривать как указание на то, что уровень Ферми слабо смещается. Резкое изменение величины  $\gamma_{\text{спл}}$  в случае сплава Fe — Al (рис. 21.14) при содержании алюминия 25% согласуется с таким же резким (а также немонотонным!) спадом на кривых для  $\bar{p}_{\text{спл}}$  и  $\Theta_{\text{спл}}$  (рис. 21.12). Очевидно, что при этой концентрации и выше модель «жесткой полосы» уже неприменима. Сато и Арротт [26], например, считают, что с ростом содержания алюминия изменяется знак энергии обменного взаимодействия между атомами железа.

### 3. Кривая Слэтера—Полинга.

Магнитные моменты бинарных ферромагнитных сплавов Ni, Co и Fe между собой и с другими переходными  $3d$ -металлами обычно принято представлять на кривой Слэтера [27] — Полинга [28] (рис. 21.16, 21.17). Эта кривая была уточнена в последнее время в работах Крэнгла и Халлама [29]. На рис. 21.16 приведены данные для средних атомных магнитных моментов  $\bar{p}_{\text{спл}}$  (в  $\mu_B$ ) для сплавов с г.ц.к. решеткой в зависимости от среднего числа электронов  $n_{s+d}$  на атом (т. е. от концентрации сплава!). На рис. 21.17 приведены такие же данные для сплавов с о.ц.к. решеткой. При этом основные данные для

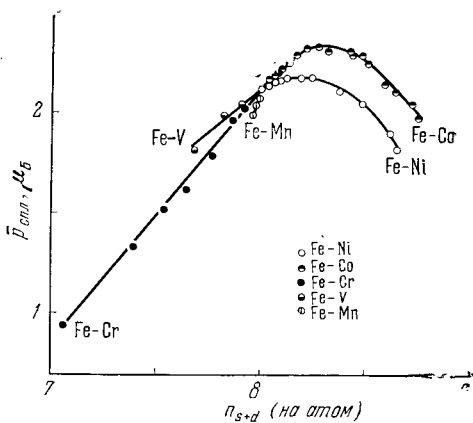


Рис. 21.17. Средний атомный магнитный момент  $\bar{p}_{\text{спл}}$  (в магнетонах Бора  $\mu_B$ ) как функция числа  $3d + 4s$ -электронов  $n_{s+d}$  на атом для о.ц.к. бинарных сплавов железа (Крэнгл и Халлам [29]).

сплавов Ni — Cu взяты из работы Аэрна и др. [10]. Изучались и другие сплавы Co — Fe, Co — Ni [30]; Ni — Cr, Ni — V, Ni — Mn, Fe — Mn [9]; Co — Cr, Co — Mn [31]; Fe — V, Fe — Cr [16], Fe — Ni [29] \*). Из рис. 21.16 видно, что в сплавах, богатых Ni, с г. ц. к. решеткой,  $n$  меняется линейно со средним числом  $3d + 4s$ -электронов на атом. Наклон прямой мало отличается от единицы и одинаков для сплавов различных

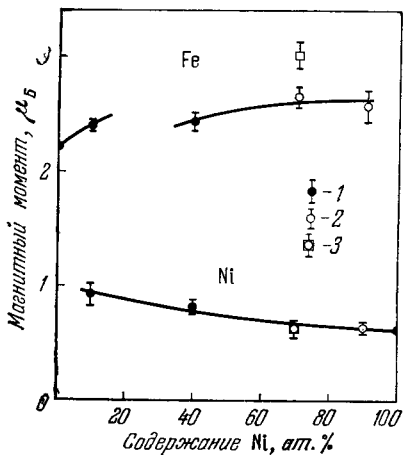


Рис. 21.18. Парциальные магнитные моменты, связанные с  $3d$ -электронами в сплавах Fe — Ni как функции состава (Коллинз и Форсайт [36]). 1 — точки, полученные с помощью поляризованных нейтронов; 2 и 3 — для упорядоченных сплавов.

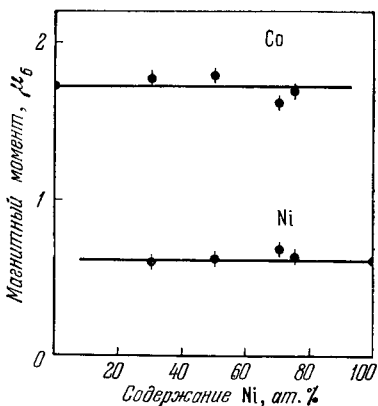


Рис. 21.19. Парциальные магнитные моменты, связанные с  $3d$ -электронами в сплавах Ni — Co как функции состава (Коллинз и Уилер [118]).

систем (Ni — Cu, Ni — Co, Ni — Fe). Поведение среднего атомного момента  $n$  в этих системах хорошо описывается в рамках модели «жесткой подосы» (см. выше).

4. **Парциальные атомные моменты компонент сплавов** (по нейтронографическим измерениям). На первый взгляд может показаться, что эти «магнитные» данные находятся в противоречии с нейтронографическими результатами Шалла и Уилкинсона [34] и других [35—37] \*\*), в которых была обнаружена пространственная локализация магнитных моментов, связанных с ионами Ni, Fe и Co. При этом наблюдаемые парциальные магнитные моменты ионов отдельных компонент сплавов Fe — Ni и особенно Ni — Co мало отличались от их значений для чистых металлов (рис. 21.18 и 21.19). В случае же сплава Co — Fe момент атома Co не меняется, а момент атома Fe растет от  $2,2\mu_B$  для чистого железа, до  $2,9\mu_B$  при 50% Co и выше (рис. 21.20). Однако фактически между нейтронографическими данными и зонной моделью нет противоречия, поскольку существование локализованной зарядовой или спиновой плотности для коллективизированных электронов в металлических кристаллах отнюдь не «противопоказано» с точки зрения зонной модели (см., например, обзор Вонсовского и Изюмова [38] и работу Изюйма и др. [39]).

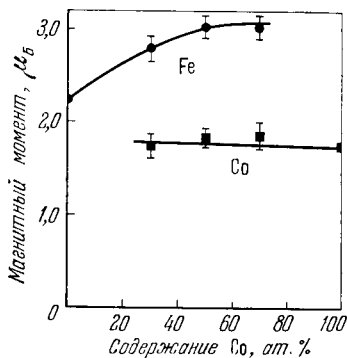


Рис. 21.20. Парциальные магнитные моменты, связанные с  $3d$ -электронами в сплавах Fe — Co как функции состава (Коллинз и Форсайт [36]).

\*) Эти сплавы изучались ранее в работах Пешара [32], Кондорского и Федотова [33].

\*\*) Этот вопрос рассмотрен в § 44 монографии Изюмова и Озерова (1966).

5. «Аномалии» на кривой Слэтера — Полинга. Совершенно иное «аномальное» поведение наблюдается для магнитных моментов сплавов Ni, Co, и Fe с Cr, Mn и V, а также Fe с Co и Ni при больших концентрациях Fe (см. рис. 21.16 и 21.17). Одно из возможных объяснений этого состоит в том, что примесные атомы переходных элементов (V, Cr и Mn) входят в ферромагнитную матрицу (Ni, Co и Fe) с антипараллельными моментами (т. е. что существует антиферромагнитная связь между примесными атомами и атомами матрицы). Однако Фридель [40—42] указал еще на один, по-видимому, более важный механизм влияния примесных атомов на моменты соседних атомов матрицы. Он предположил, что уменьшение спонтанного момента, например, в сплаве Ni — V связано главным образом с уменьшением моментов атомов Ni, окружающих примесный центр. Экспериментальную проверку этого предположения для сплавов на основе Ni предприняли Лоу и Коллинз [37]. Они провели сравнительные нейтроннографические измерения парциальных магнитных моментов в двух нормальных (следующих кривой Слэтера — Полинга) сплавах (Ni — Fe и Ni — Mn) и в двух аномальных (Ni — V и Ni — Cr) при концентрациях примесей Fe, Mn, V и Cr порядка 1,5%. Эти измерения действительно показали, что в сплавах Ni — V и Ni — Cr имеют место заметные нарушения в распределении магнитных моментов вокруг атома примеси. В случае же сплавов Ni — Fe и Ni — Mn (при 1,5 ат. % Fe и Mn) таких нарушений не наблюдалось и все изменения в атомных моментах ограничиваются самим атомом примеси. При этом нейтронные измерения показали, что в случае сплава Ni — Cr момент атома примеси (Cr) равен  $+0,6\mu_B$ , а его ближайших соседей атомов Ni составляет  $+0,23\mu_B$ . В случае сплава Ni — V имеем соответственно  $-1,2\mu_B$  и  $+0,32\mu_B$ . Эти значения согласуются с величиной начального наклона кривых  $\bar{\mu}_{\text{спл}}/dv$  для этих сплавов [Бозорт (1956)]. Согласно Фриделю [40, 41], присутствие атома примеси в матрице типа Ni или Co приводит к возникновению связанного состояния, отщепляемого от каждого из двух  $3d$ -подполос (с противоположной ориентацией спинов). Эти состояния смещаются в область более высоких энергий. Расщепление между этими дискретными уровнями зависит от величины возмущения. Предполагается, что у Ni одна из  $3d$ -подполос заполнена целиком, а вторая — частично. Фридель [40, 41] принимает, что в сплавах, не «укладывающихся» на кривую Слэтера — Полинга, дискретный уровень примеси, отщепленный от заполненной  $3d$ -подполосы, смещается вверх и оказывается выше уровня Ферми. Поэтому электрон с этого уровня переходит в частично заполненную  $3d$ -подполосу. Если каждое состояние пятикратно вырождено, то это приводит к уменьшению момента на  $10\mu_B$  на каждый атом примеси.

В добавление к этому эффекту наблюдаются явления, связанные с экранировкой заряда вокруг примесного атома. А именно, если  $\Delta Z$  разность атомных номеров атомов матрицы и примеси, то следует ожидать, что вокруг атома примеси будет на  $\Delta Z$  электронов меньше, чем у узла решетки невозмущенной матрицы. Поскольку эти «исчезнувшие» электроны почти все удаляются из состояний с высокой плотностью из незаполненной  $3d$ -подполосы, то следует ожидать возрастания магнитного момента на величину  $\Delta Z\mu_B$ . Поэтому в случае сплавов, не следующих кривой Слэтера — Полинга, модель Фриделя предсказывает, что полное изменение момента на каждый растворенный атом равно  $(\Delta Z - 10)\mu_B$ , что находится в прекрасном согласии с опытом. С другой стороны, в сплавах, которые следуют кривой Слэтера — Полинга, дискретные уровни примеси, соответствующие целиком заполненной  $3d$ -подполосе, остаются ниже уровня Ферми (поскольку возмущение в этих системах слабее), и поэтому следует учитывать лишь эффект экранировки.

Оба описанных механизма могут приводить к различным изменениям пространственного распределения магнитного момента вблизи растворенного атома примеси. Высокая плотность уровней в незаполненной  $3d$ -

подполосе позволяет эффективно экранировать различие в заряде ядер  $\Delta Z$  на самом примесном узле. Вместе с тем волновые функции примесных состояний относительно сильно размазаны по пространству, так как они построены из ограниченного числа  $3d$ -волновых функций. Заряд, возникающий при освобождении этих состояний, будет поэтому размазан на большем объеме, чем тот, который связан с экранировкой.

Более сложную картину распределения плотности магнитных моментов обнаружили Коллинз и Лоу [43] в случае сплавов на основе железа (Fe — Mn, Fe — Cr и Fe — V с 1 ат. % примесей). В случае сплава Fe — Mn атом примеси Mn не вызывает изменения в моментах, окружающих его атомы Fe, а сам входит с нулевым моментом. В случае же сплавов Fe — Cr и Fe — V атомы примеси несут в себе моменты  $-0,7\mu_B$  и  $-0,9\mu_B$  соответственно. Атомы Fe, ближайšie соседи с атомом примеси, уменьшают свой момент ( $\sim 8\%$  от  $+2,2\mu_B$ ). Однако более удаленные ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) от примесного центра атомы Fe, по-видимому, несколько увеличивают свой момент (сверх нормального значения равного  $+2,2\mu_B$  \*).

Весьма ценные сведения об электронной структуре металлических сплавов переходных металлов и их магнитных свойствах могут дать также исследования их электронной теплоемкости и эффекта Мессбауэра (см. ниже гл. 26). Наиболее детальные исследования электронной теплоемкости сплавов проведены в США школой Бека [24, 25, 46—51]. Мы не имеем возможности останавливаться на этом вопросе и отсылаем читателя к оригинальным статьям или обзорам [49, 52] и в особенности [129].

**6. Сплавы и интерметаллические соединения редкоземельных металлов.** Обращаем внимание на новую и бурно развивающуюся область изучения магнитных свойств сплавов и интерметаллических соединений РЗМ. Эти исследования касаются изучения сплавов РЗМ друг с другом [52—64], сплавов РЗМ с нормальными металлами (например, с Au, Ag, Al и т. п.) [65—72], с переходными  $d$ -металлами [73—85] и в особенности с Fe, Ni и Co [86—99], а также с актинидами [100]. Эти исследования представляют большой теоретический интерес, поскольку в таких кристаллах может в совершенно неожиданной форме проявиться взаимодействие недостроенных  $4f$ -оболочек ионов РЗМ с ионами как нормальных, так в особенности, переходных  $d$ -элементов. Кроме того, именно среди этих сплавов и соединений есть реальная надежда обнаружить новые магнитные материалы с «рекордными» магнитными параметрами (высокими значениями магнитного насыщения, точками Кюри и Нееля, большой магнитной анизотропией, магнитострикцией и т. п.). Некоторые примеры таких материалов будут указаны в гл. 23 и 25.

### § 3. Сильно разбавленные растворы парамагнитных атомов в кристаллах

**1. Основные опытные факты.** В § 1 при классификации ферромагнитных сплавов мы не упомянули еще один тип весьма интересных веществ — сильно разбавленных ферро- и антиферромагнитных твердых растворов парамагнитных атомов в немагнитной матрице, о которых уже упоминалось выше (см. гл. 20). Оуэн и др. [101—103] обнаружили впервые антиферромагнетизм (или точнее, какое-то кооперативное магнитное превращение) в слабом растворе Mn в Cu и Ag ( $\sim 0,1\%$  Mn); Бозорт и др. [104] обнаружили ферромагнетизм в таких же слабых растворах Co и Fe в Pd \*\*).

\*) Обращаем также внимание читателей на интересные нейтронографические исследования пространственного распределения магнитного момента в сплавах Fe — Rh [44], а также в сплавах Pd с  $3d$ -элементами [45].

\*\*\*) Упомянем и более раннюю работу Кауфмана и др. [105] по изучению разбавленных растворов Fe в Au или Cu.

Затем были изучены аналогичные растворы Fe и Co в Cu и Au. Растворы Ni, Co, Fe, Mn, Cr и Gd в Pt (0,5 ат. %) исследовали Циовкин и Волкенштейн [106, 107].

Все эти сплавы имеют следующие общие физические признаки.

1) Аномальная добавка к низкотемпературной теплоемкости  $\Delta C_V$  сравнимая по величине с теплоемкостью матрицы; она была обнаружена в сплавах (разбавленных с концентрацией примеси  $\leq 5$  ат. %) Mn, Fe, Co в Cu, Au и Ag в работах [108—110] (см. также [146, 151, 184, 199, 264—269]).

2) Наличие максимума на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости (температура, соответствующая этому максимуму,

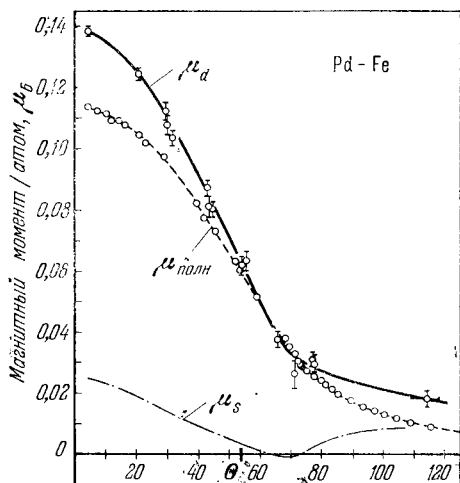


Рис. 21.21. Температурная зависимость полного магнитного момента  $\mu_{полн}$  на атом (измеренная в поле 17 кэ),  $d$ -момента  $\mu_d$  на атом (измеренного в поле 14 кэ) и отрицательного момента подмагниченных электронов проводимости  $-\mu_s = \mu_d - \mu_{полн}$  (Филлипе [130]).

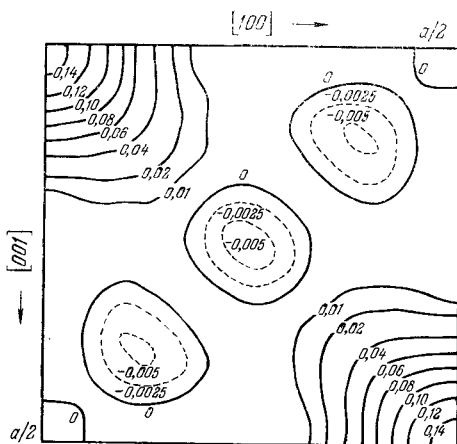


Рис. 21.22. «Топографическая карта» распределения плотности магнитного момента в магнетонах Бора на кубический ангстрем ( $\mu_B/\text{Å}^3$ ) на плоскости (100) образца сплава Fe — Pd (Fe 1,3 ат. %). Цифры на графике дают значения  $\mu_B/\text{Å}^3$  вдоль соответствующей «изолинии» карты.  $a$  — постоянная решетки (Филлипе [130]).

пропорциональна концентрации примеси). Это явление наблюдали в сплавах Cu — Mn [102, 103, 119, 120], Ag — Mn [102], Cu — Co [112, 113], Fe, Cr и Mn в Au [121]. Температурный ход магнитной восприимчивости в сплавах Ni, Co, Fe, Mn, Cr и Gd в Pt исследовали Циовкин и Волкенштейн [106].

3) Низкотемпературные аномалии электросопротивления (см. [122, 123]) Циовкин и Волкенштейн [107] наблюдали эти аномалии (при  $\sim 0,5$  ат. % примеси) в растворах Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb и Mo в Pt.

4) Характерная для ферромагнетиков температурная зависимость остаточной намагниченности [124].

5) Аномалия термо-э. д. с. (см. книгу Макдональда [125]).

Для таких сильно разбавленных систем наиболее характерным является то, что в них к немагнитной матрице добавляется лишь небольшое число парамагнитных атомов. Можно считать, что только эти атомы и обладают магнитным моментом. Поэтому в случае парамагнитного состояния системы (при чисто диамагнитной матрице) с помощью измерения парамагнитной восприимчивости можно достаточно точно определить магнитные моменты этих атомов в растворе и их зависимость от концентрации сплава. Изучая характер перехода из парамагнитного состояния в ферро- или антиферромагнитное при изменении концентрации сплава



и температуры, можно получить ценные сведения о природе взаимодействия, приводящего к установлению магнитного порядка.

Вполне естественно предположить (см. гл. 20), что магнитный порядок в таких металлических системах, где прямой обмен между удаленными парамагнитными атомами практически отсутствуют, обусловлен косвенным обменным механизмом, в котором активное участие принимают электроны проводимости матрицы. Особенно убедительно эта мысль подтверждается опытными фактами, полученными при исследовании сильно разбавленных растворов Со или Fe (~0,1 ат.%) в Pd, которые оказались ферромагнитными (Бозорт и др. [104]) \*. Опыты по нейтронной дифракции с этими сплавами [128, 129] показали, что вокруг атомов примеси (Fe) имеется сильно размазанное магнитное возмущение, а матрица (Pd) оказывается однородно намагниченной.

Весьма подробное исследование распределения плотности магнитного момента в одном из этих сплавов провел Филлипс [130] с помощью техники поляризованных нейтронных пучков \*\*. Измерения магнитных форм-факторов позволили определить вклады от  $3d$ - и  $4s$ -электронов в средний магнитный момент на узел решетки: а именно, были получены значения  $\bar{\mu}_{3d} = 0,050 \pm 0,006 \mu_B$  и  $\bar{\mu}_{4d} = 0,088 \pm 0,008 \mu_B$ . Измеренное среднее значение магнитного момента насыщения в изучаемом сплаве равно  $0,114 \pm 0,004 \mu_B$  (при  $4,2^\circ K$ ) и оказалось заметно меньше, чем значение полного момента, определенного из нейтронных измерений и равного  $0,138 \mu_B$ . Эта разница определяется отрицательной поляризацией электронов проводимости, которая давала  $-0,024 \pm 0,011 \mu_B$  на атом. Из температурных зависимостей амплитуды магнитного рассеяния и намагниченности насыщения можно было определить температурный ход намагниченности, обусловленной отрицательной поляризацией электронов проводимости, которая исчезала вблизи точки Кюри (рис. 21.21). Нейтронные данные указывают также, что  $3d$ -момент атома Fe и  $4d$ -моменты окружающих его атомов Pd сильно связаны. Однако область поляризации атомов Pd (т. е. размеры кластеров) определить не удалось. Наконец, по измеренным амплитудам магнитного рассеяния была определена «топографическая карта» распределения магнитной плотности на различных плоскостях кристалла. На рис. 21.22 и 21.23 показано такое распределение для

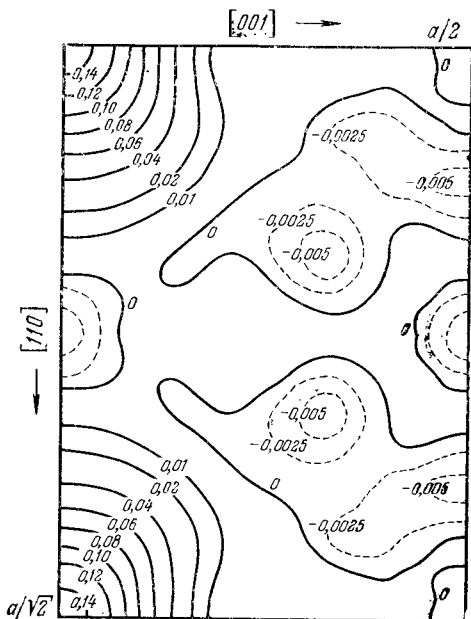


Рис. 21.23. «Топографическая карта» распределения плотности магнитного момента в магнетонах Бора на кубический ангстрем  $\mu_B/\text{Å}^3$  на плоскости  $\{110\}$  сплава Fe — Pd (Fe 1,3 ат.%). Цифры на графике дают значения  $\mu_B/\text{Å}^3$  вдоль соответствующей «изолинии».  $a$  — постоянная решетки (Филлипс [130]).

\*) Подробные магнитные исследования ферромагнетизма в богатых палладием сплавах Fe — Pd до концентраций Fe ~ 1,25 ат.% провел Крэнгл [126], а до концентраций порядка 0,15% Крэнгл и Скотт [127]; в последней работе читатель найдет обзор исследований по четырем системам: Pd — Fe, Pt — Fe, Pt — Co и Pd — Ni. По-видимому, ферромагнитен сплав Gd — Pt (с 0,5% Gd) (Циовкин и Волкенштейн [106]).

\*\*) Состав этого сплава Fe (1,3%), Pd (98,7%), точка Кюри —  $55^\circ K$ , магнитный момент насыщения на атом примеси  $10,7 \pm 0,6 \mu_B$ .

средней плотности магнитного момента соответственно на плоскостях (100) и (110) (на рисунке показана 1/4 часть грани элементарной ячейки г. ц. к. решетки).

**2. Теоретические трактовки.** Описанные выше представления качественно были изложены в работе Оуэна и др. [102]. Однако позднее Иосида [131] утверждал, что обменное взаимодействие между локализованными магнитными моментами атомов примеси и электронами проводимости не приводит к однородной поляризации электронных спинов (Шубин и Вонсовский [132], Вонсовский [133]). Спиновая поляризация по Иосида [131] носит существенно неоднородный характер, сильно концентрируясь вблизи локализованных моментов. Кроме того, эта поляризация быстро осциллирует и спадает по амплитуде при удалении от примесного атома. Действительно, используя общую формулу (20.120) для плотности электронов, а также формулу (20.125) по  $s-d$ -обменной модели для входящего в (20.122) коррелятора и после суммирования по спиновому индексу, получаем

$$\rho^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{N_s}{2V} \mp \frac{2}{NV} \sum_{n, \mathbf{q}, \mathbf{k}} \exp \left[ i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) A_{sd}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \cdot S_n^z \right]. \quad (21.4)$$

Полагая  $A_{sd}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) = A_{sd}(\mathbf{q})$  и учитывая (20.131) и (20.132) вместо (21.4), находим

$$\rho^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{N_s}{2V} \pm \frac{3}{8} \frac{N_s}{VN\zeta} \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) A_{sd}(\mathbf{q}) \sum_n \cos[\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \cdot S_n^z. \quad (21.5)$$

Как было показано еще Рудерманом и Киттелем [134].

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) = -12\pi \frac{N_s}{N} F(2k_{\Phi}R), \quad (21.6)$$

где функция  $F(x)$  дается формулой (20.134). Поэтому, если принять приближенно, что фурье-компонента обменного параметра  $A_{sd}(\mathbf{q}) = A_{sd}(0)$ , т. е. не зависит от  $\mathbf{q}$ , то для спиновых плотностей получим окончательно выражение

$$\rho^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{N_s}{2V} \mp \frac{9\pi}{2} \left( \frac{N_s}{N} \right) \frac{A_{sd}(0)}{\zeta} \frac{N_s}{V} \sum_n F(2k_{\Phi}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|) \cdot S_n^z. \quad (21.7)$$

Хотя спад спиновой плотности при удалении от атома примеси и имеет место, однако он не столь резкий [ $\sim r^{-3}$ , см. (20.134)]. Поэтому, рассматривая спиновую поляризацию электронов проводимости в данной точке  $\mathbf{r}$ , необходимо учитывать влияние всех атомов примеси, а не только самого ближайшего. Именно это обстоятельство было отмечено в работах Абрикосова и Горькова [135], Вонсовского и Изюмова [136], Вонсовского и Свирского [137] и Кима [138].

Легко видеть, что из формулы (21.5) сразу следует вывод об однородности поляризации электронов проводимости в чистом металле, в котором магнитные моменты ионов ферромагнитно упорядочены, т. е. все величины  $S_n^z$  одинаковы. Тогда сумма по  $n$  примет вид

$$\sum_n [\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) + \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})] = N\delta(\mathbf{q}) 2 \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}).$$

Следовательно, вместо (21.5) будем иметь

$$\rho^{\pm} = \frac{N_s}{2V} \left( 1 \pm \frac{3}{2} \frac{A_{sd}(0)}{\zeta} S^z \right), \quad (21.5a)$$

т. е. поляризация магнитно-активных ионов, например, переходного  $4f$ -металла вызывает однородную поляризацию электронов проводимости.

Как показали Абрикосов и Горьков [135], этот вывод оказывается справедливым и для разбавленного раствора парамагнитных атомов, находящихся в состоянии ферромагнитного порядка. В этом случае атомы примеси имеют отличное от нуля среднее (по всем атомам) значение спина  $\bar{S}_n \neq 0$ . Для однородной поляризации в формуле (21.5a) важны лишь малые значения вектора  $\mathbf{q}$ . Если атомы примеси распределены по узлам решетки хаотически, то, заменяя в (21.5a) сумму по  $n$  интегралом по  $\mathbf{R}_n$ , находим

$$\rho^{\pm} = \frac{N_s}{2V} \left( 1 \pm \frac{3}{2} c_i \frac{A_{sd}(0)}{\zeta} \bar{S}_z \right), \quad (21.8)$$

где  $c_i$  — число атомов примеси на одну ячейку кристалла. Таким образом, согласно формулам (21.8) и (21.5a), ферромагнитный порядок атомов примеси создает *однородную* поляризацию спинов. Следовательно, возражение Иосида [131] против  $s-d$ -обменного «происхождения» примесного ферромагнетизма лишено оснований. Абрикосов и Горь-

ков [135] далее, исходя из общего выражения для  $s-d$ -обменной связи между электронами проводимости и атомами примеси [см., например, член  $\hat{\mathcal{H}}_{sf}(\mathbf{r})$  в (20.65)], изучили термодинамические свойства такой модели. В частности, они нашли выражение для точки Кюри  $\Theta_c$ :

$$\Theta_c = \frac{N_i S(S+1) a^2 \chi_0}{12\mu_B^2}, \quad (21.9)$$

начиная с которой (и ниже) появляется спонтанный момент электронов проводимости. Здесь  $N_i$  — число атомов примеси в единице объема,  $S$  — спиновое квантовое число этих атомов,  $\chi_0$  — парамагнитная восприимчивость электронов проводимости в отсутствие примеси, константа  $a = \int \mathcal{I}(\mathbf{r}) d^3r$ . Интегрирование ведется по объему сплава. Из (21.9) видно, что точка Кюри пропорциональна концентрации примеси.

Более детальную микроскопическую теорию ферромагнетизма разбавленных растворов ионов  $d$ -металлов в немагнитной матрице развил Ким [168]. Он исходит из общего выражения для гамильтониана системы электронов проводимости

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{кин}} + \hat{\mathcal{H}}_{sd} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{кул}}, \quad (21.10)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кин}}$  — оператор кинетической энергии,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кул}}$  — оператор кулоновского взаимодействия между электронами и  $\hat{\mathcal{H}}_{sd}$  — оператор обменной энергии между электронами проводимости и локализованными спинами атомов примеси \*).

Далее Ким исключает  $s-d$ -обменную связь  $\hat{\mathcal{H}}_{sd}$  из (21.10) каноническим преобразованием, преобразуя ее в эффективное электрон-электронное взаимодействие (подобно тому как это делал Фрейлих [167] с электрон-фононным взаимодействием). Полученное здесь эффективное электрон-электронное взаимодействие, однако носит характер отталкивания, а не притяжения, как в случае теории сверхпроводимости.

Кроме того, Ким [168], в отличие от Абрикосова, Горькова [135], показал также возможность ферромагнетизма электронов проводимости даже в том случае, когда локализованные спины атомов примеси находятся в парамагнитном состоянии. Это обусловлено тем, что благодаря  $s-d$ -обмену резко увеличивается взаимодействие между электронами проводимости, что и делает в некоторых случаях возможным появление ферромагнетизма при низких температурах \*\*).

Выше (см. гл. 20, § 7, п. 1) уже упоминалось обобщение  $s-d$ -модели, предложенное Вонсовским и Свирским [147], в котором учитывается влияние муртышлетности  $d$ -оболочек на взаимодействие электронов в кристалле. В этой работе, так же как и в работе Кима, показана возможность ферромагнетизма электронов проводимости несмотря на отсутствие ферромагнетизма спинов  $d$ -оболочек ионов примеси. При этом, преобладающая проекция спинов электронов проводимости совпадает с проекцией спина того орбитального состояния  $\lambda$  [см. (20.115)], интеграл обмена которого с электронами проводимости имеет преобладающее значение. Чтобы совместить этот несколько необычный результат с обычным представлением о том, что «подмагничивание» электронов проводимости возникает только при ферромагнитном порядке спинов  $d$ -оболочек, можно сказать, что в рассматриваемом случае как бы имеются две антипараллельные магнитные подрешетки, соответствующие двум орбитальным состояниям  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , каждая из которых «подмагничивает» электроны проводимости в своем направлении, в результате чего преобладает то «подмагничивание», которое вызывается преобладающим обменным взаимодействием. В этой связи можно говорить о своеобразном «субантиферромагнетизме», помня, однако, что здесь узлы ориентированных антипараллельных магнитных «подрешеток» находятся не в соседних, а в одних и тех же узлах кристаллической решетки.

Поскольку поляризация спинов электронов проводимости сопровождается понижением энергии системы, естественно, возникает вопрос, какое упорядочение спинов  $d$ -оболочек энергетически более выгодно — ферромагнитное или «субантиферромагнитное». В работе [147] получен соответствующий критерий. Выше уже отмечалось, что примесный ферромагнетизм появляется не во всех разведенных растворах парамагнитных ионов в немагнитных решетках. В случае раствора Mn в Cu, по-видимому, наблюдается антиферромагнетизм (см. [103]).

Еще нет опытных доказательств, что здесь действительно имеется обычный антиферромагнетизм. Так, например, хотя в этих сплавах и наблюдается низкотемпературный максимум магнитной восприимчивости (при 13—40° K для сплавов 1,4—5,6 ат. %

\*) Наиболее общая постановка этой задачи встречается с большими трудностями, поскольку в системе существуют две подсистемы спинов: локализованные (на примесях) и коллективизированные (электроны проводимости). Они взаимодействуют не только друг с другом (это описывает гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_{sd}$ ), но существует также взаимодействие между спинами внутри каждой подсистемы спинов, которое зависит от состояния другой подсистемы. Задача в такой общей постановке еще никем не решалась.

\*\*) Одновременное существование косвенной (через электроны проводимости) ферромагнитной связи между локализованными атомами примеси будет лишь способствовать магнитному порядку в сплаве.

Mn), что характерно для антиферромагнетика, однако обратная величина восприимчивости, как функция температуры при экстраполяции «прямой» до оси температур, пересекает ее в области положительных значений, а это, как известно, характерно для ферромагнитного превращения. При этом среднее значение магнитного момента на ион Mn равно  $\sim 5\mu_B$ . Поэтому высказывались также предположения, что эта система может состоять из малых ферромагнитных доменов ориентированных антиферромагнитно.

Как уже отмечалось выше, измерения Циммермана и Хоара [108] показали, например, что в сплавах Mn — Cu наблюдается заметная добавочная по сравнению с чистой медью теплоемкость. Величина  $\Delta C_{спл}$  не зависит от концентрации Mn и растет линейно с температурой. То же наблюдается и в других подобных системах (см. [108—116]).

Оверхаузер [139] предложил гипотетический механизм антиферромагнитного упорядочения в сильно разведенных парамагнитных растворах типа систем Mn — Cu. Он считает, что такое упорядочение обусловлено статическими волнами спиновой плотности в электронном газе при учете его обменной  $s-d$ -связи с парамагнитными ионами. Однако эта гипотеза не нашла широкого признания (см. гл. 20). Так, например, Маршалл [140] и Херршиг [141] считают, что добавочная теплоемкость в сплавах Mn — Cu целиком объясняется косвенным обменом по Рудерману — Киттелю [134]. К такому же выводу приходят Клейн и Броут [142]. Предполагая рудерман-киттелевское взаимодействие между магнитными ионами и однородное — хаотическое распределение ионов примеси по кристаллу, эти авторы нашли, что рассматриваемые системы состоят из групп — кластеров сильно коррелированных магнитных примесных ионов. Размер кластера определяется длиной магнитного экранирования  $R_c$ . При  $T = 0$  длина  $R_c \approx 0,51c^{-1/2}d$ , где  $d$  — параметр решетки,  $c$  — концентрация примеси. В среднем в каждом кластере находится по три спина. Это число не зависит от концентрации примеси. Спины внутри кластера сильно коррелированы друг с другом, но спины вне кластера можно приблизительно считать ориентированными хаотически относительно центрального спина в кластере. Используя статистический метод Маргенау — Ватсона [143], оказалось возможным найти распределение вероятностей  $P(H_{эфф}^0)$  эффективного поля  $H_{эфф}^0$ , действующего на примесь в точке 0. Это поле равно  $H_{эфф}^0 = \sum_j v_{0j}\mu_j$ , где  $v_{0j}$  — пространственная часть взаимодействия Рудермана — Киттеля [см., например, формулу (20.133)] между примесями в точке 0 и  $j$ ;  $\mu_j$  — соответствующий магнитный момент примеси в узле  $j$ . С помощью вероятности  $P(H_{эфф}^0)$  Клейн и Броут [142] получили выражение для  $\Delta C_{спл}$  в Mn — Cu и в хорошем согласии с опытом.

Разведенные растворы Fe и Co в Cu ведут себя подобно системе Mn — Cu. Только добавочная теплоемкость  $\Delta C_{спл}$  в этих двух системах ведет себя иначе. Так, по данным Крэна и Циммермана [111]  $\Delta C_{спл}$  в системе Co — Cu изменяется линейно с температурой и пропорционально квадрату концентрации Co. А по данным Франка и др. [110] в сплавах Cu, содержащих от 0,05 до 0,2% Fe величина  $\Delta C_{спл}$  изменяется с концентрацией приблизительно линейно в интервале температур от 0,4 до 1,5 °K или по более сложному закону. Клейн [144] показал, что механизм Рудермана—Киттеля одинаково хорошо объясняет все «различия» в поведении  $\Delta C_{спл}$  всех трех систем. Эти различия в разных системах обусловлены разными значениями параметра  $s-d$ -обмена в (20.133), а также различными величинами спинов примеси. Были исследованы также системы разбавленных растворов Fe в Au (см. например, [145, 121]), которые по своим свойствам оказались похожи на слабые растворы парамагнитных ионов в Cu. Клейн [114] объяснил эти свойства в системе в рамках модели Клейна — Броута [142]. В своей более поздней заметке Клейн [146] приводит дополнительные выводы в пользу модели Маршалла [140] и Клейна — Броута [142]. Вопросы о природе добавочной теплоемкости разбавленных растворов рассмотрены также в работе Кондо [148]. Обратим внимание также на работы Берка и Шриффера [149], Дониаха и Энгельсберга [150] и Кима и Шварца [151], в которых также рассмотрен механизм возрастания электронной теплоемкости, вызванный спиновой флуктуацией вблизи магнитных примесей.

В заключение укажем, что не исключено также, что учет влияния мультиплетности  $d$ - и  $f$ -состояний (Вонсовский и Свицкий [147]) поможет в дальнейшем решить проблему объяснения примесного антиферромагнетизма.

## § 4. Общая задача поведения атомов магнитной примеси в металлических кристаллах

1. Вводные замечания. В связи с проблемой атомного магнитного порядка в металлических сплавах за последнее время большой интерес привлекла к себе общая задача о поведении магнитно-активных ионов в кристаллической решетке немагнитного металла. Проблема изучения поведения магнитно-активных примесей в кристалле в свою очередь является частным случаем более общей задачи о поведении любого примесного атома в кристаллической решетке, которая имеет очень большое значение,

например, для теории примесных полупроводников \*) [см. например, книгу Ансельма (1962), гл. V, §§1 п 2].

Для нас особую важность представляет анализ поведения магнитно-активных атомов примесей, как в матрице-растворителе из немагнитного нормального металла, так и из переходного металла. В ряде экспериментальных работ [152—154] было показано, что при растворении ионов переходных 3d-металлов, например Fe, почти во всех металлах и многих сплавах 4d-переходного ряда (группа палладия) от Zr до Ag могут возникать очень большие локальные магнитные моменты. На рис. 21.24 показано, как в ряду 4d-сплавов при концентрации Fe около 1 ат. % появляется локальный

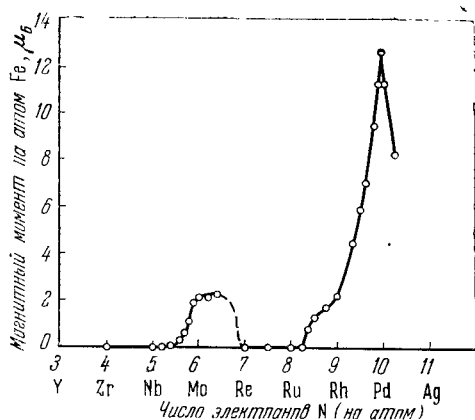


Рис. 21.24. Зависимость магнитного момента атома Fe, растворенного в различных 4d-металлах и сплавах, от числа электронов, приходящихся на узел решетки кристалла сверхзаполненного 4p-слоя атомов матрицы (4d-элемента) (Клогстон и др. [153]).

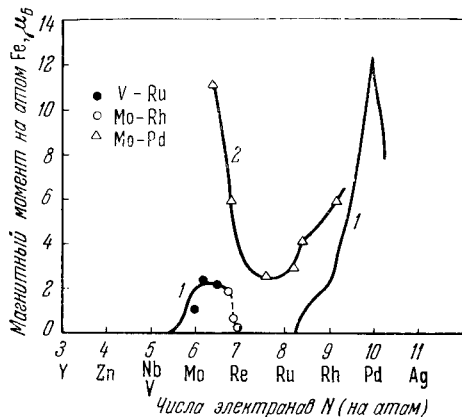


Рис. 21.25. Зависимость магнитного момента атома Fe, растворенного в различных сплавах 3d и 4d-металлов V — Ru, Mo — Rh, Mo — Pd от числа электронов, приходящихся на узел решетки кристалла сверхзаполненного 4p-слоя атома матрицы (4d-элемента). Кривая 1 взята из рис. 21.24. Кривая 2 для сплава Mo — Pd не совпадает с кривой 1 (Клогстон и др. [153]).

момент, величина которого зависит от числа электронов  $N$  на узел решетки сверхзаполненного 4p-слоя атомов матрицы. Из рис. 21.24 видно, что локальный момент впервые появляется примерно при  $N \approx 5,5$  и быстро достигает значения  $2,1 \mu_B$  на атом примеси, а при  $N = 7$  снова падает до нуля. Вновь момент возникает при  $N$ , несколько большем 8, и достигает величины, равной  $2,2 \mu_B$  при  $N = 9$ . Затем для сплавов и металлов с концентрацией электронов  $N$ , больших чем у Rh, локальный момент резко возрастает и достигает аномально большой величины ( $\text{более } 12 \mu_B$ ) и затем опять спадает до нуля при приближении к Ag. На рис. 21.25 также нанесены данные для локальных моментов, наблюдавшихся в сплавах V — Ru, Mo — Rh и Mo — Pd Клогстоном и др. [153]. Аномально большие моменты обнаружены в растворах Mn, Fe, Co и Ni в Pd [155], в растворах Fe в Pd [126] (см. также [127]); в растворах Co и Ni в Pd [104], а также в растворах Mn, Fe, Co и Ni в Pd, Pt, а также Cu, Ag и Rh [156]. Цювкин и Волкенштейн [106] определили магнитные моменты на атомах примеси в разбавленных ( $\sim 0,5$  ат. %) растворах Ni, Co, Fe, Mn, Cr и Gd в Pt. Они нашли соответственно (из измерений парамагнитной восприимчивости)  $\bar{\rho}_{Co} = 5,8$ ,  $\bar{\rho}_{Fe} = 6,7$ ,  $\bar{\rho}_{Mn} = 5,7$ ,  $\bar{\rho}_{Cr} = 5,6$  и  $\bar{\rho}_{Gd} = 6,8$  (в ед.  $\mu_B$ ). Для Ni локализованный момент, по-видимому, отсутствует.

2. Виртуальные связанные уровни. Для случая металлов вопрос о примесных состояниях был подробно рассмотрен теоретически в ряде работ Фриделя [40—42, 157, 158] и его сотрудников [159, 160], которые использовали зонную модель в приближении свободных электронов. Фридель обратил внимание на то, что когда элементы группы 3d-металлов растворяются в нормальных металлах (например, Al, Cu, Ag, Au), то зависимость остаточного удельного электросопротивления от разности  $\Delta v$  «валентностей» атомов примеси и матрицы в ряду этих растворов имеет один или два хорошо выявленных максимума (см. Фридель [158], Вассель [161], Даниель [162] \*\*). Наличие

\*) Однако эта задача для металлов сильно отличается от случая полупроводников, ибо большая плотность электронов проводимости в металлах приводит к резкому повышению электронной концентрации вблизи примесного центра. В полупроводниках же примесное состояние может быть сильно «размазанным» по пространству.

\*\*) Обычно этот эффект численно выражают величиной отношения  $\Delta\rho/100\rho_0$ , т. е. отношения изменения остаточного сопротивления  $\Delta\rho$  к выраженной в процентах (атомных) концентрации примеси, считая его функцией  $\Delta v$  разности валентностей примеси и матрицы. Ниже, говоря об этом эффекте, мы будем писать просто  $\Delta\rho$  ( $\Delta v$ ).

эти максимумов с несомненностью указывает на то, что здесь имеет место резонансное явление, обусловленное наличием виртуальных связанных уровней [см., например, книгу Боме (1965), §§ 11. 19 и 11.20].

Рассмотрим свободный электрон с энергией  $\mathcal{E}$ , упруго рассеиваемый на «потенциальной яме» (атоме)  $v(r)$ . В случае сферически-симметричного потенциала энергия связанного состояния определяется двумя квантовыми числами  $n$  и  $l$  (см. гл. 2), например для  $3d$ -состояния  $n = 3$  и  $l = 2$ . Если потенциал  $v(r)$  достаточно велик, то может возникнуть истинное связанное состояние с отрицательной энергией  $\mathcal{E}_0(n, l)$  (рис. 21.26). Если же потенциал будет уменьшаться, то уровень  $\mathcal{E}_0(n, l)$  будет повышаться и перейдет в область положительных энергий непрерывного спектра. Однако и в этом случае иногда можно считать, что возникает связанное *метастабильное*, или *виртуальное* состояние с энергией  $\mathcal{E}_0(n, l)$ . Естественно, что это состояние, налагаясь на состояния непрерывного спектра, комбинирует (резонирует) с ними. В результате появляются два состояния с близкими энергиями  $\mathcal{E}_0 \pm \varepsilon$  (рис. 21.27) Оба эти

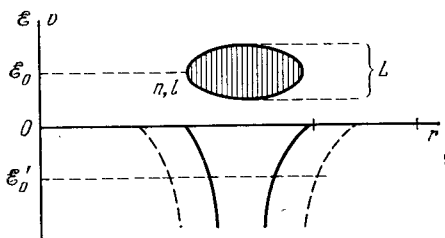


Рис. 21.26. Связанный  $\mathcal{E}_0(n, l)$  электрон с энергией  $\mathcal{E}$ , рассеиваемого на изолированном атоме с потенциалом  $v(r)$ .  $\mathcal{E}_0$  средняя энергия виртуального уровня,  $L$  — ширина этого уровня Фридель [40].

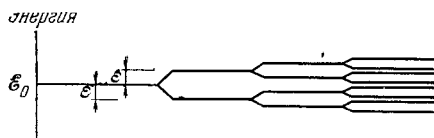


Рис. 21.27. Расщепление ( $\varepsilon$ ) уровня энергии  $\mathcal{E}_0$  виртуального состояния, обусловленное его резонансным взаимодействием с состояниями сплошного спектра свободных электронов (Фридель [40])

состояния опять резонируют с двумя совпадающими с ними состояниями непрерывного спектра и вновь каждое из них расщепляется на два новых и т. д. Такой процесс в конце концов приводит к некоторой ширине  $\Delta\varepsilon_{\text{рез}}$  уровня виртуального связанного состояния со средней положительной энергией  $\mathcal{E}_0(n, l)$ . Этот виртуальный уровень будет сильно рассеивать электроны с энергиями, близкими к  $\mathcal{E}_0(n, l)$ . Можно даже считать, что эти электроны захватываются на некоторое время на эти уровни. Из соотношения неопределенности энергия — время  $\Delta\mathcal{E} \Delta t \approx \hbar$  [см., например, книгу Ландау и Лифшица [1963], § 44 или книгу Боме (1965), гл. 5] следует, что это время  $\Delta t$  обратно пропорционально ширине уровня  $\Delta\varepsilon_{\text{рез}} : \Delta t \approx \hbar/\Delta\varepsilon_{\text{рез}}$ . Ширина уровня в свою очередь тем больше, чем меньше квантовое число и больше энергия  $\mathcal{E}_0(n, l)$ . Например, для  $l = 2$  ( $d$ -состояние)  $\Delta\varepsilon_{\text{рез}} \approx \mathcal{E}_0/3$ .

Если атом примеси подобен атому К с пустым нестабильным  $3d$ -слоем, то в этом случае  $d$ -уровень лежит выше уровня Ферми  $\mathcal{E}_F$  металла-растворителя. У Cu  $3d$ -слой стабилен и целиком заполнен, поэтому  $d$ -уровень такой примеси лежит ниже  $\mathcal{E}_F$ . Следовательно, в ряду примесей  $3d$ -элементов  $d$ -уровень обязательно должен пересечь уровень Ферми [40—42]. При этом следует ожидать максимальных эффектов рассеяния. В сплавах  $3d$ -металлов на основе Al (Вассель [161]) наблюдается один широкий максимум на кривой зависимости остаточного удельного сопротивления  $\Delta\rho$ , обусловленного примесями переходных элементов от разности «валентности» примеси и матрицы. Это означает, что в этих системах возникает одно виртуальное состояние  $3d^{10}$ , могущее включить все электроны  $d$ -слоя, последовательно заполняемого вдоль ряда. Максимум  $\Delta\rho$  наблюдается у Сг, когда слой заполнен наполовину ( $3d^5$ ;  $\mathcal{E}_0 \approx \mathcal{E}_F$ ). Уровни  $d$ -слоя (для противоположных спинов) заполняются одновременно, поэтому атомы примеси не обладают в этих сплавах постоянным магнитным моментом. Наблюдается лишь увеличение парамагнетизма Паули и диамагнетизма Ландау, первое — из-за роста плотности состояний у поверхности Ферми, а второе — из-за пространственного «размазывания» локальных состояний.

Следует учитывать также ряд факторов, стремящихся расщепить виртуальное  $3d$ -состояние, созданное атомом примеси в кристалле.

*Во-первых*, это кристаллическое поле решетки (см. гл. 10), в зависимости от симметрии которого происходит частичное снятие вырождения  $3d$ -уровней с расщеплением  $\Delta\varepsilon_{\text{крист}}$ , *во-вторых*, это расщепление  $\Delta\varepsilon_{\text{корр}}$ , обусловленное энергией корреляции, возникающей из-за кулоновского взаимодействия между электронами одного и того же слоя, стремящегося расщепить  $3d$ -уровень на уровни  $3d^0$ ,  $3d^1$ ,  $3d^2$ ...

*В-третьих*, это расщепление  $\Delta\varepsilon_{\text{Хунд}}$ , обусловленное энергией обменной корреляции, т. е. энергией Хунда, расщепляющей уровень  $3d^{10}$  на два уровня с противоположными проекциями спинов электронов:  $3d^5(\uparrow)$  и  $3d^5(\downarrow)$ , с величиной расщепления  $p\Delta\varepsilon_{\text{Хунд}}$ , где  $p$  — число пар  $d$ -электронов.

Существование единственного максимума на кривой  $\Delta\rho(\Delta v)$  в сплавах  $3d$ -металлов на основе Al можно понять, если принять, что резонансная ширина виртуального

3d-уровня  $\Delta \epsilon_{\text{рез}}$  существенно больше величины всех трех указанных расщеплений. Именно этого и следует ожидать в таком многовалентном металле, как Al с большой энергией Ферми ( $\mathcal{E}_F^{\text{Al}} \approx 13 \text{ эВ}$ ), а следовательно, большой резонансной шириной d-уровня: ( $\Delta \epsilon_{\text{рез}} \approx (1/3) \mathcal{E}_F \approx 4 \text{ эВ}$ ). В то же время  $\Delta \epsilon_{\text{крист}} \approx 1 \text{ эВ}$ ,  $\Delta \epsilon_{\text{корр}} \approx 0,5 \text{ эВ}$  и  $\Delta \epsilon_{\text{Хунд}} \approx 0,6 - 0,8 \text{ эВ}$ . Поэтому в сплавах 3d-элементов на основе Al условия  $\Delta \epsilon_{\text{рез}} \ll \Delta \epsilon_{\text{крист}}$ ,  $\Delta \epsilon_{\text{корр}}$ ,  $p \Delta \epsilon_{\text{Хунд}}$  не выполняются и 3d-уровень не расщепляется. Наоборот, в металлах типа Cu, где энергия Ферми меньше ( $\approx 7 \text{ эВ}$ ), и поэтому меньше ширина  $\Delta \epsilon_{\text{рез}}$  ( $\approx 2 \text{ эВ}$ ), может иметь место хундовское расщепление, и, следовательно, в сплаве возможно появление локализованных магнитных моментов. Это и наблюдается в действительности (см. выше § 3).

Количественно расчеты Фриделя [41] сводятся к тому, что он раскладывает электронную волну, рассеянную на примеси, на составляющие, соответствующие моментам количества движения с квантовыми числами  $l$  [см. например, книгу Ландау и Лифшица (1963), § 123], при этом каждое слагаемое имеет сдвиг фазы  $\delta_l$  по сравнению с ее фазой в отсутствие примеси. Если имеется истинное связанное состояние  $l$  с энергией  $\mathcal{E}'_0 < 0$ , то  $\delta_l = \pi$  для нижнего уровня полосоы проводимости с энергией  $\mathcal{E} = 0$  и  $\delta_l \rightarrow 0$  при больших энергиях (см. кривую  $a$  рис. 21.28). Если связанного уровня нет, то  $\delta_l \rightarrow 0$ . Однако если возмущение способно создать виртуальное состояние  $l$  (с энергией  $\mathcal{E}_0$ , то для электронов большой энергии ход изменения сдвига фаз  $\delta_l$  должен мало отличаться от случая, когда имеется истинный уровень. Следовательно, кривая  $\delta_l(\mathcal{E})$  для виртуального случая, совпадающая с осью абсцисс при малых  $\mathcal{E}$ , должна иметь подъем и соединяться с кривой  $a$  рис. 21.28 при больших энергиях (кривая  $b$ ). Подъем кривой  $b$  происходит в интервале энергий шириной  $\Delta \epsilon_{\text{рез}} = L$  вблизи средней энергии  $\mathcal{E}_0$ , которая и является виртуальным уровнем. Очевидно, что плотность уровней  $d n(\mathcal{E})$  будет пропорциональна производной  $d \delta_l / d \mathcal{E}$  \*).

3. Квантовомеханическое решение задачи. Проблема поведения атома примеси в металле была рассмотрена другим методом в работах Костера и Слэтера [163, 164]. Клогстон и др. [165, 153] показали эквивалентность методов Фриделя и Костера — Слэтера. В этом методе возмущенная волновая функция электрона в кристалле  $\psi(r)$  ищется в виде линейной комбинации функций Ванье [166]

$$a_n(r - \mathbf{R}_j) = N^{-1/2} \sum_k \exp(-ikr) \psi_{nk},$$

здесь  $\psi_{nk}$  — блоховская функция (20.2):

$$\psi(r) = \sum_{n, \mathbf{R}_j} u_n(\mathbf{R}_j) a_n(r - \mathbf{R}_j), \quad (21.11)$$

где  $n$  — номер энергетической полосы,  $\mathbf{R}_j$  — радиус-вектор узла  $j$ ,  $u_n(\mathbf{R}_j)$  — неизвестные коэффициенты и энергия  $\mathcal{E}$  кристалла с примесью ищется как решение уравнения Шредингера

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) \psi(r) = \mathcal{E} \psi(r), \quad (21.12)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — одноэлектронный гамильтониан невозмущенного кристалла, а  $\mathcal{H}_1$  — оператор энергии возмущения примесью.

Подставляя (21.11) в (21.12) и используя ортонормировку функций Ванье

$$\int a_n^*(r - \mathbf{R}_j) a_m(r - \mathbf{R}_l) d\tau = \delta_{nm} \delta_{jl}, \quad (21.13)$$

находим систему разностных уравнений

$$\sum_{n, \mathbf{R}_j} [\mathcal{E}_n(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j) \delta_{nm} + V_{mn}(\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_j)] u_n(\mathbf{R}_j) = \mathcal{E} u_m(\mathbf{R}_l), \quad (21.14)$$

где

$$V_{mn}(\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_j) = \int a_n^*(r - \mathbf{R}_l) \mathcal{H}_1 a_m(r - \mathbf{R}_j) d\tau$$

\* Если область, где максимум  $d \delta_l / d \mathcal{E}$  лежит в области отрицательных энергий ( $\mathcal{E} < \mathcal{E}_{\text{мин}} = 0$ ), то виртуальный уровень превращается в реальный.

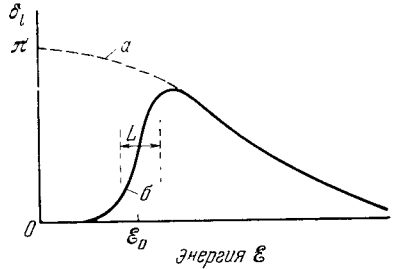


Рис. 21.28. Сдвиг фаз  $\delta_l(\mathcal{E})$  для газа свободных электронов как функция энергии  $\mathcal{E}$ : Кривая  $a$  — для связанного уровня  $\mathcal{E}'_0 < 0$ ; кривая  $b$  — для виртуального уровня  $\mathcal{E}_0$ .  $L$  — ширина уровня  $\mathcal{E}_0$ ;  $\mathcal{E} = 0$  — энергия дна полосы проводимости (Фридель [41]).

— матрица энергии возмущения, а  $\mathcal{E}_n(\mathbf{R}_l)$  — фурье-компоненты нулевой энергии  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  ( $\mathbf{k}$  — квазимпульс):

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_l} \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_l) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_l).$$

Слэтер и Костер в упомянутых работах предложили решать эту систему разностных уравнений с помощью метода функций Грина [см., например, книгу Шиффа (1957), §26 или Морса и Фешбаха (1958), гл. 7]. А именно, совокупность функций Грина уравнений (21.14) для идеального кристалла имеет вид:

$$G_{m\mathcal{E}}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0)] [\mathcal{E}_m(\mathbf{k}) - \mathcal{E}]^{-1}. \quad (21.15)$$

либо легко показать, что

$$\sum_{\mathbf{R}_j} G_{m\mathcal{E}}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0) \mathcal{E}_m(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j) - \mathcal{E} G_{m\mathcal{E}}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0) = \delta(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0). \quad (21.15a)$$

Если ограничиться приближением одной полосы и считать возмущение  $\mathcal{E}_1$  локализованным внутри одного узла и поэтому

$$V_{nm}(\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_j) = V_0 \delta(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_l) \delta(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j),$$

где  $V_0 = V_{nm}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_0)$ , то уравнения (21.14) и (21.15) примут вид

$$\sum_{\mathbf{R}_j} u(\mathbf{R}_j) \mathcal{E}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j) - \mathcal{E} u(\mathbf{R}_l) = -u(\mathbf{R}_0) V_0 \delta(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0), \quad (21.16)$$

$$G_{\mathcal{E}}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0)]}{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}}. \quad (21.17)$$

Можно показать, разлагая  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_j)$  по сферическим гармоникам, что сферически-симметричное решение при  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\mathbf{k})$  имеет вид [если учесть (21.15a)]:

$$j_0(\mathbf{k}\mathbf{R}_l) - \frac{V_0}{1 + V_0 G_{\mathcal{E}}(0)} G_{\mathcal{E}}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0), \quad (21.18)$$

где  $j_0$  — радиальная функция для  $l=0$ . Другие элементарные решения для квантовых чисел  $l \neq 0$  остаются неизменными, поскольку  $j_l(0) = 0$  при  $l \neq 0$ . Используя формулу (33.18) из книги Ландау и Лифшица (1963) и асимптотическое выражение для функции (21.17), полученное Костером [164], найдем асимптотическое выражение для (21.18) при больших  $\mathbf{R}_l$  в виде

$$\frac{1}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \cos\left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l - \frac{\pi}{2}\right) - \frac{\pi \Omega g(\mathcal{E}) V_0}{1 + V_0 G_{\mathcal{E}}(0)} \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}, \quad (21.19)$$

где  $\Omega$  — атомный объем, а  $g(\mathcal{E})$  — плотность электронных состояний (на единицу объема). Выражение (21.19) можно упростить. Действительно, формулу (21.17) для  $\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0 = 0$  можно записать в виде интеграла по всем состояниям в полосе

$$G_{\mathcal{E}}(0) = \Omega \int \frac{g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}(\mathbf{k})}{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}} = -I(\mathcal{E}) + i\pi \Omega g(\mathcal{E}), \quad (21.20)$$

где  $I(\mathcal{E})$  — главное значение интеграла. Используя (21.20), записываем функцию (21.19) в виде

$$\frac{\exp[i\delta(\mathcal{E})]}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \cos\left[\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l - \frac{\pi}{2} + \delta(\mathcal{E})\right], \quad (21.21)$$

где сдвиг фазы  $\delta(\mathcal{E})$  определяется выражением

$$\delta(\mathcal{E}) = \arctg\left[\frac{\pi \Omega g(\mathcal{E})}{I(\mathcal{E}) - V_0^{-1}}\right]. \quad (21.22)$$

Исследование выражения (21.22) позволяет выяснить природу виртуальных и связанных состояний. Представление относительно общего характера кривой  $I(\mathcal{E})$  можно получить, задавшись какой-либо простой формой для кривой  $g(\mathcal{E})$  в полосе. На рис. 21.29 схематически показан возможный вид типичных кривых  $g(\mathcal{E})$ ,  $I(\mathcal{E})$  и  $\delta(\mathcal{E})$ . При этом принято, что потенциал  $V_0 < 0$  и значение  $|V_0|$  достаточно велико, чтобы прямая  $V_0^{-1}$  пересекала кривую  $I(\mathcal{E})$  в двух точках:  $\mathcal{E}_0$  и  $\mathcal{E}_1$ . Тогда кривая  $\delta(\mathcal{E})$  по (21.22) будет иметь вид, показанный сплошной линией на рис. 21.29. Начиная с левой стороны графика,  $\delta(\mathcal{E})$  возрастает, пока в точке  $\mathcal{E}_0$  не достигнет значения  $\pi/2$ . Затем она продолжает расти, достигая значения  $\pi$  и вновь уменьшается до  $\pi/2$  в точке  $\mathcal{E}_1$ . Затем  $\delta(\mathcal{E}) \rightarrow 0$ . Эта кривая полностью аналогична кривой, приведенной



на рис. 21.28, полученной Фриделем [40—42]. Полученный ход кривой  $\delta(\mathcal{E})$  интерпретируется так: в области сразу справа от  $\mathcal{E}_0$  величина  $\delta$  достигает значений, близких к  $\pi$ . Это означает, что возмущение создает ниже этой энергии приблизительно одно состояние, т. е. при  $\mathcal{E}_0$ , где  $d\delta/d\mathcal{E}$  велико, образуется виртуальный уровень. Ширина виртуального уровня  $\Delta\mathcal{E}_{\text{рез}}$  определяется величиной плотности состояний  $g(\mathcal{E}_0)$ . Если  $V_0$  растет, то точка пересечения  $\mathcal{E}_0$  будет смещаться влево. Это соответствует верхней пунктирной кривой на рис. 21.29, б. Если точка пересечения  $\mathcal{E}_0$  окажется ниже края полосы, то  $g(\mathcal{E}_0)$  станет очень малой, а уровень виртуального состояния — бесконечно узким (т. е. мы будем иметь истинное связанное состояние). Наоборот, если  $V_0$  будет уменьшаться, то виртуальное состояние  $\mathcal{E}_0$  будет смещаться в полосу и его ширина будет расти. Даже если прямая  $V^{-1}$  вообще не будет пересекать кривой  $I(\mathcal{E})$ , кривая  $\delta(\mathcal{E})$  будет существовать (см. нижнюю штриховую кривую в рис. 21.29, б); при этом будет происходить накопление состояний в широком энергетическом интервале.

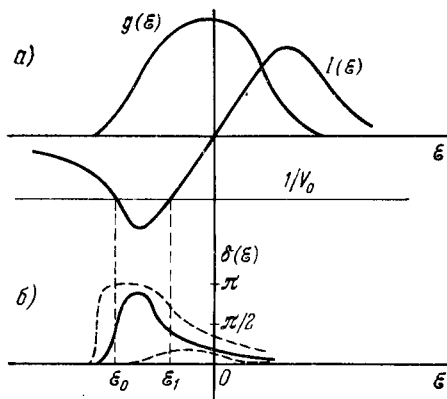


Рис. 21.29. Функция плотности состояний и сдвиг фаз. а) Кривые зависимости от энергии  $\mathcal{E}$  плотности состояний  $g(\mathcal{E})$  и главного значения  $I(\mathcal{E})$  функции Грина, определяемой выражением (21.20); б) кривые зависимости от энергии  $\mathcal{E}$  сдвига фазы, определяемого по формуле (21.22) для трех различных значений потенциала  $V$ . Сплошная кривая  $\delta(\mathcal{E})$  соответствует  $V = V_0$  (приведенному на графике а), верхняя пунктирная кривая для  $V < V_0$ , нижняя — для  $V > V_0$ , когда прямая  $V^{-1}$  не пересекает кривую  $I(\mathcal{E})$  (Клостон и др. [153]).

Изложенные расчеты Фриделя и Слэтера — Костера развили позже в своих работах Клостон и др., Андерсон и др. [153, 165, 169—180].

Андерсон [169] рассматривает локализованный энергетический уровень, например растворенного атома Fe, погруженного в ферми-жидкость электронов проводимости  $d$ -металла или сплава. Гамильтониан задачи имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{0s} + \hat{\mathcal{H}}_{0d} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{корр}} + \hat{\mathcal{H}}_{sd}, \quad (21.23)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_{0s} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}$  и  $\hat{\mathcal{H}}_{0d} = \sum_{d\sigma} \mathcal{E}_{d\sigma} n_{d\sigma}$  — соответственно невозмущенные гамильтонианы электрона проводимости и  $d$ -состояния атома примеси (оно может считаться также вырожденным);  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}$ ,  $\mathcal{E}_{d\sigma}$  и  $n_{\mathbf{k}\sigma}$ ,  $n_{d\sigma}$  — соответственно энергии и числа заполнения этих электронов,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\sigma$  — спиновый индекс. Для оператора энергии отталкивания  $d$ -электронов с антипараллельными спинами  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{корр}}$  имеем

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{корр}} = U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow},$$

а соответствующая энергия

$$U = \int |\varphi_d(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_d(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2, \quad (21.24)$$

где  $\varphi_d(\mathbf{r})$  — собственная функция невозмущенного локализованного  $d$ -состояния, а  $n_{d\uparrow}$  и  $n_{d\downarrow}$  — числа  $d$ -электронов на локальном уровне со спинами, направленными соответственно «вверх» и «вниз» (см. гл. 20). Величина  $U$ , как мы видели, может достигать  $10 \text{ эВ}$  (в то время как аналогичная энергия для электронов проводимости порядка  $1 \text{ эВ}$ ). Последний член в (21.23) имеет вид оператора «одноэлектронного»  $s$  —  $d$ -взаимодействия (отличного от рассмотренного в гл. 20)

$$\hat{\mathcal{H}}_{sd} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V_{d\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma}), \quad (21.25)$$

где  $c^*$  и  $c$  — операторы рождения и поглощения электрона проводимости и  $d$ -электрона (т. е. например,  $n_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma}^* c_{\mathbf{k}\sigma}$ ). Поэтому оператор (21.25) описывает процессы перехода электронов проводимости на  $d$ -уровни и наоборот. Этот член гамильтониана приводит к уширению локального (виртуального) уровня в металле.

Далее Андерсон [169] в приближении Хартри — Фока с помощью метода функций Грина находит условия возникновения локального магнитного момента примеси. Это условие имеет вид

$$U g_d(\mathcal{E}_0) > 1, \quad g_d(\mathcal{E}_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\mathcal{E}_{\text{рез}}}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_0)^2 + (\Delta\mathcal{E}_{\text{рез}})^2}. \quad (21.26)$$

Здесь  $\mathcal{E}_\Phi - \mathcal{E}_0$  — энергетическая разность между уровнем Ферми и виртуальным уровнем. Если  $\mathcal{E}_0 \approx \mathcal{E}_\Phi$ , то условие (21.26) принимает вид:  $U > \pi \Delta \epsilon_{\text{рез}}$ , т. е. локальный магнитный момент возникает при условии, что электростатическое расщепление виртуального уровня, равное величине  $U$ , больше, чем ширина этого уровня  $\Delta \epsilon_{\text{рез}}$ . Последняя тем больше, чем сильнее взаимодействие (21.25) и чем выше плотность состояний в полосе проводимости в месте, где лежит виртуальный уровень, а именно, по Андерсону

$$\Delta \epsilon_{\text{рез}} = \pi \langle V_{dk}^2 \rangle g(\mathcal{E}_0). \quad (21.27)$$

Фактически условие (21.26) имеет весьма приближенный характер и вовсе не является достаточным. Для исследования условия появления локализованного магнитного момента на примеси важно учесть корреляционную энергию электронов с разными проекциями спинов на  $d$ -уровне атома примеси не в хартри-фоковском приближении (как это было сделано в рассматриваемой теории Андерсона), а в более точном, учитывающем так называемые корреляции электрического потенциала. Этот учет существенно изменяет критерий (21.26) и другие аналогичные критерии, основанные на приближении Хартри — Фока. Исследованию этого вопроса посвящены работы [181—183].

Рассмотрим подробнее условие (21, 26). Величина  $g_d(\mathcal{E}_0)$  имеет смысл плотности состояний для  $d$ -электронов в окрестности резонансного уровня. Критерий (21.26) находится в полном формальном соответствии с критерием возникновения ферромагнитного состояния в зонной модели в приближении Хартри — Фока, который [см., например, формулу (20.12)] имеет вид

$$Ug(\mathcal{E}_\Phi) > 1, \quad (21.26a)$$

где  $g(\mathcal{E}_\Phi)$  — плотность состояний электронов проводимости вблизи поверхности Ферми.

Учет корреляции приводит к изменению критерия (21.26a), который видоизменяется таким образом:

$$U_{\text{эфф}}g(\mathcal{E}_\Phi) > 1, \quad (21.26б)$$

где  $U_{\text{эфф}}$  — перенормированный эффективный потенциал. В случае малой электронной плотности, согласно Канамори [185], этот потенциал дается выражением

$$U_{\text{эфф}} = \frac{U}{1 + aU},$$

где  $a$  — положительная константа, порядка обратной величины ширины энергетической полосы.

Поскольку  $U_{\text{эфф}} < U$ , то критерий (21.26б) удовлетворяется хуже, чем менее точный критерий (21.26a). Следовательно, можно сказать, что в зонной теории ферромагнетизма хартри-фоковское приближение переоценивает тенденцию обменного взаимодействия электронов к их спиновому упорядочению.

Аналогичное замечание можно сделать и по отношению к критерию появления локализованного момента. Как показал расчет Шриффера и Маттиса [182], в случае низкой электронной плотности, вместо неравенства (21.26) имеет место более жесткий критерий

$$U'_{\text{эфф}}g_d(\mathcal{E}_0) > 1, \quad (21.26в)$$

где  $U'_{\text{эфф}} = U(1 + bU)^{-1}$ . Оказалось при этом, что константа  $b$  такова, что ни при каких значениях параметра  $U$  невозможно выполнение неравенства (21.26в) в модели Андерсона. Следует отметить, что последний критерий получен в предположении, что состояние  $d$ -электрона в котором появляется локальный момент, не вырождено. Наличие вырождения расширяет возможности для появления локализованного момента на примеси.

Возможно, что с этим обстоятельством связан тот факт, что локализованные моменты никогда не появляются в металлах на примесях нормального металла, в котором  $s$ -состояние внешних электронов не вырождено.

Конечно, критерий (21,26в) является также приближенным и вытекает из модельной теории. Однако несомненным является тот факт, что хартри-фоковское приближение переоценивает возможность появления локализованного момента на примеси.

Тем не менее, используя (21.26), можно легко получить качественное объяснение части кривой рис. 21.24, а именно для  $N$  от 5 до 7 и от 8 до 9 (см. Клогстон и др. [153]), если принять, что функция  $g(\mathcal{E})$  в случае  $4d$ -металлов и сплавов имеет вид, подобный функции, рассчитанной Штерном [400] и Вудом [401] для о. ц. к. решетки железа. За подробностями этого объяснения отсылаем читателей к оригинальным работам [153]. В них же дается соответственное объяснение «гигантским» моментам, наблюдаемым вблизи значений  $N$ , соответствующим Pd на кривой рис. 21.24 и 21.25. Они связаны с эффектом поляризации соседних узлов матрицы магнитно-активным ионом примеси (подробнее см. [153]).

Работа Вольфа [171] по своему методу отличается от работы Андерсона [169] и ближе к первоначальным работам Фриделя [40, 41]. Вольф рассмотрел задачу рассеяния электронов проводимости  $4d$ -металла или сплава на возмущающем потенциале

единичного атома примеси, и определил максимум на кривой зависимости поперечного сечения рассеяния от энергии эдгектрона, взаимодействующего с примесью. Результаты обоих методов (Вольфа и Андерсона) физически полностью совпадают, как это особенно ясно показано в работах Клогстона и др. [153], а также в работе [154].

В работах Александера и Андерсона [176] и Готлиба и Сула [177] теория локализованных магнитных состояний примесных атомов обобщается на случай, когда соседние примесные ионы испытывают прямую  $d-d$ -связь или косвенную  $s-d$ -связь. Ким и Нагаока [175] и Байлин [178] учли влияние обычного  $s-d$ -взаимодействия в рассматриваемом приближении. Работу Александера и Андерсона [176] обобщил Морийа [402]\*), который рассмотрел случай взаимодействия пар атомов разного сорта, каждый из которых обладает пятикратно вырожденными орбитами, а также учел примесь ковалентной связи. Он применил это обобщение для объяснения различных магнитных свойств переходных металлов и *неразбавленных* сплавов. Ему удалось объяснить, почему пары атомов с почти наполовину заполненным  $3d$ -слоем (Cr и Mn) дают антиферромагнитную связь, а атомы с большим числом электронов в  $3d$ -слое (Fe, Co и Ni) связываются ферромагнитно. Он объяснил также правило Слэтера — Полинга для атомных моментов сплавов.

**4. Качественное описание поведения атомов магнитно-активной примеси в металлическом кристалле.** С точки зрения изложенных выше теоретических соображений относительно поведения магнитно-активных атомов примеси в кристаллической решетке металла, разбавленные системы, согласно Ломеру [187], можно условно разделить на четыре группы:

- а) Сплавы на основе немагнитной матрицы с низкой плотностью электронных состояний у поверхности Ферми (например, сплавы на основе Cu);
- б) сплавы на основе растворителя с высокой плотностью электронных состояний у поверхности Ферми (например, сплавы на основе Mn или V);
- в) сплавы на основе Cr;
- г) сплавы на основе ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni).

Мы уже видели, что в типичных сплавах группы а) (Cu — Mn, Au — Mn и т. п.) магнитная восприимчивость следует закону Кюри — Вейсса вплоть до низких температур. При дальнейшем охлаждении в них возникает антиферромагнитный порядок (хотя магнитно-активные атомы примеси распределены по узлам кристаллической решетки хаотически). Переход в это состояние происходит при температурах порядка  $1-10^0$  К. Это соответствует значениям энергии взаимодействия пары магнитных моментов порядка  $10^{-4}-10^{-3}$  эв. Таким образом, при температурах выше температуры упорядочения, согласно соотношению неопределенности энергия — время,  $\Delta \mathcal{E} \Delta t \sim \hbar$ , находим, что период «обмена» между спинами будет составлять  $\hbar/\Delta \mathcal{E}$ , т. е.  $10^{-11}-10^{-12}$  сек. Поэтому выше точки Кюри локализованные моменты нельзя обнаружить с помощью опытов, в которых наблюдаемые эффекты усредняются по большим интервалам времени. Например, невозможно обнаружить эффективные магнитные поля в ядрах примеси с помощью эффекта Мессбауэра для радиоактивного изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в Cu, поскольку эмиссия  $\gamma$ -кванта требует времени порядка  $10^{-7}$  сек.

Близко к группе а) примыкают сплавы группы в) на основе Cr, у которого плотность электронных состояний у поверхности Ферми также мала, хотя он и антиферромагнитен при низких температурах. Эти сплавы теоретически исследовал Ломер [188]\*\* который показал, что магнитные свойства Cr—Fe и Cr—Co можно объяснить, если допустить, что атомы Fe и Co являются носителями магнитных моментов, которые очень слабо взаимодействуют с антиферромагнитной решеткой матрицы Cr. Для температур ниже температуры  $T_{\text{кр}} = \mathcal{E}_{\text{вз}}/k_{\text{Б}}$  (где  $\mathcal{E}_{\text{вз}}$  — энергия взаимодействия атомов Fe и Co с электронами проводимости) магнитные моменты как и в сплаве на основе немагнитных металлов, будут испытывать частые столкновения с периодом, значительно меньшим длительности процессов мессбауэровского излучения при ЯМР.

В сплаве группы б) с матрицей, обладающей высокой плотностью электронных состояний на поверхности Ферми, обычно имеют дело с типичными паулевскими парамагнетиками (см. гл. 11). В этом случае взаимодействие с электронной системой матрицы будет сильным и время жизни «локализованных» состояний окажется меньше  $\hbar/k_{\text{Б}} T$ , т. е. ширина соответствующих уровней будет больше области размытия поверхности Ферми. Хотя такой способ рассуждения, строго говоря, неправилен (так как при сильной связи невозможно рассматривать *две подсистемы* в отдельности — атом примеси и электроны проводимости), тем не менее качественно вывод о том, что система в целом должна вести себя как электронный газ (ферми-жидкость), вполне правдоподобен. Конечно, мы при этом не можем определить, каков будет вид электронной плотности в сплаве.

Гораздо сложнее объяснить свойства сплавов группы г). Обращаем внимание на работы Готье [191] и Чена [192], в которых исследовано увеличение остаточного удельного сопротивления в сплавах ряда переходных элементов (от Ti до Co) в Ni,

\*) См. также работу Висванатана [186], в которой рассматривается также проблема взаимодействия (динамическая корреляция электронов) локализованных моментов в разбавленных растворах.

\*\*\*) По металлам группы Cr см. также работы Ломера [189] и Брандта и Райна [490].

Fe—Ni<sub>3</sub>, Fe—Co, Co—Ni и Ni<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>. Было обнаружено, что при переходе от Mn к Cr величина  $\Delta\rho_{4,2^\circ\text{K}}$  (остаточное электросопротивление, обусловленное примесью) вырастает примерно на два порядка. Это связано с тем, что структура 3d-оболочки Cr в кристаллах на основе Ni, Fe и Co резко отличается от структуры системы d-электронов этих металлов.

В заключение еще раз подчеркнем важность экспериментальных и теоретических исследований магнитных примесных состояний для всей проблемы магнитных металлов и сплавов, поскольку изучение этой проблемы открывает большой источник полезной информации о происхождении упорядоченных магнитных состояний электронной системы металлического кристалла. Укажем еще работы по изучению магнитных примесей [193—246].

## § 5. Теория бинарных ферромагнитных сплавов по модели Гейзенберга

**1. Вводные замечания.** Остановимся на методе трактовки ферромагнитных сплавов, который исходит из первоначальной модели Гейзенберга [247] и Блоха [248] (см. гл. 19). Первая такая попытка была сделана Биттером [249], который дал квазиклассическое обобщение теории ферромагнетизма на случай бинарных сплавов по схеме Изинга — Вейсса. Рудницкий [250] указал на возможность построения квантовой теории ферромагнетизма для бинарных сплавов путем простого введения «среднего» значения параметра обменного взаимодействия. Комар [251, 252] детально изучил влияние концентрации и степени упорядочения атомов в кристаллической решетке на точки Кюри ферромагнитных бинарных сплавов, исходя из представлений Рудницкого о «среднем» обменном интеграле. Вонсовский [253, 254], провел обобщение теории Гейзенберга — Блоха на случай бинарных сплавов\*). В работе Войцеховского [255] дается обобщение результатов работ [253, 254] на случай многокомпонентных сплавов. Ян Ши [256] произвел расчет самопроизвольной намагниченности и констант магнитной анизотропии многокомпонентных ферромагнитных сплавов для температур, близких к точке Кюри, на основе схемы расчета Боголюбова — Тябликова [257] [см. также Боголюбов (1949)].

Сато [258]\*\*), а также Муто и др. [259] в ряде статей развивали представления, аналогичные работе [253]. Акулов [261] рассмотрел зависимость самопроизвольной намагниченности и точки Кюри от состава и порядка, предполагая аддитивность действий соседних атомов на данный атом сплава. Сато и Арротт [26], Сато и др. [262] детально рассмотрели сплавы системы Fe — Al. Вонсовский и Власов [263] учли влияние s — d-обмена на свойства ферромагнитных сплавов. Более последовательную статистическую теорию одновременного учета атомного и магнитного упорядочения в сплавах развили в своих работах А. А. Смирнов с сотрудниками [270—275]. Эту проблему также решали Белл [276, 277] и Белл и Лэвис [278].

**2. Приближение молекулярного поля.** Остановимся прежде всего на изложении результатов работ [253, 254] с учетом более поздних работ [270—275], а затем сравним теорию с опытом.

Начнем с рассмотрения области температур, близких к точке Кюри. В этом случае воспользуемся приближением молекулярного поля (см. гл. 19). Ограничимся рассмотрением бинарного сплава с полным числом атомов  $N$ , из которых  $N_a$  сорта  $A$  и  $N_b$  сорта  $B$  ( $N_a + N_b = N$ ).

Используем формулу (19.18) для обменной энергии системы локализованных d-электронов:

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \alpha'} A_{\alpha\alpha'} \hat{\sigma}_\alpha \hat{\sigma}_{\alpha'}. \quad (21.28)$$

\*) См. также изложение этого расчета в книге Кривоглаза и Смирнова (1958), § 39 и Вонсовского и Шура (1948), § 27.

\*\*) Изложение основных результатов работ Сато см. также в книге Муто и Такаги [260].

Индексы  $\alpha, \alpha'$  пробегают номера всех  $N$  узлов кристаллической решетки. В отличие от случая чистого металла, в сплаве интегралы  $A_{\alpha\alpha'}$ , зависят не только от номеров узлов  $\alpha$  и  $\alpha'$  (от расстояний между узлами), но также и от сортов атомов, занимающих эти узлы. Поэтому сумму  $\sum_{\alpha \neq \alpha'}$  целесообразно разбить на две части, в первой из которых первый индекс относится к узлам, занимаемым ионами  $A$ , а во второй — к узлам с ионами  $B$ . Если законно воспользоваться тем, что интегралы  $A_{\alpha\alpha'}$  можно учитывать только для ближайших соседей (в случае короткодействующих обменных сил), то вместо (21.28) получим

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = -\frac{1}{2} \left[ N_a \sum_{\alpha'=1}^z A_{a\alpha} \hat{\sigma}_\alpha \hat{\sigma}_{\alpha'} + N_b \sum_{\alpha'=1}^z A_{b\alpha} \hat{\sigma}_b \hat{\sigma}_{\alpha'} \right]. \quad (21.29)$$

Здесь суммы берутся лишь по  $z$  узлам\*), являющимся ближайшими соседями узла, занятого ионом типа  $A$  (или соответственно  $B$ ), но так что  $\alpha'$  пробегает все ближайшие соседние узлы, как у узлов  $A:\alpha\alpha'$ , так и у узлов  $B:\alpha'b$ .

*а. Случай неупорядоченных сплавов.* В полностью неупорядоченном сплаве каждый ион  $A$  имеет ближайшими соседями  $zN_a/N$  ионов  $A$  и  $zN_b/N$  — ионов  $B$ , а каждый ион  $B$  имеет ближайшими соседями  $zN_a/N$  ионов  $A$  и  $zN_b/N$  — ионов  $B$ . Тогда формула (21.29) примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = -\frac{1}{2} \left[ z \frac{N_a^2}{N} A_{aa} \hat{\sigma}_a^2 + z \frac{N_b^2}{N} A_{bb} \hat{\sigma}_b^2 + 2z \frac{N_a N_b}{N} A_{ab} \hat{\sigma}_a \hat{\sigma}_b \right]. \quad (21.30)$$

Собственное значение квадрата результирующего вектора спина всего кристалла [см. (19.21)], если разбить сумму подобно формуле (21.29), равно

$$\left( \sum_{\alpha} \hat{\sigma}_\alpha \right)^2 = N_a \sigma_a (\sigma_a + 1) + N_b \sigma_b (\sigma_b + 1) + N_a (N_a - 1) \langle \hat{\sigma}_a \cdot \hat{\sigma}_{a'} \rangle + \\ + N_b (N_b - 1) \langle \hat{\sigma}_b \cdot \hat{\sigma}_{b'} \rangle + 2N_a N_b \langle \hat{\sigma}_a \cdot \hat{\sigma}_b \rangle = \sigma' (\sigma' + 1), \quad (21.31)$$

где  $\sigma'$  — спиновое квантовое число всего кристалла, а  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  — спины ионов сорта  $A$  и  $B$ . Собственные значения квадрата результирующего вектора спина соответственно для узлов, занятых ионами  $A$  и  $B$ , имеют вид

$$\left( \sum_{\alpha(a)} \hat{\sigma}_\alpha \right)^2 = N_a \sigma_a (\sigma_a + 1) + N_a (N_a - 1) \langle \hat{\sigma}_a \cdot \hat{\sigma}_{a'} \rangle = \\ = \frac{N_a}{N} \sigma' \left( \frac{N_a}{N} \sigma' + 1 \right), \quad (21.32)$$

$$\left( \sum_{\alpha(b)} \hat{\sigma}_\alpha \right)^2 = N_b \sigma_b (\sigma_b + 1) + N_b (N_b - 1) \langle \hat{\sigma}_b \cdot \hat{\sigma}_{b'} \rangle = \\ = \frac{N_b}{N} \sigma' \left( \frac{N_b}{N} \sigma' + 1 \right). \quad (21.33)$$

При этом предполагается, что магнитный момент сплава создается локализованным распределением спиновой плотности недостроенных  $d$ -слоев, и поэтому результирующие моменты отдельных ионов с достаточным приближением можно считать интегралами движения.

Сравнивая формулы (21.31), (21.32) и (21.33) и используя тот факт, что ионные спиновые числа  $\sigma_a, \sigma_b \ll \sigma' \sim m$  ( $m$  — намагниченность сплава в магнетонах Бора  $\mu_B$ ), получаем

$$\langle \hat{\sigma}_a \cdot \hat{\sigma}_b \rangle \sim \langle \hat{\sigma}_a \cdot \hat{\sigma}_{a'} \rangle \sim \langle \hat{\sigma}_b \cdot \hat{\sigma}_{b'} \rangle \sim \frac{\sigma'^2}{N^2} \approx \frac{m^2}{N^2},$$

и, следовательно, из (21.30) имеем

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{об} \rangle = -N y^2 \frac{z}{2} [n_a^2 A_{aa} + n_b^2 A_{bb} + 2n_a n_b A_{ab}], \quad (21.34)$$

\*) Предполагается, что для всех узлов координационное число одинаково.

где  $n_a = N_a/N$ ,  $n_b = N_b/N$  ( $n_a + n_b = 1$ ) — концентрации атомов  $A$  и  $B$ , а  $y = m/N$  — относительная намагниченность кристалла.

*б. Случай упорядоченных сплавов (при заданных параметрах атомного порядка).* Если учесть ближний и дальний порядок между атомами, то (21.34) примет иной вид [см., например, книгу Кривоглаза и Смирнова (1958)]. Ограничимся случаем бинарного сплава типа замещения, состоящего из  $N_a$  атомов  $A$  и  $N_b$  атомов  $B$ , кристаллическая решетка которого состоит из двух типов узлов  $a$  и  $b$ . Узлы  $a$  и  $b$  образуют соответственно две подрешетки; при этом  $N^{(a)}$  узлов первой «законны» для атомов  $A$ , а  $N^{(b)}$  узлов второй — для атомов  $B$ . В общем случае  $N_a \neq N^{(a)}$  и  $N_b \neq N^{(b)}$ . Относительная концентрация узлов типа  $a$   $N^{(a)}/N = 1 - N^{(b)}/N = \nu$  в общем случае отлична от относительной концентрации  $n_a = N_a/N$  атомов  $A$ . Обозначим через  $N_b^{(a)}$ ,  $N_a^{(b)}$ ,  $N_b^{(a)}$  и  $N_b^{(b)}$  соответственно числа атомов  $A$  и  $B$  на узлах типа  $a$  и  $b$ , а через

$$p_a^{(a)} = \frac{N_a^{(a)}}{N^{(a)}}, \quad p_a^{(b)} = \frac{N_a^{(b)}}{N^{(b)}}, \quad p_b^{(a)} = \frac{N_b^{(a)}}{N^{(a)}}, \quad p_b^{(b)} = \frac{N_b^{(b)}}{N^{(b)}} \quad (21.35)$$

априорные вероятности встретить в узлах  $a$  и  $b$  атомы  $A$  и  $B$ . Поскольку

$$\begin{aligned} N_a^{(a)} + N_a^{(b)} &= N_a, & N_b^{(a)} + N_b^{(b)} &= N_b; & N_a^{(a)} + N_b^{(a)} &= N^{(a)}, \\ N_b^{(b)} + N_a^{(b)} &= N^{(b)}, & N_a + N_b &= N^{(a)} + N^{(b)} = N, \end{aligned} \quad (21.36)$$

то

$$\left. \begin{aligned} p_a^{(a)} + p_b^{(a)} &= 1, & p_a^{(b)} + p_b^{(b)} &= 1, \\ \nu p_a^{(a)} + (1 - \nu) p_a^{(b)} &= n_a. \end{aligned} \right\} \quad (21.37)$$

Величину

$$\eta = \frac{p_a^{(a)} - n_a}{1 - \nu} = \frac{p_b^{(b)} - n_b}{\nu}, \quad (21.38)$$

будем называть степенью дальнего порядка. Она равна нулю для полностью неупорядоченного сплава любого состава, ибо в этом случае  $p^{(a)} = n_a$ . При полном порядке и стехиометрическом составе ( $\nu = n_a = 1 - n_b$ ) имеем  $\eta = 1$ , так как  $p_a^{(a)} = 1$ ,  $p_a^{(b)} = 0$ . Для нестехиометрического состава при  $n_a \leq \nu$  имеем  $\eta_{\max} = n_a/\nu$ , а соответственно при  $n_a \geq \nu$   $\eta_{\max} = (1 - n_a)/(1 - \nu)$ . Из (21.36) и (21.38) следует, что вероятности (21.35) можно выразить через концентрации  $n_a$ ,  $\nu$  и степень дальнего порядка  $\eta$ ; действительно,

$$\begin{aligned} p_a^{(a)} &= n_a + (1 - \nu)\eta; & p_a^{(b)} &= 1 - n_a - (1 - \nu)\eta = n_b - (1 - \nu)\eta; \\ p_b^{(a)} &= n_a - \nu\eta; & p_b^{(b)} &= 1 - n_a + \nu\eta = n_b + \nu\eta. \end{aligned} \quad (21.39)$$

Далее нужно ввести еще степень ближнего порядка, которая характеризует среднее число атомов разного типа, окружающих атом данного сорта. Степень ближнего порядка определяется не по отношению к разным типам узлов решетки, а по отношению к атомам разного типа. В общем случае ближний порядок можно описывать так называемыми параметрами корреляции для различных координационных сфер (узлов, ближайших к данному узлу, узлов, следующих за ближайшими, и т. д.). В случае бинарного сплава эти параметры имеют вид

$$\varepsilon_{ab}^{(ll')}(\rho_k) = p_{ab}^{(ll')}(\rho_k) - p_a^{(l)}p_b^{(l')} \quad (l, l' = a, b), \quad (21.40)$$

здесь  $p_{ab}^{(ll')}(\rho_k)$  — вероятность того, что узел типа  $l$  ( $a$  или  $b$ ) занят атомом  $A$ , а узел типа  $l'$  ( $a$  или  $b$ ), находящийся от узла  $l$  на расстоянии  $\rho_k$  ( $k$  — номер координационной сферы), занят атомом  $B$ . В частном случае неупорядоченных сплавов, когда  $p_a^{(l)} = n_a$  и  $p_b^{(l')} = n_b$ , параметры

корреляции не зависят от типа узлов  $l$  и  $l'$  и (21.40) принимает более простой вид

$$\varepsilon_{ab}(\rho_k) = p_{ab}(\rho_k) - n_a n_b; \quad (21.41)$$

в этом случае иногда вводят еще один параметр корреляции

$$\sigma_k = \frac{\varepsilon_{ab}(\rho_k)}{n_a n_b}. \quad (21.41a)$$

В случае упорядочивающихся бинарных сплавов, исходя из формулы (21.28) мы приходим не к формуле (21.30), а к более общему соотношению

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{об} \rangle = -(N_{aa}A_{aa} + N_{bb}A_{bb} + N_{ab}A_{ab}) \cdot y^2, \quad (21.42)$$

где  $N_{aa}$ ,  $N_{bb}$  и  $N_{ab}$  — числа пар атомов  $AA$ ,  $BB$  и  $AB$  в кристалле в приближении ближайших соседей ( $\rho_1$ ). Общее число ближайших пар для атомов  $A$  равно  $zN_a$ ; если из него вычесть число пар  $N_{ab}$  различных атомов, то получим число пар  $N_{aa}$ , т. е.

$$N_{aa} = \frac{1}{2}(zN_a - N_{ab}) \quad (21.43)$$

и аналогично

$$N_{bb} = \frac{1}{2}(zN_b - N_{ab}). \quad (21.44)$$

Подставляя (21.43) и (21.44) в (21.42), находим

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{об} \rangle = -\frac{1}{2}[z(N_a A_{aa} + N_b A_{bb}) + N_{ab}(2A_{ab} - A_{aa} - A_{bb})] \cdot y^2. \quad (21.45)$$

Выразим теперь  $N_a$ ,  $N_b$  и  $N_{ab}$  через концентрации  $n_a$ ,  $n_b$ , степень дальнего порядка  $\eta$  и параметры корреляции  $\varepsilon_{ab}^{(aa)}$ ,  $\varepsilon_{ab}^{(bb)}$  и  $\varepsilon_{ab}^{(ab)}$ .

Введем теперь величины  $N^{(aa)}$  (числа пар соседних узлов сорта  $A$ ) и  $N^{(bb)}$  (сорта  $B$ ) и  $N^{(ab)}$  (числа пар соседних узлов сорта  $A$  и  $B$ ), а также  $N_{ab}^{(aa)}$ ,  $N_{ab}^{(ab)}$  и  $N_{ab}^{(bb)}$  (числа таких пар, в которых один узел занят атомом  $A$ , а другой — атомом  $B$ ). Тогда для  $N_{ab}$  получим

$$N_{ab} = N_{ab}^{(aa)} + N_{ab}^{(ab)} + N_{ab}^{(bb)} = 2N^{(aa)} p_{ab}^{(aa)} + 2N^{(bb)} p_{ab}^{(bb)} + N^{(ab)} (p_{ab}^{(ab)} + p_{ab}^{(ba)}). \quad (21.46)$$

Используя формулы (21.40) и принимая во внимание, что

$$N^{(aa)} = \frac{z_{aa} N^{(a)}}{2}, \quad N^{(bb)} = \frac{z_{bb} N^{(b)}}{2}, \quad N^{(ab)} = z_{ab} N^{(a)}, \quad (21.47)$$

где  $z_{aa}$  и  $z_{ab}$  — числа узлов  $A$  и  $B$ , соседних с узлом  $A$ , находим вместо (21.46)

$$N_{ab} = z_{aa} N^{(a)} (p_a^{(a)} p_b^{(a)} + \varepsilon_{ab}^{(aa)}) + z_{bb} (N - N^{(a)}) (p_a^{(b)} p_b^{(b)} - \varepsilon_{ab}^{(bb)}) + z_{ab} N^{(a)} (p_a^{(a)} p_b^{(b)} + \varepsilon_{ab}^{(ab)} + p_a^{(b)} p_b^{(a)} + \varepsilon_{ab}^{(ba)}). \quad (21.48)$$

Поскольку  $N^{(aa)} + N^{(ab)} + N^{(bb)} = zN/2$  — общее число соседей, то в силу (21.47) имеем

$$z_{aa}v + z_{bb}(1-v) + 2z_{ab}v = z. \quad (21.49)$$

Используя далее (21.39) для априорных вероятностей и учитывая равенство (21.49) и очевидное соотношение  $z = z_{aa} + z_{ab}$ , получаем для (21.45) окончательно

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{H}}_{об} \rangle = & \frac{Ny^2}{2} \{z(n_a A_{aa} + n_b A_{bb}) + \\ & + [zn_a n_b + v(1-v)(z - z_{aa} - z_{bb})\eta^2 + 2vz_{at}\varepsilon_{ab}^{(ab)} + \\ & + vz_{aa}\varepsilon_{ab}^{(aa)} + (1-v)z_{bb}\varepsilon_{ab}^{(bb)}] [2A_{ab} - A_{aa} - A_{bb}]\}. \end{aligned} \quad (21.50)$$

Легко видеть, что в неупорядоченном сплаве без учета ближнего порядка, когда  $\eta = \varepsilon_{ab}^{ll'} = 0$ , формула (21.50) переходит в полученное ранее выражение (21.34).

Степень дальнего порядка  $\eta$  и параметры корреляции могут быть приближенно определены из условий квазихимического равновесия для чисел различных типов соседств в сплаве или каким-либо более строгим путем. Они являются довольно сложными функциями температуры, концентрации и дальнего порядка в сплаве.

Используя любой из известных способов вычисления фазовой суммы (гл. 19), можно определить в приближении Гейзенберга зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры, концентрации и степени ближнего порядка сплава \*). В результате получаем

$$I_s = N\bar{\mu} \operatorname{th} \frac{I_s}{2N\bar{\mu}k_B T} \{z(n_a A_{aa} + n_b A_{bb}) + \\ + [zn_a n_b + v(1-v)(z - z_{aa} - z_{bb})\eta^2 + 2vz_{ab}\varepsilon_{ab}^{(ab)} + \\ + vz_{aa}\varepsilon_{ab}^{(aa)} + v(1-v)z_{bb}\varepsilon_{ab}^{(bb)}] [2A_{ab} - A_{aa} - A_{bb}]\}, \quad (21.51a)$$

где  $\bar{\mu}$  — средний магнитный момент на атом сплава. В случае полного беспорядка (21.51a) при любом составе принимает вид

$$I_s = N\bar{\mu} \operatorname{th} \frac{zI_s}{2N\bar{\mu}k_B T} (n_a^2 A_{aa} + n_b^2 A_{bb} + 2n_a n_b A_{ab}). \quad (21.51б)$$

Из сравнения (21.51б) с аналогичным выражением (18.5) для чистого металла явствует, что вид температурной зависимости самопроизвольной намагниченности не меняется при переходе от чистого металла к однородно неупорядоченному бинарному сплаву, и все различие сводится к иному выражению для точек Кюри (в зависимости от обменных интегралов и концентрации сплава), а также к иным значениям атомных магнитных моментов.

Наиболее интересным выводом из формул (21.51a) и (21.51б) является зависимость точек Кюри  $\Theta$  от состава сплава. В частности, для полностью неупорядоченного бинарного сплава (при любом составе) имеем

$$\Theta_{\text{ну}} = \frac{z}{2k_B} (n_a^2 A_{aa} + n_b^2 A_{bb} + 2n_a n_b A_{ab}) \quad (21.52a)$$

или в силу очевидного соотношения  $n_a + n_b = 1$

$$\Theta_{\text{ну}} = \frac{z}{2k_B} [A_{aa} - 2(A_{aa} - A_{ab})n_b + (A_{aa} + A_{bb} - 2A_{ab})n_b^2], \quad (21.52б)$$

т. е. зависимость  $\Theta_{\text{ну}}$  от концентрации имеет квадратичный вид.

*в. Последовательное решение задач атомного и магнитного порядка в сплаве*  
Только что указывалось, что главным недостатком полученных формул (21.51a) и (21.51б) является то, что в них параметры порядка не вычисляются, а задаются заранее.

Последовательное решение статистической задачи, в котором процессы упорядочения атомов и спинов рассматриваются совместно, было впервые дано в работе Даниленко и Смирнова [270] и далее развито в работах [271—276]. Это рассмотрение, как и в работах [253, 254], ведется на основе модели локализованных атомных магнитных моментов ферромагнетика, а расчет атомного упорядочения производится в приближении Горского — Брэгга — Вильямса [см. [279, 280], а также Кривоглаза и Смирнова (1958)], не учитывающем корреляцию в расположении атомов и магнитных моментов на узлах решетки. Предполагается, что сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов с идеальной решеткой, постоянные которой не меняются с температурой и составом сплава. Вычисления ведутся с применением метода многомерной дифференциальной геометрии [281].

\*) Такой подход не является, однако, достаточно полным (см. [251, 253, 254]), поскольку значения параметров порядка не определяются из самой теории, а задаются заранее. При этом, естественно, не учитывается влияние магнитного порядка на процесс упорядочивания атомов, т. е. взаимосвязь этих явлений (см. ниже п. в).



В качестве примера рассмотрим случай упорядочения ферро- и антиферромагнитного бинарного сплава из двух ферромагнитных компонент с одинаковыми магнитными моментами ионов с о. ц. к. решеткой типа  $\beta$ -латуни в приближении ближайших соседей. Введем новые обозначения для магнитной подрешетки сплава:  $r_1$  — число ионов с «правыми», а  $l_1 = N/2 - r_1$ , с «левыми» магнитными моментами в атомах первой магнитной подрешетки,  $r_2$  и  $l_2 = N/2 - r_2$  — соответствующие числа во второй подрешетке. Предполагается, что вероятности замещения атомами с нескомпенсированной оболочкой с «правым» и «левым» моментом узлов первой и второй подрешеток не зависят от сорта атомов, занимающих эти узлы. Конфигурационная свободная энергия  $\Psi$  сплава берется в виде суммы двух слагаемых  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ :

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = (\mathcal{E}_1 - k_B T \ln W_1) + (\mathcal{E}_2 - k_B T \ln W_2), \quad (21.53)$$

где  $\mathcal{E}_1$  — энергия взаимодействия атомов (без учета обменной связи),  $\mathcal{E}_2$  — энергия обменной связи (21.34), (21.45) или (21.50),

$$W_1 = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_a^{(a)}! N_b^{(a)}!} \cdot \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_a^{(b)}! N_b^{(b)}!} \quad (21.54)$$

— число различных перестановок атомов на узлах решетки и

$$W_2 = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{r_1! \left(\frac{N}{2} - r_1\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{r_2! \left(\frac{N}{2} - r_2\right)!} \quad (21.55)$$

— число различных перестановок магнитных моментов. Используя (21.35) и (21.38) и формулу (16.7) из книги Кривоглаза и Смирнова (1958), получаем

$$\begin{aligned} \Psi_1 = & -\frac{zN}{2} \left[ n_a V_{AA} + n_b V_{BB} + w \left( n_a n_b + \frac{\eta^2}{4} \right) \right] + \\ & + \frac{k_B T N}{2} \left[ \left( n_a + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( n_a + \frac{\eta}{2} \right) + \left( n_a - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( n_a - \frac{\eta}{2} \right) + \right. \\ & \left. + \left( n_b + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( n_b + \frac{\eta}{2} \right) + \left( n_b - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left( n_b - \frac{\eta}{2} \right) \right] \quad (21.56) \end{aligned}$$

где

$$w = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB} \quad (21.57)$$

— энергия упорядочения, а  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  и  $V_{AB}$  — взятые со знаком минус энергии взаимодействия ближайших атомов  $AA$ ,  $BB$  и  $AB$ .

Введем относительные намагниченности подрешеток:

$$\sigma_1 = \frac{2 \left( r_1 - \frac{N}{4} \right)}{N}, \quad \sigma_2 = \frac{2 \left( r_2 - \frac{N}{4} \right)}{N}, \quad (21.58)$$

а также априорные вероятности замещения узлов первого и второго типов ионами с «правым» и «левым» моментом:

$$\begin{aligned} p_r^{(a)} = 2 \frac{r_1}{N}, \quad p_l^{(b)} = 2 \frac{r_2}{N}, \quad p_l^{(a)} = 2 \frac{l_1}{N}, \quad p_l^{(b)} = 2 \frac{l_2}{N}, \quad (21.59) \\ p_r^{(a)} + p_l^{(a)} = 1, \quad p_r^{(b)} + p_l^{(b)} = 1. \end{aligned}$$

Из (21.58) и (21.59) находим

$$p_r^{(a)} = \frac{1}{2} + \sigma_1, \quad p_r^{(b)} = \frac{1}{2} + \sigma_2, \quad p_l^{(a)} = \frac{1}{2} - \sigma_1, \quad p_l^{(b)} = \frac{1}{2} - \sigma_2. \quad (21.60)$$

Из (21.34) с помощью (21.60), по аналогии с (21.50), при  $\nu = 1/2$ ,  $\varepsilon_{ab}^{(1')} = 0$ ,  $z_{aa} = z_{ab} = 0$  получаем

$$\mathcal{E}_2 = -Nz \left( A_0 + \frac{1}{4} \alpha \eta^2 \right) \sigma_1 \sigma_2, \quad (21.61)$$

где

$$A_0 = n_a^2 A_{aa} + n_b^2 A_{bb} + 2n_a n_b A_{ab}, \quad (21.62a)$$

$$\alpha = 2A_{ab} - A_{aa} - A_{bb}. \quad (21.62b)$$

Энтропийное слагаемое в  $\Psi_2$  находим из (21.55), применяя формулу Стирлинга (гл. 18):

$$\Psi_2 = -Nz \left( A_0 + \frac{\alpha}{4} \eta^2 \right) \sigma_1 \sigma_2 + \frac{Nk_B T}{2} \left[ \left( \frac{1}{2} + \sigma_1 \right) \ln \left( \frac{1}{2} + \sigma_1 \right) + \left( \frac{1}{2} - \sigma_1 \right) \ln \left( \frac{1}{2} - \sigma_1 \right) + \left( \frac{1}{2} + \sigma_2 \right) \ln \left( \frac{1}{2} + \sigma_2 \right) + \left( \frac{1}{2} - \sigma_2 \right) \ln \left( \frac{1}{2} - \sigma_2 \right) \right]. \quad (21.63)$$

Введем новые переменные

$$x = \frac{\eta}{2}, \quad y = 2\sigma_1, \quad \zeta = 2\sigma_2, \quad t = \frac{\zeta}{k_B T}. \quad (21.64)$$

Тогда из (21.53), (21.56) и (21.63), приравняв нулю производные  $\partial\Psi/\partial\zeta$ ,  $\partial\Psi/\partial x$  и  $\partial\Psi/\partial y$ , находим уравнения равновесия

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{(n_a + x)(n_b + x)}{(n_a - x)(n_b - x)} - (2w - \alpha y \zeta) x t &= 0, \\ \ln \frac{1 + y}{1 - y} - (A_0 + \alpha x^2) \zeta t &= 0, \\ \ln \frac{1 + \zeta}{1 - \zeta} - (A_0 + \alpha x^2) y t &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (21.65)$$

Из двух последних уравнений системы (21.65) следует, что  $\zeta = \pm y$ . Знак плюс соответствует ферромагнетизму ( $A_0 + \alpha x^2 > 0$ ), а знак минус — антиферромагнетизму ( $A_0 + \alpha x^2 < 0$ ). Поэтому исследование формулы (21.65) для ферро- и антиферромагнетиков можно проводить независимо. Для этих случаев вместо (21.65) будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{(+)} = \ln \frac{(n_a + x)(n_b + x)}{(n_a - x)(n_b - x)} - (2w - \alpha y^2) x t &= 0, \\ \kappa^{(+)} = \ln \frac{1 + y}{1 - y} - (A_0 + \alpha x^2) y t &= 0 \end{aligned} \right\} (\zeta = y), \quad (21.66)$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{(-)} = \ln \frac{(n_a + x)(n_b + x)}{(n_a - x)(n_b - x)} - (2w + \alpha y^2) x t &= 0, \\ \kappa^{(-)} = \ln \frac{1 + y}{1 - y} + (A_0 + \alpha x^2) y t &= 0 \end{aligned} \right\} (\zeta = -y). \quad (21.67)$$

Уравнения (21.65) или (21.66) и (21.67) образуют сложную систему трансцендентных уравнений, не позволяющую найти явное аналитическое выражение равновесных функций  $\eta(T)$  и  $\sigma(T)$ . Поэтому приходится ограничиться качественным исследованием решений уравнений (21.65). Дело в том, что эти уравнения определяют кривую равновесия в пространстве параметров  $x$ ,  $y$ ,  $\zeta$  и  $t$ . При температурах фазовых переходов или вблизи них на кривой равновесия появляются особые точки *ветвления* \*). Пользуясь методами дифференциальной геометрии можно найти ход и форму кривой именно вблизи точек ветвления. Если выбрать в качестве параметра длину дуги кривой равновесия  $s$  [для систем (21.66) или (21.67)], отсчитываемую от начала координат, то ее уравнение в параметрической форме будет:  $x = x(s)$ ,  $y = y(s)$ ,  $t = t(s)$ . Составляющие единичных векторов касательной и нормали в каждой точке кривой будут равны соответственно

$$\dot{x}, \dot{y}, \dot{t} \text{ и } \ddot{x}(x^2 + y^2 + \zeta^2)^{-1}, \ddot{y}(x^2 + y^2 + \zeta^2)^{-1}, \ddot{\zeta}(x^2 + y^2 + \zeta^2)^{-1},$$

где точкой обозначено дифференцирование по  $s$ . Составляющие вектора касательной определяются из системы уравнений

$$\varphi^{(\pm)} \dot{x} + \varphi_y^{(\pm)} \dot{y} + \varphi_t^{(\pm)} \dot{t} = 0, \quad \kappa_x^{(\pm)} \dot{x} + \kappa_y^{(\pm)} \dot{y} + \kappa_t^{(\pm)} \dot{t} = 0; \quad \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{\zeta}^2 = 1, \quad (21.68)$$

где индексы у  $\varphi^{(\pm)}$  и  $\kappa^{(\pm)}$  означают дифференцирование по соответствующей переменной. Уравнениям (21.66) и (21.67) удовлетворяют значения  $x = y = t = 0$ . Физически это означает, что при  $T \rightarrow \infty$  порядок и намагниченность в сплаве отсутствуют. И при  $t \neq 0$  имеем решение с  $x = y = 0$ , т. е. неупорядоченное размагниченное состояние. Оно будет единственным, пока на оси  $t$  не обратятся в нуль производные

$$\begin{aligned} (\varphi_x)_{x=y=0} &= \frac{2}{n_a n_b} - 2wt = 0, \\ (\kappa_y)_{x=y=0} &= 2 - A_0 t = 0. \end{aligned} \quad (21.69)$$

\* См., например, книгу Маделунга (1960), стр. 102, 106.

Из первого условия (21.69) находим  $t = t_1^{\text{упор}} = (wn_a n_b)^{-1}$  или

$$T = T_1^{\text{упор}} = \frac{zw}{k_B} n_a n_b, \quad (21.70)$$

а из второго условия (21.69)  $t = t_1^{\text{магн}} = \pm 2/A_0$  или

$$T = T_1^{\text{магн}} = \pm \frac{zA_0}{2k_B}, \quad (21.71)$$

где  $T_1^{\text{упор}}$  — температура фазового перехода порядок — беспорядок (точка Курнакова\*) в немагнитном состоянии сплава, а  $T_1^{\text{магн}}$  — точка Кюри ( $A_0 > 0$ ) или Нееля ( $A_0 < 0$ ) неупорядоченного сплава. В обоих случаях особая точка (точка  $A_1$  на рис. 21.30) соответствует ветвлению кривой равновесия. Одна ветвь — это продолжение оси  $t$ , а вторая лежит в плоскости  $y = 0$ . В зависимости от соотношения параметров  $w$  из (21.57) и  $A_0$  (21.62а) и состава сплава ( $n_a$  и  $n_b$ ) возможны два случая,

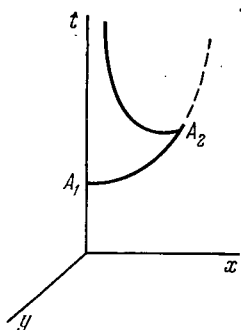


Рис. 21.30. Схематический вид кривых равновесия, определяемых уравнениями (21.66) и (21.67) для случая, когда упорядочение появляется при более высоких температурах (точка  $A_1$ ), чем намагнитенность (точка  $A_2$ ) (Даниленко и Смирнов [270]).

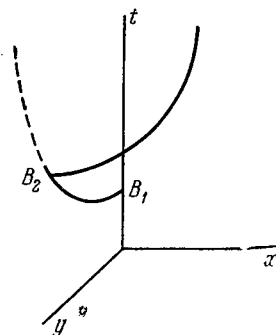


Рис. 21.31. Схематический вид кривых равновесия определяемых уравнениями (21.66) и (21.67), когда намагнитенность устанавливается при более высоких температурах (точка  $B_1$ ), чем упорядочение (точка  $B_2$ ) (Даниленко и Смирнов [270]).

отличающиеся тем, в каком порядке при охлаждении сплава происходит магнитный и структурный фазовый переход. Если выполняется неравенство

$$2n_a n_b w > \pm A_0, \quad (21.72)$$

то сначала при  $T_1^{\text{упор}}$  [см. (21.70)] происходит фазовый переход второго рода в упорядоченное состояние парамагнитного сплава. При более низкой температуре (точка  $A_2$  на рис. 21.30)

$$T_2^{\text{магн}} = \pm \frac{z}{2k_B} (A_0 + \alpha \tilde{x}^2) \quad (21.73)$$

или вблизи нее происходит соответственно фазовый переход второго или первого рода в ферро- или антиферромагнитное состояние. Значение параметра  $x = \tilde{x}$  при температуре  $T_2^{\text{магн}}$  из (21.73) (в точке  $A_2$  на рис. 21.30), как показано в работе Даниленко и Смирнова [270], определяется из первых уравнений (21.66) и (21.67), когда  $y = 0$ . При выполнении неравенства

$$2n_a n_b w < \pm A_0 \quad (21.74)$$

при охлаждении сплава сначала появляется магнитное упорядочение (ферро- или антиферромагнитное) при температуре  $T_1^{\text{магн}}$  [см. (21.71) и точку  $B_1$  на рис. 21.31] в неупорядоченном сплаве. Только при более низкой температуре (точка  $B_2$  на рис. 21.31)

$$T_2^{\text{упор}} = \frac{z}{2k_B} n_a n_b (2w \pm \alpha \tilde{y}^2) \quad (21.75)$$

или вблизи нее происходит соответственно фазовый переход второго или первого рода в упорядоченное состояние. Значение параметра  $y = \tilde{y}$  при температуре (21.75) (точка  $B_2$  на рис. 21.31) определяется из вторых уравнений (21.66) и (21.67) (при  $x = 0$ ).

Исследования свободной энергии  $\Psi$  из (21.53) на минимум (Ряздвинцевский [275]) показало, что на отрезках кривой равновесия  $A_1 A_2$  (рис. (21.30) и  $B_1 B_2$  (рис. 21.31).

\*) См. работы Курнакова и др. [282].

а также на ветвлениях, выходящих из точек  $A_2$  и  $B_2$ , функция  $\Psi$  минимальна, если ветвление кривой равновесия соответствует фазовым переходам второго рода. Для переходов первого рода в окрестностях точек  $A_2$  и  $B_2$  функция  $\Psi$  не минимальна, она становится минимальной на некотором удалении от точек  $A_2$  и  $B_2$  вдоль этих ветвлений.

Наличие в формуле (21.73) слагаемого  $\pm 2k_B a \tilde{x}^2$ , а в формуле (21.75) слагаемого  $\pm (z/2k_B) n_a n_b a \tilde{y}^2$  и указывает на упоминавшуюся выше взаимосвязь между структурными и магнитными превращениями в сплавах. Отсюда видна существенная роль параметра  $\alpha$  в этой взаимосвязи. Последняя отсутствует при  $\alpha = 0$ . При  $\alpha > 0$  упорядочение атомов повышает точку Кюри, т. е. способствует ферромагнитному порядку и понижает точку Нееля, т. е. препятствует антиферромагнитному порядку. Самопроизвольная намагниченность при  $\alpha > 0$  повышает точку Курнакова, т. е. способствует атомному порядку, а антиферромагнитное упорядочение, наоборот, понижает эту

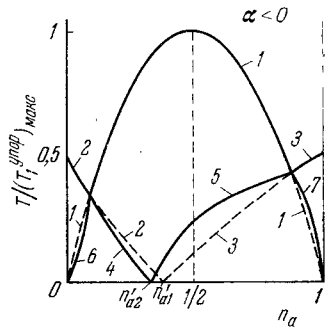
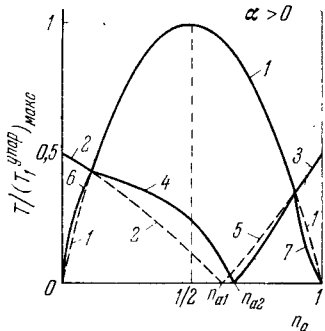


Рис. 21.32. Диаграммы состояний ферро- и антиферромагнитных упорядочивающихся сплавов построенные для случая:  $A_{bb} = -A_{aa} = A > 0$ ,  $A_{ab} = A/2$ ,  $\alpha = A > 0$ ,  $w = 4A$  (Даниленко и др. [272]). По оси ординат отложена температура в относительных единицах  $T/(T_1^{\text{упор}})_{\text{макс}}$ , где  $(T_1^{\text{упор}})_{\text{макс}}$  — максимальное значение точек Курнакова при  $n_a = n_b = 1/2$  [см. формулу (21.70)]. По оси абсцисс отложена концентрация  $n_a$ . Штриховые участки фазовых кривых соответствуют случаю  $\alpha = 0$ , а сплошные —  $\alpha \neq 0$ . Кривые 1, 6 и 7 — линии точек Курнакова; кривые 2, 4 — линии точек Кюри, а 3, 5 — точек Нееля.

Рис. 21.33. Диаграммы состояний ферро- и антиферромагнитных упорядочивающихся сплавов, построенных для случая  $A_{bb} = -A_{aa} = A > 0$ ,  $A_{ab} = -A/2$ ,  $\alpha = -A < 0$  и  $w = 4A$ . Обозначения те же, что и на рис. 21.32. В отличие от случая  $\alpha > 0$ , упорядочение понижает точки Кюри и повышает точки Нееля (сравнить положение штриховых кривых 2 и 3 по отношению к кривым 4 и 5 на рис. 21.32 и 21.33) (Даниленко и др. [272]).

точку, т. е. препятствует атомному порядку. При  $\alpha < 0$  имеется обратная взаимосвязь процессов магнитного и атомного упорядочения. Из (21.75) следует также, что даже в сплавах с отрицательной энергией упорядочения ( $w < 0$ ) при появлении самопроизвольной намагниченности могут создаться условия, когда  $2w \pm a\tilde{y}^2 > 0$ . Это означает, что магнитный порядок может и при  $w < 0$  инициировать атомное упорядочение в сплаве (при определенной величине и знаке параметра  $\alpha$ ).

Величины  $A_0$ ,  $\tilde{x}$  и  $\tilde{y}$  зависят от состава сплава, и температуры  $T_2^{\text{магн}}$  из (21.73) при определенных концентрациях могут обращаться в нуль. Таким образом, при таком составе, когда  $A_0 + \alpha \tilde{x}^2 = 0$  сплав переходит из ферро- в антиферромагнитное состояние (или наоборот). Точно так же из формулы (21.75) для температуры  $T_2^{\text{упор}}$  следует, что при составе, соответствующем  $2w \pm a\tilde{y}^2 = 0$ , упорядоченные сплавы благодаря наличию магнитного порядка переходят в неупорядоченное состояние.

Используя формулы (21.70), (21.74), (21.73), (21.75) и уравнения для определения  $\tilde{x}$  и  $\tilde{y}$ , можно построить диаграммы состояний сплавов в случае фазовых переходов второго рода (или выяснить их приближенный вид для переходов первого рода). Вид этих диаграмм существенно зависит от параметра  $\alpha$  из (21.62б). Из (21.62а) имеем, что  $A_0 = n_a A_{aa} + n_b A_{bb} + a n_a n_b$ . Поэтому при  $\alpha = 0$ , т. е. когда нет взаимодействия между процессами атомного и магнитного упорядочения, линии магнитного превращения на диаграмме состояния являются прямыми [см. формулы (21.74) и (21.73) при  $\alpha = 0$ ], а линии атомного упорядочения — параболами, симметричными относительно прямой  $n_a = 1/2$  [см. формулы (21.70) и (21.75)]. Если  $\alpha \neq 0$ , то диаграммы состояний (кроме кривой для  $T_1^{\text{упор}}$ ) имеют более сложный вид. На рис. 21.32, 21.33 в качестве примера приведены диаграммы состояний с произвольно выбранными параметрами  $A_{bb} = -A_{aa} = A > 0$ ,  $\alpha = \pm A$  и  $w = 4A$ . Кривая 1 на этих рисунках — линия превращения порядок — беспорядок в ненамагниченном состоянии. Штрихами показан участок этой кривой для ферромагнитных сплавов,

но при условии, что намагниченность не влияет на атомный порядок ( $\alpha = 0$ ). Кривые 2 и 3 — это линии магнитных превращений в неупорядоченном состоянии. Штриховые участки кривых 2 и 3 соответствуют случаю, когда сплав, закалкой от температур  $T > T_1^{\text{упор}}$  приведен в неравновесное неупорядоченное состояние. Точка  $n_{a1}$  соответствует концентрации компоненты А, меньше которой сплавы в неупорядоченном состоянии ферромагнитны, а больше которой они антиферромагнитны. При упорядочении точки Кюри повышаются (кривая 4), а точки Нееля понижаются (кривая 5). Концентрация  $n_{a2}$  разделяет области составов, соответствующие упорядоченным ферро- и антиферромагнитным сплавам. Намагниченность ферромагнетика повышает точки Курнакова (кривая 6), а антиферромагнитный порядок их понижает (кривая 7). Подобные диаграммы можно построить для случая  $w > 0$  и  $\alpha < 0$  или  $w < 0$  и  $\alpha \geq 0$  (см. Даниленко и др. [272]).

Аналогичные исследования взаимосвязи процессов магнитного и структурного упорядочения были проведены для сплавов с г. ц. к. решеткой типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (см. Даниленко и др. [271]), с гекс. ц. у. решеткой (Рязвинцевский [274]), а также для бинарных сплавов с решеткой типа  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , в которых один из металлов является непереходным [273, 275]. В этом случае при расчете учитывалось взаимодействие атомов в двух первых координационных сферах кристаллической решетки с тремя типами узлов. На рис. 21.34 изображена элементарная ячейка о. ц. к. решетки этого сплава с указанием трех типов узлов. Оказалось, что взаимодействие атомов в первой и второй координационной сферах поразному влияет на температуру фазовых переходов. Кроме того, учитывается возможность двух сверхструктур — по типу  $\beta$ -латуни и по типу  $\text{NaCl}$ .

Этот тип сплавов (система  $\text{Fe} - \text{Al}$ ) детально исследовался в теоретической работе Саго и Арротта [26]. В этой работе предполагается, что в сплаве существуют два типа взаимодействия: прямая обменная ферромагнитная связь между ближайшими соседями  $\text{Fe} - \text{Fe}$  и косвенная антиферромагнитная связь между ионами  $\text{Fe}$  в парах, разделенных ионом алюминия  $\text{Fe} - \text{Al} - \text{Fe}$ . За подробностями отсылаем читателя к оригинальным работам [273, 275, 26]. Этот же тип бинарных сплавов с одной магнитной компонентой, по схеме, близкой к изложенной выше, был рассмотрен в работе Белла и Лэвиса [278].

**3. Сравнение с опытом.** При сравнении полученных теоретических результатов с опытом необходимо помнить о принятых упрощающих предположениях. Во-первых, всюду предполагалось, что тип кристаллической решетки и ее постоянные не зависят от состава сплава, степени атомного порядка и от температуры. Во-вторых, предполагалось, что в силу указанных ограничений не зависит от состава и степени упорядочения сплава энергия взаимодействия атомов (21.57) и обменные параметры в (21.62а) и (21.62б). Далее, в общей статистической теории не учитываются также параметры корреляции в расположении атомов и спинов [в формуле (21.50) они учитываются]. При столь грубых аппроксимациях можно надеяться лишь на качественное согласие теории и опыта.

Как мы уже видели, в развитой теории основную роль играет параметр  $\alpha$  из формулы (21.62б), определяемый соотношением величин и знаков обменных параметров  $A_{aa}$ ,  $A_{bb}$  и  $A_{ab}$ . Поэтому следует прежде всего по известным из опыта точкам Кюри и Нееля для чистых компонент сплавов и для самих сплавов вычислить параметры обменной связи, приняв, что они не зависят от состава и степени дальнего порядка (и корреляций) в сплаве. А затем определить величину и знак параметра  $\alpha$ . Знак  $\alpha$  можно сразу же определить из вида опытной кривой зависимости точек Кюри и Нееля от состава сплава. Если, например, для ферромагнитных сплавов в неупорядоченном состоянии эта кривая обращена выпуклостью *от* оси абсцисс, то  $\alpha > 0$ , т. е. при упорядочении точка Кюри таких сплавов растет. Если же эта кривая обращена выпуклостью *к* оси абсцисс, то  $\alpha < 0$  и упорядочение в этом случае снижает точки Кюри.

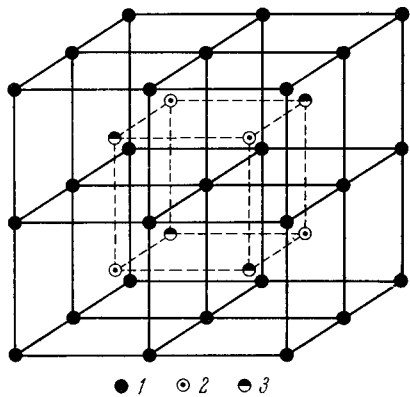


Рис. 21.34. Решетка типа  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , имеющая о. ц. к. структуру. 1, 2, 3 — узлы соответственно первого, второго и третьего типов.

Рассмотрим, например, ферромагнитные сплавы Fe — Ni, имеющие в  $\gamma$ -фазе г. ц. к. решетку типа Cu<sub>3</sub>Au. Зависимость точек Кюри этих сплавов от их состава по опытным данным показана на рис. 21.35. [Хансен и Андерко (1962).] Интеграл  $A_{Ni-Ni}$  определяем по формуле (21.52а) при  $n_a = n_{Ni} = 1$  ( $n_b = n_{Fe} = 0$ ):

$$A_{Ni-Ni} = \frac{2k_B}{z} \Theta_{Ni} = \frac{2k_B}{z} 631.$$

Далее воспользуемся тем, что для сплавов Fe — Ni с атомными концентрациями Ni в 42% и 58% точки Кюри равны соответственно 673° К и 873° К, с помощью формулы, аналогичной (21.74) для о. ц. к. решеток, которая для случай г. ц. к. решетки также имеет вид

$$T_1^{магн} = \frac{z}{2k_B} (n_a^2 A_{aa} + n_b^2 A_{bb} + 2n_a n_b A_{ab}), \quad (21.76)$$

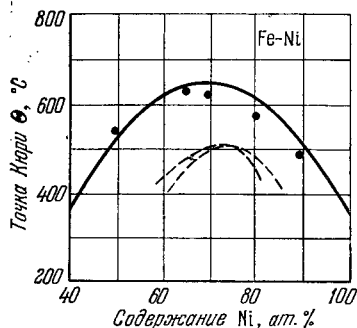


Рис. 21.35. Зависимость точки Кюри неупорядоченных сплавов системы Fe—Ni от концентрации Ni. Сплошная кривая—теоретическая; черными кружками показаны экспериментальные точки; штриховые кривые получены экспериментально для точек перехода порядок — беспорядок.

т. е. совпадает с формулой (21.52а), и подставляя в нее найденное значение  $A_{Ni-Ni}$  и опытные значения точек Кюри, получаем два уравнения, из которых находим обменные параметры:  $A_{Fe-Fe} = -2k_B 618,7/z$  (отсюда видно, что в  $\gamma$ -фазе спины атомов Fe ближайших соседей взаимодействуют антиферромагнитно) и  $A_{Ni-Fe} = 2k_B 734,6/z$ . Таким образом,  $\alpha = 2k_B 219/z > 0$ . Зная численные значения обменных параметров, легко построить по формуле (21.76) теоретическую кривую зависимости точек Кюри

от концентраций (см. сплошную кривую на рис. 21.35) для неупорядоченных сплавов; видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретическую кривую. Штриховые кривые на рис. 21.35 определяют зависимость точек Курнакова от состава в намагниченном состоянии. Поскольку в данной системе сплавов  $\alpha > 0$ , то из теории следует, что кривая этих точек при наличии самопроизвольной намагниченности должна несколько сместиться вверх по сравнению с аналогичной кривой для парамагнитных сплавов. Для этих сплавов заданного состава смещение можно оценить, используя формулы

$$T_1^{упор} = \frac{zw}{2k_B} n_a n_b, \quad T_2^{упор} = \frac{z}{k_B} n_a n_b (2w + \alpha \tilde{y}^2)$$

и уравнение равновесия

$$\ln \frac{1+\zeta}{1-\zeta} - (A_0 + \alpha x^2) y t = 0,$$

аналогичное третьему уравнению (21.65) для сплавов с о. ц. к. решеткой (см. Даниленко и др. [271]). Для сплава, содержащего Ni с концентрацией в 75 ат.%, это смещение составляет около 10%. К сожалению, опытных данных, дающих такое смещение, нет.

На рис. 21.36 и 21.37 приведены теоретические кривые и экспериментальные данные для точек Кюри ферромагнитных неупорядоченных сплавов систем Co — Pd и Co — Ni. Обменные параметры, вычисленные по опытным данным [Хансен и Андерко (1962)] и теоретическим формулам, соответственно равны

$$A_{Ni-Ni} = \frac{2k_B 631}{z}, \quad A_{Pd-Pd} = \frac{2k_B 55}{z}, \quad A_{Co-Pd} = \\ = -\frac{2k_B 246}{z}, \quad A_{Co-Co} = \frac{2k_B 1400}{z}, \quad A_{Co-Ni} = \frac{2k_B 488}{z}.$$

В системе Co — Ni вблизи состава  $\text{CoNi}_3$  существует упорядоченная фаза. Так как для сплавов этой системы  $\alpha > 0$ , то можно ожидать, что атомное упорядочение будет повышать точки Кюри в этих сплавах по сравнению с их значениями в неупорядоченном состоянии.

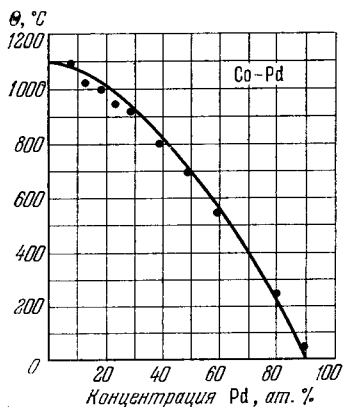


Рис. 21.36. Зависимость точки Кюри  $\theta$  неупорядоченных сплавов Co — Pd от концентрации Pd. Сплошная кривая — теоретическая. Экспериментальные данные показаны черными кружками.

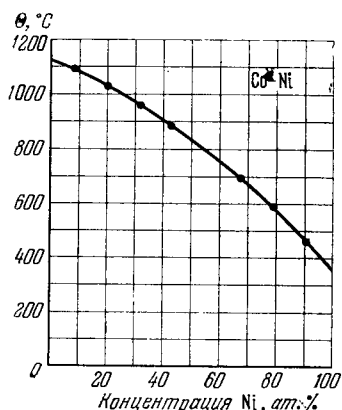


Рис. 21.37. Зависимость точки Кюри  $\theta$  неупорядоченных сплавов Co — Ni от концентрации Ni. Сплошная кривая — теоретическая. Экспериментальные данные показаны черными кружками.

На рис. 21.38 приведены аналогичные графики с экспериментальными данными для неупорядоченных сплавов систем Ni — Rh [283] и Ni — Pd [Хансен и Андерко (1962)].

Влияние атомного упорядочения на точки Кюри при больших по абсолютной величине значениях  $\alpha$  можно рассмотреть на сплавах Fe — Pt.

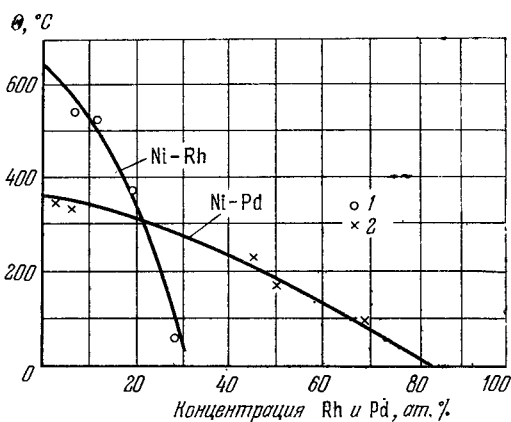


Рис. 21.38. Зависимость точки Кюри  $\theta$  неупорядоченных сплавов Ni — Rh и Ni — Pd от концентрации Rh и соответственно Pd. Сплошные кривые — теоретические. 1 и 2 — экспериментальные данные соответственно для Ni — Rh и Ni — Pd.

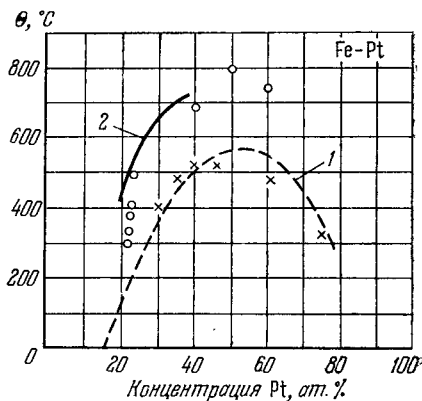


Рис. 21.39. Зависимость точки Кюри  $\theta$  сплавов Fe — Pt от концентрации Pt. 1 — неупорядоченные сплавы; 2 — упорядоченные сплавы. Сплошная и пунктирная кривые — теоретические. Крестиками и кружками показаны экспериментальные данные.

Для этой системы с г. ц. к. решеткой можно показать, что

$$A_{\text{Fe-Fe}} = -\frac{2k_B 1629}{z}, \quad A_{\text{Pt-Pt}} = -\frac{2k_B 753}{z},$$

$$A_{\text{Fe-Pt}} = -\frac{2k_B 619}{z}, \quad \alpha = 4254 \frac{2k_B}{z} > 0.$$

Поэтому, согласно теории, атомный порядок должен повышать точку Кюри. На рис. 21.39 приведена теоретическая кривая (штрихами) для

зависимости точек Кюри в неупорядоченном состоянии, вычисленная по формуле (21.76). Кривую точек Кюри для упорядоченных сплавов можно рассчитывать, используя формулу (21.73), где  $x$  находим из уравнения, аналогичного (21.66) [см. уравнение (30) в работе Даниленко и др. [271]], а также учитывая, что  $w = 896$ . Рассчитанная таким образом кривая изображена на рис. 21.39 (сплошная линия). Экспериментальные данные для этой системы сплавов взяты из книги Хансена и Андерко (1962). Согласие теории и опыта вполне удовлетворительное. Некоторое смещение теоретической кривой вверх относительно опытных точек для упорядоченных сплавов можно объяснить медленностью процессов диффузии. В результате этого максимальное упорядочение атомов, возможное при данной температуре (а именно это предположение и используется в теоретических формулах), фактически не успевает установиться.

В системе сплавов Ni — Pt параметры

$$A_{\text{Ni-Ni}} = \frac{2k_B \cdot 631}{z}, \quad A_{\text{Pt-Pt}} = \frac{2k_B \cdot 367,5}{z}, \quad A_{\text{Ni-Pt}} = \frac{2k_B \cdot 136,5}{z},$$

а параметр  $\alpha = 27k_B/z > 0$  сравнительно мал. Поэтому в этих сплавах следует ожидать, что повышение точки Кюри при упорядочении будет незначительным. На рис. 21.40 сплошная прямая соответствует точкам

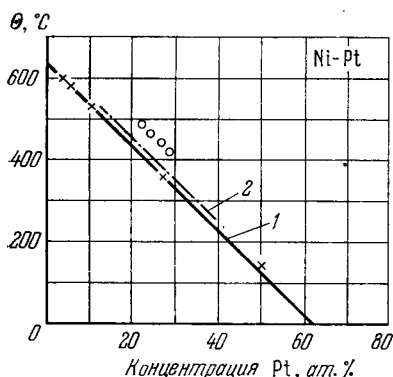


Рис. 21.40. Зависимость точки Кюри  $\theta$  сплавов Ni — Pt от концентрации Pt. 1 — неупорядоченные сплавы; 2 — упорядоченные сплавы. Сплошная и штрих-пунктирная прямые — теоретические. Кружками и крестинами показаны экспериментальные данные.

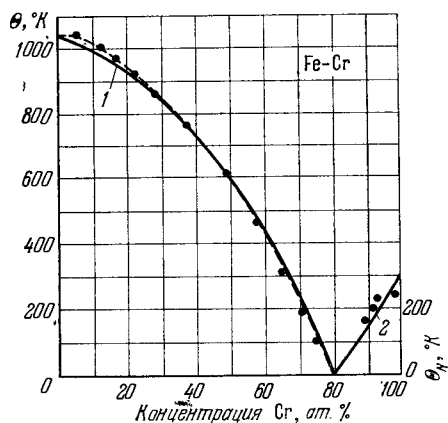


Рис. 21.41. Зависимость 1 — точки Кюри (слева) и 2 — точки Нееля (справа) сплавов системы Fe — Cr в неравновесной  $\alpha$ -фазе от концентрации Cr. Точками показаны экспериментальные данные.

Кюри для неупорядоченных сплавов. Учитывая, что  $w = 1032k_B$  \*), можно построить теоретическую кривую для точек Кюри в упорядоченном состоянии (штрих-пунктирная линия на рис. 21.40). Экспериментальные точки лежат несколько выше этой прямой.

Зависимость точек Кюри и Нееля от состава сплавов со структурой типа  $\beta$ -латуни можно проиллюстрировать на системе сплавов Fe — Cr в неупорядоченной  $\alpha$ -фазе. В области концентраций от 0 до 80 ат. % Cr эти сплавы обладают ферромагнитными свойствами [см. Хансен и Андерко (1962), Бозорт (1956)]. При составах от 80 до 100 ат. % Cr эти сплавы антиферромагнитны [284]. Используя опытные данные и формулы (21.71), можно рассчитать концентрационную зависимость точек Кюри и Нееля (см. рис. 21.41). Экспериментальная линия точек Кюри [Хансен и Андерко (1962), Бозорт (1956)] изображена штрихами; показаны также экспери-

\*) Этот параметр определяется по точке Курнакова для сплава стехиометрического состава Pt Ni.



ментальные данные для точек Нееля [285]. Кривые на рис. 21.41 очень похожи на приведенные ранее на рис. 21.32 и 21.33 чисто иллюстративные кривые для неупорядоченных сплавов этого типа.

Хотя приведенное выше сравнение теории с опытом из-за грубых приближений носит в достаточной мере условный характер, оно все же показывает качественное согласие между теорией и экспериментом, которое наиболее точно в случае неупорядоченных сплавов. В случае упорядоченных сплавов совпадение хуже, что может быть обусловлено неполным упорядочением и выделением добавочных фаз, а также, по-видимому, зависимостью самих обменных интегралов от степени порядка.

Нужно заметить еще, что все полученные выше формулы справедливы, вообще говоря, только при условии законности усреднения суммы обменных интегралов в (21.29) по всем узлам кристаллической решетки. Ян Ши [256] показал, что если не делать такого усреднения, то для самопроизвольной намагниченности бинарного сплава получается выражение, отличное от (21.51) или (21.52). Оно имеет вид

$$I_s \approx N\bar{\mu} \left[ n_a \operatorname{th} \frac{\lambda_a^0}{k_B T} + n_b \operatorname{th} \frac{\lambda_b^0}{k_B T} \right],$$

где  $\lambda_a^0$  и  $\lambda_b^0$  — величины, сложным образом зависящие от суммы параметров обмена  $\sum_{\alpha, \alpha'} A_{\alpha\alpha'}$ . Таким образом, кривая  $I_s(T)$  для сплава в общем случае складывается из двух кривых, соответствующих, вообще говоря, разным точкам Кюри. Поэтому в некоторых случаях можно ожидать, что между этими «парциальными» точками Кюри на кривой  $I_s(T)$  существует некоторое «плато». Однако, как отмечается в работе [256], картина значительно усложняется из-за того, что точка Курнакова (температура упорядочения) может лежать между этими точками Кюри, и в этом интервале температур появляется новая фаза (упорядоченная), что также обуславливает «плато» на кривой  $I_s(T)$ . Возможность такого «перепутывания» ферромагнитного превращения и превращения порядок — беспорядок необходимо учитывать.

В работе Войцеховского [255] показано, что полученные выше результаты для двухкомпонентных сплавов сравнительно легко обобщаются на случай многокомпонентных сплавов. За подробностями отсылаем читателя к этой работе.

## § 6. Спин-волновая теория магнитно-упорядоченных кристаллов с примесями

**1. Постановка задачи.** Обратимся теперь к случаю низких температур, когда справедливо приближение спиновых волн (гл. 19). Первую попытку обобщить эту теорию на случай бинарных ферромагнитных сплавов предпринял Вонсовский [254]. Однако в этой работе не учитывались те существенные изменения в энергетическом спектре магнетика, которые возникают при внесении в кристаллическую решетку «чужого» атома. Здесь мы изложим более строгую спин-волновую теорию ферромагнитных сплавов. Правда, пока такая теория развита лишь для случая сплавов с очень малой концентрацией примесных атомов, когда справедливо так называемое *однопримесное* приближение, т. е. когда взаимодействие между атомами примеси можно не учитывать или когда рассматривается случай атомных пар.

Задача построения спин-волновой теории ферромагнитных кристаллов, содержащих некоторое количество магнитных атомов другого сорта, встречается с большими трудностями, поскольку она относится к сложной проблеме расчета энергетического спектра элементарных возбуждений в неупорядоченных кристаллах. Эти трудности связаны в первую очередь с тем, что в таких системах отсутствует трансляционная инвариантность.

Поэтому энергетические уровни не могут нумероваться значениями квазиимпульса. Однако при хаотическом распределении примесей, наблюдаемые на опыте величины представляют собой средние по всем возможным распределениям примесей в кристалле. Это позволяет описывать нерегулярный кристалл в терминах идеального кристалла, нумеруя собственные значения энергии в нем значениями квазиимпульса. Отвечающие им состояния при этом уже не являются стационарными и должны характеризоваться конечным временем жизни.

В случае гейзенберговской модели ферромагнетика в приближении ближайших соседей по обменному взаимодействию однопримесную задачу решили Вольфрам и Каллауэй [286] и Изюмов и Медведев [287]. Они изучили спин-волновой спектр идеального ферромагнитного кристалла с атомными спинами  $S$  и обменным параметром между ближайшими соседями  $A > 0$ , когда в кристалле один из атомов матрицы заменен атомом другого сорта со спином  $S'$  и обменным интегралом с соседями  $A'$ .

Если  $A' > 0$ , то спин примесного атома ориентируется параллельно спонтанному магнитному моменту кристалла, а в случае  $A' < 0$  антипараллельно. Оба эти случая требуют отдельного рассмотрения.

**2. Случай ферромагнитной связи примеси и матрицы ( $A' > 0$ ).** По аналогии с (19.20) обменный гамильтониан кристалла с примесью можно записать в приближении ближайших соседей в следующем виде:

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = -A \sum_{n, \lambda} \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n+\Delta} - 2A' \sum_{\Delta} \hat{S}_0 \cdot \hat{S}_{0+\Delta}, \quad (21.77)$$

где штрих у суммы означает, что индексы суммирования  $n \neq 0$  и  $n+\Delta \neq 0$ ; индекс  $\Delta$  относится ко всем узлам, являющимся ближайшими соседями узла  $n = 0$ .

Для получения спектра слабо возбужденных состояний кристалла, описываемого гамильтонианом (21.77), следует перейти к бозе-операторам спиновых отклонений по формулам (19.144) и (19.146), которые в принятых обозначениях и при сохранении первых членов в разложениях (19.151) примут вид

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_n^+ &= (2S)^{1/2} \hat{b}_n, \\ \hat{S}_n^- &= (2S)^{1/2} \hat{b}_n^+, \\ \hat{S}_n^z &= S - \hat{b}_n^+ \hat{b}_n, \end{aligned} \right\} n \neq 0; \quad \left. \begin{aligned} \hat{S}_0^+ &= (2S')^{1/2} \hat{b}_0, \\ \hat{S}_0^- &= (2S')^{1/2} \hat{b}_0^+, \\ \hat{S}_0^z &= S' - \hat{b}_0^+ \hat{b}_0. \end{aligned} \right\} \quad (21.78)$$

Произведя указанную замену, получаем обменный гамильтониан (21.77) в виде квадратичной формы по бозе-операторам:

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = 2SA \sum_n (\hat{b}_n^+ \hat{b}_n - \hat{b}_n^+ \hat{b}_{n+\Delta}) + 2SA \sum_{\Delta} [\varepsilon \hat{b}_0^+ \hat{b}_0 + \rho \hat{b}_0^+ \hat{b}_{0+\Delta} \hat{b}_{0+\Delta} - \gamma (\hat{b}_0^+ \hat{b}_{0+\Delta} + \hat{b}_{0+\Delta} \hat{b}_0)] = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}, \quad (21.79)$$

где  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $\gamma$  — безразмерные параметры, характеризующие возмущение, вносимое в кристалл примесным атомом:

$$\varepsilon = \frac{A'}{A} - 1, \quad \rho = \frac{A'S'}{AS} - 1, \quad \gamma = \frac{A'}{A} \left( \frac{S'}{S} \right)^{1/2} - 1. \quad (21.80)$$

Первый член в (21.79)  $\hat{\mathcal{H}}_0$  представляет собой гамильтониан идеального ферромагнитного кристалла, а второй  $\hat{V}$  — оператор возмущения. Как известно (см. гл. 19), оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  диагонализуется с помощью фурье-преобразования операторов спинового отклонения [см. формулы (19.147)]. Собственными значениями  $\hat{\mathcal{H}}_0$  являются энергии спиновых волн  $\mathcal{E}(k)$ . При наличии возмущающего потенциала  $\hat{V}$  гамильтониан (21.79) невозможно диагонализировать путем фурье-преобразования, поскольку оператор  $\hat{\mathcal{H}}_{об}$  не является трансляционно-инвариантным в кристалле.

В связи с этим рассмотрим уравнение Шредингера для кристалла с примесью

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}) \psi = \mathcal{E} \psi. \quad (21.81)$$

Будем искать решение уравнения (21.81) в виде

$$\psi = \sum_n \varphi(n) |n\rangle, \quad (21.82)$$

где  $|n\rangle$  — волновая функция кристалла с одним перевернутым спином на узле  $n$ , а именно:

$$|n\rangle = \hat{b}_n^\dagger \Phi_0. \quad (21.83)$$

Здесь  $\Phi_0$  — функция основного состояния, отвечающая полному магнитному порядку. Коэффициенты  $\varphi(n)$  удовлетворяют уравнению

$$[\mathcal{E}\delta_{nm} - \langle n | \hat{\mathcal{E}}_0 | m \rangle] \varphi(m) = \sum_n \langle n | \hat{V} | m \rangle \varphi(m). \quad (21.84)$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках в левой части (21.84),

$$G_0^{-1} \equiv \mathcal{E}\delta_{nm} - \langle n | \hat{\mathcal{E}}_0 | m \rangle \quad (21.85)$$

представляет собой обратную функцию Грина для спиновых волн идеального кристалла. Из формулы (21.85), переходя от функций  $|n\rangle$  к собственным функциям идеального кристалла, легко получить выражение для самой функции Грина

$$G_{nm}^0 = N^{-1} \sum_k \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)]}{\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k}) - i\eta}. \quad (21.86)$$

Заметим, что  $G_{nm}^0$  имеет ту же структуру, что и функция Грина из задачи об одном примесном центре [см. § 4, п. 3, формула (21.17)].

Теперь уравнение (21.84) можно переписать в виде

$$\varphi(n) = \varphi_0(n) + \sum_{ml} G_{nl}^0 \langle l | \hat{V} | m \rangle \varphi(m). \quad (21.87)$$

Придадим уравнению (21.87) операторную форму. Для этого набор значений  $\varphi(n)$  и соответственно  $\varphi_0(n)$  будем изображать столбцом и обозначать их через  $\varphi$  и  $\varphi_0$ . Величины  $G_{nl}^0$  и  $\langle l | \hat{V} | m \rangle$  представляют собой матрицы размерности  $N \times N$ . В символической форме будем их обозначать как  $G^0$  и  $V$ . Тогда решение уравнения (21.87) также в символической форме запишется так:

$$\varphi = \frac{1}{1 - G^0 V} \varphi_0. \quad (21.88)$$

Это решение связывает состояние с одним спиновым возбуждением в идеальном кристалле с соответствующим состоянием в кристалле с примесью. Величина

$$D(\mathcal{E}) \equiv \det |1 - G^0 V| \quad (21.89)$$

является важнейшей характеристикой кристалла, содержащего примесь. В частности, плотность состояний в спин-волновом спектре  $n(\mathcal{E})$  выражается через ее значение  $n_0(\mathcal{E})$  для идеального кристалла с помощью известной из теории примесей формулы (см., например, Изюмов [180])

$$n(\mathcal{E}) = n_0(\mathcal{E}) + \frac{1}{\pi N} \text{Im} \frac{d}{d\mathcal{E}} \ln D(\mathcal{E}). \quad (21.90)$$

Матрица  $V$ , хотя формально и имеет размерность  $N \times N$ , фактически же равна  $(z+1) \times (z+1)$ , где  $z$  — число ближайших соседей, поскольку все остальные элементы матрицы тождественно равны нулю. Для решетки кубической симметрии, как это видно из определения  $V$  [см. (21.79)], матрица имеет такой вид:

$$V = 2SA \begin{vmatrix} \varepsilon z & -\gamma & -\gamma & \dots & -\gamma \\ -\gamma & \rho & 0 & \dots & 0 \\ -\gamma & 0 & \rho & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\gamma & 0 & 0 & \dots & \rho \end{vmatrix}. \quad (21.91)$$

В частном случае п. к. решетки ее размерность равна  $7 \times 7$ . Такую же размерность имеет и детерминант (21.89).

Учитывая симметрию п. к. решетки, можно показать, что  $D(\mathcal{E})$  в этом случае распадается на произведение следующих сомножителей:

$$D(\mathcal{E}) = D_s(\mathcal{E}) D_p^3(\mathcal{E}) D_d^2(\mathcal{E}), \quad (21.92)$$

отвечающих симметрии так называемого  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -типа. Или более точно, отвечающие неприводимым представлениям  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_{12}$  точечной группы (см. гл. 10). Эти множители выражаются через параметры возмущения (21.80) и несколько элементов функции Грина идеального кристалла (21.86) для узлов, включающих примесный атом и  $z$  его ближайших соседей. Узлу, занятому примесью, приписан индекс 0. Узлы

ближайшие соседи к нему, связанные инверсией,<sup>1</sup> нумеруются парами 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6. Таким образом,

$$D_s(\mathcal{E}) = 1 + \varepsilon + \frac{\rho}{2ASz} \mathcal{E} - \left[ (\varepsilon - \rho) \mathcal{E} + \frac{\rho}{2ASz} \mathcal{E}^2 \right] G_{00}^0(\mathcal{E}), \quad (21.93)$$

$$D_p(\mathcal{E}) = 1 - 2AS\rho [G_{00}^0(\mathcal{E}) - G_{12}^0(\mathcal{E})], \quad (21.94)$$

$$D_d(\mathcal{E}) = 1 - 2AS\rho [G_{00}^0(\mathcal{E}) + G_{12}^0(\mathcal{E}) - 2G_{13}^0(\mathcal{E})]. \quad (21.95)$$

Функция плотности состояний  $n(\mathcal{E})$  (21.90) с учетом (21.92) разбивается на сумму членов, отвечающих состояниям различной симметрии:

$$n(\mathcal{E}) = n_0(\mathcal{E}) + \frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \frac{D'_s(\mathcal{E})}{D_s(\mathcal{E})} + \frac{3}{\pi N} \operatorname{Im} \frac{D'_p(\mathcal{E})}{D_p(\mathcal{E})} + \frac{2}{\pi N} \operatorname{Im} \frac{D'_d(\mathcal{E})}{D_d(\mathcal{E})}, \quad (21.96)$$

где штрих обозначает производную по  $\mathcal{E}$ .

Рассмотрим по отдельности вклады в (21.96); обозначим их через  $\Delta_{\mu}n(\mathcal{E})$ , где  $\mu = s, p, d$ . Отделяя в  $D_{\mu}(\mathcal{E})$  вещественную и мнимую части

$$D_{\mu}(\mathcal{E}) = \operatorname{Re} D_{\mu}(\mathcal{E}) + i \operatorname{Im} D_{\mu}(\mathcal{E}), \quad (21.97)$$

находим

$$\Delta_{\mu}n(\mathcal{E}) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{D'_{\mu}(\mathcal{E})}{D_{\mu}(\mathcal{E})} = \frac{1}{\pi} \frac{\operatorname{Re} D_{\mu}(\mathcal{E}) \operatorname{Im} D'_{\mu}(\mathcal{E}) - \operatorname{Re} D'_{\mu}(\mathcal{E}) \operatorname{Im} D_{\mu}(\mathcal{E})}{[\operatorname{Re} D_{\mu}(\mathcal{E})]^2 + [\operatorname{Im} D_{\mu}(\mathcal{E})]^2}. \quad (21.98)$$

Это выражение имеет максимум, когда  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mu}^0$  удовлетворяет уравнению

$$\operatorname{Re} D_{\mu}(\mathcal{E}) = 0. \quad (21.99)$$

Если  $\operatorname{Re} D_{\mu}(\mathcal{E})$  разложить в ряд в окрестности точки  $\mathcal{E}_{\mu}^0$ , то вблизи максимума величину  $\Delta_{\mu}n(\mathcal{E})$  можно приближенно представить в виде

$$\Delta_{\mu}n(\mathcal{E}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\mu}}{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mu}^0)^2 + \Gamma_{\mu}^2}, \quad (21.100)$$

где

$$\Gamma_{\mu} = -\pi \frac{\operatorname{Im} D_{\mu}(\mathcal{E}_{\mu}^0)}{|\operatorname{Re} D'_{\mu}(\mathcal{E}_{\mu}^0)|} \quad (21.101)$$

— ширина пика.

Здесь могут возникнуть две существенно различные ситуации: 1) когда  $\mathcal{E}_{\mu}^0$  лежит внутри спин-волновой энергетической полосы идеального кристалла и 2) когда  $\mathcal{E}_{\mu}^0$  лежит вне этой полосы.

В первом случае величина  $\Gamma_{\mu}$  отлична от нуля, и вблизи  $\mathcal{E}_{\mu}^0$  при условии, что  $\Gamma_{\mu} \ll \mathcal{E}_{\mu}^0$ , функция  $n(\mathcal{E})$  имеет резкий пик в случае возбуждения для квази непрерывного спектра. Это значение энергии называется *виртуальным* уровнем (см. § 4, п. 2). Во втором случае  $\Gamma_{\mu} = 0$ , поскольку, как видно из (21.93)–(21.95),  $\operatorname{Im} D_{\mu}(\mathcal{E}) = 0$  для значений  $\mathcal{E}$ , лежащих вне полосы квази непрерывного спектра. В результате выражение (21.100) для добавки  $\Delta_{\mu}n(\mathcal{E})$  после предельного перехода  $\Gamma_{\mu} \rightarrow 0$  принимает вид

$$\Delta_{\mu}n(\mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mu}^0). \quad (21.102)$$

Это означает, что в системе появляется дискретный (локальный) уровень, лежащий выше спин-волновой энергетической полосы\*).

Такие локальные уровни имеют ту же природу, что и исследованные И. Лифшицем [288, 289] при анализе фононного и электронного спектра кристалла, содержащего примесный атом. Этим уровням соответствуют локальные возбуждения, захватывающие примесный атом и его ближайшую окрестность.

В противоположность этому, состояния, отвечающие виртуальному уровню, представляют собой искажения делокализованного состояния идеального кристалла с той же энергией, причем это искажение возрастает при приближении к примесному атому. Такие состояния являются квазилокальными. Состояния, соответствующие другим областям спектра, представляют собой слабое искажение состояний идеального кристалла (плоских волн).

Исследование системы уравнений (21.99) [291] с величинами, даваемыми формулами (21.93) — (21.95), показало, что:

1) Энергии виртуальных  $p$ - и  $d$ -колебаний лежат только вблизи верхнего края полосы, причем для их появления необходима достаточно сильная обменная связь примеси с матрицей.

\* Впервые идею о возможности существования локальных состояний в спин-системе вблизи точечных дефектов в кристалле высказал Бонч-Бруевич [290], который также качественно предсказал ряд аномалий в магнитных свойствах таких кристаллов.

2) Виртуальные  $s$ -уровни могут лежать как у верхнего края полосы, так и вблизи ее дна, причем при некоторых значениях параметров возможны оба уровня: виртуальный и локальный (рис. 21.42).

Чтобы объяснить эту ситуацию, рассмотрим комплекс спинов, связанных с примесным узлом и его шестью соседями. В  $p$ -колебании возникают одинаковые спиновые отклонения на паре противоположных узлов. Всего таких пар три, поэтому  $p$ -состояние трехкратно вырождено. Каждый из двух атомов, участвующих в колебании, окружен пятью атомами матрицы и одним атомом примеси. Для появления локализованного возмущения на одном атоме требуется энергия порядка

$$\mathcal{E}_p \approx SA(z-1) + S'A', \quad (21.103)$$

а для локализованного возбуждения на примеси

$$\mathcal{E}_s \approx SzA'. \quad (21.104)$$

Если  $A' < A$ , то  $\mathcal{E}_p$  по порядку величины близко к ширине полосы, а  $\mathcal{E}_s$  мало. Таким образом, виртуальные уровни  $p$ -типа лежат сверху полосы, а уровни  $s$ -типа могут быть расположены внизу при малой величине интеграла  $A'$ . При возрастании интеграла  $A'$  обе энергии смещаются к верхнему краю полосы и могут выйти из нее.

Существует еще другое  $s$ -состояние, которое связано с возбуждением не примесного атома, а его  $z$  ближайших соседей. Для него

$$\mathcal{E}'_s \approx SzA, \quad (21.105)$$

поэтому энергетический уровень, соответствующий этому состоянию, всегда лежит в полосе и вблизи ее верхнего края.

Мы рассмотрели только атомы выделенного комплекса, однако в колебаниях  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -типа участвуют и другие атомы матрицы, но амплитуда колебаний должна быстро затухать по мере удаления от примесного центра, так что качественные выводы остаются в силе.

Рассмотрим детальнее структуру спин-волновой энергетической полосы, когда вблизи ее дна имеется виртуальный уровень  $s$ -типа, который является в случае слабо связанной примеси при выполнении условия

$$\frac{S'A'}{SA} \ll 1. \quad (21.106)$$

Можно показать, что решения уравнения (21.99) в этом случае приближенно имеют вид

$$\mathcal{E}_s \approx 2zSA'. \quad (21.107)$$

Соответствующие этому уровню значения ширины  $\Gamma_s$  [см. (21.101)] равны

$$\Gamma_s = \pi \frac{S'}{S} \mathcal{E}_s^2 n_0(\mathcal{E}_s). \quad (21.108)$$

Отсюда в силу условия (21.106) и того факта, что вблизи дна полосы  $n_0(\mathcal{E}_s) 2ASz \ll 1$ , приходим к неравенству

$$\frac{\Gamma_s}{\mathcal{E}_s} = \left( \frac{A'S'}{AS} \right) \pi n_0(\mathcal{E}_s) 2ASz \ll 1. \quad (21.109)$$

Таким образом, мы действительно имеем узкий резонансный всплеск в распределении плотности состояний вблизи дна полосы при наличии слабо связанной примеси. Этому всплеску соответствует квазилокальное возбуждение  $s$ -типа. На рис. 21.43 представлена кривая для плотности состояний ферромагнитного кристалла с п. к. решеткой при концентрации примеси  $c \approx 0,01$  для трех случаев, соответствующих различным значениям параметров.

Наличие низколежащего виртуального уровня определяет особенности термодинамических свойств ферромагнетика с малыми примесями. Действительно, температурная зависимость термодинамических параметров ферромагнетика при низких температурах определяется плотностью состояний в спектре одночастичных спиновых возбуждений при низких энергиях. Если для значений  $\mathcal{E}$  вблизи дна полосы указанного уровня  $s$ -типа нет (или если он все-таки существует, но для энергий  $\mathcal{E}$ , меньших  $\mathcal{E}_s$ ), то можно показать, что добавка к плотности состояний за счет примеси пропорциональна плотности состояний идеального кристалла. Отсюда сразу следует известный

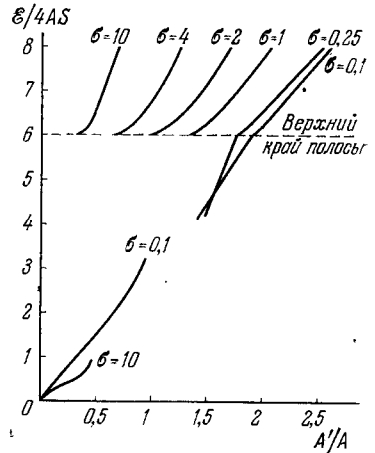


Рис. 21.42. Зависимость энергии  $\mathcal{E}$  однопримесного ферромагнетика (в единицах  $4AS$ ) для состояния  $s$ -типа от параметра  $A'/A$  при различных значениях параметра  $\sigma = S'/S$ .

закон  $T^{3/2}$  Блоха (см. гл. 19) для намагниченности кристалла с примесями. Расчет [291] приводит к следующему выражению для самопроизвольной намагниченности:

$$\frac{M}{Ng\mu_B} = (1-c)S + cS' - \left\{ 1 + c \frac{3}{2} \left( \frac{S'}{S} - 1 - \frac{2\rho}{1 + \Lambda\rho} \right) \right\} \gamma_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^{3/2}, \quad (21.110)$$

где  $\Lambda$  — численная постоянная (для п. к. решетки  $\Lambda \approx 0,21$ ),  $\gamma_B$  — коэффициент, определяющий температурную зависимость намагниченности в идеальном кристалле. Опытное определение температурного хода намагниченности кристалла с некоторой концентрацией примеси в интервале температур, где справедлив закон  $T^{3/2}$ , позволяет при сравнении с результатами измерений для идеального кристалла определить обменный интеграл примесь — матрица  $A'$ .

Такое поведение намагниченности ожидается, когда  $k_B T < \mathcal{E}_s^0$ . Если  $k_B T > \mathcal{E}_s^0$ , то должен интенсивно заполняться виртуальный уровень. Однако соответствующие

ему состояния заметно локализованы на примесном атоме. Это означает, что при температуре  $T_0$  такой, что  $k_B T_0 \approx \mathcal{E}_s^0$ , происходит сильное уменьшение магнитного момента примесного атома, тогда как намагниченность матрицы еще близка к насыщению. Такое anomальное поведение примесного атома приводит к anomальному температурному ходу самопроизвольной намагниченности всего кристалла, содержащего небольшую концентрацию примеси. Этот эффект аналогичен по своей природе anomальному температурному изменению теплоемкости кристалла, содержащего малую концентрацию тяжелых примесных атомов, предсказанную Каганом и Иосилевским [292].

Однако при  $k_B T \approx \mathcal{E}_s^0$  нарушается условие применимости спин-волнового приближения для приме-

сного атома — малость среднего спинового отклонения. Применение к примесной задаче техники температурных функций Грина, использованной Тябликовым (1965) для описания поведения идеального ферромагнитного кристалла в широком интер-

Рис. 21.43. Функция плотности состояний  $g(\mathcal{E}/4AS)$  ферромагнитного кристалла при концентрации примеси  $c = 0,01$  для разных значений  $A'/A$  и  $\sigma$ . 1 —  $A'/A = 0,2$ ;  $\sigma = 0,25$ ; 2 —  $A'/A = 0,2$ ;  $\sigma = 4$ ; 3 —  $A'/A = 0,5$ ;  $\sigma = 0,25$ . Сплошная кривая изображает плотность состояний идеального ферромагнитного кристалла  $g_0(\mathcal{E}/4AS)$ .

валу температур, приводит [293—295] к следующей формуле для температурной зависимости примесного спина  $\langle \hat{S}_0^z \rangle$ :

$$\langle \hat{S}_0^z \rangle = S' B_s \left( \frac{2zS'A'}{k_B T} \sigma \right), \quad (21.111)$$

где  $B_s(x)$  — функция Бриллюэна (см. гл. 9), а  $\sigma$  — намагниченность матрицы при данной температуре (точнее, среднее значение  $z$ -проекции атомного спина в матрице). Таким образом, в случае слабой связи поведение магнитного момента примесного атома описывается в приближении молекулярного поля матрицы.

Формула (21.111) предсказывает значительно более быстрый спад намагниченности примесного атома с температурой, чем намагниченности матрицы, при условии, что  $S'A' \ll SA$ .

Эти выводы о специфической температурной зависимости примесного спина прекрасно подтверждаются недавними опытами с ЯМР на атомах Mn, растворенных в Fe (при концентрациях Mn около 1,5 ат. %). Поскольку в результате взаимодействия СТС, частота ЯМР в ферромагнетике получает сдвиг, пропорциональный намагниченности атома матрицы, то, наблюдая температурную зависимость частотного сдвига резонанса на примесном атоме, можно измерять температурный ход намагниченности этого атома.

На рис. 21.44 приведены результаты измерения средней намагниченности  $\sigma/S'$  атомов Mn в Fe. Кривая, проходящая через экспериментальные точки, построена по

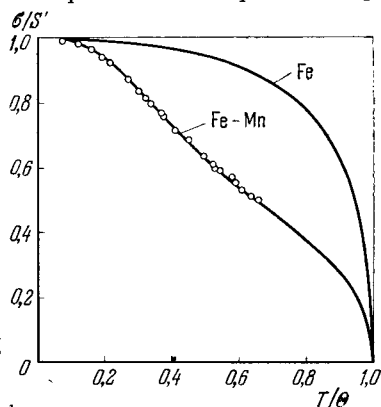
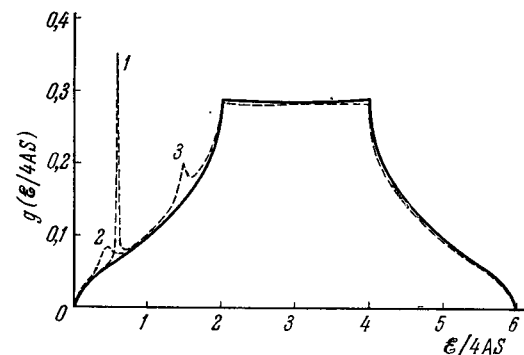


Рис. 21.44. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности  $\sigma/S'$  сплава Fe — Mn (при содержании Mn около 1,5 ат. %). Кривая построена по формуле (21.111). Кружками показаны экспериментальные данные. Кривая для чистого Fe приведена для сравнения.

формуле (21.111) при подходящем подборе параметра  $A'$ , который как раз соответствует случаю слабо связанной примеси.

Для сплава Fe — Mn при малой концентрации Mn существование виртуального пика на кривой плотности состояний спиновых возбуждений непосредственно доказано методом неупругого рассеяния. Дело в том, что если на кривой плотности состояний одночастичных возбуждений существует пик, соответствующий виртуальному уровню, то он должен существовать и в спектральной интенсивности любого одночастичного коррелятора. В частности, сечение одномагнитного рассеяния нейтронов в таком кристалле, как функция энергии перехода, должно иметь пик при энергиях виртуального уровня, как это было предсказано в работе Изюмова и Медведева [287]. Кро и Бата [296] измеряли неупругое рассеяние нейтронов в сплаве Fe — Mn с 3% Mn (в котором ранее было обнаружено аномальное поведение намагниченности примесных атомов).

3. Случай антиферромагнитной связи примеси и матрицы ( $A' < 0$ ). Рассмотрим теперь случай  $A' < 0$ , когда примесный спин располагается антипараллельно самопроизвольной намагниченности кристалла. Однако его проекция на эту намагниченность не равна  $-S'$ , как это было бы при классическом рассмотрении векторов спина, а меньше (по модулю) своего максимального значения. Соответственно этому уменьшаются спиновые проекции атомов матрицы, причем это уменьшение проекции примесного спина равно сумме уменьшений в матрице. Это правило сумм является следствием того, что полный спин системы коммутирует с обменным гамильтонианом и поэтому является интегралом движения. Таким образом, основное состояние кристалла с антиферромагнитно связанной примесью является пространственно-неоднородным. Указанные уменьшения \*) спиновых проекций являются чисто квантовым следствием существования нулевых колебаний в спин-системе, которые всегда существуют, когда имеется антипараллельная ориентация спинов (в антиферро- и ферри-магнетиках).

Исследования Изюмова и Медведева [297] показали, что в таком кристалле существует два типа спиновых возбуждений: один из них связан с уменьшением суммарного спина кристалла на 1, как в случае  $A' > 0$ , другой — с увеличением суммарного спина на 1, обусловленным переворотом примесного спина. Возбуждения первого типа образуют квазинепрерывный спектр, в котором могут возникнуть резонансные уровни, а также дискретные уровни, соответствующие локальным состояниям. Возбуждения второго типа являются локальными, причем они в значительной степени локализованы на самом атоме примеси.

Возбуждения кристалла с примесью с антиферромагнитной связью могут быть классифицированы по неприводимым представлениям точечной группы кристалла (см. гл. 10), как и в случае примеси с ферромагнитной связью.

Возбуждения первого типа могут быть  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояниями, причем ни при каких значениях параметров возмущения не возникает резонансных уровней у дна полосы.

Возбуждения второго типа являются только  $d$ -состояниями. Они представляют собой локальные возбуждения с энергетическими уровнями, которые могут находиться в любом участке спектра в зависимости от значений параметров возмущения. Однако даже если этот уровень попадает в полосу квазинепрерывного спектра, он остается дискретным, поскольку в приближении невзаимодействующих элементарных возбуждений это состояние не может переходить в состояние первого типа. Запрет на такие переходы является прямым следствием того, что суммарный спин системы остается интегралом движения.

В случае слабосвязанной примеси  $S' |A'| \ll SA$  энергия локального возбуждения второго типа дается приближенной формулой

$$\mathcal{E}_s = 2zS |A'|, \quad (21.112)$$

очень похожей на формулу (21.107) для энергии резонансного уровня для слабосвязанного примесного спина при ферромагнитной связи.

Термодинамическое поведение ферромагнетика, содержащего примесь с антиферромагнитной связью, при низких температурах определяется тем, насколько близко к дну полосы квазинепрерывного спектра возбуждений лежит уровень локального возбуждения второго типа  $\mathcal{E}_s$ . Если этот уровень лежит высоко, самопроизвольная намагниченность кристалла изменяется с температурой по закону  $T^{3/2}$  Блоха, по формуле (21.110). Если же уровень  $\mathcal{E}_s$  при температурах, для которых  $k_B T \approx \mathcal{E}_s$ , лежит вблизи дна полосы, то локальные возбуждения второго типа начинают интенсивно заполняться, что приводит к быстрому уменьшению средней намагниченности примесного атома. Поскольку переориентация примесного спина приводит к увеличению суммарного магнитного момента кристалла, то в рассматриваемом случае спонтанный магнитный момент кристалла ферромагнетика уменьшается с температурой медленнее, чем по закону  $T^{3/2}$ . При подходящей концентрации примеси возможно даже увеличение самопроизвольной намагниченности при нагревании в области низких температур.

\*) Для этого уменьшения употребляют термин *сокращение*.

4. Некоторые физические свойства однофимесных систем. В пп. 2 и 3 были рассмотрены некоторые низкотемпературные термодинамические свойства ферромагнетиков с примесями, которые зависят от виртуальных уровней, лежащих вблизи дна энергетической полосы. Локальные уровни спиновых возбуждений, лежащих выше верхнего края полосы, проявляются в кинетических свойствах ферромагнетика. Рассеяние медленных нейтронов, а также ФМР теоретически исследовали Изюмов и Медведев [298, 299] и Изюмов [300]. Они также исследовали случаи атомов примеси типа внедрения и вакансий (или немагнитные атомы примеси типа замещения), случаи разных типов решеток кристалла растворителя, случаи, когда примесный атом находится в магнитном кристалле со сложной магнитной структурой (две магнитные подрешетки), а также исследовано поведение примесного атома во внешнем постоянном магнитном поле.

Теорию длинноволновых ферромагнонов для ферромагнетика, состоящего из двух сортов хаотически распределенных магнитных атомов со спинами  $S_1$  и  $S_2$  и обменными интегралами  $A_{11}$ ,  $A_{12}$ ,  $A_{22}$ , при произвольных концентрациях компонент развила Мерри [301]. В случае слабо отличающихся обменных параметров для атомов различных компонент, когда разности  $S_1 A_{11} - S_2 A_{12}$  и  $S_2 A_{22} - S_1 A_{12}$  малы, спектр спин-волновых возбуждений имеет вид

$$\mathcal{E}(k) = \frac{c^2 S_1^2 A_{11} + 2c(1-c) S_1 S_2 A_{12} + (1-c^2) S_2^2 A_{22}}{S_1 c + S_2 (1-c)} \cdot 2a^2 k^2. \quad (21.113)$$

Как мы видели выше, примеси в кристалле приводят к весьма существенным изменениям свойств идеальных кристаллов. Появляющиеся эффекты интересны сами по себе. Однако некоторые из них можно эффективно использовать для извлечения информации о структуре состояний в самом идеальном кристалле. К числу таких эффектов относится, в частности, неупругое рассеяние нейтронов в ферромагнетиках, содержащих немагнитные примеси. Наличие примесей в кристалле приводит к некогерентному рассеянию нейтронов. Известно, что сечение неупругого некогерентного рассеяния нейтронов с участием одного фонона кристалла пропорционально плотности состояний в фононном спектре. Источником некогерентности в этом случае является изотопический состав элементов и наличие хаотически ориентированных ядерных спинов. Таким образом, даже идеальный в кристаллохимическом отношении кристалл приводит к некогерентному неупругому рассеянию нейтронов, позволяющему определить плотность состояний в фононном спектре.

Для получения аналогичной возможности в случае магнонного спектра ферромагнетиков в кристалл нужно внести примесные атомы, приводящие к некогерентному рассеянию. Наиболее простая связь сечения  $\sigma_{\text{неког}}(\Delta\mathcal{E})$  с плотностью состояний в магнонном спектре идеального кристалла  $n_0(\mathcal{E})$  возникает в случае немагнитной примеси, так как при этом не входят параметры  $S'$  и  $A'$ . Можно показать (Изюмов, Медведев [299]), что в случае малой концентрации примеси  $c$  для п. к. решетки рассматриваемое соотношение имеет вид

$$\sigma_{\text{неког}}(\Delta\mathcal{E}) = c\zeta(q) \frac{n_0(\Delta\mathcal{E})}{\left[1 - \Delta\mathcal{E} \int \frac{n_0(\mathcal{E}') d\mathcal{E}'}{\Delta\mathcal{E} - \mathcal{E}'}\right]^2 + [\pi\Delta\mathcal{E} n_0(\Delta\mathcal{E})]^2}, \quad (21.114)$$

где  $\zeta(q)$  зависит от импульса перехода  $q$  и определяется параметрами, относящимися только к идеальному кристаллу. Это соотношение открывает уникальную возможность непосредственного определения плотности состояний в магнонном спектре.

Обращаем внимание еще на ряд оригинальных теоретических и экспериментальных исследований по магнитным примесям [302—322], а также на обзор Абрикосова [323] и работы Изюмова и Медведева [206].



## § 7. Эффекты, обусловленные взаимодействием примесей

Изложенная в § 6 однопримесная проблема может лечь в основу теории магнитных свойств сплавов с очень малой концентрацией второй компоненты. При повышении концентрации атомы примеси начинают взаимодействовать друг с другом, и это взаимодействие может приводить к принципиально новым эффектам в магнетизме сплавов. Один из ярких случаев проявления такого рода взаимодействия дают уже упоминавшиеся сплавы переходных металлов типа Ni — Mn, Ni — Fe, Pt — Mn, Pd — Fe и другие.

Все эти сплавы являются ферромагнитными в широком интервале концентраций  $c$  второй компоненты от 0 до некоторой концентрации  $c_0$ , за пределами которой спонтанный момент в системе исчезает (рис. 21.49).

Такой ход концентрационной зависимости среднего момента объясняется не концентрационным изменением величин атомных магнитных моментов в сплаве, а связан, по-видимому, с особенностями его магнитной структуры, например, в силу необычного сочетания знаков параметров обменной связи (21.140).

В силу условия  $A_{ab} > 0$  при малых концентрациях компоненты  $b$  ее атомные спины направлены вдоль намагниченности  $I$  матрицы  $a$ . При больших концентрациях атомы сорта  $b$  окружены не только атомами матрицы  $a$ , но и своими атомами типа  $b$  и, таким образом, возникает конкуренция ферромагнитных взаимодействий  $A_{ab}$ , стремящихся выстроить их спины вдоль направления  $I$  в матрице, и взаимодействий  $A_{bb}$ , стремящихся ориентировать спины антипараллельно к соседям сорта  $b$ .

Изюмов и Медведев [324] сделали попытку построения квантовой теории основного состояния системы двух сортов спинов в гейзенберговской модели при условии (21.140). Не имея возможности провести расчет для произвольной концентрации  $c$  второй компоненты, они рассмотрели один простейший элемент сплава: пару атомов сорта  $b$ , являющихся ближайшими соседями в ферромагнитной матрице (рис. 21.45). Оказывается проблему основного состояния такой системы можно решить точно, а затем, используя полученные результаты, высказать качественные соображения о структуре указанных сплавов.

Спиновый гамильтониан кубического ферромагнитного кристалла, содержащего два примесных атома  $b$  замещения (в узлах 1 и 2), запишется в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -A_{aa} \sum_n \sum_{\Delta}' (\hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n+\Delta}) - g\mu_B H \left( \sum_n \hat{S}_n^z + \hat{S}_1^z + \hat{S}_2^z \right) - 2A_{bb} (\hat{S}_1' \cdot \hat{S}_2') - 2A_{ab} \sum_{l=1,2} \sum_{\Delta}' (\hat{S}_l' \cdot \hat{S}_{l+\Delta}), \quad (21.115)$$

( $\Delta$  дает суммирование по ближайшим соседям). Здесь первый член описывает обмен внутри матрицы за вычетом двух примесных атомов (штрихи у суммы означают, что узлы 1 и 2 изъяты из суммирования), второй член дает зеemannовскую энергию системы в поле, а два последних учитывают обменное взаимодействие примесных атомов друг с другом и с атомами матрицы.

Задача состоит в нахождении основного состояния системы, описываемой гамильтонианом (21.115). Известно, что оператор полного спина коммутирует с гамильтонианом (21.115), следовательно, основное состояние системы должно характеризоваться помимо энергии еще и величиной  $z$ -проекции полного спина  $S^0$ . Спектр возможных значений  $S^0$  пробегает значения  $(N - 2)S + 2S' \equiv S_{\text{макс}}^0, S_{\text{макс}}^0 - 1, S_{\text{макс}}^0 - 2$  и т. д. Соответственно спектр собственных значений системы можно классифицировать по собственным значениям  $S^0$ . Энергию состояния с  $S^0 = S_{\text{макс}}^0$  (когда все спины системы «параллельны») обозначим  $\mathcal{E}_0$ , а энергии состояний с  $S^0 = S_{\text{макс}}^0 - 1, S_{\text{макс}}^0 - 2$  и т. д. обозначим соответственно  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$ .

В принципе, чтобы определить энергию основного состояния, мы должны найти собственные значения энергии  $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$  и сопоставить их друг с другом. Состоянию с полным спином  $S_{\text{макс}}^0$  соответствует один уровень энергии  $\mathcal{E}_0$ , тогда как состояниям с меньшим полным спином — целые энергетические полосы (например, в идеальном ферромагнетике — спиновые волны). Если один из уровней  $\mathcal{E}_1$  будет ниже  $\mathcal{E}_0$  и всех прочих уровней  $\mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots$ , то именно он и будет соответствовать основному состоянию системы. Мы ограничимся тем, что вычислим энергии  $\mathcal{E}_0$  и  $\mathcal{E}_1$ , и покажем, что при некоторых значениях параметров обменного гамильтониана один из уровней  $\mathcal{E}_1$  может обладать энергией, меньшей чем  $\mathcal{E}_0$ . Следовательно, в некоторой области параметров основное состояние может быть с  $S^0 = S_{\text{макс}}^0 - 1$ .

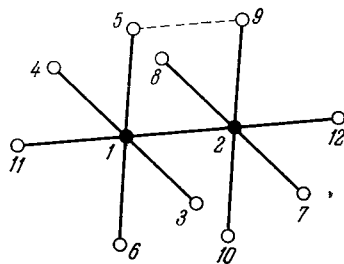


Рис. 21.45. Нумерация атомов примесной пары (1 и 2 — черные кружки) и их ближайших соседей атомов матрицы (3—12 — белые кружки) в п. к. решетке.

Обозначим волновые функции системы, соответствующие собственным значениям  $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \dots$ , через  $\Psi_0, \Psi_1, \dots$ . Легко видеть, что функции  $\Psi_0$ , отвечающей состоянию с параллельными спинами, соответствует энергия

$$\mathcal{E}_0 = -A_{aa} [Nz - 4(z-1) - 2] S^2 - 4A_{ab}(z-1) SS' - 2A_{bb}(S')^2 - g\mu_B H [(N-2)S + 2S']. \quad (21.116)$$

Для нахождения  $\mathcal{E}_1$  необходимо решить уравнение Шредингера

$$\hat{\mathcal{E}}\Psi_1 = \mathcal{E}_1\Psi_1. \quad (21.117)$$

Для чего разложим  $\Psi_1$  в ряд по волновым функциям  $|j\rangle$  одночастичных спиновых отклонений, локализованных на узлах кристалла:

$$\Psi_1 = \sum_{j=1}^N c_j |j\rangle. \quad (21.118)$$

Функция  $|j\rangle$  получается действием оператора  $\hat{S}_j^-$  на волновую функцию  $\Psi_0$ :

$$|j\rangle = (2S_j)^{-1/2} \hat{S}_j^- \Psi_0. \quad (21.118a)$$

Поскольку  $|j\rangle$  образуют полный набор функций, описывающих состояния системы с  $S^0 = S_{\text{макс}}^0 - 1$ , разложение (21.118) для  $\Psi_1$  является точным.

Уравнению (21.117) соответствует эквивалентная система уравнений для  $c_j$ :

$$\sum_j \langle i | \hat{\mathcal{E}} | j \rangle c_j = \mathcal{E}_1 c_i, \quad (21.119)$$

где матричные элементы гамильтониана (21.115) могут быть вычислены с использованием определения (21.118a) для функции  $|j\rangle$ , а также определения  $\Psi_0$ :

$$\hat{S}_j^+ \Psi_0 = 0, \quad \hat{S}_j^z \Psi_0 = S_j \Psi_0, \quad (21.120)$$

где  $S_j = S$  для узлов матрицы и  $S_j = S'$  для узлов, занятых примесными атомами. Таким образом, получаем, что уравнение (21.119) есть

$$\sum_j [(\Delta \mathcal{E} - g\mu_B H - 2zA_{aa}S) \delta_{ij} + 2A_{aa}S \sum_{\Delta} \delta_{i+\Delta, j}] c_j - \sum_j V_{ij} c_j = 0, \quad (21.121)$$

где  $V_{ij}$  — симметричная матрица возмущения с размерностью  $12 \times 12$  с отличными от нуля элементами:

$$\left. \begin{aligned} V_{11} &= V_{22} = 2SA_{aa} \{ (z-1)\epsilon + \xi \}; & V_{12} &= -2A_{aa}S\xi; \\ V_{33} &= V_{44} = \dots = V_{12, 12} = 2A_{aa}S\rho, \\ V_{13} &= V_{14} = V_{15} = V_{16} = V_{1, 11} = V_{27} = V_{28} = V_{29} = V_{2, 10} = V_{2, 12} = -2A_{aa}S\gamma. \end{aligned} \right\} \quad (21.122)$$

Здесь величины  $\epsilon, \rho, \gamma$  и  $\xi$  являются параметрами возмущения

$$\epsilon = \frac{A_{ab}}{A_{aa}} - 1, \quad \rho = \frac{A_{ab}S'}{A_{aa}S} - 1, \quad \gamma = \frac{A_{ab}}{A_{aa}} \sqrt{\frac{S'}{S}} - 1, \quad (21.123)$$

$$\xi = \frac{A_{ab}S'}{A_{aa}S} - 1. \quad (21.124)$$

Характерно, что параметры  $\epsilon, \rho$  и  $\gamma$  характеризуют взаимодействие одного из примесных атомов с матрицей и совпадают с теми, которые фигурируют в теории изолированных примесей в ферромагнетиках (см. § 6) тогда как новый параметр  $\xi$  характеризует взаимодействие между двумя примесными спинами.

В уравнении (21.121) введено еще одно обозначение:

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0. \quad (21.125)$$

Легко видеть, что выражение, стоящее в квадратных скобках уравнения (21.121) есть обратная функция Грина  $[G^0]_{ij}^{-1}$  одночастичных возбуждений идеального ферромагнетика. Учитывая это, запишем уравнение (21.121) в компактной форме:

$$\sum_j [\delta_{ij} - \sum_n G_{in}^0(\mathcal{E}) V_{nj}] c_j = 0, \quad (21.126)$$

где  $G_{in}^0(\mathcal{E})$  — гриновская функция одночастичных возбуждений идеального ферромагнетика, определяемая выражением (21.86).

Спектр возможных значений энергии  $\mathcal{E}$  в системе, находящейся в состоянии  $\Psi_1$ , определяется нулями детерминанта системы уравнений (21.126):

$$D(\mathcal{E}) \equiv \det \left( \delta_{ij} - \sum_n G_{in}^0(\mathcal{E}) V_{nj} \right). \quad (21.127)$$

Поскольку матрица  $V_{nj}$  имеет размерность  $12 \times 12$ , легко видеть, что  $D(\xi)$  есть детерминант 12-го порядка. Для факторизации детерминанта следует использовать теорию симметрии. Легко видеть, что двухатомная «молекула» в п. к. решетке понижает точечную симметрию кристалла до группы  $D_{4h}$  (с центром симметрии посередине отрезка, соединяющего атомы 1 и 2). Используя теорию симметрии, можно показать, что  $D(\xi)$  разбивается на произведение множителей, отвечающих различным неприводимым представлениям группы  $D_{4h}$ . Оказывается, что лишь один из этих множителей (принадлежащих представлению  $A_{2u}$ ) включает в себя параметр  $\xi$ , зависящий от отрицательного обменного интеграла  $A_{bb}$ . Остальные множители зависят лишь от параметров  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $\gamma$ , так же как в случае одного примесного атома в кристалле, и дают решения для  $\xi > 0$ . И только множитель  $D_{A_{2u}}(\xi)$ , зависящий от  $A_{bb} < 0$ , может в принципе дать решение с  $\Delta \xi < 0$ , т. е. с  $\xi_1 < \xi_0$ . В этом случае состояние с  $S^0 = S^0_{\text{макс}} - 1$  было бы энергетически выгодным по сравнению с состоянием с  $S^0 = S^0_{\text{макс}}$ .

Итак, изучим детальнее состояние  $\Psi_1$ , принадлежащее неприводимому представлению  $A_{2u}$ . Оно характеризуется следующей симметрией коэффициентов  $c_j$  в разложении волновой функции  $\Psi_1$  [324]:

$$c_1 = -c_2; \quad c_{11} = -c_{12}; \quad c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = -c_7 = -c_8 = -c_9 = -c_{10}, \quad (21.128)$$

таким образом, из 12 коэффициентов  $c_j$ , определяемых на 12 узлах, включающих два примесных атома и их ближайших соседей, независимыми в состоянии  $A_{2u}$  являются только три, например  $c_1$ ,  $c_3$  и  $c_{11}$ . Они определяются из следующей системы уравнений, получаемой комбинацией систем уравнений (21.126) и условий симметрии (21.128):

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_3 \\ c_{11} \end{pmatrix} = 2A_{aa} S \begin{pmatrix} T(\xi) & R(\xi) & X(\xi) \\ R(\xi) & W(\xi) & Y(\xi) \\ X(\xi) & Y(\xi) & Z(\xi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (z-1)\varepsilon + 2\xi & -2\gamma & -\gamma \\ -2\gamma & \rho & 0 \\ -\gamma & 0 & \rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_3 \\ c_{11} \end{pmatrix}, \quad (21.129)$$

при дополнительном условии нормировки на  $c_j$

$$\sum_j |c_j|^2 = 1. \quad (21.130)$$

Здесь величины  $T(\xi)$ ,  $R(\xi)$  и т. д. представляют комбинации гриновских функций  $G_{nm}^0(\xi)$  для 12 узлов, входящих в выделенный комплекс (рис. 21.45):

$$\left. \begin{aligned} T(\xi) &= G_{11}^0(\xi) - G_{13}^0(\xi); & R(\xi) &= 2(G_{31}^0(\xi) - G_{32}^0(\xi)); \\ X(\xi) &= G_{31}^0(\xi) - G_{34}^0(\xi); & Y(\xi) &= 2(G_{32}^0(\xi) - G_{38}^0(\xi)); \\ Z(\xi) &= G_{11}^0(\xi) - G_{11,12}^0(\xi); \\ W(\xi) &= G_{11}^0(\xi) + G_{34}^0(\xi) + 2G_{32}^0(\xi) - G_{31}^0(\xi) - G_{38}^0(\xi) - 2G_{39}^0(\xi). \end{aligned} \right\} \quad (21.131)$$

Возможные значения энергии  $\xi$  кристалла в состоянии  $A_{2u}$  определяются нулями детерминанта системы (21.129)

$$D_{A_{2u}}(\xi) = 0, \quad (21.132)$$

(а  $D_{A_{2u}}(\xi)$  есть как раз один из множителей общего детерминанта системы (21.126)  $D(\xi)$ , принадлежащий неприводимому представлению  $A_{2u}$ ). Мы видим из (21.129), что  $D_{A_{2u}}(\xi)$  действительно зависит от параметра  $\xi$ , который может быть отрицательным и дать отрицательное решение уравнения (21.132). Прежде всего получим условие, при котором один из корней  $\xi$  уравнения (21.132) переходит через нуль и становится отрицательным, т. е. когда в системе только что появляется дискретный уровень, лежащий ниже полосы. Для этого в выражение  $D(\xi)$  подставим  $T, R, \dots$  при значении  $\xi = 0$ , взяв расчетные значения величин  $2A_{aa} S G_{nm}^0(0)$  [324]. Тогда уравнение (21.132) будет давать связь между всеми параметрами, определяющими решение  $\xi = 0$ . На рис. 21.46 представлены результаты численного решения этого уравнения. На плоскости  $A_{ab}/A_{aa}$  и  $A_{bb}/A_{aa}$  для трех значений  $S'/S = 4, 1, 1/4$  и проведены кривые, отделяющие области значений параметров обмена  $A_{ab}/A_{aa}$  и  $A_{bb}/A_{aa}$ , при которых устойчиво состояние  $\Psi_0$  с  $S^0 = S^0_{\text{макс}}$  (эта область оказывается внизу под соответствующей кривой). В остальной области состояние  $A_{2u}$  с полным спином  $S^0 = S^0_{\text{макс}} - 1$  лежит ниже по энергиям состояния с параллельными спинами. Как видно из рис. 21.46, области устойчивости состояний с  $S^0 = S^0_{\text{макс}}$  очень существенно зависят от отношения спинов  $S'/S$ . Чем меньше это отношение, тем более устойчивым (при прочих равных условиях) является это состояние.

В общем случае решение уравнения (21.132) можно найти лишь численно. На рис. 21.47 представлены результаты таких расчетов для случая  $S' = S = 1/2$ . Сплошные кривые показывают зависимость энергии основного состояния от параметра  $A_{bb}/A_{aa}$  при фиксированных значениях  $A_{ab}/A_{aa}$ . Каждая кривая состоит из восходящей и нисходящей ветвей. Восходящая ветвь (вместе с пунктирным продолжением) дает энергию состояния с максимальным спином  $S^0_{\text{макс}}$ , рассчитываемую по формуле (21.116). Нисходящая ветвь дает энергию  $\xi_1$  состояния со спином  $S^0_{\text{макс}} - 1$ ,

рассчитанную на основе решения уравнения (21.132). Видно, что при увеличении  $|A_{bb}|$  состояние системы с  $S^0 = S_{\text{макс}}^0 - 1$  лежит ниже состояния с параллельными спинами, причем разница в энергии возрастает с ростом  $|A_{bb}|$ . Таким образом, точки излома соответствуют потере устойчивости состояния с  $S^0 = S_{\text{макс}}^0$ . Положение этих точек

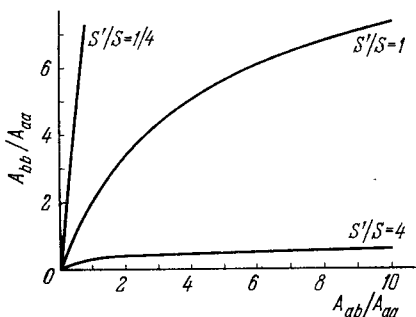


Рис. 21.46. Области устойчивости на плоскости параметров  $A_{ab}/A_{aa}$  и  $|A_{bb}/A_{aa}|$  состояния  $\Psi_0$  с максимальным спином системы  $S_{\text{макс}}^0$  для различных отношений спинов примеси и матрицы  $S'/S = 4, 1, 1/4$ .

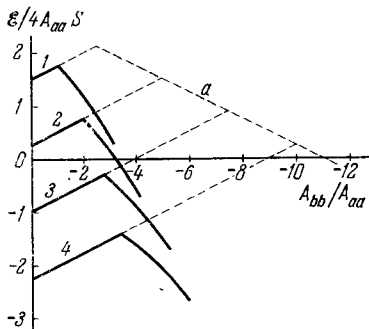


Рис. 21.47. Энергия основного состояния кристалла (в относительных единицах  $\mathcal{E}/4A_{aa}S$ ), содержащего примесную и двухатомную «молекулу», как функция параметра  $A_{bb}/A_{aa}$  для случая  $S' = S = 1/2$  и четырех значений параметра  $A_{ab}/A_{aa} = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ , соответствующих четырем кривым 1, 2, 3 и 4.

на плоскости переменных  $A_{ab}/A_{aa}$  и  $|A_{bb}/A_{aa}|$  изображалось нами на рис. 21.46 (начало отсчета энергии на рис. 21.46 соответствует величине  $\mathcal{E}_0^0 = -NA_{aa}zS^2$  — энергии основного состояния идеального кристалла).

Пунктирная линия  $a$ , пересекающая продолжение прямых для энергий  $\mathcal{E}_0$  (рис. 21.47), соответствует классической конфигурации, при которой спины примесных атомов антипараллельны. Энергия такого классического состояния дается формулой

$$\mathcal{E}_{\text{класс}} = -A_{aa} [Nz - 4(z-1) - 2] S^2 + 2A_{bb} (S')^2. \quad (21.133)$$

Пунктирная линия  $a$  на рис. 21.47 соответствует как раз этой формуле при  $S' = S = 1/2$ . Заметим, что энергия истинного квантово-механического состояния с полным спином  $S_{\text{макс}}^0 - 1$  лежит существенно ниже энергии классического состояния с тем же значением полного спина и строго антипараллельной ориентацией спинов примесной пары. Этот результат показывает, что в данной задаче рассмотрение спинов как классических векторов не дает сколько-нибудь удовлетворительного решения проблемы основного состояния.

Фактически мы исследовали условия, накладываемые на обменные параметры, при которых состояние  $\Psi_1$  энергетически более выгодно, чем состояние  $\Psi_0$  с полностью параллельными спинами. Встает вопрос теперь, каким образом в состоянии  $\Psi_1$  распределено по кристаллу изменение суммарного спина системы на 1 по отношению к состоянию  $\Psi_0$ , или, другими словами, каковы средние значения  $z$ -проекции спинов отдельных узлов  $j$  в состоянии  $\Psi_1$ . Легко получить, исходя из выражения (21.117), что указанное среднее выражается через коэффициенты  $c_j$ :

$$\langle \Psi_1 | \hat{S}_j^z | \Psi_1 \rangle = S_j - |c_j(\mathcal{E})|^2, \quad (21.134)$$

где  $S_j = S'$  для  $j = 1, 2$  и  $S_j = S$  для  $j \neq 1, 2$ .

Анализ решений уравнений (21.126), проведенный Изюмовым и Медведевым [324], показывает, что в состоянии  $\Psi_1$  сокращения  $z$ -проекции атомных спинов (по отношению к состоянию  $\Psi_0$  с полной параллельностью спинов) локализовано вблизи примесной пары. В пределе  $|\xi| \rightarrow \infty$ , т. е. при  $A_{bb} \rightarrow -\infty$ , оказывается, что  $|c_1|^2 = |c_2|^2 = 1/2$ , тогда как на других узлах  $|c_j|^2 = 0$ . Таким образом, в этом асимптотическом случае состояние системы с суммарным спином  $S_{\text{макс}}^0 - 1$  целиком локализовано на обоих примесных атомах. В частности, из (21.134) следует, что при  $S = 1/2$  среднее значение спиновой проекции на примесном атоме равно нулю, что в точности соответствует спиновому состоянию изолированной пары. При конечных  $\xi$  спиновое состояние на примеси меньше  $1/2$ , так что при  $S' = 1/2$  среднее значение  $z$ -проекции примесного спина имеет небольшую составляющую на направлении спонтанного момента кристалла, в то же время имеется небольшое отклонение спиновых проекций на ближайших к примесной паре узлах. Состояние  $A_{2u}$  является, таким образом, сильно локализованным; при уменьшении  $|\xi|$  степень локализации его уменьшается.

В другом предельном случае, когда значение  $\xi$  соответствует границе появления отрицательного дискретного уровня  $A_{2u}$ , например, для частного случая  $S' = S$

и  $A_{ab} = A_{aa}$ , имеется следующее распределение спиновых сокращений:

$$|c_1|^2 = 0,33; \quad |c_3|^2 = 0,01; \quad |c_{11}|^2 = 0,02.$$


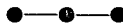



Суммарное сокращение на комплексе, состоящем из примесной пары и ее десяти соседей, равно 0,78; таким образом, и в этом случае состояние  $A_{2u}$  оказывается в значительной степени локализованным.

Полученные выше результаты исследования ферромагнитного кристалла, содержащего двухатомную примесную «молекулу», можно кратко резюмировать так: при не слишком больших значениях обменной связи между примесными атомами  $|A_{bb}|$  основное состояние кристалла соответствует максимальному значению суммарного спина  $S_{\text{макс}}^0$ , т. е. полной «параллельности» спинов примеси и матрицы. При некотором критическом значении параметра  $|A_{bb}|$  (при прочих фиксированных параметрах) такое состояние становится неустойчивым, и основное состояние системы соответствует спину  $S_{\text{макс}}^0 - 1$ . Это состояние является локализованным и характеризуется сокращениями  $z$ -проекций спинов на примесных атомах и атомах матрицы вблизи примесной «молекулы», причем суммарное сокращение спиновых проекций по кристаллу должно равняться 1. С увеличением  $|A_{bb}|$  степень локализации сокращения возрастает; однако при некотором  $|A_{bb}|$  система в принципе может перейти в состояние с меньшим значением спина, чем  $S_{\text{макс}}^0 - 1$ . Состояние с  $S_{\text{макс}}^0 - 1$ , по-видимому, будет оставаться основным при неограниченном росте  $|A_{bb}|$  лишь для  $S' = 1/2$ . Можно предполагать, что принципиальные черты основного состояния с  $S_{\text{макс}}^0 - 1$  (неоднородное распределение сокращений спиновых проекций по кристаллу и локализация их вблизи примесной «молекулы») будут сохраняться и в состояниях с  $S^0 < S_{\text{макс}}^0 - 1$ .

Аналогичным образом можно было бы рассмотреть и другие многоатомные «молекулы» в кристалле: «тройки», «четверки» и т. д. Результаты исследования некоторых из такого рода дефектов в частной модели ( $S' = S$ ,  $A_{ab} = A_{aa}$ ) приведены в табл. 21.2,

Таблица 21.2

Значения параметра  $(A_{bb}/A_{aa})_{\text{кр}}$ , определяющие потерю устойчивости основного состояния системы с максимальным спином для различной конфигурации примесных комплексов (Изоумов, Медведев [324])

Конфигурация комплекса					
$\left(\frac{A_{bb}}{A_{aa}}\right)_{\text{кр}}$	-2	-1,19	-1,13	-0,6	-0,1

где указаны критические значения  $A_{bb}/A_{aa}$ , при которых состояние с параллельными спинами является неустойчивым. Эти результаты носят чисто иллюстративный характер, однако в таблице просматривается тенденция: чем больше атомов в примесном комплексе, тем менее устойчивым является состояние с параллельными спинами.

Поскольку в кристалле  $A_{bb}$  (как и другие параметры) фиксированы, это означает, что при наличии разного рода изолированных «молекул», часть из них (молекулы с меньшим числом атомов) могут быть с параллельной ориентацией спинов, тогда как другие соответствуют уже меньшему значению суммарного спина. Это позволяет высказывать некоторые соображения о структуре сплавов типа Ni — Mn.

Когда концентрации настолько малы, что атомы второй компоненты можно считать изолированными друг от друга, их спины расположены параллельно спиновому порядку в матрице и имеет место простой закон смещения для среднего магнитного момента сплава, так что при  $S' > S$  средний момент сплава линейно растет с ростом концентрации. При повышении концентрации возникает некоторое количество «двоек», «троек» и т. д. и если в одной из таких «молекул» условие «параллельности» спинов уже нарушено, она будет давать меньший вклад в суммарный спин кристалла (по сравнению со случаем полной «параллельности» спинов). Таким образом, при концентрациях, когда таких «молекул» в сплаве будет много, начнется резкое уменьшение спонтанного магнитного момента сплава. При дальнейшем увеличении концентрации число «молекул» с большим количеством атомов сильно возрастает, и это обеспечивает быстрый спад среднего момента с концентрацией.

Таким образом, удается качественно объяснить характер кривой рис. 21.49 в рамках гейзенберговской модели ферромагнетизма, не предполагая концентрационного изменения атомных магнитных моментов, а учитывая лишь уменьшение квантомеханических средних проекций атомных спинов на направление спонтанного момента кристалла. Величина проекции атомного спина в сплаве меняется от атома к атому и зависит от окружения, в которое попадает данный атом (т. е. от того, входит ли он в состав «двойки», «тройки» и т. д.). Средние квантомеханические от перпендикулярных

проекций атомных спинов при этом обращаются в нуль. Конечно, при высоких концентрациях второй компоненты изолированных «молекул» в сплаве выделить нельзя и наилучшим описанием спинового состояния такого сплава являлось бы статистическое. Именно такой подход осуществлен в работах Сидорова и Дорошенко [325] (см. § 10 этой главы), что позволило им выразить концентрационную зависимость среднего момента сплава указанного типа через феноменологический параметр — концентрацию  $c_0$ . Таким образом, указанные сплавы обладают коллинеарной магнитной структурой, но с неоднородным распределением  $z$ -проекций атомных спинов по кристаллу, зависящим от концентрации. Спонтанный момент кристалла задает единственную для всех атомных спинов сплава ось квантования в системе.

## § 8. Случай линейных и плоских дефектов

В § 6 было показано, что наличие примеси в ферромагнитном кристалле приводит к тому, что в спиновой ветви энергетического спектра появляются отдельные локальные уровни. Предположим теперь, что в ферромагнетике имеется одномерная или даже двумерная совокупность из  $N$  примесных атомов.

Если эти примесные атомы находятся столь далеко друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь, то любой волновой функции, описывающей отклонение спина на каждом из примесных узлов, будет соответствовать одно и то же дискретное значение энергии. Таким образом, имеется  $N$ -кратное вырождение. При сближении примесных атомов, взаимодействие между ними приводит к тому, что вырождение снимается (см. § 7) и вместо отдельного локального уровня возникает квазинепрерывная полоса локальных состояний. Энергия и волновые функции этих состояний будут зависеть от волнового вектора  $k$ -одномерного (в случае, если примеси образуют прямую линию) или двумерного (в случае, если примеси образуют плоскую совокупность). Это связано с тем, что переход к представлению волновых векторов можно осуществить, если прямая решетка обладает трансляционной инвариантностью. При наличии прямолинейной или плоской совокупности примесных атомов трансляционная инвариантность не нарушается лишь вдоль указанной линии и вдоль плоскостей, параллельных плоскости, образованной примесными узлами. В связи с этим можно осуществить переход лишь к одномерному или двумерному обратным пространствам, в которых задан одномерный или двумерный волновой вектор  $k$  соответственно.

Рассмотренные совокупности ферромагнитных примесей можно трактовать как частный случай линейного и плоского дефекта. Приведенные соображения позволяют считать, что при наличии в ферромагнетиках любых других линейных и плоских дефектов также должны возникать целые полосы локализованных спиновых возбуждений. Эти возбуждения носят характер плоских волн в плоскости, параллельной поверхности дефекта (плоский дефект) или вдоль линии дефекта, и амплитуда их убывает при удалении от дефекта.

В качестве линейного дефекта можно рассматривать, например, дислокацию, а в качестве плоского — поверхность кристалла, дефекты упаковки, границы блоков и т. д.

Изучению локальных и квазилокальных состояний спиновой системы ферромагнитного кристалла, содержащего дислокации, посвящены работы Пикалева и Савченко [329] и Пушкарова и др. [330]. В работе [330] был рассчитан спектр локальных и квазилокальных колебаний и дифференциальное сечение рассеяния нейтронов на этих колебаниях.

Спиновые возбуждения при наличии плоских дефектов теоретически были изучены в работах Филиппова [331], Уоллиса и др. [332], Миллса [333], Миллса и Марадудина [334].

Ограничимся далее рассмотрением спиновых возбуждений вблизи поверхности ферромагнитного кристалла. Аналогичная задача, но для колебательного спектра решетки решалась Лифшицем и Розенцвейгом [335]. В работах Филиппова [331] эта задача решалась, как и в случае-

локализованных примесей см. (§§ 6 и 7), в рамках теории локальных возмущений. Здесь, однако, имеется своя специфика, поскольку плоский дефект может считаться локализованным лишь в одном направлении.

Предположим, что обменное взаимодействие между атомами, лежащими на поверхности кристалла, характеризуется обменным интегралом  $A'$ , а внутри кристалла — интегралом  $A$ . Для энергии  $\mathcal{E}$  спиновых возбуждений, локализованных вблизи поверхности кристалла (010) п. к. решетки, совпадающей с координатной плоскостью  $xz$ , в гармоническом приближении имеем

$$\mathcal{E} = 2AS(2 - \cos k_x - \cos k_z) + AS \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon - 1},$$

где ради краткости введены обозначения

$$\varepsilon = -2\xi(2 - \cos k_x - \cos k_z), \quad \xi = 1 - A'/A,$$

$k_x$  и  $k_z$  — компоненты безразмерного двумерного волнового вектора  $\mathbf{k}$  (измеряемого в единицах параметра решетки  $a$ ). Выражение для энергии  $\mathcal{E}$  справедливо при  $\varepsilon \leq 0$  и при  $\varepsilon \geq 2$ . Величина  $\xi$  служит мерой отклонения обменного взаимодействия вблизи поверхности кристалла от такового же в объеме кристалла. Видно, что если  $A' = A$ , то второе слагаемое в выражении для  $\mathcal{E}$  выпадает и  $\mathcal{E}$  будет совпадать с частным видом энергии спиновых волн идеального ферромагнетика с кубической решеткой. Таким образом, все отличие найденного спектра спиновых волн от спектра идеального безграничного кристалла связано со вторым слагаемым или в конечном счете с различием обменного взаимодействия внутри и на поверхности ферромагнетика.

На рис. 21.48 представлена зависимость  $\mathcal{E}/2AS$  от  $k_x$  (при  $k_z = 0$ ) при разных значениях параметра  $\xi$ . Видно, что при каждом данном  $k_x$  энергия найденных возбуждений всегда меньше соответствующей энергии спиновых волн идеального ферромагнитного кристалла (верхняя кривая при  $\xi = 0$ ).

Волновая функция найденных возбуждений, например при  $\varepsilon < 0$ , имеет вид

$$\varphi_{n,y} = \varphi_0 \exp(ikn) \cdot \exp\left(-\frac{y}{\delta}\right), \quad y \geq 0, \quad (21.135)$$

где  $\delta = 1/\ln|1 - \varepsilon|$  имеет смысл глубины проникновения волны внутрь от поверхности кристалла,  $\mathbf{n}$  — радиус-вектор (в единицах постоянной решетки  $a$ ), определяющий положение спина в плоскости, параллельной поверхности кристалла,  $y$  — координата (дискретная) спина вдоль нормали к поверхности,  $\varphi_0$  — постоянный нормирующий фактор. Из (21.135) видно, что при увеличении  $y$ , т. е. при удалении от поверхности кристалла волновая функция  $\varphi_{n,y}$  убывает, в то же время она имеет вид плоской волны в плоскости, параллельной поверхности кристалла, т. е. найденные возбуждения представляют собой поверхностные спиновые волны. В случае антиферромагнетиков поверхностные спиновые волны исследованы в работе [381].

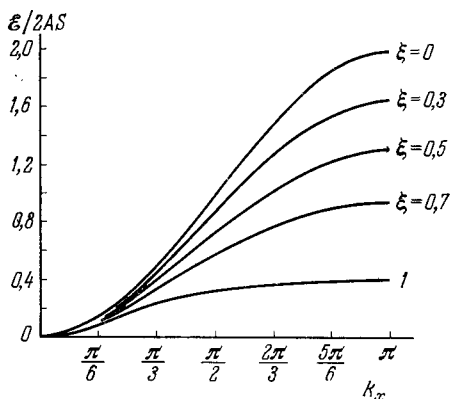


Рис. 21.48. Зависимость энергии (в относительных единицах  $\mathcal{E}/2AS$ ) спиновых возбуждений, локализованных вблизи поверхности кристалла (010) с п.к. решеткой от проекции волнового вектора  $k_x$  (в единицах параметра решетки  $a$  и при  $k_z = 0$ ) для различных значений параметра  $\xi = 1 - A'/A$ ,  $\xi = 0$  — верхняя кривая соответствует идеальному ферромагнетика.

В связи с вопросом о влиянии дислокаций на ферромагнитные свойства кристаллов упомянем исследования Шарпа и др. [397, 398], которые наблюдали в чистых монокристаллах NaCl при гелиевых температурах ферромагнитные свойства. С целью объяснения своих экспериментальных результатов авторы высказали предположение, что щелочно-галогидные кристаллы типа NaCl могут обладать ферромагнетизмом, целиком обусловленным находящимися в реальных кристаллах дислокациями. По этой гипотезе в каждой элементарной ячейке, находящейся на дислокации, имеется нескомпенсированный электронный спин, обменная связь которого со своими «соседями по дислокации» описывается положительным интегралом обмена, оценка которого дает для точки Кюри сотни градусов. Теоретический анализ простейшей модели, построенной по гипотезе Шарпа и Эвери, а именно периодической плоской сетки, состоящей из линейных цепочек спинов, провели Косевич и Шкловский [399]. За подробностями отсылаем читателей к цитированным оригинальным работам.

### § 9. Зависимость среднего атомного магнитного момента сплава от состава и степени порядка по $s - d$ -модели

Рассмотрим теперь зависимость среднего атомного магнитного момента ферромагнитных бинарных сплавов от состава и степени дальнего порядка в рамках приводимых выше представлений, но с учетом влияния системы электронов проводимости, по схеме, принятой в работе Вонсовского и Власова [263] (см. также Дорфман (1955)). Используя  $s - d$ -обменную модель (Вонсовский [133]), приводящую к выводу о «подмагничивании» электронов проводимости в переходных ферромагнитных металлах, можно, как мы видели (см. гл. 20), объяснить дробные значения средних атомных магнитных моментов даже в чистых ферромагнитных металлах. Свободная энергия ферромагнетика рассчитывается в предположении, что энергия  $s - d$ -связи мала (по сравнению с энергией Ферми и прямым  $d - d$ -обменом). Тогда из условий минимума полной свободной энергии относительно парциальных намагниченностей внутренних и внешних электронов можно найти равновесное значение намагниченностей и, следовательно, средний атомный магнитный момент.

Для определения обменной энергии взаимодействия электрона проводимости с внутренними применялся метод Смирнова [336], согласно которому при вычислении волновых функций и энергии электрона проводимости сплав заменяется чистым металлом, состоящим из эффективных атомов со средней потенциальной энергией электрона, а частично упорядоченный сплав заменяется полностью упорядоченным сплавом из соответственно подобранных атомов. В результате расчета для среднего магнитного момента в случае неупорядоченного сплава была получена формула

$$\bar{\mu}_{\text{спл}} = \bar{\mu}_d + \kappa \bar{\mu}_s, \quad (21.136)$$

где  $\bar{\mu}_d$  и  $\bar{\mu}_s$  — средние атомные моменты соответственно внутренних и внешних электронов, вычисленные в первом приближении по правилу смещения, а  $\kappa$  — отношение двух квадратичных функций концентраций одной из компонент сплава  $n_a$ :

$$\kappa = \frac{\alpha + \beta n_a + \gamma n_a^2}{\alpha' + \beta' n_a + \gamma' n_a^2}, \quad (21.137)$$

где величины  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  и  $\gamma$ ,  $\gamma'$  в рассматриваемом приближении не зависят от состава. По порядку величины  $\kappa$  определяется соотношением интеграла  $s - d$ -обмена  $A_{sd}$  к энергии Ферми  $\zeta$ :

$$\kappa \approx \frac{|A_{sd}|}{\zeta} \approx 0,01 - 0,1. \quad (21.138)$$



Знак  $\chi$  определяется знаком параметра  $A_{sd}$ . Из (21.137) вытекает общий физический вывод о неприменимости правила простого смешения к  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$ , что согласуется с опытом (см. начало настоящей главы).

Для упорядоченных сплавов с о. ц. к. решеткой и стехиометрического состава типа  $\beta$ -латуни параметр  $\chi$  квадратично зависит от степени дальнего порядка  $\eta$  [см. (21.38)]:

$$\chi = A_1 + B_1 \eta^2. \quad (21.139)$$

В связи с изложенным здесь и выше заметим, что дробность атомных магнитных моментов как чистых металлов, так и сплавов и отклонение их концентрационной зависимости от линейной (соответствующей правилу смешения) могут быть связаны не только с  $s - d$ -обменной связью, но и с другими причинами (см. выше §§ 2 и 3). Из реальных оценок величины  $\chi$  по (21.138) следует, что  $s - d$ -обмен не может приводить к очень большим изменениям  $\Delta_{sd} \bar{\mu}$  величин атомных магнитных моментов. По-видимому, как правило,  $\Delta_{sd} \bar{\mu} \lesssim 0,1 \mu_B$ .

### § 10. Средний магнитный момент сплава с обменными взаимодействиями разных знаков

Одна из причин, приводящих к дробности  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$  и нарушению правила смешения, была рассмотрена в интересных работах Сидорова и Дорошенко [325, 337—341]. Эти авторы обратили внимание на то, что если рассматривать спины атомов компонент и соответствующие им магнитные моменты  $\mu_a$  и  $\mu_b$  как классические векторы, то при энергетических параметрах обменного взаимодействия для пар ближайших соседей [см. (21.30)], удовлетворяющих условиям

$$A_{aa} > 0, A_{ab} > 0 \text{ и } A_{bb} < 0, \quad (21.140)$$

в сплаве возможно неколлинеарное расположение атомных магнитных моментов, которое и приводит к нарушению простого правила смешения.

Физически этот вывод можно понять из следующих простых рассуждений. Следуя Сидорову и Дорошенко, рассмотрим совершенно *неупорядоченный* бинарный сплав. Атомы сорта  $b$  (например, атомы Mn в сплаве системы Ni — Mn) в количестве  $Nn_b$  (на  $1 \text{ см}^3$ ) образуют  $(1/2) Nzn_b^2$  пар  $b - b$  ближайших соседей ( $n_b$  — концентрация атомов сорта  $b$ ,  $N$  — число атомов обоих сортов в единице объема,  $z$  — первое координационное число). Поскольку по условию (21.140)  $A_{bb} < 0$ , то моменты  $\mu_b$  в каждой такой паре должны взаимодействовать антиферромагнитно, т. е. стремиться ориентироваться антипараллельно. Однако каждый из атомов  $b$  в среднем окружен  $z(1 - n_b)$  атомами сорта  $a$ , которые [по условию (21.140)  $A_{ab} > 0$ ] будут стремиться ориентировать векторы  $\mu_b$  параллельно самопроизвольной намагниченности сплава, ибо их собственные магнитные моменты  $\mu_a$  испытывают такое же ориентирующее влияние ( $A_{aa} > 0$ ) со стороны ближайших  $z(1 - n_b)$  соседних атомов того же сорта  $a$ . В итоге этих двух противоположных тенденций — антиферро- и ферромагнитной ориентации — магнитные моменты атомов сорта  $b$ , входящих в каждую из  $(1/2) Nzn_b^2$  пар  $b - b$ , не полностью скомпенсируются, поскольку угол между ними будет меньше  $\pi$ . Таким образом, для вклада атомов сорта  $b$  в намагниченность сплава имеем

$$\mu_b(n_b) = [Nn_b - Nzn_b^2 \lambda_b(n_b)] \mu_b, \quad (21.141)$$

где коэффициент  $\lambda_b(n_b)$ , зависящий от состава сплава, очевидно, удовлетворяет условиям

$$0 < \lambda_b(n_b) \leq 1. \quad (21.142)$$

Если  $|A_{bb}| \gg |A_{ab}|$  и  $|A_{aa}|$ , то  $\lambda_b(n_b) \rightarrow 1$ , поскольку неколлинеарность антипараллельных моментов в парах  $b - \bar{b}$  будет очень мала. При произвольных конечных параметрах  $|A_{bb}|$ ,  $|A_{ab}|$  и  $|A_{aa}|$  величина  $\lambda_b(n_b) < 1$  и стремится к нулю при  $|A_{bb}| \rightarrow 0$ . Векторная сумма магнитных моментов  $Nzn_b^2\lambda_b(n_b)$  атомов  $\bar{b}$  равна нулю. Поскольку каждый из них вследствие условия  $A_{ab} > 0$  стремится ориентировать магнитные моменты ближайших атомов сорта  $a$ , количество которых в среднем равно  $z(1 - n_b)$ , параллельно собственному моменту, то  $Nzn_b^2\lambda_b(n_b)z(1 - n_b) \times \lambda_a(n_b)$  атомов сорта  $a$  также скомпенсируют свои моменты. Здесь  $z(1 - n_b)\lambda_a(n_b)$  имеет смысл среднего эффективного числа атомов сорта  $a$ , ориентирующих свои магнитные моменты параллельно магнитному моменту каждого из  $Nzn_b^2\lambda_b(n_b)$  атомов  $\bar{b}$ . Поэтому для вклада атомов сорта  $a$  в намагниченность сплава получим

$$M_a(n_b) = [N(1 - n_b) - Nz^2n_b^2(1 - n_b)\lambda_b(n_b)\lambda_a(n_b)]\mu_a, \quad (21.143)$$

где  $\lambda_a(n_b) > 0$ . Складывая (21.144) и (21.143) и деля сумму на  $N$ , находим для среднего атомного магнитного момента неупорядоченного бинарного ферромагнитного сплава следующее выражение:

$$\bar{\mu}_{\text{спл}}(n_b) = [1 - n_b - z^2n_b^2(1 - n_b)\lambda_a(n_b)\lambda_b(n_b)]\mu_a + [n_b - zn_b^2\lambda_b(n_b)]\mu_b. \quad (21.144)$$

Поскольку  $\mu_a > 0$  и  $\mu_b > 0$  по определению, то отрицательные значения коэффициентов при  $\mu_a$  и  $\mu_b$  в (21.144) не имеют физического смысла. Поэтому  $\bar{\mu}_{\text{спл}}(n_b)$  может равняться нулю, если эти коэффициенты по отдельности равны нулю. Отсюда следует, что

$$\lambda_a(n_b^0)\lambda_b(n_b^0) = z^{-2}(n_b^0)^{-2}; \quad \lambda_b(n_b^0) = z^{-1}(n_b^0)^{-1}; \quad \lambda_a(n_b^0) = \lambda_b(n_b^0), \quad (21.145)$$

где  $n_b^0$  — концентрация атомов сорта  $\bar{b}$ , при которой  $\bar{\mu}_{\text{спл}}(n_b) = 0$ . Из (21.145) и (21.142) находим, что

$$\frac{1}{z} < n_b^0 < 1. \quad (21.146)$$

Величина  $n_b^0$  не зависит от  $\mu_a$  и  $\mu_b$  и определяется соотношением модулей параметров из (21.140). Сидоров и Дорошенко [325] рассмотрели приближенно реальный неупорядоченный сплав, заменив его моделью с эффективными вероятностями окружения атомов:

$$P_{bb}(n_b) = n_b + \delta(n_b), \quad P_{ba}(n_b) = 1 - n_b - \delta(n_b). \quad (21.147)$$

Если учесть (21.147), то для хаотического распределения атомов компонент неупорядоченного сплава находим выражение

$$\lambda_a(n_b) = \left[1 - \frac{\delta(n_b)}{1 - n_b}\right]\lambda_a, \quad \lambda_b(n_b) = \left[1 + \frac{\delta(n_b)}{n_b}\right]\lambda_b, \quad (21.148)$$

где

$$\lambda_a = \frac{n_b^0 + \delta(n_b^0)}{1 - n_b^0 - \delta(n_b^0)}; \quad \lambda_b = \frac{n_b^0}{1 - n_b^0}. \quad (21.149)$$

Можно показать, что параметр  $\delta(n_b)$  может быть положительным, отрицательным и равным нулю. При  $n_b = 0$  и  $n_b = n_b^0$

$$\delta(0) = 0; \quad \delta(n_b^0) = -\frac{z(n_b^0)^2 + n_b^0 - 1}{zn_b^0}. \quad (21.150)$$

Если  $\delta(n_b) \equiv 0$ , то из (21.150) получаем

$$n_b^0 = \frac{(4z + 1)^{1/2} - 1}{2z}.$$

Если  $\delta(n_b) \leq 0$ , т. е. равно нулю или принимает только отрицательные значения, то

$$\delta(n_b) = -\frac{1}{z} \sum_{v=0}^{x-1} P_z(v, n_b) v, \quad (21.151)$$

где параметр  $x = 1, 2, \dots, z$ ,  $P_z(v, n_b)$  — вероятность того, что атом сорта  $b$  имеет среди  $z$  ближайших соседей  $v$  атомов того же сорта  $b$ . Вероятность  $P_z(v, n_b)$  подчиняется биномиальному распределению

$$P_z(v, n_b) = \frac{z!}{v!(z-v)!} n_b^v (1-n_b)^{(z-v)}. \quad (21.152)$$

Таким образом, из (21.151), (21.148) и (21.144) видно, что теоретически зависимость среднего атомного магнитного момента неупорядоченного бинарного сплава из компонент с магнитно активными атомами может быть определена с помощью одного-единственного параметра, а именно концентрации  $n_b^0$  компоненты  $b$ , при которой сплав переходит в парамагнитное (антиферромагнитное) состояние. Как эта концентрация зависит от параметров  $A_{aa}$ ,  $A_{bb}$  и  $A_{ab}$ , рассматриваемая феноменологическая теория, конечно, не может предсказать.

Для сравнения теории с опытом Сидоров и Дорошенко [325] воспользовались случаем подробно изученной системы неупорядоченных сплавов Ni — Mn, дополнив их своими измерениями (см. также работы [9, 342—345]). В этих сплавах  $n_b^0 \approx 27$  ат. % Mn,  $z = 12$  (решетка г. ц. к.) и поэтому  $\delta(n_b) < 0$ . Из (21.148) и (21.144) находим в этом случае

$$\bar{\mu}_{\text{спл}}(n_{\text{Mn}}) = \mu_{\text{Ni}} + (\mu_{\text{Mn}} - \mu_{\text{Ni}}) n_{\text{Mn}} - z n_{\text{Mn}} [n_{\text{Mn}} + \delta(n_{\text{Mn}})] \times \\ \times \{z[1 - n_{\text{Mn}} - \delta(n_{\text{Mn}})] \lambda_{\text{Ni}} \lambda_{\text{Mn}} \mu_{\text{Ni}} + \lambda_{\text{Mn}} \mu_{\text{Mn}}\}. \quad (21.153)$$

Первые два слагаемых дают изменение среднего атомного момента за счет простого замещения атомов Ni атомами Mn, т. е. по правилу смешения. Третий член в (21.153) дает уменьшение момента сплава за счет появления пар Mn — Mn. В (21.153), кроме  $\mu_{\text{Ni}}$  и  $\mu_{\text{Mn}}$ , входит только один неизвестный параметр  $x$ , который определяет функцию  $\delta(n_b)$  по (21.151) и коэффициенты  $\lambda_{\text{Ni}}$  и  $\lambda_{\text{Mn}}$  по (21.149). Значение  $n_b^0$ , необходимое для их вычисления, находим после подстановки (21.150) в (21.151):

$$\frac{1}{z} \sum_{v=0}^{x-1} P_z(v, n_b^0) v = \frac{z(n_b^0)^2 + n_b^0 - 1}{z n_b^0}. \quad (21.154)$$

Графическое решение уравнений (21.154) позволяет вычислить значение  $n_b^0$  для всех  $x$  ( $x = 1, 2, \dots, z = 12$ ). В частности, для случая  $x = 3$  получаем  $n_b^0 = 27$  ат. %. Для неупорядоченных Ni — Mn сплавов значение  $n_{\text{Mn}}^0$  по данным Кайи и Куссмана [342] равно 26,8 ат. %, а по данным Хана и Кнеллера [344] равно 27,2 ат. %, что хорошо согласуется со значением  $n_b^0$ , рассчитанным для  $x = 3$ . Для  $x = 3$  находим

$$\left. \begin{aligned} \delta(n_b) &= -n_b(1-n_b)^{(z-2)} [1 + (z-2)n_b], \\ n_b^0 &= 0,27, \delta(n_b^0) = -0,043, \lambda_a = 0,294, \lambda_b = 0,367. \end{aligned} \right\} \quad (21.155)$$

Предполагая, что  $\mu_{\text{Ni}}$  и  $\mu_{\text{Mn}}$  с достаточной точностью не зависят от состава сплава (как мы видели выше в ряде случаев нейтронные измерения это подтверждают \*), естественно принять  $\mu_{\text{Ni}} = 0,6\mu_B$  (т. е. значение для

\*) Укажем, однако, что в принципе могут быть случаи, когда магнитные моменты атомов отдельных компонент в сплаве могут существенно зависеть от его состава, от характера окружения атомов ближайшими соседями и т. п. Поэтому схема расчета, предложенная Сидоровым и Дорошенко [325], имеет смысл лишь в тех случаях, когда зависимость  $\mu_a$  и  $\mu_b$  от состава и т. п. не очень существенна либо известен закон изменения атомных магнитных моментов (например, по нейтронным измерениям).

чистого никеля) и  $\mu_{\text{Mn}} = 3,2\mu_{\text{B}}$  (по данным Шалла и Уилкинсона [34] для упорядоченного сплава  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ). На рис. 21.49 сплошной кривой изображена зависимость  $\bar{\mu}_{\text{спл}}(n_b)$ , вычисленная для указанных значений  $\mu_{\text{Ni}}$  и  $\mu_{\text{Mn}}$  по формуле (21.153) с использованием (21.155) при  $x = 3$ . На рис. 21.49 также приведены экспериментальные значения, экстраполированные к  $T = 0^\circ \text{K}$  из работ [9, 325, 342—345]. Пунктирная прямая на рис. 21.49 соответствует правилу простого смешения, не учитывающему влияния пар Mn — Mn.

Из рис. 21.49 видно, что теория хорошо описывает опыт. Небольшие отклонения при  $n_{\text{Mn}} > 20$  ат. % можно объяснить ошибками при экстраполяции магнитных измерений на  $T = 0^\circ \text{K}$  или зависимостью  $\mu_{\text{Ni}}$  и  $\mu_{\text{Mn}}$  от состава сплава. Например, по нейтронографическим данным Шалла и Уилкинсона [34] в упорядоченном сплаве  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  момент  $\mu_{\text{Ni}} = 0,3\mu_{\text{B}}$ .

В другой работе Сидоров и Дорошенко [337] провели подобное же сравнение теории с опытом для неупорядоченных сплавов системы Ni — Fe с г. ц. к. решеткой (от 0 до 70 ат. % Fe). Экстраполяция  $\bar{\mu}_{\text{Ni-Fe}}(n_{\text{Fe}})$  на ось концентраций по данным Кондорского и Федотова [33], Крэнгла и Халлама [29] показывает, что  $\mu_{\text{Ni-Fe}} = 0$  при  $n_{\text{Fe}}^0 \approx 74$  ат. %. Есть основания полагать\*) (см. Кондорский [347], Хатерли и др. [348]), что в этих сплавах также выполняется условие (21.140) с  $A_{\text{Ni-Ni}} > 0$ ,  $A_{\text{Ni-Fe}} > 0$  и  $A_{\text{Fe-Fe}} < 0$ . В данном случае расчет дает, что при  $n_{\text{Fe}}^0 = 0,744$  параметр  $x = 12$ . На рис. 21.1 приведена теоретическая кривая для  $\bar{\mu}_{\text{Ni-Fe}}(n_{\text{Fe}})$  и результаты измерений из работ [29, 33—35]. По данным работ [34—36] момент  $\mu_{\text{Fe}}$  в сплавах Fe—Ni практически постоянен, а  $\mu_{\text{Ni}}$  несколько

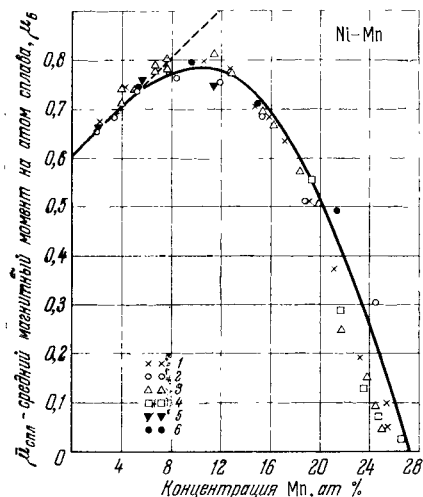


Рис. 21.49. Значения среднего магнитного момента  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$  (на атом сплава) для неупорядоченных сплавов Ni — Mn, вычисленные по формуле (21.153) (сплошная кривая) и экспериментальные точки: 1 — Кайя и Кусман [342]; 2 — Садрон [9]; 3 — Пирси и Морган [343]; 4 — Хан и Кнеллер [344]; 5 — ван Эльст и др. [345]; 6 — Сидоров и Дорошенко [325].

возрастает с ростом  $n_{\text{Fe}}$ . Для расчета принято  $\mu_{\text{Ni}} = 0,604\mu_{\text{B}}$  и  $\mu_{\text{Fe}} = 2,8\mu_{\text{B}}$ . Согласие теории с опытом и в данном случае очень хорошее. Из сравнения рис. 21.49 и 21.1 видно, что «загиб» кривой, обусловленный «неколлинеарностью» из-за взаимодействия пар Fe — Fe, в случае сплавов Fe — Ni происходит при заметно больших концентрациях Fe, чем для Mn в случае сплавов Ni—Mn. Это, по-видимому, связано с тем, что параметр  $|A_{\text{Fe-Fe}}|$  значительно меньше двух других (см. выше).

В итоге можно сказать, что в неупорядоченных сплавах, где выполняется условие (21.140) и магнитные моменты атомов компонент не очень существенно зависят от состава сплава, наличие антиферромагнитно взаимодействующих пар атомов одной из компонент приводит к своеобразному ферримагнетизму для концентраций, меньших  $n_b^0$ , и к особому типу «неупорядоченного» антиферромагнетизма при  $n_b \geq n_b^0$ ; характерной особенностью его является то, что компенсация магнитного момента происходит не в пределах элементарной ячейки, а по всему объему неупорядоченного сплава.

Сидоров и Дорошенко [338, 340] обобщили свои расчеты и для случая упорядочивающихся сплавов. При этом характер формул (21.144), (21.148)

\*) Абрагамс и др. [346], используя нейтронографический метод, показали, что г. ц. к. железо обладает антиферромагнетизмом с точкой Нееля  $\Theta_N \approx 8^\circ \text{K}$ .

и (21.151) остается прежним, но вместо концентрации  $n_b$  в качестве аргумента функций  $\bar{\mu}_{\text{спл}}(n_b)$ ,  $\lambda_a(n_b)$ ,  $\lambda_b(n_b)$ ,  $\delta(n_b)$ , характеризующих для совершенно неупорядоченного сплава вероятность ближайшего соседства  $b - b$ , во все формулы войдет вероятность  $p_{bb}$ , которая определяет ближайшее окружение атома  $b$  и в общем случае зависит от  $n_b$ , степени дальнего порядка  $\eta$  и корреляции в сплаве  $\varepsilon_{bb}$ . Рассуждая аналогично тому, как это сделано при выводе формулы (21.144), и приняв во внимание, что число пар  $b - b$  равно  $(1/2) N z n_b p_{bb}$ , а среднее число атомов  $a$ , ближайших к каждому атому  $b$ , равно  $z p_{ba}$ , получим для среднего магнитного момента на атом сплава с любым состоянием упорядочения выражение

$$\bar{\mu}_{\text{спл}}(p_{bb}) = [1 - n_b - z^2 n_b p_{bb} p_{ba} \lambda_a(p_{bb}) \lambda_b(p_{bb})] \mu_a +$$

$$+ [n_b - z n_b p_{bb} \lambda_b(p_{bb})] \mu_b, \quad (21.156)$$

где  $p_{bb}$  — функция трех переменных  $n_b$ ,  $\eta$ ,  $\varepsilon_{bb}$ . Значение параметра  $x$  для конкретного сплава может быть определено, если известно  $n_b^0$  для определенного состояния упорядочения. Сравнение экспериментальных и расчетных значений  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$  для максимально упорядоченных сплавов (Ni — Mn) (см. работы Сидорова и Дорошенко [338—341]) позволило предсказать ряд структурных особенностей упорядоченных сплавов Ni — Mn. Дальнейшие нейтроннографические исследования упорядоченных сплавов Ni — Mn подтвердили эти выводы (см. [338—340]).

На основе представлений, развитых в этом параграфе, удалось количественно описать концентрационные зависимости  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$  упорядоченных сплавов Pt — Mn (Сидоров и Дубинин [349]; см. также [353]) и тройных сплавов Fe (Pd<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> (Сидоров и др. [350], а также [351, 352]) и объяснить особенности перехода от ферро- к антиферромагнитному состоянию, имеющему место при изменении концентрации этих сплавов.

Успех изложенной здесь феноменологической теории, оперирующей с атомными моментами как с классическими векторами, связан с тем, что в конечные формулы для  $\bar{\mu}_{\text{спл}}$  входят средние значения проекций атомных моментов на направление самопроизвольной намагниченности. По мере увеличения в сплаве отрицательных обменных взаимодействий, связанных с ростом числа пар  $b - b$ , средние проекции  $\mu_a$  и  $\mu_b$  убывают, обращаясь в нуль при  $n_b^0$ .

На квантовомеханическом языке этому процессу соответствует «сокращение»  $z$ -проекции суммарного спина ферромагнитного кристалла, содержащего примесь в виде пары антиферромагнитно взаимодействующих между собой атомов. Решение задачи об основном состоянии такого кристалла и вытекающие из него качественные следствия для намагниченности сплава, удовлетворяющего условиям (21.140), описано выше в § 7.

## § 11. Заключительные замечания

Вопрос об атомных магнитных моментах в металлах и сплавах металлов детально рассмотрен также в ряде работ Гудинафа [382, 383] [см. также Гудинаф (1969)]. Он исходит из следующего основного предположения: для внешних электронов атома, характеризующихся квантовыми числами  $n$ ,  $l$ , можно указать некоторое критическое межъядерное расстояние двух таких атомов  $R_c(n, l)$ . Если фактическое расстояние между атомами ближайшими соседями  $R_{bc} < R_c(n, l)$ , то соответствующие электроны можно описывать в кристалле по коллективизированной модели; если же  $R_{bc} > R_c(n, l)$ , то применима модель локализованных электронов. Далее Гудинаф считает, что для внешних  $s$ - и  $p$ -электронов всегда  $R_{bc} < R_c(n, l)$ , а для  $4f$ -электронов всегда  $R_{bc} > R_c(4f)$ . Поэтому  $s$ - и  $p$ -электроны хорошо описываются коллективизированной моделью, а  $4f$ -электроны — локализованной (см. выше гл. 20). В случае же  $3d$ -электронов могут осуществляться оба неравенства:  $R_{bc} \geq R_c(n, l)$ , и поэтому в кристалле могут одновременно присутствовать как коллективизированные, так и локализованные  $3d$ -электроны. Эта возможность, по-видимому, связана с резкой анизотропией пространственного распределения электронной плотности в  $d$ -состояниях. В случае  $4d$ - и  $5d$ -электронов в металлах практически всегда  $R_{bc} < R_c(4d)$ ,  $R_c(5d)$ , т. е. имеет место

коллективизация  $d$ -электронов. Используя теорию кристаллического поля (поля лигандов, см. гл. 10). Гудинаф [383] [см. также Гудинаф (1969)] проводит конкретный модельный анализ зонной структуры (энергетический спектр и кривые плотности состояний в подполосах и т. п.) на основании которого делает оценки атомных магнитных моментов в металлах и сплавах. За подробностями отсылаем читателя к цитированным выше оригинальным работам [382, 383] и монографии Гудинафа (1969).

Хотя современная теория ферромагнетизма и позволяет качественно понять многие свойства металлических сплавов, количественная сторона теории еще очень далека от завершения. В связи с этим представляет интерес работа Биби [384], в которой делается попытка строго статистического подхода к квантовой трактовке электронной структуры сплавов вообще и сплавов с участием  $d$ -металлов в частности. См. также работы [385—396].

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 24

1. F. Heusler, *Verhandl. Deut. Phys. Ges.* 5, 249 (1903).
2. A. J. Bradley, J. W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc. A*144, 340 (1934).
3. D. P. Oxley, R. S. Tebble, K. C. Williams, *J. Appl. Phys.* 34, 1362 (1963).
4. B. T. Matthias, R. M. Bozorth, *Phys. Rev.* 109, 604 (1958).
5. B. T. Matthias, A. M. Clogston, H. J. Williams, E. Corenzwit, R. D. Sherwood, *Phys. Rev. Lett.* 7, 7 (1961).
6. L. Creveling, H. L. Luo, G. S. Knapp, *Phys. Rev. Lett.* 18, 851 (1967).
7. W. F. Ellis, E. S. Geiner, *Trans. Am. Soc. Metals*, 29, 415 (1941).
8. F. Forrer, *J. phys. rad.* 1, 49 (1930).
9. C. Sadron, *Ann. de phys.* 17, 371 (1932).
10. S. A. Ahern, M. J. Martin, W. Sucksmith, *Proc. Roy. Soc. A*248, 145 (1958).
11. D. J. Oliver, W. Sucksmith, *Proc. Roy. Soc. A*219, 1 (1953).
12. A. Arrott, *Carnegy Inst. Tech. Rep.* (1954).
13. A. J. P. Meyer, C. Wolff, *Compt. rend.* 246, 576 (1958); *J. phys. rad.* 19, 60S (1958).
14. V. Marian, *Ann. de phys.* 7, 459 (1937).
15. J. Crangle, M. J. C. Martin, *Phil. Mag.* 4, 1006 (1959).
16. M. Fallot, *Ann. de phys.* 6, 305 (1936).
17. M. Fallot, *Ann. de phys.* 7, 420 (1937); 10, 29 (1938).
18. K. J. Standley, K. H. Reich, *Proc. Phys. Soc.* 68, 713 (1955).
19. A. J. P. Meyer, *Compt. rend.* 235, 1382 (1952).
20. C. F. Baggeley, *Proc. Roy. Soc. A*221, 549 (1955).
21. N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 47, 571 (1935).
22. A. Arrott, H. Sato, *Phys. Rev.* 114, 1420 (1959).
23. D. Parsons, W. Sucksmith, J. E. Thompson, *Phil. Mag.* 3, 1174 (1958).
24. C. H. Cheng, K. P. Gupta, C. T. Wei, P. A. Beck, *J. Phys. Chem. Sol.* 25, 759 (1964).
25. K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck, *Phys. Rev.* 133, A203 (1964).
26. H. Sato, A. Arrott, *Phys. Rev.* 114, 1427 (1959).
27. J. C. Slater, *J. Appl. Phys.* 8, 385 (1937).
28. L. Pauling, *Phys. Rev.* 54, 899 (1938).
29. J. Crangle, G. C. Hallam, *Proc. Roy. Soc. A*272, 119 (1963).
30. P. Weiss, R. Forrer, *Ann. de phys.* 12, 297 (1929).
31. J. Crangle, *Phil. Mag.* 2, 659 (1957).
32. M. Peschard, *Rev. Met.* 22, 490, 581, 663 (1925).
33. Е. И. Кондорский, Л. Н. Федотов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 16, 432 (1952).
34. C. G. Shull, M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* 97, 304 (1955).
35. M. F. Collins, R. V. Jones, R. D. Laude, *J. Phys. Soc. Japan* 17, B-III, 19 (1962).
36. M. F. Collins, J. B. Forsyth, *Phil. Mag.* 8, 401 (1963).
37. G. G. E. Low, M. F. Collins, *J. Appl. Phys.* 34, 1195 (1963).
38. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, *УФН* 77, 377 (1962).
39. T. Izuyama, D. J. Kim, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* 18, 1025 (1963).
40. J. Friedel, *J. Phys. Rad.* 19, 573 (1958).
41. J. Friedel, *Nuov. cim., Suppl.* № 2, 7, 287 (1958).
42. J. Friedel, *J. phys. rad.* 23, 692 (1962).
43. M. F. Collins, G. G. Low, *J. de phys.* 25, 596 (1964).
44. G. Shirane, R. Nathaus, C. W. Chen, *Phys. Rev.* 134, A1547 (1964).
45. J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 138, A755 (1965).
46. C. H. Cheng, C. T. Wei, P. A. Beck, *Phys. Rev.* 120, 426 (1960).
47. C. T. Wei, C. H. Cheng, *Phys. Rev.* 124, 722 (1961).
48. K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck, *J. phys. rad.* 23, 721 (1962).

49. П. А. Бек (ред.), Сб. «Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов», Изд-во «Металлургия», М., 1966.
50. K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck, J. Phys. Chem. Sol. 25, 1147 (1964).
51. K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck, J. Phys. Chem. Sol. 25, 73 (1964).
52. N. F. Mott, Adv. Phys. 13, 352 (1964).
53. J. W. Cable, W. C. Koehler, E. O. Wollan, Phys. Rev. 136, A240 (1964).
54. R. M. Bozorth, J. C. Suits, J. Appl. Phys. 35, 1039 (1964).
55. R. M. Bozorth, R. J. Gambino, Phys. Rev. 147, 487 (1966).
56. A. Jayaraman, R. C. Sherwood, H. J. Williams, E. Coren-zwit, Phys. Rev. 148, 502 (1966).
57. D. B. McWhan, A. L. Stevens, Phys. Rev. 154, 438 (1967).
58. R. M. Bozorth, J. Appl. Phys. 38, 1366 (1967).
59. E. O. Wollan, J. Appl. Phys. 38, 1371 (1967).
60. G. Busch, J. Appl. Phys. 38, 1386 (1967).
61. C. E. Olsen, G. Arnold, N. Nereson, J. Appl. Phys. 38, 1395 (1967).
62. R. M. Bozorth, R. J. Gambino, A. E. Clark, J. Appl. Phys. 39, 883 (1968).
63. B. Lebech, Sol. State Comm. 6, 761 (1968).
64. H. W. de Wijn, K. H. J. Buschoer, A. M. van Diepen, Phys. stat. sol. 30, 759 (1968).
65. K. Sekizawa, K. Yasukochi, Phys. Lett. 11, 216 (1964); J. Phys. Soc. Japan 21, 684 (1966).
66. J. Bijvoet, B. de Hon, J. A. Dekker, F. van Beek, Sol. State Comm. 3, 289 (1965).
67. J. Pierre, R. Pauthenet, Compt. rend. 260, 2739 (1965).
68. H. R. Kirchmayer, K. H. Schindl, Zs. angew. Phys. 19, 517 (1965).
69. D. Gainon, P. Donze, J. Sierro, Sol. State Comm. 5, 151 (1967).
70. B. Barbara, C. Bécle, R. Lemaire, R. Pauthenet, J. Appl. Phys. 39, 1084 (1968).
71. R. E. Bodnas, H. Steinfink, K. S. V. L. Narasimhan, J. Appl. Phys. 39, 1485 (1968).
72. M. Atoji, J. Chem. Phys. 48, 560 (1968).
73. W. C. Thoburn, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 110, 1298 (1958).
74. S. A. Raj, D. S. Miller, J. Appl. Phys. 31, 213 (1960).
75. E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, J. Appl. Phys. 33, 1674 (1962).
76. S. Weinstein, R. S. Craig, W. E. Wallace, J. Appl. Phys. 34, 1354 (1963).
77. D. Shaltiel, J. H. Wernick, V. Jaccarino, J. Appl. Phys. 35, 978 (1964).
78. H. E. Nigh, S. Legvold, F. H. Spedding, B. J. Veandry, J. Chem. Phys. 41, 3799 (1964).
79. В. И. Чечерников, И. Поп, И. А. Маркова, ЖЭТФ 47, 1257 (1964); ФММ 19, 290 (1965).
80. И. Поп, В. И. Чечерников, О. П. Наумкин, Е. М. Савицкий, ФММ 19, 467 (1965).
81. J. Porplwell, A. M. Harris, R. S. Tebbels, Proc. Phys. Soc. 85, 347 (1965).
82. Y. Allain, J. Bannerot, B. Caroli, B. Cogblin, R. Jecser, G. Raphaël, J. de phys. 28, 98 (1967).
83. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, Л. И. Солнцева, ЖЭТФ 54, 384 (1968).
84. H. R. Child, W. C. Koehler, Phys. Rev. 174, 562 (1968).
85. R. Vijayaraghavan, S. K. Malik, V. U. S. Rao, Phys. Rev. Lett. 20, 106 (1968).
86. L. V. Cherry, W. E. Wallace, J. Appl. Phys. 33, 1515 (1962).
87. E. A. Skrabek, W. E. Wallace, J. Appl. Phys. 34, 1356 (1963).
88. J. W. Ross, J. Crangle, Phys. Rev. 133, A509 (1964).
89. S. C. Abrahams, J. L. Berkstein, R. C. Sherwood, J. H. Wernick, H. J. Williams, J. Phys. Chem. Sol. 25, 1069 (1964).
90. M. Mansmann, W. E. Wallace, J. Chem. Phys. 40, 1167 (1964).
91. В. И. Чечерников, Н. М. Сперанский, В. Ф. Терехова, Р. С. Рожкова, ФММ 20, 157 (1965).
92. В. И. Чечерников, Н. М. Сперанский, Э. В. Маслова, В. Ф. Терехова, ФММ 20, 299 (1965).
93. H. Bartholin, B. van Laar, R. Lemaire, J. Schweizer, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1287 (1966).
94. R. Lemaire, R. Pauthenet, J. Schweizer, I. S. Silwera, J. Phys. Chem. Sol. 28, 2471 (1967).
95. R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet, Compt. rend. 263, B1280 (1967).

96. J. Laforest, R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet, *Compt. rend.* **264**, B677 (1967).
97. D. Paccard, R. Pauthenet, *Compt. rend.* **264**, B1056 (1967).
98. R. Lemaire, D. Paccard, R. Pauthenet, J. Schweizer, *J. Appl. Phys.* **39**, 1092 (1968).
99. H. Katsuraki, S. Yoshii, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 1171 (1968).
100. H. R. Child, W. C. Koehler, A. H. Millhouse, *J. Appl. Phys.* **39**, 1329 (1968).
101. J. Owen, M. Browne, A. F. Kip, *Phys. Rev.* **100**, 965 (1955).
102. J. Owen, M. Browne, W. D. Knight, Ch. Kittel, *Phys. Rev.* **102**, 1501 (1956).
103. J. Owen, M. Browne, V. Arp, A. F. Kip, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 324 (1957).
104. R. M. Bozorth, P. A. Wolff, D. D. Davis, V. B. Compton, J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **122**, 1157 (1961).
105. A. R. Kaufmann, S. T. Pan, J. R. Clark, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 87 (1945).
106. Ю. Н. Цювкин, Н. В. Волкенштейн, *ФММ* **19**, 133, 367 (1965).
107. Ю. Н. Цювкин, Н. В. Волкенштейн, *ФТТ* **7**, 543 (1965); *ЖЭТФ* **48** 796 (1965); Л. А. Угодникова, Ю. Н. Цювкин, *ФММ* **28**, 223 (1969).
108. J. E. Zimmerman, F. E. Hoare, *J. Phys. Chem. Sol.* **17**, 52 (1960).
109. L. T. Crane, J. E. Zimmerman, *J. Phys. Chem. Sol.* **21**, 310 (1961).
110. J. P. Franck, F. D. Manchester, D. L. Martin, *Proc. Roy. Soc. A263*, 494 (1961).
111. L. T. Crane, J. E. Zimmerman, *Phys. Rev.* **123**, 113 (1961).
112. R. Tournier, L. Weil, *J. phys. rad.* **23**, 522 (1962).
113. R. Tournier, J. J. Veyssie, L. Weil, *J. phys. rad.* **23**, 672 (1962).
114. M. W. Klein, *Phys. Rev.* **136**, A1156 (1964); *J. Appl. Phys.* **35**, 944 (1964).
115. L. T. Crane, *Phys. Rev.* **125**, 1902 (1962).
116. J. de Nobel, F. J. du Chatenier, *Physica* **25**, 969 (1959).
117. H. Kühlewein, *Wiss. Veröf. Siemens Konz. II*, Hf. 1, 124 (1932).
118. M. F. Collins, D. A. Wheeler, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 633 (1963).
119. I. S. Jacobs, R. W. Schmitt, *Phys. Rev.* **113**, 459 (1959).
120. R. W. Schmitt, I. S. Jacobs, *Canad. J. Phys.* **34**, 1285 (1956); *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 324 (1957).
121. O. S. Lutes, I. L. Schmitt, *Phys. Rev.* **134**, A676 (1964).
122. T. Van Peski-Tinbergen, A. J. Dekker, *Physica* **29**, 917 (1963).
123. G. J. Van den Berg, J. de Nobel, *J. phys. rad.* **23**, 665 (1962).
124. J. S. Kouvel, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 795 (1963).
125. D. K. MacDonald, *Thermoelectricity*, Wiley, N. Y., 1962.
126. J. Crangle, *Phil. Mag.* **5**, 335 (1960).
127. J. Crangle, W. R. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 126 (1964); *J. Appl. Phys.* **36**, 921 (1965).
128. J. Cable, E. Wollan, W. Koehler, *J. Appl. Phys.* **34**, 1189 (1963).
129. F. Heiniger, E. Bucher, J. Muller, *Phys. kondens. Materie*, **5**, 243 (1966).
130. W. C. Phillips, *Phys. Rev.* **138**, A1649 (1965).
131. K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
132. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, *Phys. Zs. UdSSR* **7**, 292 (1935).
133. С. В. Вонсовский, *ЖЭТФ* **16**, 981 (1946).
134. M. A. Ruderman, Ch. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
135. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, *ЖЭТФ* **43**, 2230 (1962).
136. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, *УФН* **78**, 3 (1962).
137. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, *ФММ* **15**, 316 (1963).
138. D. J. Kim, *Prog. Theor. Phys.* **31**, 921 (1964).
139. A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 414 (1959); *J. Phys. Chem. Sol.* **13**, 71 (1960).
140. W. Marshall, *Phys. Rev.* **118**, 1520 (1960).
141. С. Херринг, Частное сообщение.
142. M. W. Klein, R. Brou, *Phys. Rev.* **132**, 2412 (1963).
143. H. Margenau, W. Watson, *Rev. Mod. Phys.* **8**, 22 (1936).
144. M. W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 408 (1963).
145. R. J. Borg, R. Booth, C. E. Violet, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 464 (1963).
146. M. W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 127 (1966).
147. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, *ЖЭТФ* **47**, 1354 (1964).
148. J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 575 (1965); *Phys. Rev.* **154**, 644 (1967).
149. N. F. Berk, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 433 (1966).
150. S. Doniach, S. Engelsberg, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 750 (1966).
151. D. J. Kim, B. B. Schwartz, *Phys. Lett.* **24A**, 77 (1967).
152. B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, A. M. Clogston, E. Corenzwit, R. C. Sherwood, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 542 (1960).
153. A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit, R. Sherwood, *Phys. Rev.* **125**, 541 (1962); *J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B-I*, **17**, 115 (1962).



154. H. Keiter, J. C. Kimball, Intern. J. Magnetism 1, 233 (1971).
155. D. Gerstenberg, Ann. de phys. 2, 236 (1958).
156. R. M. Bozorth, D. D. Davis, J. H. Wernick, J. Phys. Soc. Japan, Suppl., B-1, 17, 112 (1962).
157. J. Friedel, Adv. Phys. 3, 446 (1954).
158. J. Friedel, Canad. J. Phys. 34, 1190 (1956).
159. P. de Faget, de Casteljau, J. Friedel, J. phys. rad. 17, 27 (1956).
160. A. Blandin, J. Friedel, J. phys. rad. 19, 273 (1958).
161. C. R. Vassel, J. Phys. Chem. Sol. 7, 90 (1958).
162. E. Daniel, J. Phys. Chem. Sol. 23, 975 (1962).
163. G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev. 95, 1167 (1954); 96, 1208 (1954).
164. G. F. Koster, Phys. Rev. 95, 1436 (1954).
165. A. M. Clogston, Phys. Rev. 125, 439 (1962).
166. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
167. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. A215, 291 (1952).
168. D. J. Kim, Phys. Rev. 149, 434 (1966); J. Appl. Phys. 39, 702 (1968).
169. P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
170. P. W. Anderson, Prog. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1965.
171. P. A. Wolff, Phys. Rev. 124, 1030 (1961).
172. P. W. Anderson, A. M. Clogston, Bull. Am. Phys. Soc. 6, 124 (1961).
173. J. A. White, A. M. Clogston, J. Appl. Phys. 34, 1187 (1963).
174. H. Suhl, D. R. Fredkin, Phys. Rev. 131, 1063 (1963).
175. D. J. Kim, Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 30, 743 (1963).
176. S. Alexander, P. W. Anderson, Phys. Rev. 133, A1594 (1964).
177. P. Gottlieb, H. Suhl, Phys. Rev. 134, A1586 (1964).
178. M. Bailly, Phys. Rev. 137, A1914 (1965); Adv. Phys. 15, 179 (1960).
179. K. Yosida, Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1965.
180. Ю. А. Изюмов, Adv. Phys. 14, 569 (1965).
181. A. C. Hewson, Phys. Rev. 144, 420 (1966).
182. J. R. Schrieffer, D. C. Mattis, Phys. Rev. 140, A1412 (1965).
183. D. J. Kim, Phys. Rev. 146, 455 (1966).
184. B. Kjöllnerström, D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 148, 665 (1966).
185. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 30, 275 (1963); J. Appl. Phys. 36, 929 (1965).
186. K. S. Viswanathan, Phys. kondens. Materie 6, 1 (1967).
187. W. M. Lomer, Brit. J. Appl. Phys. 12, 535 (1961).
188. W. M. Lomer, Austr. J. Phys. 13, 451 (1960).
189. W. M. Lomer, Proc. Phys. Soc. 80, 489 (1962); J. phys. rad. 23, 716 (1962).
190. G. B. Brandt, J. A. Rayne, Phys. Rev. 132, 1945 (1963).
191. F. Goutier, J. Phys. Chem. Sol. 24, 387 (1963); Ann. de phys. 10, 275 (1965).
192. C. W. Chen, Phys. Lett. 7, 16 (1963).
193. A. M. Clogston, Phys. Rev. 136, A1417 (1964); Phys. Rev. Lett. 19, 583 (1967).
194. S. Alexander, Phys. Lett. 13, 6 (1964).
195. В. Н. Ращев, Acta phys. polon. 26, 257, 271 (1964).
196. И. Г. Ратишвили, ФТТ 7, 2933 (1965); 8, 311, 3062 (1966); ФММ 25, 390 (1968).
197. Ю. Г. Рудой, ФММ 20, 812 (1965).
198. F. Gautier, P. Longlart, Phys. Rev. 139, A705 (1965).
199. E. Engelsberg, Phys. Rev. 139, A1194 (1965).
200. J. des Cloizeaux, Phys. Rev. 139, A1531 (1965).
201. S. D. Silverstein, Phys. Rev. Lett. 14, 140 (1965).
202. A. P. Klein, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 15, 786 (1965); Phys. Rev. 144, 458 (1966); J. Appl. Phys. 37, 1346 (1966).
203. M. F. Collins, G. G. Low, Proc. Phys. Soc. 86, 535 (1965).
204. H. Suhl, Physics 2, 39 (1965); Phys. Rev. Lett. 17, 1140 (1966); 19, 442 (1967); J. Appl. Phys. 39, 1294 (1968).
205. I. Syozi, Prog. Theor. Phys. 34, 189 (1965).
206. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, ФТТ 8, 2117 (1966); ФММ 22, 506, 641, 801 (1966).
207. J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, Phys. Rev. 149, 491 (1966).
208. G. Kemeny, Phys. Lett. 21, 137 (1966); Phys. Rev. 150, 459 (1966); 156, 740 (1967).
209. D. C. Langreth, Phys. Rev. 150, 516 (1966).
210. D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 16, 937 (1966).
211. L. D. Worin, Phys. Rev. Lett. 16, 1042 (1966); Phys. Rev. 164, 818, 841 (1967).
212. P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 17, 95 (1966); Phys. Rev. 164, 352 (1967).
213. T. H. Geballe, B. T. Matthias, A. M. Clogston, H. J. Williams, R. C. Sherwood, J. P. Maiter, J. Appl. Phys. 37, 1181 (1966).
214. A. C. Hewson, M. J. Zuckermann, Phys. Lett. 20, 211 (1966).
215. A. E. K. Downson, Phys. Lett. 21, 374 (1966).
216. B. Giovaunini, R. Paulson, J. R. Schrieffer, Phys. Lett. 23, 517 (1966).

217. S. Doniach, A. P. Murani, Sol. State Comm. 4, 525 (1966).  
 218. Ю. А. Изюмов, Proc. Phys. Soc. 87, 505 (1966).  
 219. P. Lederer, A. Blandin, Phil. Mag. 14, 363 (1966).  
 220. С. В. Тябликов, В. К. Федянин, ФММ 23, 999 (1967).  
 221. M. S. Fullenbaum, D. S. Falk, Phys. Rev. 157, 452 (1967).  
 222. С. Р. Фlynн, G. W. Stupian, Phys. Rev. Lett. 19, 572 (1967).  
 223. Sang Woo Nam, J. Wing Fai Woo, Phys. Rev. Lett. 19, 649 (1967).  
 224. J. A. Appelbaum, J. Kondo, Phys. Rev. Lett. 19, 906 (1967).  
 225. D. C. Mattis, Phys. Rev. Lett. 19, 1478 (1967).  
 226. N. K.umar, K. P. Sinha, Phys. Lett. 24A, 161 (1967); Proc. Phys. Soc. 92, 426 (1967).  
 227. K. Kume, Phys. Lett. 24A, 743 (1967); J. Phys. Soc. Japan 23, 1226 (1967).  
 228. T. Lukes, M. Roberts, Phys. Lett. 25A, 508 (1967).  
 229. D. J. W. Geldart, Phys. Lett. 26A, 31 (1967).  
 230. G. Horwitz, M. Fibich, Sol. State Comm. 5, 859 (1967).  
 231. S. Doniach, E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. A296, 442 (1967).  
 232. В. V. Thompson, D. A. Lavis, Proc. Phys. Soc. 91, 645 (1967).  
 233. M. Inoue, T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 38, 41 (1967).  
 234. В. Е. Найш, О. Б. Соколов, ФММ 25, 193; 26, 224 (1968).  
 235. K. Yosida, Phys. Rev. 164, 879 (1968).  
 236. J. A. Appelbaum, Phys. Rev. 165, 632 (1968).  
 237. R. M. White, C. M. Hogan, Phys. Rev. 167, 480 (1968).  
 238. M. Levine, H. Suhl, Phys. Rev. 171, 567 (1968).  
 239. A. J. Heeger, L. B. Welch, M. A. Jensen, G. Gladstone, Phys. Rev. 172, 302 (1968).  
 240. M. E. Rensink, Phys. Rev. 174, 744 (1968).  
 241. D. J. Kim, B. Schwartz, Phys. Rev. Lett. 20, 201 (1968); 21, 1744 (1968).  
 242. V. Jaccarino, J. Appl. Phys. 39, 1166 (1968).  
 243. A. Blandin, J. Appl. Phys. 39, 1285 (1968).  
 244. В. Соqблин, G. Tonlouse, J. Phys. Chem. Sol. 29, 463 (1968).  
 245. H. A. Brown, W. F. Parus, Phys. Stat. Sol. 27, K17 (1968).  
 246. В. Соqблин, А. Бландин, Adv. Phys. 17, 281 (1968).  
 247. W. Heisenberg, Zs. Phys. 49, 619 (1928).  
 248. F. Bloch, Zs. Phys. 61, 206 (1930).  
 249. F. Bitter, Phys. Rev. 54, 79 (1938).  
 250. В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ 10, 63 (1940).  
 251. А. П. Комар, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 497 (1947).  
 252. А. П. Комар, Труды ИФМ УФАИ 12, 50 (1949).  
 253. С. В. Вонсовский, ДАН СССР 26, 364 (1940).  
 254. С. В. Вонсовский, ЖТФ 18, 131 (1948).  
 255. К. Ф. Войцеховский, ФММ 7, 445 (1959).  
 256. Ян Шп, ФММ 7, 161 (1959).  
 257. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ 19, 257 (1949).  
 258. H. Sato, Proc. Phys. Soc. Japan 3, 1, 8, 16 (1948); Section Repts Japan Inst. Mat. II, 1 (1949); Japan Inst. Met. Sendai 13, 3 (1949); Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. 1, 71 (1949); A3, 13 (1951); A4, 1, 160 (1952); J. Phys. Soc. Japan 6, 65 (1951).  
 259. T. Muto, T. Eguchi, M. Shibuя, J. Phys. Soc. Japan 3, 277, 284 (1948).  
 260. T. Muto, Y. Takagi, Solid State Physics, vol. 1, Acad. press, N. Y., 1955, p. 193 (пер. «Теория явлений упорядочения в сплавах», ИЛ, М., 1959).  
 261. Н. С. Акулов, ДАН СССР 66, 361 (1949).  
 262. H. Sato, A. Arrott, R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Sol. 10, 19 (1959).  
 263. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, ЖЭТФ 25, 327 (1953).  
 264. F. J. du Chatenier, J. de Nobel, Physica 28, 181 (1962).  
 265. H. Jones, Phys. Rev. 134, A958 (1964); Proc. Roy. Soc. A285, 461 (1965).  
 266. A. D. Boardman, N. H. March, J. Phys. Chem. Sol. 25, 1435 (1964).  
 267. P. E. Bloonfield, D. R. Hamann, Phys. Rev. 164, 856 (1967).  
 268. G. Chouteau, R. Fournеаux, R. Gobrecht, R. Tournier, Phys. Rev. Lett. 20, 193 (1968).  
 269. J. Sólуom, A. Zawadowski, Phys. State Sol. 25, 473 (1968).  
 270. В. М. Даниленко, А. А. Смирнов, ФММ 14, 337 (1962).  
 271. В. М. Даниленко, Д. Р. Ряздвинецкий, А. А. Смирнов, ФММ 15, 194 (1963).  
 272. В. М. Даниленко, Д. Р. Ряздвинецкий, А. А. Смирнов, ФММ 16, 3 (1963).  
 273. Д. Р. Ряздвинецкий, УФЖ 9, 218 (1964).  
 274. Д. Р. Ряздвинецкий, УФЖ 9, 309 (1964).  
 275. Д. Р. Ряздвинецкий, Сб. «Вопросы физ. металлов и металловедения», № 19, стр. 102 (1964).  
 276. G. M. Bell, Proc. Phys. Soc. 72, 649 (1958).  
 277. G. M. Bell, Trans. Farad. Soc. 49, 122 (1953).  
 278. G. M. Bell, D. A. Lavis, Phil. Mag. 11, 937 (1965).

279. В. С. Горский, *Phys. Zs. UdSSR* 8, 443 (1935).
280. W. L. Bragg, E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. A* 145, 699 (1934).
281. В. В. Гейченко, В. М. Даниленко, А. А. Смирнов, *ФММ* 13, 321 (1962).
282. Н. С. Курпачков, С. Ф. Жемчужный, М. И. Заседателев, *Изв. Сибир. политехнич. ин-та*, 22, 487 (1914); *ЖРХО* 47, 871 (1915); *J. Inst. Metals* 15, 305 (1916).
283. J. Crangle, D. Parson, *Proc. Roy. Soc. A* 255, 509 (1960).
284. В. Н. Гриднев, А. К. Бутыленко, *ФММ* 19, 205 (1965).
285. R. O. Williams, *Trans. Met. Soc. AIME* 212, 457 (1958).
286. T. Wolfram, J. Callaway, *Phys. Rev.* 130, 2007 (1963).
287. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ЖЭТФ* 48, 574 (1965).
288. И. М. Лифшиц, *Nuov. sim.* 3, 716S (1956).
289. И. М. Лифшиц, *УФН* 83, 617 (1964).
290. В. Л. Бонч-Бруевич, *ФММ* 2, 215 (1956).
291. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ЖЭТФ* 49, 1887 (1965).
292. Ю. М. Каган, Я. Иосилевский, *ЖЭТФ* 45, 819 (1963).
293. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ФТТ* 8, 2117 (1966).
294. T. Wolfram, W. Hall, *Phys. Rev.* 143, 284 (1966).
295. D. Hone, H. Callen, L. Walker, *Phys. Rev.* 144, 283 (1966).
296. N. Kroo, L. Bata, *Physics Lett.* 24A, 22 (1967).
297. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ЖЭТФ* 51, 517 (1966).
298. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ЖЭТФ* 48, 1723 (1965).
299. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ЖЭТФ* 51, 1423 (1966).
300. Ю. А. Изюмов, *Proc. Phys. Soc.* 87, 521 (1966).
301. G. A. Murray, *Proc. Phys. Soc.* 89, 87, 111 (1966).
302. A. J. Freeman, *Phys. Rev.* 130, 888 (1963).
303. D. A. Goodings, B. Mozer, *Phys. Rev.* 136, A1093 (1964).
304. J. Crangle, *Phys. Rev. Lett.* 13, 569 (1964).
305. T. A. Kitchens, W. A. Steyert, R. D. Taylor, *Phys. Rev.* 138, A467 (1965).
306. W. Kohn, C. Majumdar, *Phys. Rev.* 138, A1617 (1965).
307. S. Arajs, *Phys. Stat. Sol.* 11, 121 (1965).
308. C. E. Violet, R. J. Borg, *Phys. Rev.* 149, 540 (1966).
309. J. Sölyom, *Phys. Lett.* 23, 305 (1966).
310. T. J. Bastow, *Proc. Phys. Soc.* 88, 935 (1966).
311. B. D. Dunlap, J. G. Dach, *Phys. Rev.* 155, 460 (1967).
312. S. H. Liu, *Phys. Rev.* 157, 411 (1967); 163, 472 (1967).
313. M. A. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* 18, 997 (1967).
314. M. P. Maley, R. D. Taylor, J. L. Thompson, *J. Appl. Phys.* 38, 1249 (1967).
315. A. D. Caplin, *Phys. Lett.* 26A, 46 (1967); *Proc. Phys. Soc.* 92, 731 (1967).
316. G. Horwitz, S. Alexander, M. Fibich, *Phys. Rev.* 168, 495 (1968).
317. M. Fibich, G. Horwitz, *Phys. Rev.* 168, 508 (1968).
318. H. U. Everts, B. N. Ganguly, *Phys. Rev.* 174, 594 (1968).
319. T. A. Kitchens, W. L. Trousdale, *Phys. Rev.* 174, 606 (1968).
320. S. Engelsberg, W. F. Brinkman, S. Daniach, *Phys. Rev. Lett.* 20, 1040 (1968).
321. A. D. Caplin, C. L. Foiles, J. Penfold, *J. Appl. Phys.* 39, 842 (1968).
322. I. A. Campbell, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1, 687 (1968).
323. А. А. Абрикосов, *УФН* 97, 403 (1969).
324. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ЖЭТФ* 55, 1123 (1968).
325. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, *ФММ* 18, 811 (1964).
326. Y. Bando, *J. Phys. Soc. Japan* 19, 273 (1964).
327. E. A. Owen, A. H. Suley, *Phil. Mag.* (7) 31, 314 (1944).
328. M. Reschard, *Compt. rend.* 180, 1475, 1836; 181, 99, 854 (1925).
329. Э. М. Пикалев, М. А. Савченко, Тезисы докладов 14-го Всесоюзного совещания по физике низких температур, IV—8, стр. 80, Харьков, 1967.
330. Х. И. Пушкар, М. А. Савченко, В. В. Тарасенко, *ЖЭТФ* 54, 571 (1968); Х. И. Пушкар, *ФММ* 27, 1031 (1969).
331. Б. Н. Филиппов, *ФТТ* 9, 1339 (1967); *ФММ* 24, 113 (1967); *ЖЭТФ* 55, 208 (1968); *ФММ* 29, 1131 (1970), Б. Н. Филиппов, Л. Б. Партенский, *ФММ* 28, 761 (1969).
332. R. F. Wallis, A. A. Maradudin, I. P. Ipatova, A. A. Klochikhin, *Sol. State Comm.* 5, 89 (1967).
333. D. L. Mills, *J. Phys. Chem. Sol.* 28, 2245 (1967).
334. D. L. Mills, A. A. Maradudin, *J. Phys. Chem. Sol.* 22, 1855 (1967).
335. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, *ЖЭТФ* 18, 1012 (1948).
336. А. А. Смирнов, *ЖЭТФ* 17, 730 (1947).
337. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, *ФММ* 19, 786 (1965).
338. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, *ФММ* 20, 44, 850 (1965).
339. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, *Phys. Stat. Sol.* 16, 737 (1966).
340. А. В. Дорошенко. Кандидатская диссертация, Свердловск, 1965.

341. А. В. Дорошенко, С. К. Сидоров, ФММ 21, 156 (1966).
342. S. Kaya, A. Kusman, Zs. Phys. 72, 293 (1931).
343. G. R. Piercy, E. R. Morgan, Canad. J. Phys. 31, 529 (1953).
344. R. Hahn, E. Kneller, Zs. Metallkunde, 49, 8, 426, 480 (1958).
345. H. C. van Elst et al, Physica 28, 1297 (1962).
346. S. C. Abraham et al., Phys. Rev. 127, 2054 (1962).
347. Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 37, 1819 (1959).
348. M. Hatherly, K. Hirakawa, R. D. Lowde, I. F. Mallott, M. W. Strigfellow, Proc. Phys. Soc. 84, 55 (1964).
349. С. К. Сидоров, С. Ф. Дубинин, ФММ 24, 859 (1967).
350. С. К. Сидоров, В. В. Келарев, А. Г. Козлов, ФММ 26, 776 (1968).
351. В. В. Ключин, В. В. Келарев, И. Я. Гетман, В. Е. Архипов, С. К. Сидоров, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 968 (1966).
352. В. В. Келарев, С. К. Сидоров, В. В. Ключин, Р. З. Абдулов, Phys. stat. sol. 24, 385 (1967).
353. С. Дубинин, С. Сидоров, А. Вохмянин, ФММ 27, 360 (1969).
354. R. G. Butters, H. P. Myers, Phil. Mag. 46, 895 (1955).
355. A. J. P. Meyer, Compt. rend. 242, 2315 (1956).
356. A. J. P. Meyer, P. Taglang, J. phys. rad. 17, 457 (1956).
357. L. Howe, H. Myers, Phil. Mag. 2, 554 (1957).
358. Н. З. Мирясов, А. П. Парсанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 285 (1959); Вестн. МГУ, № 1, 43 (1959).
359. D. Morris, R. Preston, J. Williams, Proc. Phys. Soc. 73, 520 (1959).
360. E. O. Hall, Phil. Mag. 4, 730 (1959).
361. S. Tezuka, S. Sakai, Y. Nakagawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 931 (1960).
362. K. Yasukochi, K. Kanamatsu, J. Phys. Soc. Japan 15, 932 (1960).
363. A. J. P. Meyer, M. J. Besnus, Compt. rend. 253, 2651 (1961).
364. R. Kimura, T. Ohoyama, K. Endo, J. Phys. Soc. Japan 16, 1266 (1961).
365. D. Morris, G. Davies, C. Price, J. Phys. Chem. Sol. 23, 109 (1962).
366. D. P. Morris, C. D. Price, J. L. Hughes, Acta Cryst. 16, 839 (1963).
367. D. P. Morris, C. D. Price, Proc. Phys. Soc. 81, 1074 (1963).
368. T. Hirone, T. Kaneko, K. Kondo, J. Phys. Soc. Japan 18, 65 (1963).
369. E. W. Collings et al. Phil. Mag. 10, 159 (1964).
370. K. Sato, Japan J. Appl. Phys. 5, 851 (1966).
371. P. J. Webster, R. S. Tebble, Phil. Mag. 16, 347 (1967).
372. B. van Laar, Phys. Rev. 156, 654 (1967).
373. S. Ogawa, Phys. Lett. 25A, 516 (1967).
374. P. J. Webster, R. S. Tebble, J. Appl. Phys. 39, 471 (1968).
375. А. А. Галкин и др. Письма ЖЭТФ 9, 646 (1968).
376. E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Solyom, P. Szabo, T. Tarnoczi, Phys. Rev. 171, 579 (1968).
377. L. Creveling, Jr., H. L. Luo, Phys. Rev. 176, 614 (1968).
378. G. B. Johnston, E. O. Hall, J. Phys. Chem. Sol. 29, 193 (1968).
379. R. H. Forster, G. B. Johnston, D. A. Wheeler, J. Phys. Chem. Sol. 29, 855 (1968).
380. Е. Нестеренко, И. Осипенко, С. Фирстов, ФММ 27, 135 (1969).
381. R. E. De Wames, T. Wolfram, Phys. Rev. Lett. 22, 137 (1969).
382. J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 29, 513 (1958).
383. J. B. Goodenough, Phys. Rev. 120, 67 (1960).
384. J. L. Veeby, Phys. Rev. 135, A130 (1964); Proc. Phys. Soc. 90, 779 (1967).
385. P. P. Craig, В. Мозер, Phys. Rev. Lett. 14, 895 (1965).
386. J. Yamashita, Sh. Wakoh, S. Asano, J. Phys. Soc. Japan 21, 53 (1966).
387. H. Kimura et al. J. Phys. Soc. Japan 21, 307 (1966).
388. K. Yosida, Phys. Rev. 147, 223 (1966).
389. W. M. Bragg, F. Wooten, T. Huen, Phys. Rev. 159, 475 (1967).
390. R. Segnan, Phys. Rev. 160, 404 (1967).
391. А. Е. Балабанов, Н. П. Делягин, А. Л. Ерзнанян, В. П. Парфенова, В. С. Шпинель, ЖЭТФ 55, 2136 (1968).
392. Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк, ФММ 26, 582 (1968).
393. С. В. Тябликов, В. К. Федянин, ФММ 26, 589 (1968).
394. F. Leoni, C. Natoli, Nuov. sim. 55, B21 (1968).
395. A. A. Gomes, I. A. Campbell, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) 1, 253 (1968).
396. R. E. Walstedt, J. H. Wernick, Phys. Rev. Lett. 20, 856 (1968).
397. T. Adair, E. Sharp, C. Squire, J. Chem. Phys. 44, 3650 (1966).
398. E. I. Sharp, D. A. Avery, Phys. Rev. 158, 511 (1967).
399. А. М. Косевич, В. А. Шкловский, ЖЭТФ 55, 1131 (1968).
400. F. Stern, Phys. Rev. 116, 1399 (1959).
401. J. H. Wood, Phys. Rev. 126, 517 (1962).
402. T. Moriya, Prog. Theor. Phys. 33, 157 (1965); 34, 329 (1965); Tech. Rep. ISSP, ser. A, № 153 (1965).

## ТЕОРИЯ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМА И ФЕРРИМАГНЕТИЗМА \*)

## § 1. Вводные замечания

При описании различных типов ферромагнитных веществ (см. гл. 17 и 19) уже отмечалось, что, кроме классических типов ферромагнетиков  $3d$ -металлов и их сплавов, имеется еще больший класс ферро- и антиферромагнитных соединений\*\*), во многих случаях обладающих одновременно и полупроводниковыми свойствами. Наиболее типичными представителями этого класса веществ являются металлические окислы, так называемые *ферриты* с кристаллографической структурой типа шпинели, граната, перовскита и т. п. Для них общепринят термин *ферримагнетики*, а особый характер их ферромагнитного состояния называют *ферримагнетизмом*.

В *ферримагнетиках* обменное взаимодействие между магнитно активными ионами отрицательно (в противоположность ферромагнитным  $3d$ -металлам и сплавам, в которых оно имеет положительный знак). В области температур от  $0^\circ \text{K}$  до некоторой критической точки  $\Theta_N$  (точка Нееля) эта отрицательная обменная связь способствует антипараллельному атомному магнитному порядку. Если при этом результирующий магнитный момент кристалла (или магнитной элементарной ячейки) равен нулю, то имеет место *скомпенсированный ферримагнетизм*, или *антиферромагнетизм*. Если компенсация отсутствует и в кристалле при  $T \leq \Theta_N$  существует самопроизвольная намагниченность, то имеет место *нескомпенсированный антиферромагнетизм*, или *ферримагнетизм*.

В антиферро- и ферримагнитных кристаллах (как и в ферромагнитных металлах и сплавах) для возникновения атомного магнитного порядка необходимо выполнение ряда условий: наличие незаполненных  $3d$ - или  $4f$ -слоев в электронных оболочках ионов, определенные значения отношений параметра решетки к радиусу этих слоев. Кроме того, ферри- и антиферромагнитные состояния обладают следующими важными специфическими особенностями (см., например, [4]).

а) Между ближайшими соседними магнитно активными ионами имеется *отрицательная* обменная связь, приводящая к «антипараллельному» магнитному порядку\*\*\*). Это упорядочение сводится к появлению системы *магнитных подрешеток* (Ландау [5], Неель [6, 7]), число и симметрия

\*) См. по этим вопросам обзоры и монографии: Нагамия и др. [1]; Лабхарт [2], Боровик-Романов [3], Смит и Вейн (1962), Туров (1963), Гудинаф (1969).

\*\*) Помимо соединений, сюда относятся некоторые чистые металлы из переходной  $4f$ -группы, из  $3d$ -группы (Mn, Cr), некоторые сплавы (например, Mn — Cr, Mn — Au), а также ионные соединения с металлической проводимостью (см. гл. 21), например окислы и нитриды Ti, V и Cr.

\*\*\*) Наряду с отрицательной обменной связью в этих кристаллах может быть одновременно и положительная связь (для других типов пар ионов). Однако отрицательная связь должна быть преобладающей и приводить к антиферромагнитному порядку.

которых находятся в определенной связи с кристаллохимической природой соединения \*).

б) Обменная связь в ферримагнетиках (как отрицательная, так и положительная) носит косвенный характер. В этом типе связи существенное участие принимают наружные электроны магнитно нейтральных ионов кислорода, серы и т. п., расположенных между магнитно активными ионами (не являющимися ближайшими соседями в кристаллической решетке ферримагнетиков).

в) Кристаллы антиферро- и ферримагнетиков, как правило, относятся к ионным кристаллам, в которых среди анионов обязательно присутствуют ионы элементов переходных групп. В основном состоянии ( $0^\circ \text{K}$ ) эти тела (исключая случаи металлов, сплавов и некоторых ионных соединений) не имеют электронов проводимости и являются полупроводниками или изоляторами. Однако наличие ионов с недостроенной оболочкой и возможность так называемого электронного упорядочения (см. ниже и [8—11]) ионов различной валентности приводят к ряду особенностей в электрических и диэлектрических свойствах этих тел.

г) Наличие в антиферро- и ферримагнетиках наряду с электростатической обменной связью релятивистских (магнитных) взаимодействий приводит к появлению определенных направлений в таких кристаллах — *направлений антиферромагнетизма*, играющих роль осей квантования, вдоль которых ориентируются самопроизвольные намагниченности подрешеток в отсутствие внешнего магнитного поля и напряжений. Магнитные силы могут в некоторых случаях приводить также к неколлинеарности намагниченностей подрешеток (см. Яфет и Киттель [12]). В случае антиферромагнетизма индуцированная магнитным взаимодействием неколлинеарность \*\*) приводит к явлению так называемого *слабого ферромагнетизма* (см. Дзялошинский [13, 14] и ниже).

## § 2. Проблема основного состояния

1. **Вводные замечания.** В квантовомеханической теории ферри- и антиферромагнетиков возникает большая трудность в связи с определением энергии их основного состояния. В случае обычных ферромагнетиков (с одной магнитной подрешеткой) такой трудности нет, ибо в них основному состоянию отвечает максимально возможное значение магнитного насыщения, т. е. полный параллельный порядок атомных магнитных моментов (если пренебречь малым возмущающим влиянием магнитного взаимодействия между электронами). Трудность определений основного состояния ферри- и антиферромагнетизма заключается в том, что состояние с антипараллельным (типа шахматного) упорядоченным расположением спинов по узлам кристаллической решетки, обычно принимаемое за основное состояние (Неель [7]), не только не соответствует минимуму энергии системы взаимодействующих спинов, но вообще не может быть строго реализовано, согласно законам квантовой механики, если система описывается гейзенберговским гамильтонианом. Действительно, если рассматривать, например, антиферромагнетик с двумя подрешетками, то оператор обменной энергии по Гейзенбергу имеет вид (см.,

\*) Обычные ферромагнетики можно рассматривать как частный случай ферримагнетиков с одной-единственной магнитной подрешеткой, совпадающей с кристаллохимической решеткой металла или сплава. В тех случаях, когда намагниченности  $I_{si}$  всех подрешеток либо параллельны, либо антипараллельны друг другу, мы имеем дело с коллинеарным типом ферримагнетизма. Если же углы между векторами  $I_{si}$  в подрешетках отличны от нуля или  $\pi$ , то имеет место неколлинеарный тип ферримагнетизма (см. ниже).

\*\*) Угол  $\alpha$ , характеризующий неколлинеарность, определяется величиной отношения магнитной энергии  $\mathcal{E}_{\text{магн}}$  к обменной энергии  $\mathcal{E}_{\text{об}}$ , т. е.  $\alpha \sim \mathcal{E}_{\text{магн}}/\mathcal{E}_{\text{об}}$ . Как уже неоднократно отмечалось, в типичных случаях отношение  $\mathcal{E}_{\text{магн}}/\mathcal{E}_{\text{об}}$  порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ .

например, гл. 19)

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = \sum_{j>k} |A_{jk}| \hat{s}_j \cdot \hat{s}_k \approx |A| \sum_{\langle j,k \rangle} \hat{s}_j \hat{s}_k, \quad (22.1)$$

где  $|A_{jk}|$  — модуль обменного интеграла между узлами — ближайшими соседями для двух различных магнитных подрешеток, и сумма берется по всем парам номеров  $j$  и  $k$  соседних узлов. С другой стороны, полная  $z$ -я проекция спина подрешетки  $j$  равна  $\sum_j (\hat{s}_j)_z = (\hat{S}_z^{(j)})_{полн}$ . Легко видеть,

что операторы  $\hat{\mathcal{H}}_{об}$  и  $(\hat{S}_z^{(j)})_{полн}$  не коммутируют и, следовательно, полный спин (или магнитный момент) подрешетки не является интегралом движения \*). Точно так же в синглетном состоянии молекулы водорода (см. гл. 19) нельзя говорить, что один из атомов молекулы имеет «правый», а другой — «левый» спин. Можно говорить лишь о среднем значении правого или левого спина. В случае молекулы «обмен» правого и левого спинов происходит со столь большой частотой ( $A/\hbar \sim 10^{14}$  сек $^{-1}$ ), что говорить о спиновых подрешетках в молекуле не имеет никакого смысла. В случае же кристалла, как показал Андерсон [18, 19], среднее значение полного спина подрешетки очень мало отличается от полного спина подрешетки, рассчитанного в предположении шахматного антипараллельного порядка \*\*).

Андерсон [18], исходя из простых соображений, показал также, что истинная энергия основного состояния антиферромагнетика  $\mathcal{E}_0$  заключена в сравнительно узком интервале значений энергий, нижний и верхний пределы которого могут быть точно определены. Действительно, если принять модель магнитных подрешеток, то из вида оператора (22.1) следует, что энергия основного состояния в этой модели равна

$$\mathcal{E}_{0(мп)} = -\frac{1}{2} Nz |A| s^2, \quad (22.2)$$

где  $N$  — полное число узлов,  $z$  — координационное число и  $s$  — спиновое квантовое число иона в узле кристаллической решетки антиферромагнетика. Поскольку (22.2) можно получить из оператора (22.1), взяв от него диагональный матричный элемент с помощью «неелевских волновых функций»

$$\Psi = \prod_j \psi_j(+S) \prod_k \psi_k(-S), \quad (22.3)$$

которые соответствуют идеальному шахматному порядку в двух подрешетках с узлами  $j$  и  $k$  и антипараллельными  $z$ -проекциями их результирующих спинов  $+S$  и  $-S$  (т. е. не истинным собственным волновым функциям системы), то по известной вариационной теореме, согласно которой диагональные матричные элементы оператора меньше или равны его собственным значениям, энергия (22.2) дает верхний предел для  $\mathcal{E}_0$ . Нижний предел можно найти, если представить оператор (22.1) в виде такой суммы:

$$\hat{\mathcal{H}}_{об} = \sum_j \hat{\mathcal{H}}_j, \quad \hat{\mathcal{H}}_j = |A| \sum_k \hat{s}_j \hat{s}_k. \quad (22.4)$$

Сумма по  $k$  в (22.4) охватывает все атомы подрешетки  $k$ , являющиеся соседями  $j$ -го атома подрешетки  $j$ , а сумма по  $j$  — все  $N/2$  узлов подрешетки  $j$ . Предположим теперь, что мы знаем квантовомеханическое представление, которое делает оператор  $\hat{\mathcal{H}}_{об}$  диагональным

$$(\hat{\mathcal{H}}_{об})_{\alpha\alpha'} = \sum_j (\hat{\mathcal{H}}_j)_{\alpha\alpha'} = E_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}.$$

\*) Это обстоятельство было отмечено в работах Вонсовского [15] и Рудницкого [16] в связи с обсуждением теории магнитных подрешеток в металлических ферромагнитных сплавах по Биттеру [17].

\*\*) Например, для конкретной модели Андерсон [18, 19] нашел, что  $\langle (S_z)_{полн} \rangle = (N/2)(S - 0,078)$ , где  $S$  — спиновое квантовое число подрешетки ( $S \gg 1$ ).

Таким образом, матрица  $(\hat{\mathcal{H}}_{об})_{\alpha\alpha'}$ , диагональна, но матрицы  $(\hat{\mathcal{H}}_j)_{\alpha\alpha'}$  недиагональны. Опять-таки, согласно общей вариационной теореме для эрмитовых матриц, при этом даже наименьший матричный элемент оператора  $\hat{\mathcal{H}}_j$ , больше, чем его наименьшее собственное значение. Последние известны, например, из работы Вейсса [20] и равны  $-|A|s(zs+1)$ . Таким образом,  $(\hat{\mathcal{H}}_j)_{\alpha\alpha'} > -|A|s(zs+1)$  (для всех  $\alpha, \alpha'$ ) и, следовательно

$$\sum_j (\hat{\mathcal{H}}_j)_{\alpha\alpha} = (\hat{\mathcal{H}}_{об})_{\alpha\alpha} > -\frac{Nz}{2}|A|s(zs+1) \quad (\text{для всех } \alpha). \quad (22.5)$$

Но в нашем случае  $(\hat{\mathcal{H}}_{об})_{\alpha\alpha}$  суть собственные значения оператора (22.4), и поэтому все они, включая и наимизшие, меньше чем  $-(N/2)|A|s(zs+1)$ . Сравнивая (22.2) и (22.5), находим окончательно

$$-\frac{Nz}{2}|A|s^2 > \mathcal{E}_0 > -\frac{Nz}{2}|A|s^2 \left(1 + \frac{1}{zs}\right). \quad (22.6)$$

Из (22.6) видно, что ошибка в определении энергии основного состояния в модели магнитных подрешеток не столь уж велика. Например, в частном случае антиферромагнитного кристалла типа  $\text{MnF}_2$  с  $z = 8$  и  $s = 5/2$  она не превышает 5% [как видно из формулы (22.6)].

При спин-волновой трактовке Андерсон [19] показал, что в случае двух- и трехмерных спиновых решеток \*) волновые функции истинного основного состояния напоминают неелевские функции (22.3), которым соответствует дальний магнитный порядок. При этом в одной из подрешеток среднее значение  $z$ -слагающей спина равно  $\langle S_z \rangle = +\alpha S$ , а в другой  $\langle S_z \rangle = -\alpha S$ , где  $\alpha \approx (1 - 1/2 zs)$ . Фишер [23] несколько уточнил оценки Андерсона, аппроксимируя волновую функцию основного состояния антиферромагнетика, соответствующую гамильтониану (22.4), простой линейной комбинацией функций, которые получаются из волновой функции неелевского идеализированного состояния при переходах небольшого числа спиновых возбуждений между соседними узлами решетки. Получающаяся волновая функция очень близка к собственной функции оператора (22.1); соответствующее ей собственное значение равно  $-[1 + (2zs - 1)^{-1}]|A|zs^2N/2$  и близко к тому, которое получено в спин-волновой теории, а для коэффициента у среднего спина подрешетки лежит почти наполовину между значениями, даваемыми спин-волновой теорией и единицей.

**2. Введение стабилизирующих факторов.** Трудность квантовомеханической трактовки основного состояния антиферромагнетика связана с тем, что, например, неелевская волновая функция (22.3) не является собственной функцией гейзенберговского гамильтониана (22.1) (см. [18]). Поэтому обычно считается, что хотя основное состояние антиферромагнетика не совпадает с состоянием, описываемым функцией (22.3), тем не менее оно отличается от последнего не очень сильно (см. выше), и (22.3) может служить исходным пунктом для применения метода спиновых волн ([19], [24]) или других [23] при приближенной трактовке антиферромагнетизма. Это основное предположение не было доказано, и о его законности судили лишь по его самосогласованности. Однако последняя наверняка отсутствует, если ограничиться рассмотрением гамильтониана (22.1). Это обусловлено тем, что функции, незначительно отличающиеся от (22.3), предполагают наличие большой  $z$ -проекции результирующего спина каждой подрешетки, в то время как оператор (22.1) приводит к «вращению» спинов подрешеток в пространстве (формально это выражается в расхождении амплитуд движения поперечных  $S_x$  и  $S_y$  составляющих результирующего спина подрешеток, см. [19]). Указанное обстоятельство заставило вводить в рассмотрение вместе с оператором (22.1) добавочные (стабилизирующие!) гамильтонианы  $\hat{\mathcal{H}}_1$ , обычно связываемые с энергией магнитной анизотропии кристалла. Так, в работе [19] (см. также [25, 26]) полагалось, что оператор

$$\hat{\mathcal{H}}_{1K} = K \left[ \sum_j (S_{xj}^2 + S_{yj}^2) + \sum_k (S_{xk}^2 + S_{yk}^2) \right] \quad (22.7)$$

соответствует энергии магнитной анизотропии с аксиальной симметрией. Оказалось, что уже при малых значениях параметра  $K$  по сравнению с интегралом обмена  $A$  из

\*) В линейной цепочке магнитный порядок всегда отсутствует (см. гл. 19, а также работы Бете [21] и Хьюлтена [22]).



(22.1) расходимость амплитуд движения поперечных слагающих спина  $S_x$  и  $S_y$  устраняется. Поэтому параметр  $K$ , казалось бы, можно рассматривать как фактор сходимости, обеспечивающий устойчивость основного антиферромагнитного состояния (а не только снимающего вырождение по направлению намагниченностей подрешеток в кристалле).

Такой же результат был получен в работе Займана [24], в которой оператор энергии  $\hat{\mathcal{H}}_1$  вводился в другой форме:

$$\hat{\mathcal{H}}_{1A} = - \sum_j g\mu_B S_{jz} H_A \exp(iw\mathbf{R}_j), \quad (22.8)$$

где множитель  $\exp(iw\mathbf{R}_j)$  меняет знак при переходе от одного узла решетки к соседнему (из другой магнитной подрешетки), так что эффективное внутреннее магнитное поле  $H_A$  направлено в каждом узле параллельно проекции спина в состоянии (22.3).

3. Связь основного состояния с неопределенностью мультиплетности. Может, сложится впечатление, что введение энергии магнитной анизотропии позволяет получить самосогласованность теории, использующей предположение о близости волновой функции основного состояния антиферромагнетика к виду (22.3). Однако такой вывод оказывается неверным. Дело в том, что в работе Вонсовского и Свирского [27] было показано, что появление антиферромагнетизма в системе из четного числа атомных носителей магнитного момента с одинаковыми спинами предполагает неопределенность ее мультиплетности. С точки зрения этого критерия недостаточность гейзенберговского гамильтониана (22.1) для описания антиферромагнитного состояния обусловлена тем, что его собственные функции описывают состояния с определенной мультиплетностью. Кроме того, в работе [27] было установлено, что гамильтонианы (22.7) и (22.8) имеют различное значение для стабилизации антиферромагнетизма. А именно, поскольку гамильтониан (22.7) коммутирует с оператором обращения знака времени, то его добавление к оператору (22.1) с невырожденным основным состоянием не может привести к антиферромагнетизму. Противоположный вывод работы [19] связан с использованием в ней предположения

$$\left. \begin{aligned} S_{zi} &\approx S_c - \frac{1}{2S_c} (S_{xi}^2 + S_{yi}^2), \\ S_{zj} &\approx -S_c + \frac{1}{2S_c} (S_{xj}^2 + S_{yj}^2), \\ S_c &= [S(S+1)]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (22.9)$$

Условие (22.9) эквивалентно постулированию малости отклонения антиферромагнитного состояния от состояния, описываемого неелевской волновой функцией (22.3). Указанные выводы работы [19] являются простым следствием предположения (22.9), принимаемого без доказательства.

Гамильтониан (22.8) не коммутирует с оператором обращения знака времени, и поэтому, независимо от предположения (22.9), он может привести к стабилизации основного антиферромагнитного состояния. При этом, однако, неправильно считать [см. [24] или Киттель (1967)], что оператор (22.8) играет лишь вспомогательную роль и при  $H_A \rightarrow 0$  магнитные подрешетки сохраняются. В работе [27] доказано, что при  $H_A \rightarrow 0$  антиферромагнетизм исчезает.

Для установления связи между антиферромагнетизмом и неопределенностью мультиплетности рассмотрим, следуя [27], кристалл с двумя подрешетками I и II, оператор вектора полного спина которого  $\hat{S}$  определяется суммой операторов спинов подрешеток  $\hat{S}_I$  и  $\hat{S}_{II}$ :

$$\hat{S} = \hat{S}_I + \hat{S}_{II}. \quad (22.10)$$

В антиферромагнитном состоянии (при  $H = 0$ ) результирующая самопроизвольная намагниченность равна нулю, но намагниченности подрешеток, определенные средними значениями  $z$ -проекции спинов подрешеток  $\langle \hat{S}_{Iz} \rangle$  и  $\langle \hat{S}_{IIz} \rangle$ , отличны от нуля. Таким образом, антиферромагнитное состояние требует одновременного выполнения условий:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = 0, \quad (22.11)$$

$$\langle \hat{S}_{Iz} \rangle \neq 0, \quad \langle \hat{S}_{IIz} \rangle \neq 0. \quad (22.12)$$

Из (22.10) — (22.12) следует, что

$$\langle \hat{S}_{Iz} \rangle = - \langle \hat{S}_{IIz} \rangle. \quad (22.13)$$

Введем в рассмотрение антисимметричный оператор (см. [28, 29])

$$\hat{A} = \hat{S}_I - \hat{S}_{II}. \quad (22.14)$$

Из (22.10) и (22.14) следует

$$\hat{S}_I = \frac{1}{2}(\hat{S} + \hat{A}), \quad S_{II} = \frac{1}{2}(\hat{S} - \hat{A}), \quad (22.15)$$

а из (22.11), (22.13) и (22.15) следует, что в антиферромагнитном состоянии

$$\langle \hat{S}_{Iz} \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{A}_z \rangle, \quad \langle \hat{S}_{IIz} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \hat{A}_z \rangle. \quad (22.16)$$

Таким образом, в антиферромагнитном состоянии должно выполняться неравенство

$$\langle \hat{A}_z \rangle \neq 0, \quad (22.17)$$

которое и представляет собой *необходимое* условие реализации антиферромагнетизма, определенного соотношениями (22.11) и (22.12).

Для выяснения физического смысла условия (22.17) заметим, что оператор  $\hat{A}$  переводит состояние кристалла со спином  $S$  только в состояния с  $\pm$  спинами

$$S' = S \pm 1 \quad (22.18)$$

или

$$S' = S. \quad (22.19)$$

При этом в случае (22.19) имеет место равенство [см. Ландау и Лифшиц (1963)]

$$\langle S, S_z | \hat{A}_z | S, S_z \rangle = \mathcal{A}_S^S S_z, \quad (22.20)$$

где коэффициент  $\mathcal{A}_S^S$  не зависит от  $S_z$ . Равенство (22.20) можно применить к рассмотрению тех состояний, в которых  $S$  и  $S_z$  имеют определенные значения.

Предположим сначала, что в антиферромагнитном состоянии это имеет место (нет неопределенности мультиплетности). В этом случае из (22.11) следует, что

$$\hat{S}_z = 0. \quad (22.21)$$

Подставляя (22.21) в (22.20), получаем  $\langle \hat{A}_z \rangle = 0$ , что нарушает необходимое условие (22.17). Отсюда следует, что в состояниях с *определенной* мультиплетностью и ее значением  $S_z = 0$  антиферромагнетизм *не может* реализоваться.

Этот результат указывает на несостоятельность обычного утверждения, что антиферромагнетизм есть состояние с определенным спином и  $S_z = 0$ , например синглетное состояние.

Допустим теперь, что в кристалле  $S_z$  не имеет определенного значения. Тогда из (22.11) формула (22.21) не вытекает. Если, однако, спин  $S$  имеет определенное значение, то имеет место равенство

$$\langle S | \hat{A}_z | S \rangle = \sum_{S_z} |\langle S, S_z | S \rangle|^2 \langle S, S_z | \hat{A}_z | S, S_z \rangle, \quad (22.22)$$

где  $\langle S, S_z | S \rangle$  — коэффициенты в разложении волновой функции  $|S\rangle$  по состояниям  $|S, S_z\rangle$ . Можно показать (см. [27]), что в системах с любым четным числом центров с одинаковыми спинами или в системах из *пар* центров с одинаковыми по величине спинами матричные элементы в правой части (22.22) исчезают для всех возможных значений  $S_z$  (для двух центров это было показано в работах [28, 29]). Но тогда из (22.22) следует, что

$$\langle S | \hat{A}_z | S \rangle = 0. \quad (22.23)$$

Этим самым доказано, что если система состоит из четного числа центров или из пар центров с одинаковыми спинами, то, независимо от определенности проекции спина  $S_z$ , условие (22.19) исключается, так что оператор  $\hat{A}_z$  является оператором возбуждения мультиплетности такой системы. Из сравнения (22.23) и (23.17) следует, что в системе из четного числа узлов с одинаковыми спинами антиферромагнетизм возможен лишь в состояниях с *неопределенной* мультиплетностью.

Этот вывод можно теперь использовать для анализа гейзенберговского оператора (22.1). Последний коммутирует с оператором  $\hat{S}^2$  и поэтому описывает состояния с *определенной* мультиплетностью и, следовательно, непригоден для описания антиферромагнетизма. В работе [27] показано, что если при  $A > 0$  основное состояние еще к тому же и синглетное, то можно получить другое более общее доказательство отсутствия антиферромагнетизма, не связанное с формулой (22.20). Синглетное состояние с целочисленным спином *невыврожденное*. А тогда можно показать, что если гамильтониан системы коммутирует с оператором обращения знака времени, то в любом невырожденном состоянии с целочисленным значением спина  $\langle \hat{A}_z \rangle = 0$ , а потому антиферромагнетизм невозможен [см. (22.17)\*].

\*) Качественный вывод об отсутствии дальнего антиферромагнитного порядка, определенного величиной  $\langle \hat{S}_{Iz} \rangle$ , в невырожденном основном состоянии гамильтониана, инвариантного относительно обращения знака времени, был получен в работе Пратта [30] (см. также работу [31]).

Далее можно показать (см. [27]), что оператор (22.7) не может стабилизировать антиферромагнитное состояние. Действительно, если этот оператор является малым возмущением, то энергия основного состояния гамильтониана (22.1) лишь сместится и состояние останется невырожденным. А поскольку гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{1K}$  коммутирует с оператором обращения знака времени, то, согласно сказанному выше, в основном состоянии этого гамильтониана имеет место равенство  $\langle \hat{A}_z \rangle = 0$  и по условию (22.17) антиферромагнетизм реализоваться не может. Противоположный вывод, полученный, например, в работе [19], является прямым следствием постулирования о выполнении равенств (22.9).

Рассмотрим теперь гамильтониан спиновой системы в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{1A} = |A| \sum_{\langle j, k \rangle} \hat{s}_j \hat{s}_k + p \hat{A}_z, \quad (22.24)$$

где  $p = |g\mu_B H_\lambda \exp(i, wR_k)|$ . Гамильтониан (22.24) содержит нечетный относительно обращения знака времени оператор  $\hat{A}_z$ . Отсюда можно полагать, что лишь при  $p \neq 0$  в системе возможен антиферромагнетизм. Действительно, оператор (22.24) удовлетворяет соотношению коммутации

$$\hat{S} + \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{S}^+ = -p \hat{A}^+, \quad (22.25)$$

где  $\hat{S}^\pm = \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y$ ,  $\hat{A}^\pm = \hat{A}_x \pm i \hat{A}_y$ . С другой стороны,

$$\hat{S}^+ \hat{A}^- - \hat{A}^- \hat{S}^+ = 2 \hat{A}_z. \quad (22.26)$$

Из (22.25) получаем

$$\langle \Psi_n | \hat{S}^+ | \Psi_m \rangle (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m) = p \langle \Psi_n | \hat{A}^+ | \Psi_m \rangle, \quad (22.27)$$

где  $\Psi_n$  и  $\Psi_m$  — собственные функции гамильтониана (22.24), а  $\mathcal{E}_n$  и  $\mathcal{E}_m$  — соответствующие энергии. Вместе с тем из (22.26) следует

$$\langle \Psi_n | \hat{A}_z | \Psi_n \rangle = \frac{1}{2} \sum_m [\langle \Psi_n | \hat{S}^+ | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{A}^- | \Psi_n \rangle - \langle \Psi_n | \hat{A}^- | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{S}^+ | \Psi_n \rangle]. \quad (22.28)$$

Из (22.27) и (22.28) находим

$$\langle \Psi_n | \hat{A}_z | \Psi_n \rangle = \langle \hat{A}_z \rangle = -\frac{p}{2} \sum_m \frac{|\langle \Psi_m | \hat{A}^- | \Psi_n \rangle|^2 + |\langle \Psi_m | \hat{A}^+ | \Psi_n \rangle|^2}{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n}. \quad (22.29)$$

Полагая в (22.29)  $p = 0$  и замечая, что в силу (22.27) члены с  $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_n$  не дают вклада в  $\langle \hat{A}_z \rangle$ , а при  $\mathcal{E}_m \neq \mathcal{E}_n$  знаменатели в правой части (22.29) определяются в случае  $p \rightarrow 0$  не равным нулю обменным интегралом  $A$ , получаем  $\langle \hat{A}_z \rangle = 0$ , что означает отсутствие антиферромагнетизма. Таким образом, на коэффициент  $p$  (связанный с полем  $H_A$ ) нельзя смотреть как на фактор сходимости в пределе, стремящемся к нулю. Только конечные значения  $p$  могут привести к конечной намагниченности каждой из подрешеток и соответственно к антиферромагнетизму.

В основном состоянии ( $n = 0$ ) для энергии  $\mathcal{E}_0$  имеет место при всех  $m \neq 0$  неравенство  $\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_0 > 0$ . Поэтому из (22.29) следует

$$\text{sign}(\hat{A}_z)_{00} = -\text{sign}(p),$$

это означает, что при  $p > 0$  намагниченность подрешетки I направлена против оси  $z$ , а подрешетки II — по оси  $z$ . При  $p < 0$  эти намагниченности имеют противоположные направления.

Представляет интерес выяснить возможные причины появления в гамильтониане спиновой системы члена типа  $p \hat{A}_z$ . Одной из таких причин является, например, спин-орбитальная связь. Действительно, гамильтониан этой связи для двух частиц со спинами  $\hat{S}_1$  и  $\hat{S}_2$  и орбитальными моментами  $\hat{l}_1$  и  $\hat{l}_2$  может быть представлена в виде

$$\zeta (\hat{l}_1 \hat{S}_1 + \hat{l}_2 \hat{S}_2) = \frac{\zeta}{2} (\hat{l}_1 + \hat{l}_2) \hat{S} + \frac{\zeta}{2} (\hat{l}_1 - \hat{l}_2) \hat{A}, \quad (22.30)$$

где  $\zeta$  — параметр спин-орбитальной связи,  $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$  и  $\hat{A} = \hat{S}_1 - \hat{S}_2$ . Появление в (22.30) оператора  $\hat{A}$ , связанного с изменением мультиплетности, и показывает, что спин-орбитальное взаимодействие может играть существенную роль в стабилизации антиферромагнитного состояния. Следует, однако, учесть, что в случае оператора (22.30) векторный параметр  $\hat{p} = \frac{\zeta}{2} (\hat{l}_1 - \hat{l}_2)$  оказывается функцией орбитальных

моментов, и поэтому произведение  $\hat{p} \hat{A}$  в целом инвариантно относительно обращения знака времени. Последнее означает, что условие (22.17) может выполняться только для вырожденного состояния. Таким образом, стабилизированное антиферромагнитное состояние, к которому может привести спин-орбитальная связь, вырождено. Это понятно, так как в случае  $\hat{p}_z = \frac{\zeta}{2} (\hat{l}_{1z} - \hat{l}_{2z})$  при заданной ориентации оси  $z$  нельзя

говорить об определенном знаке  $\hat{p}_z$ , и, следовательно, оба возможных направления намагниченности подрешеток связаны с одинаковой энергией. Снять это вырождение по направлению может (так же как и в случае ферромагнетизма) магнитное поле. Такие локальные магнитные поля могут возникать и не только из-за спин-орбитальной связи. Например, в случае реальных кристаллов, построенных с участием ионов  $d$ - или  $f$ -металлов, это может быть разделение роли различных  $d$ - и  $f$ -электронов в установлении атомного магнитного порядка (см., например, работу [32]).

### § 3. Нейтронографические исследования антиферромагнетиков \*)

Теоретические представления о магнитных атомных структурах в антиферро- и ферримагнетиках получили свое прямое опытное подтверждение после того, как были проведены нейтронографические исследования в работах Шалла и др. [33, 34]. Изучая картину дифракции медленных нейтронов на антиферро- и ферримагнитных кристаллах, при температурах ниже точек Нееля, соответствующих каждому из исследованных

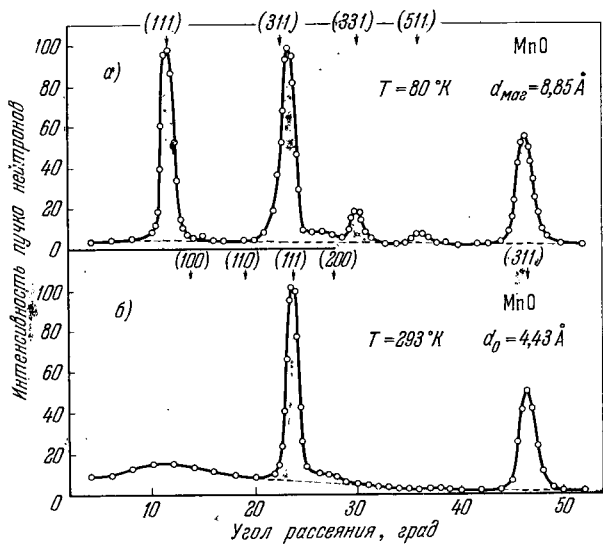


Рис. 22.1. Нейтронограммы MnO. а) При 80° К; б) при 293° К. На нейтронограмме а) видны четыре магнитных пика, соответствующие отражению от плоскостей (111), (311), (331) и (511). По оси ординат отложены значения интенсивности нейтронного пучка в единицах: число нейтронов/см<sup>2</sup>·мин.

веществ, эти авторы обнаружили, помимо «ядерных» дифракционных максимумов, обусловленных когерентным рассеянием нейтронов на периодически расположенных в пространстве атомных ядрах веществ, появление также дополнительных «магнитных» максимумов, возникающих из-за периодического распределения магнитных моментов. На рис. 22,1, а, б приведены нейтронограммы, полученные для образцов MnO в работе [33], иллюстрирующие только что сказанное.

Нейтронограмма, снятая при 293° К (рис. 22.1, б), показывает магнитное диффузное рассеяние и дифракционные пики ядерного рассеяния для отражений от плоскостей (111) и (311) решетки MnO (типа NaCl). На нейтронограмме, снятой при 80° К (рис. 22,1, а), появляются, кроме упомянутых пиков, еще дополнительные магнитные пики, не индексируемые для элементарной химической ячейки кристалла с длиной ребра  $d_0 = 4,43 \text{ \AA}$ . Эти пики легко индексируются, если за элементарную кубическую ячейку принять ячейку, длина ребра которой вдвое больше, т. е. равна  $d_{\text{маг}} = 8,85 \text{ \AA}$ . Для нее все магнитные пики индексируются для

\*) Подробнее о методах магнитной нейтронографии см. гл. 20 и 26 и монографию Изюмова и Озерова (1966).

плоскостей (111), (311), (331) и (511). Магнитный пик (311) накладывается на ядерный пик (111), как видно из асимметрии этого отражения.

На рис. 22.2 и 22.3 показана температурная зависимость высоты магнитного пика типа (111), которая воспроизводит температурный ход самопроизвольной намагниченности магнитных подрешеток. Помимо соединения MnO, магнитная сверхструктура была обнаружена в работах Шалла и др. [33] для соединений FeO, CoO, NiO и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Эриксона [35] для серии фторидов MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub> и NiF<sub>2</sub>.

В настоящее время имеется уже обширный опытный материал по использованию метода нейтронной дифракции для определения атомных магнитных структур в различных веществах.

Обычно принято считать, что результаты упругого дифракционного рассеяния нейтронов однозначно доказывают реальное существование

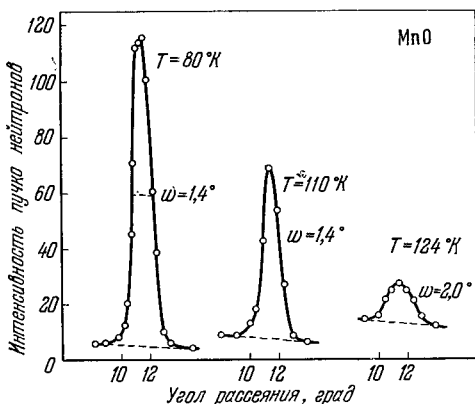


Рис. 22.2. Антиферромагнитный пик на нейтронограмме типа (111) для кристалла MnO, снятый при различных температурах ниже точки Нееля  $\Theta_N$ .  $\omega$  — полуширина пика. Вблизи  $\Theta_N$  видно заметное увеличение  $\omega$ .

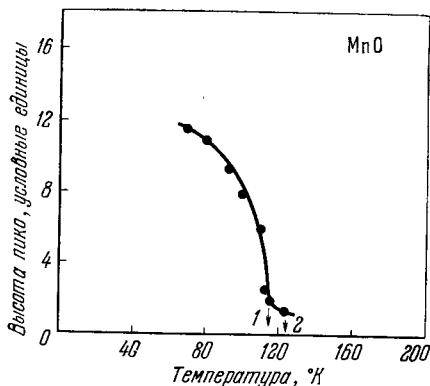


Рис. 22.3. Температурная зависимость высоты магнитного пика на нейтронограмме MnO. Стрелками 1 и 2 указаны температуры  $T_c^C$  и  $T_c^C$ , соответствующие максимумам на кривых температурного хода теплоемкости  $C$  и магнитной восприимчивости  $\chi$ .

неелевских магнитных подрешеток. В связи с этим обращаем внимание на работу Пратта [30], который показал, что если основное состояние кристалла невырожденное и гамильтониан инвариантен относительно операции обращения знака времени (см. выше § 2), поперечное сечение упругого рассеяния нейтронов при дифракции оказывается таким же, как и для неелевского состояния с магнитными подрешетками. В связи с этим Пратт делает вывод, что «нет необходимости и неверно утверждать на основании результатов упругого рассеяния нейтронов, что в основном состоянии антиферромагнетика существует дальний порядок». Фактически такой порядок существует, и его устойчивость связана с неопределенностью мультиплетности, как это показано в работе [27] (см. § 2).

#### § 4. Косвенная обменная связь в неметаллических соединениях

**1. Схема Крамерса — Андерсона.** Остановимся теперь на проблеме косвенного обмена. В подавляющем большинстве ферри- и антиферромагнетиков (MnO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub> и т. д.) магнитно активные катионы переходных металлов не являются ближайшими соседями. Между ними расположены магнитно нейтральные анионы O<sup>2-</sup>, F<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup> и т. п. (рис. 22.4 и 22.5). Поэтому расстояние между соседними катионами в антиферро- и ферримагнетиках значительно больше, чем в ферромагнитных металлах. Например, в FeO расстояние между соседними ионами Fe<sup>2+</sup> равно 4,28 Å, а в чистом  $\alpha$ -железе оно составляет всего 2,86 Å, т. е. 67% от первого. Тем не менее обменная связь (величина которой

определяется точкой Нееля, т. е.  $|A| \approx k_B \Theta_N$ ) в этих соединениях почти такого же порядка величины, как и в металлических ферромагнетиках, где магнитные ионы — ближайшие соседи. С другой стороны, если в ионных соединениях в выражении (22.1) под величиной  $A_{jk}$  подразумевать обычный интеграл обмена между магнитными ионами, то величина его должна быть по крайней мере на 2—3 порядка меньше. Отсюда с неизбежностью вытекает, что в обменной связи ионных кристаллов существенную роль играют электроны немагнитных анионов. В общем случае в ионных кристаллах следует различать два типа обменной связи: катион-катионную и катион-анион-катионную (или даже катион-анион-анион-катионную) [см. книгу Гудинафа (1969)].

Первый расчет косвенного обменного взаимодействия для случая солей Туттона и квасцов был, по предложению Ф. Блоха, проведен Крамерсом [36], который пытался объяснить результаты известных опытов по

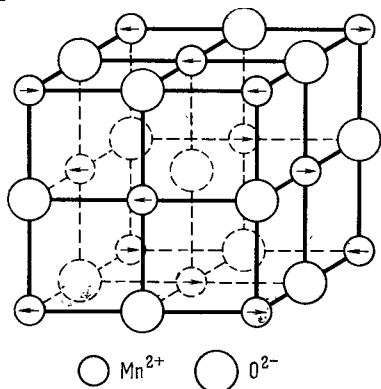


Рис. 22.4. Магнитная структура  $MnO$  (стрелки указывают направление спинов). Подобную магнитную структуру имеют окислы и других  $d$ -металлов.

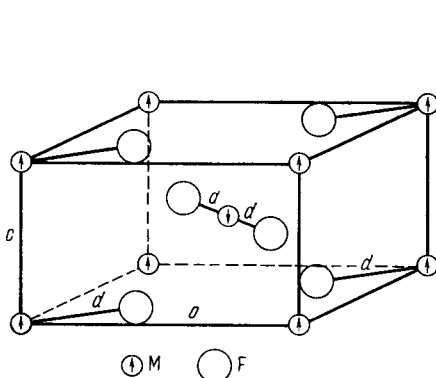


Рис. 22.5. Магнитная структура фторидов переходных элементов:  $MnF_2$ ,  $FeF_2$ ,  $CoF_2$ .  $M$  — магнитный ион  $d$ -элемента,  $F$  — ион фтора.  $a$ ,  $c$  и  $d$  — параметры решетки; кристаллохимическая и магнитная решетки совпадают.

адиабатическому размагничиванию (см. гл. 16). Эти опыты указывали на существование обменной связи между магнитными ионами, разделенными одной или несколькими диамагнитными группами (ионы галогенов, кристаллизационная вода и т. п.). Затем Бисетт [37] и Неель [38] указали на возможность косвенного обмена и для антиферромагнетиков типа окислов  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $FeO$ , ферритов и т. п. Андерсон [39—41] и другие [42—55] распространили и детальнее развили первоначальный расчет Крамерса на эти случаи. Были также предложены и отличные от крамерсовского механизмы косвенного обмена в работах [41, 56—63]. См. также обзоры по теории косвенного обмена в металлах Андерсона [64, 65], Вонсовского и Карпенко [66] и работы [67—91].

Крамерс [36] предположил, что в косвенной обменной связи существенную роль играют «виртуальные» возбужденные парамагнитные состояния анионов. В качестве простейшего примера можно рассмотреть антиферромагнитный ионный кристалл  $Mn^{2+}O^{2-}$  с кристаллической решеткой типа  $NaCl$ . Следуя Андерсону [39], для анализа косвенной связи выделим один ион кислорода и два соседних магнитных катиона марганца. Катионы  $Mn^{2+}$  имеют в незаполненном  $3d$ -слое пять электронов, их спины по правилу Хунда параллельны друг другу, а анион  $O^{2-}$  — шесть  $2p$ -электронов с нулевым суммарным спином. Для упрощения качественного рассмотрения примем, что у катионов в нормальном состоянии имеется по одному  $d$ -электрону, а у аниона по два  $p$ -электрона с противоположными проекциями спинов (синглетное состояние). Кроме такого чисто ионного состояния  $Mn^{2+}_i d$   $O^{2-}_p$   $Mn^{2+}_j d$ , в этой четырехэлектронной системе с тремя центрами необходимо учитывать примесь состояния, в котором один из

$p$ -электронов аниона  $O^{2-}$  переходит в  $3d$ - или  $4s$ -состояние катиона  $Mn^{2+}$ . Последний изменяет свою валентность (на  $Mn^+$ ), а анион  $O^-$  становится одновалентным и парамагнитным:  $Mn^{2+}_1 d_{(1)p}$  и  $Mn^{2+}_2 d,s$  и может уже участвовать в «магнитных» (обменных) взаимодействиях с другим своим соседом  $Mn^{2+}$ .

Это основное предположение крамерсовской теории косвенного обмена получило свое опытное подтверждение в измерениях ЯМР в  $MnF_2$ , проведенных Тинкхэмом [92] (на связь этой работы с проблемой крамерсовского обмена указал Блини [93]), Шульманом и Жаккарино [94, 95]. В этих опытах было обнаружено и измерено сверхтонкое взаимодействие ядерного спина диамагнитных лигандов (см. гл. 10), окружающих магнитный ион в кристалле, с их возникающими в процессе обмена «магнитными» электронами. Это взаимодействие и доказывает наглядно, что в электронных состояниях диамагнитных лигандных ионов имеется заметная «примесь» магнитных состояний. Так Шульман и Жаккарино [94] оценили, что  $p$ -электроны иона  $F^{2-}$  около 2,5% времени проводят на  $d$ -уровне иона  $Mn^{2+}$ , поэтому на ядро  $F$  и действует сильное магнитное поле собственного неспаренного ставшего «магнитным»  $p$ -электрона.

Существуют два возможных расположения аниона кислорода и двух соседних с ним катионов марганца: при первом все три иона лежат на

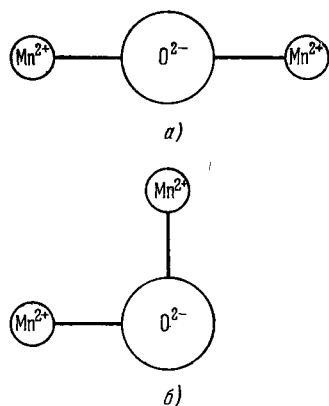


Рис. 22.6. Основные типы катион-анионных соседств в  $MnO$  и других окислов  $d$ -металлов. а) соседство  $180^\circ$ -типа; б) соседство  $90^\circ$ -типа.

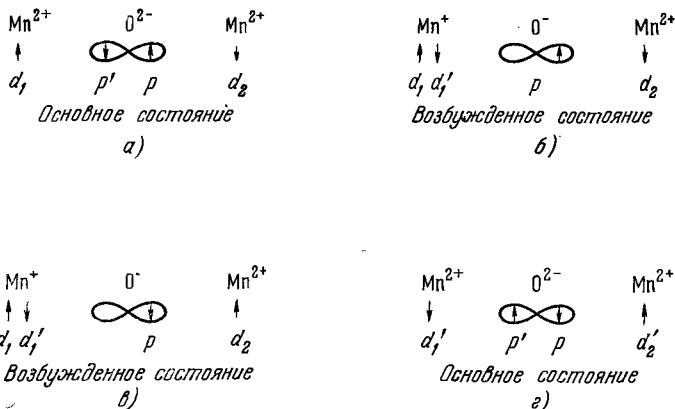


Рис. 22.7. Схема, иллюстрирующая косвенную обменную связь типа Крамерса.

одной прямой (рис. 22.6, а; взаимодействие  $180^\circ$ -типа), а при втором — прямые линии, соединяющие два иона марганца с ионом  $O^{2-}$ , составляют прямой угол (рис. 22.6, б; взаимодействие  $90^\circ$ -типа). Хотя ближайшее соседство между ионами  $Mn^{2+}$  ( $l_{90^\circ} = a\sqrt{2}$ ) соответствует второму расположению ( $90^\circ$ -связи), тем не менее, как будет показано ниже, основной косвенный обмен осуществляется не между этими ближайшими соседями  $Mn^{2+}$ , а между более удаленными ( $l_{180^\circ} = 2a$ ) ионами при расположении первого типа, т. е. при  $180^\circ$ -связи. Как следует из «аномалии» гиромагнитных отношений, орбитальные моменты в кристаллах рассматриваемого типа «заморожены». Можно предполагать, что в нормальном состоянии в ионе  $O^{2-}$  два электрона образуют замкнутую  $p$ -оболочку с гантелевидным распределением электронной плотности (рис. 22.7, а) вдоль  $180^\circ$ -связи всех трех ионов. Андерсон [39], используя обобщение векторной модели

Дирака, данное Сербером [96], рассмотрел задачу теории возмущения для подобной четырехэлектронной задачи с тремя силовыми центрами (ионами:  $Mn^{2+} - O^{2-} - Mn^{2+}$ )\*. Как только что отмечалось, наряду с основным состоянием (рис. 22.7, а), в котором имеется два  $p$ -электрона иона  $O^{2-}$  и два электрона  $d_1$  и  $d_2$  у катионов марганца на  $d$ -орбите, Андерсон учел еще одно возбужденное состояние. Из-за большой удаленности ионов  $Mn^{2+}$  в  $180^\circ$ -расположении волновые функции их  $d_1$ - и  $d_2$ -состояний практически не перекрываются. Однако в силу взаимного перекрытия гантелевидного облака  $p$ -электронов с  $d_{1,2}$ -орбитами ионов марганца возможна сильная связь между ионом  $O^{2-}$  и ионами  $Mn^{2+}$ . А именно, возможен, например, переход одного из  $p$ -электронов ( $p'$ ) иона  $O^{2-}$  в ион  $Mn^{2+}$  в состояние  $d'_1$  (рис. 22.7, б). При этом необходимо предположить, что этот  $p'$ -электрон, перешедший в  $d'_1$ -состояние, будет сильно связан с  $d_1$ -электроном, уже имеющимся в ионе  $Mn^{2+}$ . Эта связь зависит от спина, поскольку она обменная, и приводит к расщеплению энергетического уровня, а именно, энергии пары электронов  $d_1$  и  $d'_1$  в синглетном и триплетном состояниях оказываются различными:  $\mathcal{E}_{\uparrow\downarrow}^{(1)}(d_1, d'_1) \neq \mathcal{E}_{\uparrow\uparrow}^{(3)}(d_1, d'_1)$ . Таким образом, в «основном» — чисто ионном состоянии в приближении ортогональных орбит нет расщепления между синглетным и триплетным состояниями, поскольку анион  $O^{2-}$  имеет замкнутую оболочку, а катионы  $Mn^{2+}$  из-за удаленности не взаимодействуют. Напротив, в возбужденном состоянии четырехэлектронной системы имеет место расщепление между синглетной и триплетной конфигурациями спинов, ибо в этом случае может быть заметное обменное взаимодействие между оставшимися нескомпенсированным  $p$ -электроном в ионе  $O^{2-}$  и  $d_2$ -электроном во втором ионе  $Mn^{2+}$  (рис. 22.7, в), а также между электронами  $d_1$  и  $d'_1$  в первом ионе  $Mn^{2+}$ , как только что отмечалось. Окончательно, в основном состоянии (рис. 22.7, г) спины  $d$ -электронов в ионах  $Mn^{2+}$  (в состояниях  $d'_1$  и  $d_2$ ) оказываются обратными по сравнению с исходным состоянием (рис. 22.7, а). Волновая функция системы в основной  $\psi_{осн}$  и возбужденной  $\psi_{возб}$  конфигурациях имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \psi_{осн} &= \psi_{d_1}(1) \psi_{p'}(2) \psi_p(3) \psi_{d_2}(4), \\ \psi_{возб} &= \psi_{d_1}(1) \psi_{d'_1}(2) \psi_p(3) \psi_{d_2}(4). \end{aligned} \right\} \quad (22.31)$$

Оператор энергии возмущения, который связывает эти состояния, удобно представить в виде суммы двух частей

$$V = V_t + V_e, \quad (22.32)$$

где  $V_t$  — одноэлектронная часть возмущения, состоящая из кинетической энергии и энергии взаимодействия с ионным остовом, не зависящая от спинов, а  $V_e$  — кулоновское взаимодействие. Очевидно, что зависящая от спинов обменная поправка к энергии рассматриваемой системы четырех электронов от возмущения (22.32) будет отлична от нуля только в третьем приближении, если еще при этом считать, что одноэлектронные функции (22.31) точно ортогональны. Этот расчет провел Андерсон [39], а в несколько иной форме он был проделан также в работах Ван-Флека [42] и Нагамия и др. [1]. Мы не будем на нем останавливаться, а приведем лишь окончательный результат. Обменная энергия, зависящая от спинов  $d_1$  и  $d_2$  электронов, имеет вид

$$W_{\text{косв. об}} = -2A_{\text{косв}} (\hat{S}_{d_1} \cdot \hat{S}_{d_2}),$$

где

$$A_{\text{косв}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\mathcal{E}_{\uparrow\downarrow}^2} - \frac{1}{\mathcal{E}_{\uparrow\uparrow}^2} \right) b^2 A. \quad (22.33)$$

\* Довольно часто встречается также катион-анион-катионная связь с промежуточным углом (между  $180$  и  $90^\circ$ ). Например, в структуре пшинели угол составляет  $\approx 125^\circ$ , а в структуре вюрцита  $\approx 109^\circ$  [см. Гудинаф (1969)].



Здесь  $\mathcal{E}_{\downarrow}$  и  $\mathcal{E}_{\uparrow}$  — соответственно разности энергии при переходе из чисто ионного состояния в синглетное и триплетное состояния двух электронов  $d_1$  и  $d'_1$  в ионе  $Mn^{2+}$ . Для величины  $b$  имеем

$$b = \int \psi_{d_1}(\mathbf{r}) V_i \psi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Это интеграл переноса электрона из аниона  $O^{2-}$  в первый катион  $Mn^{2+}$ , а

$$A = \int \psi_{d_2}(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_2) V_e \psi_p(\mathbf{r}_1) \psi_{d_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

— обычный интеграл обмена между электронами аниона  $O^-$  и второго катиона  $Mn^{2+}$ .

В частном случае, если триплетное состояние в возбужденном ионе  $Mn_{\text{косв}}^{\uparrow\uparrow}$  исключено принципом Паули, можно считать, что  $\mathcal{E}_{\uparrow} \rightarrow \infty$ , и знак  $A_{\text{косв}}^{\uparrow\downarrow}$  определяется знаком обычного интеграла обмена  $A$ . В противоположном случае сильной хундовской связи в ионе  $Mn^{2+}$  спины электронов  $d_1$  и  $d'_1$  будут параллельны, и поэтому  $\mathcal{E}_{\downarrow} \rightarrow \infty$ ; тогда знак  $A_{\text{косв}}^{(\uparrow\uparrow)}$  будет обратным знаку  $A$ . Поскольку можно ожидать заметного перекрытия электронных облаков ионов  $O^{2-}$  и  $Mn^{2+}$ , то знак обменного интеграла  $A$  будет отрицательным. Если в магнитном ионе  $3d$ -слой заполнен больше чем наполовину (пять или более  $3d$ -электронов), то спин  $d'_1$  электрона, перешедшего из аниона, согласно принципу Паули, должен быть антипараллелен спину катиона (при этом можно считать, что  $\mathcal{E}_{\uparrow} \rightarrow \infty$ ). В этом случае следует ожидать антиферромагнетизм. Наоборот, если  $3d$ -слой магнитного иона заполнен меньше чем наполовину (менее пяти  $3d$ -электронов), то по правилу Хунда спин  $d'_1$  электрона должен быть параллелен спину катиона (при этом можно положить  $\mathcal{E}_{\downarrow} \rightarrow \infty$ ) и, следовательно, по (22.33) связь должна быть ферромагнитной. Действительно, из опыта известно, что, например, сульфиды, хлориды, фториды и окислы  $3d$ -металлов Ni, Co, Fe и Mn антиферромагнитны. Весьма показательными также являются теллуриды марганца и хрома: первый антиферромагнетик, а второй — ферромагнетик. Соединения  $VCl_2$ ,  $CrCl_2$  и  $CrO_2$  ферромагнитны, а  $MnCl_2$  и  $FeCl_2$  антиферромагнитны. Однако, как указал Шимицу [43], ряд соединений ( $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ ,  $Sr^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ ,  $Ba^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ ,  $Cr^{2+}S^{2-}$ ,  $Cr^{2+}Sb^{2-}$ ,  $Cr_2^{3+}O_3^{2-}$  и  $Mn^{4+}O_2^{2-}$ ), у которых  $3d$ -слой магнитных ионов заполнен менее чем наполовину, антиферромагнитны, а не ферромагнитны, как это казалось бы должно вытекать из только что приведенного рассуждения. Это расхождение между теорией Крамерса — Андерсона и опытом указывает на грубость количественного расчета, который используется при выводе формулы (22.33).

**2. Уточнение схемы Крамерса — Андерсона.** *а. Поляризационный механизм.* Были предложены различные усовершенствования этого расчета. Слэтер [56] обратил внимание на то, что косвенная антиферромагнитная связь между электронными спинами катионов может быть стабилизирована деформацией (поляризацией) зарядового облака внешнего слоя электронной оболочки немагнитного иона. Согласно Слэтеру, благодаря эффекту обмена (по правилу Хунда) потенциальная энергия электрона с положительным спином понижается, когда он расположен в области пространства, где имеется плотность заряда других электронов также с положительными спинами, по сравнению с тем состоянием, когда такой электрон находится в таком же распределении заряда электронов с отрицательными спинами. Поэтому, когда, например, в группе  $Mn - O - Mn$  спин электрона одного иона  $Mn^{2+}$  антипараллелен спину другого, то каждый из двух электронов иона  $O^{2-}$  смещается к тому из ионов  $Mn^{2+}$ , у которого  $d$ -электрон имеет ту же ориентацию спина. Таким образом, ион  $O^{2-}$  поляризуется и этим стабилизирует антиферромагнитную связь ионов  $Mn^{2+}$ . При ферромагнитной связи подобная стабилизация отсутствует.

*б. Учет анизотропии распределения плотности  $d$ -электронов.* Гудинаф и Леб [60] обратили внимание на то, что в работах Крамерса [36] и Андерсона [39—41] не учитывался анизотропный характер  $3d$ -орбит магнитно активных ионов (см. гл. 10). Учитывая условия симметрии и принимая явно во внимание расщепление уровней анизотропных  $3d$ -орбитальных состояний в поле лигандов, Гудинаф [58] сформулировал полумпирические правила связи между магнитно активными катионами [см. также Гудинаф (1969)], а также подчеркнул (см. [59]) важность  $90^\circ$ -катион-катионного

косвенного обмена. Правила Гудинафа [58] были также обсуждены в работе Канамори [50]. Правила Гудинафа — Канамори учитывают степень заполнения  $d$ -уровней и требований теории лигандов. В изложении Андерсона [64] эти правила формулируются следующим образом.

1. Когда у двух ионов «лепестки» электронных волновых функций магнитных орбитальных состояний направлены навстречу друг другу, так что интеграл перекрытия велик, то обмен будет антиферромагнитным. Здесь возможны три подслучая:

1) Когда «лепестки» состояний  $d_{(z^2)}$ -типа (см. гл. 10) катионов в ортоэдрических узлах образуют « $180^\circ$ -расположение», при котором эти «лепестки» направлены прямо на лигандный ион и друг к другу, возникает особо сильный косвенный обмен.

2) Когда состояния  $d_{(xy)}$ -типа магнитных катионов находятся в « $180^\circ$ -расположении», то они могут взаимодействовать с  $p_\pi$ -орбитами лигандного иона, и, следовательно, снова возникает антиферромагнетизм.

3) Если реализуется « $90^\circ$ -расположение» относительно лигандного иона, когда у одного иона занято  $d_{(z^2)}$ , а у другого —  $d_{(xy)}$ -состояние и орбита лигандного иона  $p_\pi$  для одного катиона является орбитой  $p_\sigma$  для другого, то можно также ожидать сильного перекрытия и поэтому осуществления антиферромагнитной связи \*).

II. Когда орбиты ионов расположены так, что они находятся в контакте, но не дают отличного от нуля интеграла перекрытия ( $d_{(z^2)}$  и  $d_{(xy)}$ -функции при « $180^\circ$ -расположении», когда перекрытие отсутствует по соображениям симметрии), правило предсказывает ферромагнитную связь (однако обычно не столь сильную, как антиферромагнитная).

Проиллюстрируем эти правила, следуя Канамори [50], на примере антиферромагнитного соединения  $\text{CaMnO}_3$  с кубической структурой перовскита (рис. 22.8), анализируя свойства симметрии орбитальных волновых функций катионов  $\text{Mn}^{4+}$

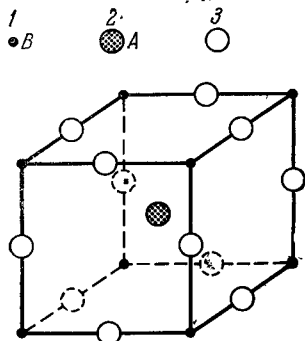


Рис. 22.8. Структура перовскита  $\text{ABO}_3$  или  $\text{ABF}_3$ . А, В — катионы. 1 — катионы, занимающие узлы типа В в вершинах куба; 2 — катионы, занимающие узлы типа А в центре куба; 3 — анионы, занимающие узлы в середине ребер куба.

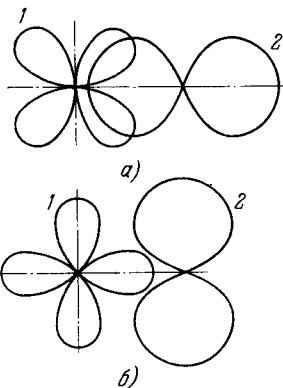


Рис. 22.9. Характер симметрии  $d$ - и  $p$ -орбит. а) 1 —  $d$ -орбита симметрии  $t_{2g}$ , 2 —  $p_\sigma$ -орбита; б) 1 —  $d$ -орбита симметрии  $e_g$ , 2 —  $p_\pi$ -орбита.

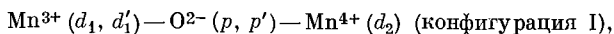
и анионов  $\text{O}^{2-}$  (см. Уоллен и Кёллер [97]). Каждый ион  $\text{Mn}^{4+}$  окружен октаэдрически ионами  $\text{O}^{2-}$ ; каждый ион  $\text{O}^{2-}$  находится в середине прямой, соединяющей два соседних иона  $\text{Mn}^{4+}$ . Последний находится под воздействием кристаллического поля кубической симметрии, в котором наимизшее состояние  $4F$  свободного иона  $\text{Mn}^{4+}$  расщепляется на три подуровня. Наинизший из них не вырожден с конфигурацией, при которой каждое из  $3d$ -состояний ( $d_{(xy)}$ ,  $d_{(yz)}$  и  $d_{(zx)}$ ) занято одним электроном. Известно (см. гл. 10), что в октаэдрическом окружении кубического поля  $t_{2g}$ -уровень (с волновыми функциями  $d_{(xy)}$ ,  $d_{(yz)}$  и  $d_{(zx)}$ ) лежит ниже, чем  $e_g$ -уровень (с волновыми функциями  $d_{(x^2-y^2)}$ ,  $d_{(2z^2-x^2+y^2)}$ ). Внешние электроны иона  $\text{O}^{2-}$  занимают  $p$ -уровень,  $p_{(x)\sigma}$ -орбита которого имеет гантелевидную форму и направлена «лепестками» к иону  $\text{Mn}^{4+}$ . Из рис. 22.9 видно, что  $p_{(x)\sigma}$ -орбита не меняет знака при вращении вокруг оси  $x$  на  $180^\circ$ , тогда как занятая  $3d$ -орбита  $t_{2g}$  иона  $\text{Mn}^{4+}$  меняет при этом свой знак. Отсюда следует, что орбитальная функция  $p_\sigma$  ортогональна  $3d$  функции  $t_{2g}$ . Незанятое состояние  $e_g$  иона  $\text{Mn}^{4+}$ , так же как и  $p_{(x)\sigma}$ , не меняет своего знака при повороте вокруг оси  $x$  на  $180^\circ$ . Поэтому парциальная ковалентная связь, включающая  $p_{(x)\sigma}$ -орбиту может образовываться с  $e_g$ -орбитой. В силу этого электрон из  $p_\sigma$ -состояния может переходить только в  $e_g$ -состояние, но не в  $t_{2g}$ -состояние. Кроме того, обменные интегралы между состоянием  $p_\sigma$  и занятым состоянием  $t_{2g}$  (из-за их взаимной ортогональности) положительны, т. е. ферромагнитны. Поэтому электрон, переходящий в ион  $\text{Mn}^{4+}$

\* ) Этот случай был добавлен Андерсоном [64].

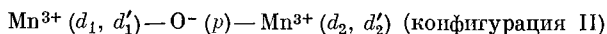
из  $p\sigma$ -состояния, будет иметь спин, параллельный спину электрона в этом ионе. А  $p$ -электрон с неспаренным спином, оставшийся на ионе  $O^-$ , будет также ферромагнитно связан со спином второго соседнего иона  $Mn^{4+}$ . Результирующее косвенное взаимодействие будет антиферромагнитным.

*в. Механизм двойного обмена.* В случае соединений типа манганитов со смешанной валентностью и структурой перовскита  $(La_{1-x}Ca_x)(Mn_{2-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$ , исследованных экспериментально Йонкером и Ван Сантенем [98] для объяснения косвенного обмена Зинер [61] предложил механизм «двойного обмена». Эти окислы при предельных составах ( $x = 0$  и  $x = 1$ ) — типичные изоляторы и антиферромагнетики. При промежуточных составах, когда  $x$  лежит в интервале 0,2—0,4, электропроводность возрастает на несколько порядков величины, вещество становится ферромагнитным и наблюдается какая-то корреляция между точкой Кюри и удельной электропроводностью.

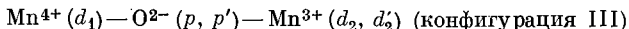
*г. Механизм Андерсона — Хасегавы.* Андерсон и Хасегава [62] произвели количественный расчет для этого случая, который был уточнен в работе Де Жена [63] (см. также обзор Андерсона [64]). Механизм двойного обмена между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  заключается качественно в следующем. Рассмотрим, как и прежде, систему трех ионов



причем предположим, что анион  $O^{2-}$  имеет два спаренных  $p$ -электрона, катион  $Mn^{3+}$  имеет два  $d$ -электрона ( $d_1, d'_1$ ) с параллельными спинами (по правилу Хунда), а катион  $Mn^{4+}$  обладает одним  $d$ -электроном ( $d_2$ ) со спином, параллельным спинам  $d_1$  и  $d'_1$ . Из конфигурации I получается



при переходе  $p$ -электрона из  $O^{2-}$  к катиону  $Mn^{4+}$  с одним электроном  $d_2$ . Затем из конфигурации II получается



при переходе электрона  $d'_1$  от  $Mn^{3+}$  к иону  $O^-$ . Существенно заметить, что двойной обмен тесно связан с переносом электронного заряда (от  $Mn^{3+}$  к  $Mn^{4+}$ ) и тем самым с явлением электропроводности.

**3. Некоторые критические замечания.** Все перечисленные выше механизмы косвенного обмена имеют весьма приближенный модельный характер. Остается необходимость в более строгой теории. За последнее время наметились две линии развития теории.

*Во-первых*, оставляя в силе основную идею работы Крамерса [36], пытаются подойти к проблеме косвенного обмена с позиций более последовательной многоэлектронной трактовки кристалла, которая была уже намечена в этой работе Крамерса. Такой подход был уже частично использован в работах Шимицу [43], Ямашита [44], Ямашита и Кондо [46], Кеффера и Огучи [51], Вонсовский и Сеидов [45] и Сеидов [55], используя полярную многоэлектронную модель кристалла Шубина — Вонсовского [99] и Боголюбова — Тябликова [100] [см. также Боголюбов (1949)], показали в общем случае, что в системе взаимодействующих электронов ионного кристалла между магнитными ионами возникает косвенное обменное взаимодействие. В отличие от трехионной модели Андерсона [39] это взаимодействие возникает не в третьем, а в четвертом приближении теории возмущений. Безразмерным параметром малости, по которому ведется разложение гамма-функции кристалла, является интеграл неортогональности атомных волновых функций соседних узлов кристаллической решетки. Для эффективного интеграла обмена получается весьма сложное выражение, которое лишь при специальных частных предположениях переходит в выражение (22.33). Аналогичные расчеты по многоэлектронной схеме (в конфигурационном представлении) были проведены Ямашита и Кондо [46].

*Во-вторых*, Андерсон [41, 64, 65] предложил новый подход к проблеме косвенного обмена; он отметил следующие трудности трактовки Крамерса.

1) Обменные эффекты появляются в 3-м и даже 4-м приближении теории возмущения, и их относительно большая величина указывает на то, что в используемом расчете ряды теории возмущения сходятся медленно и «немагнитные» члены более низкого порядка оказываются достаточно большими.

2) В работах Вонсовского и Сеидова [45], Ямашита и Кондо [46], Кеффера и Огучи [51] указан ряд других вполне отличных (от крамерсовского) эффектов возмущения, которые нет оснований не учитывать, поскольку все они того же знака и близки между собой по порядку величины. Вместе с тем небольшие изменения волновых функций часто переводят один из этих эффектов в другой. Все это указывает на то, что сам физический эффект фактически гораздо проще, чем предсказывает изложенная выше теоретическая схема крамерсовского обмена.

3) Проблема ортогональности и выбора волновых функций решается неудовлетворительно, поскольку обычно используют волновые функции свободных ионов. Однако при нормальных плотностях эти волновые функции соседних ионов заведомо перекрываются. Последнее необходимо, чтобы вообще получить антиферромагнитную связь.

Неортогональность очень сильно усложняет все расчеты, а кроме того, использование волновых функций свободных ионов, строго говоря, некорректно, так как они испытывают в кристалле существенные изменения.

4. **Новый метод Андерсона.** а. *Общие положения.* Андерсон [41, 64, 65] предложил обойти все эти трудности, рассмотрев проблему косвенного обмена в изоляторах с совершенно иной точки зрения, а именно выделить в решении проблемы следующие два этапа.

*Первый этап.* В рамках теории поля лигандов (см. гл. 10) определяется локализованная волновая функция магнитного иона, окруженного диамагнитной кристаллической средой с решеткой, без учета обменных взаимодействий с другими магнитными ионами. Экспериментальное определение взаимодействий СТС в одних и тех же солях в разбавленном и концентрированном состояниях (Клогстон и др. [101]) как в парамагнитной, так и в антиферромагнитной температурных областях (см. [94, 95]) показали, что обменные эффекты действительно не влияют на волновые функции поля лигандов. В последнем нас убеждает также согласие в величинах параметров поля лигандов и обменных интегралов в концентрированных и разбавленных системах [102, 103]. Поэтому, по крайней мере на основе экспериментальных данных, можно утверждать, что каждый магнитный ион обладает вполне определенной волновой функцией, которая не изменится заметным образом его магнитным окружением. Следовательно, есть основания считать, что расчет энергетических уровней и волновых функций отдельных магнитных ионов можно вести на основе теории поля лигандов.

*Второй этап.* Рассчитать взаимодействие двух магнитных ионов, состояния которых определены в первом этапе. Это более сложная задача, поскольку здесь вновь всплывает проблема ортогональности и т. п. Однако принятое в первом этапе представление о диамагнитной решетке облегчает вычислительную часть второго этапа. Расчет взаимодействия ведется между самими магнитными ионами без участия промежуточных анионов (их влияние учтено в первом этапе расчета). Поскольку возмущение здесь действительно малое, то можно использовать теорию возмущений, причем сходимость рядов будет хорошей. Рассмотрение непосредственного перекрытия волновых функций только магнитных ионов снимает различие между тем, что принято называть «прямым» и «косвенным» обменом \*).

Остановимся несколько подробнее на количественной стороне определения состояния изолированной спиновой  $d$ -квазичастицы в диамагнитной среде. Будем считать ради упрощения, что на каждый магнитный ион кристалла приходится один  $d$ -электрон и что каждый такой ион окружен такими же ионами, но лишенными  $d$ -электронов. Поэтому «магнитный» электрон может свободно распространяться по решетке в виде блоховской волны. Все «немагнитные» электроны находятся в замкнутых магнитно нейтральных оболочках *ионных островов*, волновые функции которых считаются заданными и не испытывают заметных изменений при магнитных возбуждениях. Тем не менее эти функции играют важную (хотя и пассивную) роль. 1) волновые функции магнитного электрона весьма существенны для расчета самосогласованного поля в кристалле и 2) они должны быть ортогональны ко всем волновым функциям ионного острова. В связи с последним Андерсон [64] указывает, что волновые функции  $d$ -электрона нельзя считать блоховскими волнами в приближении сильной связи, построенными из атомных функций, ортогональных к  $p$ -функциям. Волновые функции островов, например, у таких ярко выраженных ковалентных лигандных ионов, как  $O^{2-}$ , имеют такой вид, что способствуют образованию частично ковалентной связи с магнитными ионами. Поэтому магнитные электроны лишь номинально описываются  $d$ -функциями. Фактически эти волновые функции, оставаясь ортогональными ко всем функциям ионных островов, образуют так называемую *антисвязующую* (см. гл. 10) смесь  $d$ -функций с волновыми функциями ионов типа  $O^{2-}$  (Ван-Флек [104]; Оуэн [105]). Эта примесь  $p$ -функций в магнитной волновой функции и имеет определяющее значение для механизма *косвенного обмена* через намагнитченные ионы (т. е. механизма Крамерса!). Таким образом, мы видим, что косвенный обмен может иметь относительно большую величину даже при сильном разведении магнитных ионов прежде всего потому, что реальные волновые функции магнитных электронов в кристалле «размазаны» на достаточно большие расстояния и это размазывание является следствием ковалентной связи магнитных электронов с электронами ионных островов.

б. *Количественный расчет.* Задача об изолированной спиновой квазичастице. Математически задача с изолированной спиновой квазичастицей сводится к вычислению возмущенной многоэлектронной функции кристалла и ее преобразованию к представлению локализованных функций \*\*).

В качестве базисной системы одноэлектронных функций возьмем полную систему ортопормированных блоховских волн (см. гл. 11)  $\varphi_k^{(n)}(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор,  $k$  —

\* ) В связи с этим могут возникнуть терминологические недоразумения. Поэтому Гудинаф (1969) для обменной связи в ионных непроводящих соединениях предлагает пользоваться уже приводившимися выше терминами: катион-катионная и катион-анион-катионная связь. Можно еще указать угол между линиями, соединяющими ядра крайних ионов со средним ( $180^\circ$ ,  $90^\circ$  и промежуточный типы).

\*\* ) Мы приведем эту часть вывода, так как в обзорных статьях она обычно отсутствует.

квазиимпульс,  $n$  — номер полосы. Тогда вторично квантованная (операторная) функция электронного поля  $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$  ( $\sigma$  — спиновый индекс) запишется в виде

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \sum_f \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^f \varphi_{\mathbf{k}}^f(\mathbf{r}) + \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d \varphi_{\mathbf{k}}^d(\mathbf{r}) + \sum_e \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^e \varphi_{\mathbf{k}}^e(\mathbf{r}) \right\}. \quad (22.34)$$

Здесь  $(\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^n)^+$  и  $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^n$  ( $n = f, d, e$ ) — фермиевские операторы соответственно рождения и уничтожения отдельных электронов в одноэлектронном состоянии  $\varphi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$ . При этом операторы  $\hat{c}^f$  действуют на функции целиком заполненных полос  $f$ ,  $\hat{c}^e$  — на функции целиком пустых полос  $e$ , а оператор  $\hat{c}^d$  на функции одной  $d$ -полосы (хотя фактически их пять).

Невозмущенная волновая функция изолированной спиновой  $d$ -квантичности имеет вид по определению

$$\Psi_{\mathbf{k}\sigma} = (\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ \Psi_0 = (\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ \left[ \prod_{f, \mathbf{k}\sigma'} (\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma'}^f)^+ \right] \Psi_{\text{вак}}. \quad (22.35)$$

Здесь  $\Psi_{\text{вак}}$  — волновая функция вакуумного состояния,  $\Psi_0$  — функция чисто диамагнитной решетки. Возмущенная функция

$$\Psi' = \Psi + \delta\Psi, \quad (22.36)$$

где

$$\delta\Psi = [\mathcal{E}_0 - \hat{\mathcal{E}}_0]^{-1} V \Psi, \quad (22.37)$$

$\mathcal{E}_0$  и  $\hat{\mathcal{E}}_0$  — энергия и гамильтониан невозмущенного состояния, а

$$V = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) e^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \hat{\psi}_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma''}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \quad (22.38)$$

оператор энергии взаимодействия (кулоновское отталкивание) в представлении вторично квантования. В рассматриваемой задаче нас интересует только та часть возмущения, которая приводит к спиновой поляризации, когда электрон  $\mathbf{r}'$  переходит из  $d$ -полосы в пустую  $e$ -полосу, а электрон  $\mathbf{r}$  переходит из заполненной  $f$ -полосы в  $d$ -полосу. Для этого в формуле (22.38) следует оставить члены с операторами  $\hat{c}^f$  в  $\hat{\psi}_\sigma$ ,  $\hat{c}^d$  в  $\hat{\psi}_{\sigma'}^+$ ,  $\hat{c}^e$  в  $\hat{\psi}_{\sigma''}^+$  и  $\hat{c}^d$  в  $\hat{\psi}_{\sigma''}$ . Тогда интересующая нас часть оператора (22.38) будет иметь вид

$$\begin{aligned} V_{\text{сп}} &= \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''}} (\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^d)^+ (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma''}^e)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f \times \\ &\times \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} [\varphi_{\mathbf{k}''}^d(\mathbf{r}')]^+ [\varphi_{\mathbf{k}''}^e(\mathbf{r}')]^+ \varphi_{\mathbf{k}}^d(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}^f(\mathbf{r}') = \\ &= \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''}} (\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^d)^+ (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma''}^e)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f a(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}''', e, f). \end{aligned} \quad (22.39)$$

Используя перестановочные соотношения для ферми-операторов

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'} + \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^+ = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'}; \quad \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'} + \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = 0,$$

с помощью формул (22.39) и (22.35) легко найти, что

$$V\Psi = - \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''}} a(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}''', e, f) (\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^d)^+ (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma''}^e)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f \Psi_0. \quad (22.40)$$

Поддействуем теперь на сумму (22.40) оператором  $(\mathcal{E}_0 - \hat{\mathcal{E}}_0)^{-1}$ , учитывая, что  $\mathcal{E}_0 = \varepsilon_{\mathbf{k}}^d$ , а оператор  $\hat{\mathcal{E}}_0$  «выбрасывает» также в знаменателе энергии  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^n$  соответствующие ферми-операторам, стоящим в формуле (22.40). В итоге получаем

$$\begin{aligned} &(\mathcal{E}_0 - \hat{\mathcal{E}}_0)^{-1} V\Psi = \\ &= - \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}'''}} a(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}''', e, f) [\varepsilon_{\mathbf{k}''}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}'}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}''}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}}^d] (\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^d)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma''}^e)^+ \Psi_0. \end{aligned} \quad (22.41)$$

Поскольку функции  $\varphi_{\mathbf{k}}$  в (22.34) имеют блоховский вид  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$  для  $a(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \dots)$  получим

$$a(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}''', e, f) = \delta(\mathbf{k}'' + \mathbf{k}'' - \mathbf{k}' - \mathbf{k}) J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}''). \quad (22.42)$$

Поэтому, согласно (22.37), (22.41) и (22.42), имеем

$$\delta\Psi = - \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ k', k''}} J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') [\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e + \\ + \varepsilon_{\mathbf{k}'}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}''}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}}^d]^{-1} (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma'}^d)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f (\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e)^+ \Psi_0. \quad (22.43)$$

Выражение (22.43) и дает основную часть возмущения для спиновой поляризации. Это возмущение заключается в виртуальном переходе  $d$ -электрона с неизменным спином в пустую  $e$ -полосу, с заменой его на зависящим от спина возбуждением из  $f$ -полосы в  $d$ -полосу. Подставляя в (22.36) выражения (22.35) и (22.43) для многоэлектронной функции отдельной спиновой  $d$ -квазичастицы с квазимпульсом  $\mathbf{k}$  и спином  $\sigma$  (с учетом спиновой поляризации), окончательно получаем

$$\Psi'(\mathbf{k}, \sigma) = (\hat{S}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ \Psi_0, \quad (22.44)$$

где  $(\hat{S}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+$  — эффективный ферми-оператор рождения, связанный, согласно (22.43) и (22.35), с обычными ферми-операторами формулой

$$(\hat{S}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ \approx (\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ - \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ k', k''}} J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') [\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}''}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}}^d]^{-1} \times \\ \times (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma'}^d)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f (\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e, \sigma)^+ = (\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ + \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ k', q}} \Phi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(q, e, f) (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma'}^d)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f (\hat{c}_{\mathbf{k}-q, \sigma}^e)^+, \quad (22.45)$$

где

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(q, e, f) = J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') [\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e + \varepsilon_{\mathbf{k}''}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}}^d]^{-1}; \quad \mathbf{k}'' - \mathbf{k}' = \mathbf{q}.$$

Для того чтобы подчеркнуть квазилокализованный характер  $d$ -квазичастиц (узкие полосы), целесообразно ввести функции Ванье [106]

$$\hat{c}^d(\mathbf{R}, \sigma) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^d.$$

Такой переход в (22.45) дает

$$[\hat{S}^d(\mathbf{R}, \sigma)]^+ = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) (\hat{S}_{\mathbf{k}\sigma}^d)^+ = \\ = [\hat{c}^d(\mathbf{R}, \sigma)]^+ - N^{-1/2} \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ \mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''}} J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') [\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e + \\ + \varepsilon_{\mathbf{k}''}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^f]^{-1} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) (\hat{c}_{\mathbf{k}''\sigma'}^d)^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f (\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^e, \sigma)^+. \quad (22.46)$$

Можно сделать некоторые заключения относительно зависимости интеграла  $J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'')$  от векторов  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$ ,  $\mathbf{k}''$ . Для этого введем также преобразования Ванье и для блоховских функций

$$\Phi_{\mathbf{k}}^d(\mathbf{r}) = N^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) f^d(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (22.47)$$

Подставляя (22.47) в  $J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'')$  [см. также (22.39)] и производя там замену  $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$  (и оставляя члены с  $\mathbf{R}' = \mathbf{R}''$  — приближение локализованности), находим

$$J_{\mathbf{k}}(e, f, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') = N^{-1} \sum_{\mathbf{R}'\mathbf{R}''} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{2i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \exp[i(\mathbf{k}''\mathbf{R}'' - \mathbf{k}'\mathbf{R}')] \times \\ \times [f^d(\mathbf{r} - \mathbf{R}'')]^+ f^d(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') [\Phi_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}-\mathbf{k}''}^e(\mathbf{r}')^+]^+ \Phi_{\mathbf{k}'}^f(\mathbf{r}) \approx \\ \approx N^{-1} \sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{2i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k}'' - \mathbf{k}')} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \exp[i(\mathbf{k}'' - \mathbf{k}')\mathbf{R}'] \times \\ \times [f^d(\mathbf{r} - \mathbf{R}')^+]^+ f^d(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') [\Phi_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}-\mathbf{k}''}^e(\mathbf{r}')^+]^+ \Phi_{\mathbf{k}'}^f(\mathbf{r}) = J(e, f, \mathbf{k}'' - \mathbf{k}', \mathbf{k}'). \quad (22.48)$$

Для квазилокализованных частиц также имеем

$$\varepsilon_{\mathbf{k}''}^d - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^d \approx 0. \quad (22.49)$$

Подставляя (22.48) и (22.49) в (22.46), находим

$$[\hat{S}^d(\mathbf{R}\sigma)]^+ = [cd(\mathbf{R}\sigma)]^+ + \sum_{\substack{e, f, \sigma' \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}' - \mathbf{k}}} J(e, f; \mathbf{k}'' - \mathbf{k}, \mathbf{k}') [e_{\mathbf{k}'' + \mathbf{k} - \mathbf{k}'}^e - e_{\mathbf{k}'}^f]^{-1} \times \\ \times \exp[-i(\mathbf{k}'' - \mathbf{k}) \mathbf{R}] [\hat{c}^d(\mathbf{R}, \sigma')]^+ (\hat{c}_{\mathbf{k}'' + \mathbf{k} - \mathbf{k}'}^e, \sigma')^+ \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^f. \quad (22.50)$$

Операторы  $S$  из (22.45) или (22.50) определяют кинетическую энергию спиновых  $d$ -квазичастиц

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}, \sigma}^+ S_{\mathbf{k}, \sigma}. \quad (22.51)$$

Строго говоря, сумма в (22.51) должна браться для всех пяти  $d$ -полос.

Если  $\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \text{const}$ , то подходящей совокупностью исходных квантованных одно-электронных функций являются локализованные функции Ванье, образованные с помощью операторов (22.46). Даже если зависимость  $\varepsilon$  от  $\mathbf{k}$  слаба по сравнению с таковой для других энергий, входящих в расчет (очень узкая  $d$ -полоса), что фактически имеет место, то локализованные функции могут служить хорошим исходным приближением. Зависимость  $\varepsilon$  от  $\mathbf{k}$  можно при этом трактовать как малое возмущение. Оно мало, так как происходит не из-за перехода электрона от диамагнитного иона к парамагнитному, а от эффектов более высокого порядка малости — переходов разнообразных типов от катиона к катиону. Здесь, как уже отмечалось, проявляется одно из преимуществ рассматриваемой трактовки. В этих локализованных функциях уже включены все взаимодействия  $d$ -электронов с электронами диамагнитных остовов, которые априори могут быть сильными. В качестве возмущения используется лишь перекрытие волновых функций катионов, которое всегда мало в рассматриваемых соединениях.

Другое удобство локализованных  $d$ -квазичастиц заключается в том, что, пренебрегая членами  $\varepsilon^d(\mathbf{k})$  в большом энергетическом знаменателе [см., например, (22.49)], входящем в рассматриваемые многоэлектронные функции, можно сильно упростить выражение для спиновой поляризации [см. (22.50)]. Последняя принимает вид почти такой же, как и при расчете спиновой поляризации около парамагнитных атомных ядер (Рудерман — Киттель [107]).

Для получения полного ряда пяти локализованных  $d$ -функций, суммы в (22.46) должны фактически распространяться по пяти полосам. Эти пять локализованных функций образуют в общем случае приводимое представление точечной группы ионного кристалла (см. гл. 10). В случае кубических кристаллов функции можно сгруппировать в виде двух неприводимых совокупностей:  $t_{2g}$  — с симметрией типа  $xy, yz, zx$  и  $e_g$ -типа  $y^2 - x^2, 2z^2 - x^2 - y^2$ . Введем новый индекс  $n$  для этих двух неприводимых представлений  $\hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma)$ . Бегущую волну спиновой  $d$ -квазичастицы  $j$ -й ветви  $d$ -полосы можно тогда записать в виде

$$(\hat{S}_{\mathbf{k}\sigma}^j)^+ = N^{-1/2} \sum_n a_{nj} \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) [\hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma)]^+. \quad (22.52)$$

Подставляя выражение (22.52) в (22.51), находим

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = N^{-1} \sum_{n, \mathbf{R}, \mathbf{k}, \sigma, j} \varepsilon(\mathbf{k}, j) |a_{nj}|^2 [\hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma)]^+ \hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma) + \\ + N^{-1} \sum_{n, n'(\mathbf{R} \neq \mathbf{R}')} \varepsilon(\mathbf{k}, j) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')] a_{nj} a_{n'j}^+ \hat{S}_n^+(\mathbf{R}\sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma).$$

Если ввести обозначения

$$\mathcal{E}_{\text{сп}} = N^{-1} \sum_{\mathbf{R}j} \varepsilon(\mathbf{k}j) |a_{nj}|^2, \quad (22.53)$$

$$b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}^{nn'} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}j} \varepsilon(\mathbf{k}j) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')] a_{nj} a_{n'j}^+, \quad (22.54)$$

то для энергии квазичастицы находим

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \sum_{n, \sigma, \mathbf{R}} \mathcal{E}_{\text{сп}} S_n^+(\mathbf{R}\sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma) + \sum_{\substack{n, n' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}^{nn'} S_n^+(\mathbf{R}\sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}'\sigma). \quad (22.55)$$

Здесь  $\mathcal{E}_{\text{сп}}$  из (22.53) — уровни энергии в кристаллическом поле, несколько большие по величине, чем постоянные  $b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}^{nn'}$ , играющие роль *интегралов переноса* зонной теории в приближении сильной связи. В принципе обе эти величины можно получить фурье-преобразованием из коэффициентов  $a_{nj}$  и спектра  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Практически же их вычисляют или измеряют по свойствам локализованных функций и рассматривают как основные параметры теории. Тогда итогом всего изложенного рассмотрения является следующее.

Совокупность многоэлектронных функций (22.44) описывает локализованные спины на катионах с единственными отличными от нуля недиагональными матричными элементами полного гамильтониана задачи, равными интегралам переноса (22.54). Таким образом, за исключением этих интегралов переноса, все остальные величины характеризующие свойства спинов катионов должны определяться истинно многоэлектронными эффектами взаимодействия.

в. *Взаимодействие магнитных квазичастиц.* Перейдем теперь ко второй части проблемы, т. е. рассмотрим взаимодействие между магнитными электронами. Наибольшее взаимодействие испытывают магнитные электроны, находящиеся в одном узле решетке. Здесь можно указать два типа связи:

1) Квазикулоновское электростатическое отталкивание двух электронов в одном и том же ионе. Его легко найти из выражения (22.38), подставляя туда вместо квантованных функций (22.34) функции Ванье

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{R}, n} \hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma) f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \dots$$

В итоге находим

$$U_{\text{отталкив}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}; n, n' \\ \sigma, \sigma'}} U_{nn'} \hat{S}_n^+(\mathbf{R}, \sigma') \hat{S}_n^+(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma'), \quad (22.56)$$

где

$$U_{nn'} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |f_n(\mathbf{r})|^2 |f_{n'}(\mathbf{r}')|^2 e^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}; \quad (22.57)$$

здесь  $U_{nn'}$  — энергия кулоновского отталкивания электронов в одном ионе (в случае свободного иона эта энергия порядка  $15 \text{ эВ}$ ). В кристалле эта величина несколько меньше из-за диэлектрической поляризации. В грубом приближении можно пренебречь зависимостью энергии (22.57) от индексов  $n$  и  $n'$ , положив  $U_{nn'} \approx U$ . Зависимость  $U$  от  $n$  и  $n'$  определяется так называемыми интегралами Слэтера, характеризующими в свободном ионе взаимную ориентацию орбитальных моментов. Они имеют существенное значение при расчете параметров кристаллического поля. Энергия  $U$  способствует локализации электронов в решетке. Действительно, если в каждом ионе имеется  $m$  электронов, то полная энергия отталкивания в  $N$  узлах равна  $(N/2) m(m-1)U$ . Если же в одном из узлов будет  $m+1$ , а в другом  $m-1$  электронов, то полная энергия равна

$$\frac{N}{2} m(m-1)U + \left[ \frac{1}{2} m(m+1) + \frac{1}{2} (m-1)(m-2) - m(m-1) \right] U = \frac{N}{2} m(m-1)U + U.$$

Поэтому в нулевом приближении можно считать, что все электроны локализованы в своих узлах и всякое нарушение локализации связано с затратой большой энергии  $U$ . Учет энергии (22.56) не дает расщепления по спину. Это сразу видно, если записать выражение (22.56) в несколько иной форме, используя перестановочные соотношения для ферми-операторов

$$\begin{aligned} \hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma) \hat{S}_{n'}(\mathbf{R}\sigma') &= -\hat{S}_{n'}(\mathbf{R}\sigma') \hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma), \quad \hat{S}_n^+(\mathbf{R}\sigma) \hat{S}_{n'}(\mathbf{R}\sigma') = \\ &= \delta_{nn'} \delta_{\sigma\sigma'} - \hat{S}_{n'}(\mathbf{R}\sigma') \hat{S}_n^+(\mathbf{R}\sigma), \end{aligned}$$

а также произведя замену

$$\sum_{\sigma} \hat{S}_n^+(\mathbf{R}\sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}\sigma) = \hat{n}_n(\mathbf{R}),$$

где  $n_n(\mathbf{R})$  — оператор числа квазичастиц. В итоге находим

$$U_{\text{отталкив}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}n} U_{nn} n_n(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}nn'} U_{nn'} n_{n'}(\mathbf{R}) n_n(\mathbf{R}). \quad (22.58)$$

2) Обменная энергия  $d$ -электронов внутри иона по аналогии с (22.56) имеет вид

$$U_{\text{обм}}^{\text{внут}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}; n \neq n' \\ \sigma, \sigma'}} J_{nn'} \hat{S}_n^+(\mathbf{R}, \sigma') \hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}_{n'}(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}_{n'}(\mathbf{R}, \sigma'),$$

где

$$J_{nn'} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' f_n^+(\mathbf{r}) f_{n'}^+(\mathbf{r}') f_n'(\mathbf{r}) f_{n'}(\mathbf{r}') e^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \quad (22.59)$$

— обычный интеграл обмена.



Эта энергия возникает только для параллельных спинов и имеет характер *притяжения*: два электрона в состояниях с подобными волновыми функциями имеют тенденцию избегать друг друга благодаря образованию «фермиевской дырки», которая возникает, когда спины параллельны и они испытывают *меньшее* электростатическое отталкивание. Поэтому всегда, когда это возможно, спины внутри ионов параллельны (правило Хунда, см. гл. 2).

Теперь рассмотрим взаимодействия между электронами *соседних* ионов. Во-первых, это квазикулоновское отталкивание

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \sum_{\substack{n, n' \\ \sigma \sigma'}} U_{nn'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \hat{S}_n^+(\mathbf{R}', \sigma') \hat{S}_n^+(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}_n(\mathbf{R}', \sigma'),$$

где

$$U_{nn'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2 |f_{n'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}')|^2 e^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}. \quad (22.60)$$

Выражение (22.60) слабо зависит от  $n$  и  $n'$ . Поскольку в состояниях нулевого порядка распределение электронов однородно, то энергия (22.60) лишь несколько снижает энергию, необходимую для перехода электрона из узла  $\mathbf{R}$  в узел  $\mathbf{R}'$ . Для типичных расстояний между катионами ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) эта энергия порядка 6 эв (что меньше энергии  $U \approx 15 \text{ эв}$ ).

Наибольший интерес для нас представляет *обменная связь* между электронами *различных ионов*. Будем решать эту задачу в рамках теории возмущений в операторной форме, предложенной Боголюбовым и Тябликовым [100] [см. также Боголюбов (1949) и [108]]. В качестве малого безразмерного параметра  $\varepsilon$  выбирается интеграл перекрытия волновых функций магнитных электронов. Тогда оператор энергии системы ищется в виде ряда по степеням  $\varepsilon$ , а именно

$$\hat{\mathcal{E}} = \hat{\mathcal{E}}_0 + \varepsilon \hat{\mathcal{E}}_1 + \dots$$

Здесь оператор  $\hat{\mathcal{E}}_0$  по (22.55) и (22.58) имеет вид

$$\hat{\mathcal{E}}_0 = \sum_{\mathbf{R}} \left( \mathcal{E}_{\text{сп}} - \frac{1}{2} U \right) n(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} U n(\mathbf{R}) n(\mathbf{R}),$$

[см. формулу (7.26) в обзоре Вонсовского [108]], а оператор  $\hat{\mathcal{E}}_1$  в силу (22.55) имеет вид (индексы  $n$  и  $n'$  опускаем)

$$\hat{\mathcal{E}}_1 = \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \sigma} b_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \hat{S}^+(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}(\mathbf{R}', \sigma).$$

Задача сводится к приближенному решению уравнения Шредингера:

$$(\hat{\mathcal{E}}_0 + \varepsilon \hat{\mathcal{E}}_1 - \mathcal{E}) C = 0,$$

где  $C$  — искомая волновая функция. Пусть  $\mathcal{E}_0$  — наинизший уровень нулевого приближения  $\hat{\mathcal{E}}_0 C_0 = \mathcal{E}_0 C_0$ , где  $C_0$  — волновая функция нулевого приближения. Введем оператор проекции  $\hat{P}$ , определяемый равенством

$$\hat{P} C = C_0.$$

Тогда уравнения теории возмущения для определения энергии системы в первом, втором и третьем приближении соответственно будут иметь вид

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) C_0 = \varepsilon \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P} C_0, \quad (22.61)$$

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) C_0 = \hat{P} [\varepsilon \hat{\mathcal{E}}_1 - \varepsilon^2 (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P}) (\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P})] \hat{P} C_0, \quad (22.62)$$

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0) C_0 = \hat{P} \{ \varepsilon \hat{\mathcal{E}}_1 - \varepsilon^2 (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P}) (\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P}) + \\ + \varepsilon^3 (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P}) (\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P} - \Delta_0) (\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} (\hat{\mathcal{E}}_1 - \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P}) \} \hat{P} C_0, \end{aligned} \quad (22.63)$$

где

$$\Delta_0 = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0}{\varepsilon}.$$

Из (22.61) для первого приближения имеем

$$\Delta \mathcal{E}_1 = \varepsilon \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P} = \varepsilon \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}', \sigma} b_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \hat{P} \hat{S}^+(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}(\mathbf{R}', \sigma) \hat{P} = 0,$$

поскольку [см. (7.53) в обзоре [108]] всегда выполняется условие

$$\hat{P}\hat{S}^+(\mathbf{R}, \sigma)\hat{S}(\mathbf{R}', \sigma)\hat{P} = 0 \quad (\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'). \quad (22.64)$$

Таким образом, первая поправка к энергии равна нулю:  $\Delta\mathcal{E}_1 = 0$ . Для вычисления второй поправки из (22.62) с учетом (22.64) находим

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_2 = & -\varepsilon^2 \hat{P} \hat{\mathcal{E}}_1 (\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} \hat{\mathcal{E}}_1 \hat{P} = -\varepsilon^2 \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_1', \sigma_1} \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_2', \sigma_2} b_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_1'} b_{\mathbf{R}_2 \mathbf{R}_2'} \times \\ & \times \hat{P} \hat{S}^+(\mathbf{R}_1, \sigma_1) \hat{S}(\mathbf{R}_1', \sigma_1) (\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} \hat{S}^+(\mathbf{R}_2, \sigma_2) \hat{S}(\mathbf{R}_2', \sigma_2) \hat{P}. \end{aligned} \quad (22.65)$$

Для упрощения (22.65) используем соотношения теории возмущений

$$(\hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0)^{-1} \hat{S}^+(\mathbf{R}_2, \sigma_2) \hat{S}(\mathbf{R}_2', \sigma_2) \hat{P} = \frac{1}{\Delta(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_2')} \hat{S}^+(\mathbf{R}_2, \sigma_2) \hat{S}(\mathbf{R}_2', \sigma_2) \hat{P},$$

[см., например, формулу (7.60) обзора [108]], а также равенство

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{S}^+(\mathbf{R}_1, \sigma_1) \hat{S}(\mathbf{R}_1', \sigma_1) \hat{S}^+(\mathbf{R}_2, \sigma_2) \hat{S}(\mathbf{R}_2', \sigma_2) \hat{P} = \\ = \delta_{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} \delta_{\mathbf{R}_1' \mathbf{R}_2'} \hat{S}^+(\mathbf{R}_1, \sigma_1) \hat{S}(\mathbf{R}_1', \sigma_1) \hat{S}^+(\mathbf{R}_1', \sigma_2) \hat{S}(\mathbf{R}_1, \sigma_2) \hat{P}. \end{aligned}$$

Полагая далее в (22.65)  $\varepsilon = 1$  и опуская оператор  $\hat{P}$ , находим окончательно для поправки энергии во втором приближении

$$\Delta\mathcal{E}_2 = - \sum_{\substack{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'; \\ \sigma, \sigma'}} \frac{b_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}}{\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{R}')} \hat{S}^+(\mathbf{R}, \sigma) \hat{S}(\mathbf{R}', \sigma) \hat{S}^+(\mathbf{R}', \sigma') \hat{S}(\mathbf{R}, \sigma'). \quad (22.66)$$

Нам осталось найти смысл энергии  $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  [и перейти к спиновым операторам в узлах  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$ ]. Согласно Боголюбову (1949), величина  $\Delta = \hat{\mathcal{E}}_0 - \mathcal{E}_0$  имеет смысл прироста энергии, когда в узле  $\mathbf{R}$  появляется дырка, т. е.  $n(\mathbf{R}) = 0$ , а в узле  $\mathbf{R}'$  — двойка, т. е.  $n(\mathbf{R}') = 2$ . Как было показано выше, эта энергия равна  $U$ . Таким образом,

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \approx U. \quad (22.67)$$

Используя далее условие квазигомеополярности (т. е. условие того, что каждое состояние  $n$  всегда занято одним электроном)

$$\hat{S}_n^+(\mathbf{R}^+) \hat{S}_n(\mathbf{R}^+) + \hat{S}_n^+(\mathbf{R}^-) \hat{S}_n(\mathbf{R}^-) \equiv n_n(\mathbf{R}^+) + n_n(\mathbf{R}^-) \equiv 1,$$

легко находим связь между ферми-операторами и операторами спиновых проекций

$$\left. \begin{aligned} n_n(\mathbf{R}^+) - n_n(\mathbf{R}^-) &= 2\hat{S}_z^n(\mathbf{R}), \\ \hat{S}_n^+(\mathbf{R}^+) \hat{S}_n(\mathbf{R}^-) &= \hat{S}_+^n(\mathbf{R}) = \hat{S}_x^n(\mathbf{R}) + i\hat{S}_y^n(\mathbf{R}), \\ \hat{S}_n^+(\mathbf{R}^-) \hat{S}_n(\mathbf{R}^+) &= \hat{S}_-^n(\mathbf{R}) = \hat{S}_x^n(\mathbf{R}) - i\hat{S}_y^n(\mathbf{R}). \end{aligned} \right\} \quad (22.68)$$

Подставляя (22.67) в (22.66) и переходя от ферми-операторов к операторам спина по (22.68), находим вместо (22.66) окончательное выражение для косвенного обменного взаимодействия (по Андерсону [41])

$$\Delta\mathcal{E}_2^{ob} = \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{|b_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}|^2}{U} \left( 2\hat{S}_{\mathbf{R}} \hat{S}_{\mathbf{R}'} - \frac{1}{2} \right). \quad (22.69)$$

Роль эффективного косвенного интеграла обмена играет величина

$$A_{\text{косв}}^{\text{эфф}} = \frac{|b_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}|^2}{U}. \quad (22.70)$$

Из (22.69) сразу же видно, что если спины в узлах  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  параллельны, то энергия  $\Delta\mathcal{E}_2^{ob}$  равна нулю (при этом нет уменьшения, т. е. выигрыша энергии системы в этом приближении). Наоборот, при антипараллельных спинах имеем выигрыш в энергии:  $\Delta\mathcal{E}_2^{ob} = -2|b|^2/U$ . Поэтому при наполовину заполненных орбитальных состояниях в узлах  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  мы всегда имеем дело с отрицательной антиферромагнитной связью. Антиферромагнитный характер этого косвенного обменного эффекта следует из того факта, что интеграл переноса  $b_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$  связан с переходом электрона без изменения спина. В силу того, что перекрывающиеся орбитальные состояния заполнены наполовину, а принцип Паули позволяет в каждом орбитальном состоянии находиться только одному электрону с данной ориентацией спина, переход может осуществляться, только если электроны в узлах  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  антипараллельны. По приближенным оценкам интеграл

$|b|$  порядка 0,2—0,5 эв. Поскольку энергия  $U$  порядка 5—10 эв, то для косвенного обменного интеграла имеем:  $1/10—1/150$  эв или  $1000—200^\circ \text{K}$  для соответствующих точек Нееля, например во фторидах и оксидах. Подчеркнем (см. Андерсон [64, 65]), что теория возмущений при выводе формулы (22.69) хорошо оправдывается, поскольку величина  $|b|/U \approx 1/10$ . Кроме того, в данном случае хорошим приближением является и гейзенберговский гамильтониан с учетом только члена, пропорционального скалярному произведению  $\hat{S}_R \hat{S}_{R'}$ . Член следующего (четвертого) порядка, пропорциональный  $(\hat{S}_R \hat{S}_{R'})^2$ , будет порядка  $b^4/U^3$ , т. е. составляет всего лишь  $10^{-2}$  от (22.70), и поэтому им можно пренебрегать, хотя такие эффекты высшего порядка теперь наблюдаются в микроволновых спектрах растворенных пар магнитных ионов (см. Статс и др. [109]).

Проведенный выше расчет для случая одной  $d$ -полосы можно легко обобщить на более сложный случай пяти  $d$ -полос, когда появляется много эффективных обменных интегралов данного типа между каждой парой занятых орбитальных состояний. По аналогии с выводом (22.69) получаем во втором приближении теории возмущений

$$\Delta \mathcal{E}_2 = \sum_{R \neq R'} \sum_{n, n'} \left[ -\frac{1}{2} + 2\hat{S}_R(n) \hat{S}_{R'}(n') \right] \frac{|b_{R-R'}^{nn'}|^2}{U}.$$

Можно также вычислить поправку к энергии в третьем приближении, используя уравнение (22.63). Проводя здесь вычисления, аналогичные тем, которые делались при выводе (22.70), но гораздо более трудоемкие, мы приходим в итоге к выражению

$$\Delta \mathcal{E}_3 = -2 \sum_{n, n'} \sum_{n' (\neq n')} \sum_{R \neq R'} \frac{|b_{R-R'}^{nn'}|^2}{U^2} J_{nn'} \left[ \frac{1}{2} + 2\hat{S}_n(R) \hat{S}_{n'}(R') \right],$$

где  $J_{nn'}$  дается формулой (22.59). Следовательно, в третьем приближении возникает положительное ферромагнитное косвенное обменное взаимодействие с эффективным обменным интегралом

$$J_{3 \text{ косв}}^{\text{эфф}} = \frac{2 |b_{R-R'}^{nn'}|^2 J_{nn'}}{U^2}. \quad (22.71)$$

Интеграл (22.71) меньше интеграла (22.70) в  $J_{nn'}/U$  раз и составляет от него  $1/5—1/10$  долю. Поэтому этот ферромагнитный эффект возникает лишь в том случае, если отсутствует антиферромагнитный эффект (22.69) или при условии больших  $b$  или малых  $U$ . Этот эффект, кроме того, может осуществляться лишь при условии, что взаимодействуют узлы, в одном из которых орбитальное состояние занято наполовину, а в другом оно пустое или целиком заполненное. Действительно [см. Гудинаф (1969)], предположим, что состояние  $n$  в ионе  $R$  заполнено наполовину, а  $n'$  и  $R'$  полностью свободно. Простой, не зависящий от спина переход в этом случае возможен, если в ионе  $R'$  имеется неперекрывающееся (или ортогональное) частично занятое состояние  $n''$ . Если в ионе  $R'$  имеется частично занятое состояние  $n''$ , то интеграл переноса будет больше, если спин переносимого электрона параллелен спину в состоянии  $n''$ , благодаря обменной связи внутри иона в  $R'$ , пропорциональной внутреннему обменному интегралу  $J_{n'n''} = J_{\text{внутр}}$ . Это и приводит к записанному выше ферромагнитному эффекту третьего порядка (22.71). Если орбитальное состояние  $n$  в  $R$  заполнено наполовину, а состояние  $n'$  в  $R'$  заполнено целиком, возможен лишь переход из  $R'$  в  $R$  и обратно. Спин переносимого электрона должен быть антипараллелен спину в  $R$ . Если состояние  $n''$  в  $R'$  занято частично, обменная связь внутри иона в  $R'$  благоприятствует переходу электрона  $n'$ , который имеет антипараллельный спин  $n''$ . Поэтому, переносимый электрон имеет спин, антипараллельный полному спину в обоих ионах  $R$  и  $R'$ , а атомные моменты связаны ферромагнитно. Это тот же эффект третьего порядка, даваемый в (22.71). Имеются еще другие обменные эффекты. Среди них наиболее заметным является истинный прямой обмен. Энергия этого обмена имеет вид

$$\mathcal{E}_{\text{пр. обм}} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{R \neq R' \\ n, n'}} J_{R-R'}^{nn'} \left[ \frac{1}{2} + 2\hat{S}_n(R) \hat{S}_{n'}(R') \right],$$

где по аналогии с интегралом внутреннего обмена  $J_{nn'}$  из (22.59)

$$J_{R-R'}^{nn'} = \int dr dr' f_n^+(r-R) f_n(r-R') f_{n'}^+(r'-R') f_{n'}(r'-R) e^2 |r-r'|^{-1}. \quad (22.72)$$

Интеграл (22.72) всегда положителен. Поскольку функции  $f_n(r-R)$  в (22.72) имеют вид

$$f_n \approx \psi_d + \epsilon \psi_{\text{лиганд}},$$

интеграл (22.72) из-за малости перекрытия функций  $\psi_d$  может быть взят только с функциями лигандных ионов. Поэтому по порядку величины  $J_{R-R}^{nn'} \approx \varepsilon^4 J_{nn'}$ , где  $J_{nn'} \approx (1/10) Ry$ . С другой стороны,  $|b| \sim \varepsilon^2 \cdot 1 Ry$  и  $U \approx 1 Ry$ , следовательно,

$$|b|^2 U^{-1} \approx \varepsilon^4 \cdot 1 Ry > \varepsilon^4 J_{nn'} \approx \varepsilon^4 \frac{1}{10} Ry.$$

Все остальные обменные взаимодействия оказываются еще меньше. Более подробно об этом можно прочесть в оригинальной статье Андерсона [41] и его обзорах [64, 65]. Там же можно найти обсуждение результатов сравнения теории с опытом [см. также обзор Вонсовского и Карпенко [66]]. Вопрос о косвенном взаимодействии в ферро- и антиферромагнитных полупроводниках, где возможно участие не только локализованных электронов немагнитных анионов, но и «свободных» носителей заряда в толще проводимости (электроны и дырки), детально рассмотрен в фундаментальном обзоре Метфесселя и Маттиса [110] (см. также работы Карпенко и Бердышева [180] и Нагаева (см. ссылку [528] к гл. 20), в которых мы и отсылаем читателей).

Отметим здесь также, что Андерсон [64, 65] показал, что энергия косвенной обменной связи, определяющая магнитный порядок в диэлектриках, непосредственно связана с параметрами перекрытия и ковалентности, которые измеряются в опытах по ЯМР (см., например, [111, 112]). В работе Петрова и Смоленского [113] показано, что в случае диэлектрического антиферромагнетика  $\text{NaNiF}_3$  имеется хорошее качественное согласие с теорией косвенного обмена по Андерсону [41]. Дальнейшее развитие теории косвенного обмена см. в работах [70—91, 114—118, 566—569], а также в обзорах [64, 65, 66, 110].

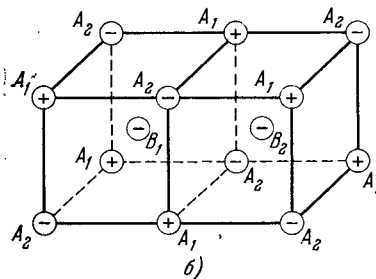
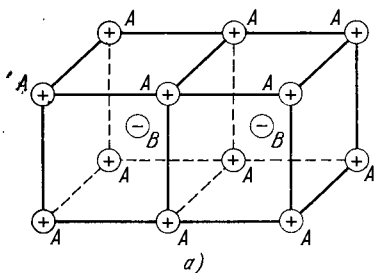


Рис. 22.10. Антиферромагнитный порядок в о. д. к. решетке. а) Порядок первого типа с узлами решетки сорта А и В; б) порядок второго типа с узлами решетки сорта  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ . Кружки означают узлы кристаллической решетки, занятые магнитно активными ионами. Знаки + и - в кружках показывают соответственно две антипараллельные ориентации проекций атомных магнитных моментов ионов.

## § 5. Квазиклассическая теория антиферромагнетизма (приближение молекулярного поля)

**1. Общие замечания.** Перейдем теперь к рассмотрению общей теоретической трактовки явления антиферромагнетизма. Здесь, как и в случае ферромагнетизма (гл. 19), целесообразно начать с квазиклассической трактовки по методу, эквивалентному теории вейссовского молекулярного поля\*). Ограничимся при этом рассмотрением простейшего случая коллинеарного расположения магнитных моментов атомов в узлах кристаллической решетки.

В гл. 17 уже были указаны типичные магнитные характеристики антиферромагнетиков (см. рис. 17.5 и 17.6)\*\*). Фактически первые опытные исследования магнитной восприимчивости антиферромагнитных

соединений выполнили еще в 1911—1915 гг. Вейсс и Фуа [134], Ишивара [135], Хонда и Соне [136], Хонда и Ишивара [137], однако первое исследование, в котором было по существу экспериментально открыто явление антиферромагнетизма, относится к 1938 г. и принадлежит Бисетту и др. [138]. Один из результатов их исследований для  $\text{MnO}$  для образца из прессованного порошка приведен на рис. 17.5. В более поздней работе Бисетта и Тсаи [139] был исследован монокристалл антиферромагнитного

\*) Первые работы в этом направлении принадлежат Ландау [5], Неелю [6, 7, 38], Ван-Флеку [119], Дрессенандту [120], Рудницкому [121] и Канеру [122]. См. также более поздние работы [40, 123—133], а также обзоры Боровика-Романова [3], Андерсона [64, 65] и монографии Смита и Вейна (1962), Гудинафа (1969), Турова (1963) и Смарт (1968).

\*\*) Полная сводка (на начало 1970 г.) точек Кюри и Нееля практически всех (до 3500 веществ) упорядоченных магнетиков и библиография даны в таблицах Конолли и Копенхавера [565].

Некоторые свойства антиферромагнитных (неметаллических) соединений  
(Гудинаф (1969), Нагамия и др. [1])

Соединение	Тип структуры	Симметрия при $T > \Theta_N$	Структура решетки магнитных катионов	Значения $\bar{\mu}$ , $\mu_B$	$\Theta_N$ , °К	$\frac{\Theta_{ПМ}}{\Theta_N}$	Тип атомного магнитного порядка	Значения $\bar{\mu}$ , $\mu_B$ в магнитно-упорядоченном состоянии	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MnO	NaCl	Кубическая	г. ц. к.	5,95	122	5,0	Рис. 22.11, <i>a</i>	5,0	[33, 143, 144]
FeO	NaCl	То же	» » »	4,6	198	1,0	То же	3,3	[33, 145—147]
CoO	NaCl	» »	» » »	5,1	291	1,1	» »	3,8	[33, 145, 148]
NiO	NaCl	» »	» » »	4,6	520	5,0	» »	2,0	[145, 149—153]
$\alpha$ -MnS	NaCl	» »	» » »	5,6	130	3,1	» »	5,0	[33, 143, 144]
$\beta$ -MnS	ZnS	» »	» » »	5,82	160	6,1	Рис. 22.11, <i>b</i>	5,0	[33, 143, 144]
MnS <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	» »	» » »	6,30	77	8	То же	5,0	[154]
MnF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (рутил)	Тетрагональная ( $c/a < 1$ )	о. ц. тетрагональная	5,7	72	1,6	Рис. 22.12, <i>a</i>	5,0	[145, 35]
FeF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	То же	То же	5,6	79	1,5	То же	4,64	[145, 35]
CoF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	» »	» »	5,13	37	1,4	» »	3,0	[35, 155]
NiF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	» »	» »	3,5	78,5—83	2,0	» »	2,0	[35, 155, 158]
MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	» »	» »	—	84	—	АФС	—	[145, 35, 159]
FeS	NiAs	Гексагональная	Простая гексагональная	5,25	600	1,9	Рис. 22.13, <i>a</i> (I)	4,0	[160—164]
FeCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	Тригональная	Слоистая из плоскостей [111]	5,36	24	—2,0	То же	4,5	[165, 166]
CoCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	То же	То же	5,26	25	—1,5	» »	3,1	[165, 166]
NiCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	» »	» »	3,3	50	—1,4	» »	—	[165, 167]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	» »	Сложная слоистая	5,92	953	2,1	Рис. 22.13, <i>b</i>	5,0	[33, 168—173]
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	» »	То же	3,73	307	1,6	Рис. 22.13, <i>a</i>	—	[174—177]
FeCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	» »	о. ц. тригональная	5,3	20—35	0,4—0,7	*)	5,0	[145, 178, 179]
CuF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (искаженный рутил)	Моноклинная	о. ц. моноклинная	—	78	—	—	—	[156, 157]

\*) Соседние магнитные моменты ионов вдоль оси [0001] последовательно антипараллельны.

соединения  $MnF_2$  и обнаружена резкая анизотропия магнитной восприимчивости (см. рис. 17.6).

В работах Стоута и Адамса [140] и Миллара [141] были обнаружены характерные аномалии удельной теплоемкости в  $MnF_2$  и  $MnO$  с максимумами вблизи точек Нееля  $\Theta_N$  (см. также гл. 18). Аномалии вблизи  $\Theta_N$  наблюдаются и для других физических свойств антиферромагнетиков. В качестве примера можно указать, что рентгеноструктурные измерения показали, что кристаллическая решетка некоторых антиферромагнетиков испытывает небольшую деформацию при переходе через точку Нееля в ходе их охлаждения. Например, окислы  $MnO$ ,  $FeO$  и  $NiO$ , имеющие г.ц.к. решетку ниже  $\Theta_N$ , испытывают сжатие или расширение вдоль нормали к ферромагнитным плоскостям (111), становясь слабо ромбоэдрическими (см., например, Уиллис и Руксби [142]).

В табл. 22.1 приведены некоторые характеристики типичных антиферромагнитных соединений.

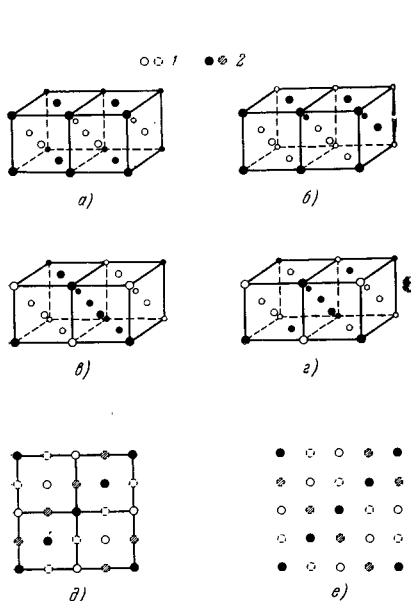


Рис. 22.11. Различные типы коллинеарных антиферромагнитных атомных структур. 1 — узлы с проекциями магнитных моментов ионов одного направления (+) и 2 — узлы с проекциями магнитных моментов ионов противоположного направления (-). а) г.ц.к. решетка — первый тип; б) г.ц.к. — третий тип; в) г.ц.к. — второй тип I; г) г.ц.к. — второй тип II; д) г.ц.к. — четвертый тип I и е) г.ц.к. — четвертый тип II. На схемах д и е показан вид сверху на две соседние плоскости типа (100) — сплошные белые и черные кружки соответствуют узлам, лежащим на верхних гранях кубов, а пунктирные (белые и штрихованные) — узлам, лежащим на соседней плоскости, проходящей через центры боковых граней куба [Гудинаф (1969)].

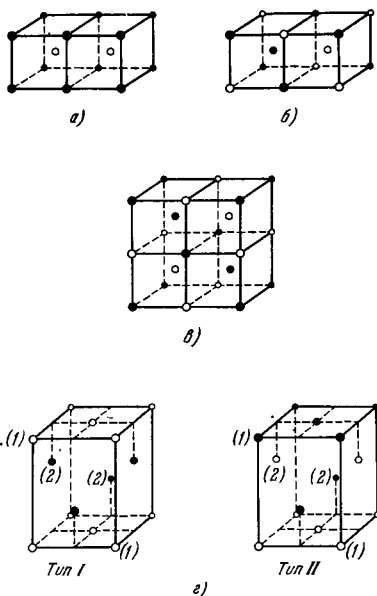


Рис. 22.12. То же, что и в рис. 22.11. а) о.ц.к. решетка — первый тип; б) о.ц.к. — второй тип; в) о.ц.к. — третий тип; г) решетки  $Mn_2Sb$  I и II с катионами (1), имеющими тетраэдрическую и катионами (2) — октаэдрическую координацию [Гудинаф (1969)].

В антиферромагнитном кристалле с п.к. или о.ц.к. решеткой можно без труда выделить две коллинеарные, антипараллельные намагниченные магнитные подрешетки (рис. 22.10, а) А и В, причем каждый узел подрешетки А будет иметь ближайшими соседями только узлы второй подрешетки (В) и наоборот. Но может быть и другой случай, когда антиферромагнитный порядок устанавливается в самих этих подрешетках (рис. 22.10, б). В г.ц.к. решетке нельзя произвести такое простое разбиение на подрешетки [40], ибо среди узлов ближайших соседей к данному

имеются также ближайшие соседи между собой. В этом более сложном случае вводят не две простые кубические подрешетки, а целых четыре, и возможно антиферромагнитное упорядочение двух типов (см. рис. 17.4).

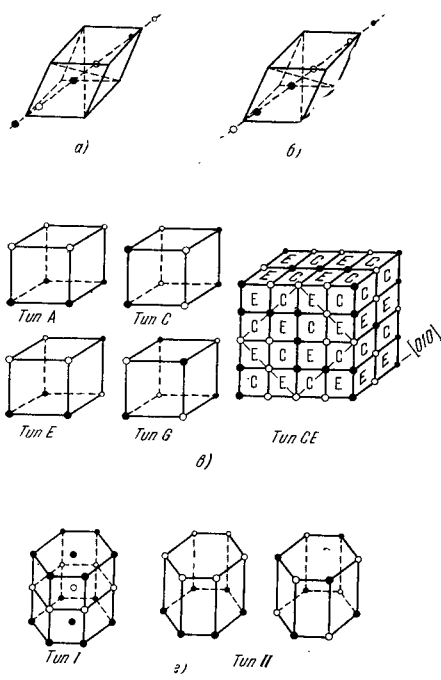


Рис. 22.13. То же, что и на рис. 22.11. а) Решетка корунда с магнитной структурой типа I; б) с магнитной структурой типа II; в) п. к. решетка с различными типами магнитных структур — А, С, Е, G и смещенная структура CE — с шахматным расположением цепочек элементарных кубов со структурами С и Е вдоль оси [010]; г) гексагональная решетка со структурами типа I и типа II [Гудинаф (1969)].

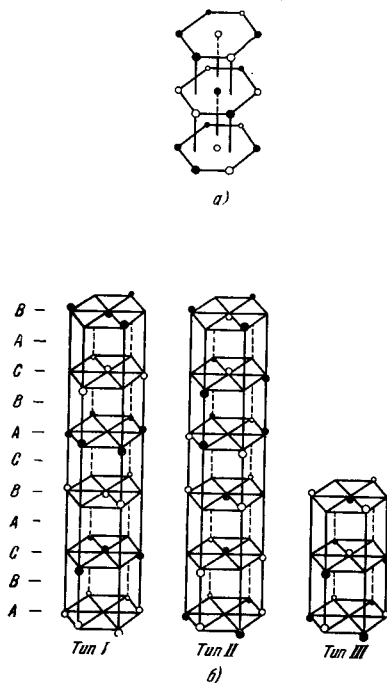


Рис. 22.14. То же, что и на рис. 22.11. а) Решетка с гекс. п. у. — третий тип магнитного порядка (см. рис. 22.13, в); б) структура ильменита, три типа магнитного порядка I, II и III. Буквами В, А и С обозначены соседние в решетке базисные плоскости различного типа [Гудинаф (1969)].

На рис. 22.11—22.14 приведены [Гудинаф (1969)] различные типы коллинеарных антиферромагнитных структур, найденных с помощью нейтронной дифракции.

**2. Случай двух подрешеток.** Рассмотрим подробнее случай антиферромагнитного монокристалла с двумя подрешетками, являющегося системой кристаллохимически эквивалентных ионов. В гамильтониан системы входит изотропное электростатическое обменное взаимодействие магнитных ионов, их энергия во внешнем постоянном магнитном поле  $H$ , направленном вдоль оси  $z$  ( $H_x = H_y = 0, H_z = 0$ ), и внутренние магнитные взаимодействия, снимающие вырождения по направлению (в кристалле) намагниченностей подрешеток. Учет магнитного анизотропного взаимодействия в антиферромагнетиках не является тривиальным. Как и в случае ферромагнетиков, это более слабое, чем изотропный обмен, взаимодействие в значительной степени определяет магнитное поведение антиферромагнетиков во внешних полях, т. е. вид их кривых намагничивания. Кроме того, магнитные взаимодействия могут влиять и на взаимную ориентацию и величину атомных магнитных моментов, например привести к слабой неколлинеарности магнитных моментов подрешеток, к нарушению компенсации их магнитных моментов (см. ниже). Вопрос о происхождении и учете магнитной анизотропии в антиферромагнетиках рассматривался многими авторами (см., например, [7, 1, 123, 124, 129, 130, 181]).

Оставляя пока рассмотрение вопроса о происхождении анизотропии, примем лишь сам факт ее существования \*). Введем в выражение для гамильтониана, согласно методу Боголюбова — Тябликова [100] \*\*), вместо *изотропного* параметра (интеграла) обменного взаимодействия  $A_{\alpha\alpha'}$  ( $\alpha, \alpha'$  — номера магнитных ионов) *анизотропный* параметр  $A_{\alpha\alpha'}^j$  ( $j = x, y, z$ ). Тогда обменный гамильтониан [см., например, (22.1)] в «анизотропном обобщении» и с учетом энергии во внешнем поле  $H$ , примет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{об. аниз}} = -\frac{1}{2} \sum_{j, \alpha_1 \neq \alpha'_1} A_{\alpha_1 \alpha'_1}^j \hat{\sigma}_{\alpha_1}^j \hat{\sigma}_{\alpha'_1}^j - \frac{1}{2} \sum_{j, \alpha_2 \neq \alpha'_2} A_{\alpha_2 \alpha'_2}^j \hat{\sigma}_{\alpha_2}^j \hat{\sigma}_{\alpha'_2}^j - \\ - \sum_{j, \alpha_1, \alpha_2} A_{\alpha_1 \alpha_2}^j \hat{\sigma}_{\alpha_1}^j \hat{\sigma}_{\alpha_2}^j - \sum_{j, \alpha_1} \mu_j \hat{\sigma}_{\alpha_1}^j H_j - \sum_{j, \alpha_2} \mu_j \hat{\sigma}_{\alpha_2}^j H_j. \quad (22.73)$$

Здесь  $\alpha_1, \alpha'_1$  и  $\alpha_2, \alpha'_2$  — номера магнитных ионов соответственно для первой и второй магнитных подрешеток,  $\hat{\sigma}_{\alpha}$  ( $\hat{\sigma}_{\alpha}^x, \hat{\sigma}_{\alpha}^y, \hat{\sigma}_{\alpha}^z$ ) — оператор единичного вектора спина,  $\mu$  ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) — вектор магнитного момента иона. Определим вначале основное состояние антиферромагнетика (при  $T = 0^\circ \text{K}$ ) в классическом приближении в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Операторы спинов в (22.73) заменим классическими векторами с условиями нормировки:

$$\sum_j (\sigma_{\alpha}^j)^2 = 1 \quad (j = x, y, z). \quad (22.74)$$

Ограничимся простейшим случаем одноосной магнитной анизотропии. Единственную ось анизотропии направим вдоль оси  $z$ . Тогда, следуя Аматуни [181], будем иметь

$$A_{\alpha\alpha'}^x = A_{\alpha\alpha'}^y = A_{\alpha\alpha'}, \quad A_{\alpha\alpha'}^z = A_{\alpha\alpha'} + \Delta A_{\alpha\alpha'}, \quad \mu_x = \mu_y = \mu_1 \neq \mu_z. \quad (22.75)$$

Если пренебречь поверхностными эффектами, то можно ввести следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 \neq \alpha'_1} A_{\alpha_1 \alpha'_1} &= \frac{N}{4} \sum_{\alpha'_1 (\neq \alpha_1)} A_{\alpha_1 \alpha'_1} = A_1 I_0^2; & \frac{1}{2} \sum_{\alpha_2 \neq \alpha'_2} A_{\alpha_2 \alpha'_2} &= A_2 I_0^2; \\ \sum_{\alpha_1 \alpha_2} A_{\alpha_1 \alpha_2} &= 2A_{12} I_0^2; \\ \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 \neq \alpha'_1} \Delta A_{\alpha_1 \alpha'_1} &= \frac{N}{4} \sum_{\alpha'_1 (\neq \alpha_1)} \Delta A_{\alpha_1 \alpha'_1} = B_1 I_0^2; \\ \frac{1}{2} \sum_{\alpha_2 \neq \alpha'_2} \Delta A_{\alpha_2 \alpha'_2} &= B_2 I_0^2; & \sum_{\alpha_1 \alpha_2} \Delta A_{\alpha_1 \alpha_2} &= 2B_{12} I_0^2. \end{aligned} \right\} \quad (22.76)$$

Здесь для удобства введены безразмерные параметры обмена  $A_1 = A_2 = A$  и  $A_{12}$  и безразмерные константы анизотропии  $B_1 = B_2 = B$  и  $B_{12}$  соответственно «внутри» каждой из двух *эквивалентных* подрешеток (1 и 2) и «между подрешетками» ( $A_{12}$  и  $B_{12}$ );  $I_0$  — намагниченность насыщения подрешетки.

Ради упрощения выкладок предположим, что векторы намагниченностей подрешеток ( $I_0 \sigma_{\alpha}$ ) и внешнего поля компланарны и лежат в плоскости  $yz$  ( $H_x = \sigma_{\alpha}^x = 0$ ). Далее введем углы  $\vartheta_{\alpha}$  между векторами  $I_0 \sigma_{\alpha}$  и осью  $z$  и обозначения

$$\zeta_{\alpha} = \cos \vartheta_{\alpha} = \sigma_{\alpha}^z, \quad \eta_{\alpha} = \sin \vartheta_{\alpha} = \sigma_{\alpha}^y \quad (\alpha = 1, 2). \quad (22.77)$$

\*) См. обзор Канамори [182].

\*\*) См. также работу Аматуни [181].



Тогда гамильтониан (22.73) в классическом приближении примет вид

$$\mathcal{H}_{об. аниз} = \text{const} - AI_0^2(\zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \eta_1^2 + \eta_2^2) - 2A_{12}I_0^2(\eta_1\eta_2 + \zeta_1\zeta_2) - BI_0^2(\zeta_1^2 + \zeta_2^2) - 2B_{12}I_0^2\zeta_1\zeta_2 - I_0(\eta_1 + \eta_2)H_y - I_0(\zeta_1 + \zeta_2)H_z. \quad (22.78)$$

**3. Изотропный случай (явления опрокидывания магнитных подрешеток и разрушения антиферромагнитного порядка).** Рассмотрим сначала самый простой случай практически изотропного антиферромагнетика, когда можно считать, что  $B/A$ ,  $B_{12}/A_{12} \approx 0$ , и направим поле  $H$  вдоль оси  $z$  ( $H_y = 0$ ,  $H_z = H$ ). Тогда (22.78) примет вид

$$\mathcal{H}_{об}^0 = \text{const} - AI_0^2(\zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \eta_1^2 + \eta_2^2) - 2A_{12}I_0^2(\eta_1\eta_2 + \zeta_1\zeta_2) - I_0(\zeta_1 + \zeta_2)H. \quad (22.79)$$

При  $H = 0$  минимуму  $\mathcal{H}_{об}^0$  будет соответствовать антипараллельная ориентация намагниченностей подрешеток:  $\zeta_1 = -\zeta_2$ ,  $\eta_1 = -\eta_2$ , если

$$A_{12} < 0 \quad \text{и} \quad A > 0. \quad (22.80)$$

Таким образом, в данном случае критерием антиферромагнетизма является условие отрицательности параметра обмена  $A_{12} < 0$  между ионами разных подрешеток и положительность этого параметра ( $A > 0$ ) внутри каждой подрешетки. Легко видеть, что условие  $A > 0$  не является необходимым для энергетической выгоды антиферромагнитного состояния\*). Следует также помнить, что в силу короткодействующего характера обменных сил и, как правило, заметно больших расстояний между ионами ближайшими соседями внутри одной подрешетки, чем между ионами двух разных подрешеток, мы имеем  $|A_{12}| \gg |A|$ . Равновесное значение  $\mathcal{H}_{об}^0$  и соответствующие ориентации векторов намагниченности подрешеток при заданной величине поля  $H$  находим из обычных условий минимума (22.79) при добавочных условиях (22.74), которые принимают вид:  $\zeta_1^2 + \eta_1^2 = \zeta_2^2 + \eta_2^2 = 1$ . Вводя лагранжеры множители  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , получаем следующие условия экстремума функции (22.79) ( $\partial\mathcal{H}_{об}^0/\partial\zeta_i = 0$ ;  $\partial\mathcal{H}_{об}^0/\partial\eta_i = 0$ ,  $i = 1, 2$ ):

$$\left. \begin{aligned} (2AI_0^2 + \lambda_1)\zeta_1 + 2A_{12}I_0^2\zeta_2 &= -I_0H, \\ 2A_{12}I_0^2\zeta_1 + (2AI_0^2 + \lambda_2)\zeta_2 &= -I_0H, \\ (2AI_0^2 + \lambda_1)\eta_1 + 2A_{12}I_0^2\eta_2 &= 0, \\ 2A_{12}I_0^2\eta_1 + (2AI_0^2 + \lambda_2)\eta_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (22.81)$$

Решения уравнений (22.81) в предельном случае очень слабых полей

$$\frac{H}{2|A_{12}|I_0} \ll 1 \quad (22.82)$$

имеют вид

$$\eta_1 + \eta_2 = 0, \quad \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta = \frac{H}{4|A_{12}|I_0}, \quad \lambda_1 = \lambda_2 = 2(A_{12} - A)I_0^2. \quad (22.83)$$

Таким образом, в случае слабых полей ( $H \ll 4|A_{12}|I_0$ ), т.е. когда энергия магнитных моментов относительно внешнего поля гораздо меньше, чем обменная связь между соседними ионами разных подрешеток, и когда магнитная анизотропия исчезающе мала, намагниченности подрешеток поворачиваются в поле  $H$  так, что вектор их разности  $I_0(\sigma_1 - \sigma_2)$ \*\*) ориентируется перпендикулярно вектору  $H$  (см. рис. 22.15). Это явление

\*) Различные комбинации знаков и соотношений абсолютных величин обменных интегралов были подробно исследованы, например, в работах Нееля [38].

\*\*) Этот вектор коллинеарен с векторами  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  лишь при  $H = 0$ . Ориентация вектора  $(\sigma_1 - \sigma_2)$  в плоскости  $xy$  остается при этом неопределенной в силу обычного вырождения при изотропной энергии взаимодействия в этой плоскости. Это вырождение снимается при учете магнитной анизотропии в этой плоскости.

поворота намагниченности подрешеток в магнитном поле принято называть *опрокидыванием подрешеток антиферромагнетика в магнитном поле* (spin-flipping).

С ростом поля векторы намагниченностей подрешеток начинают поворачиваться в направлении поля \*). Это явление называют разрушением антиферромагнитного порядка или *схлопыванием магнитных подрешеток*. Результирующая намагниченность вдоль оси z растет с полем линейно:

$$I_z = I_0(\zeta_1 + \zeta_2) = 2I_0\zeta = \frac{1}{2|A_{12}|} H \quad (22.84)$$

с восприимчивостью, равной

$$\chi_{\perp}^0 = \frac{1}{2|A_{12}|}.$$

Порядок величины  $\chi_{\perp}^0$  легко определить, если вспомнить обычную оценку обменной

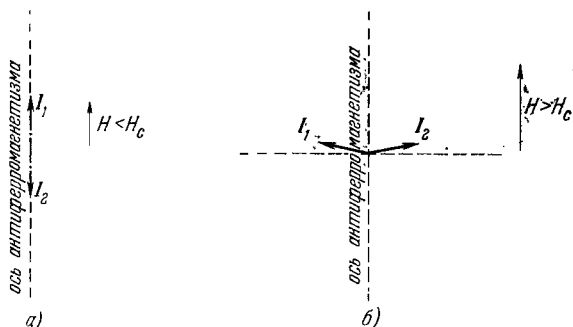


Рис. 22.15. Явление опрокидывания магнитных подрешеток в анизотропном антиферромагнетике. Внешнее поле  $H$ : а) меньше поля опрокидывания  $H_c$ ; б) больше поля  $H_c$ .

энергии через температуру Нееля:  $|A_{12}| I_0^2/N \approx k_B \Theta_N \approx 10^{-15}$  эрг,  $I_0 \approx 10^2$  гс,  $N \approx 10^{23}$ ,  $|A_{12}| \approx 10^4$  и, следовательно,  $\chi_{\perp}^0 \approx 10^{-4}$ , что качественно согласуется с данными опыта (см. измерение  $\chi_{\perp}$  на монокристалле  $MnF_2$  [139], а также рис. 17.6).

В предельном случае очень сильных полей (при  $T \approx 0^\circ K$ )

$$\frac{H}{4|A_{12}|I_0} > 1 \quad \text{или} \quad H > \frac{k_B \Theta_N}{\mu_{\text{эфф}}} = H_E, \quad (22.85)$$

где  $H_E$  — эффективное поле обменного взаимодействия, а  $\mu_{\text{эфф}} \approx I_0/N$  — величина порядка атомного магнитного момента, имеем

$$\eta_1 = \eta_2 = 0, \quad \zeta_1 = \zeta_2 = 1, \\ \lambda_1 = \lambda_2 = -I_0 H - 2(A_{12} + A)I_0^2.$$

Таким образом, в очень сильных полях ( $H \gg |A_{12}|I_0 \approx 10^6$  э) все магнитные моменты ионов антиферромагнетика могут быть направлены вдоль внешнего поля (намагниченности подрешеток «схлопнулись»), и кристалл будет подобен ферромагнитному домену, намагниченному до насыщения. Эффективное поле обменной связи  $H_E \approx k_B \Theta_N / \mu_{\text{эфф}}$  является вторым \*\*) критическим полем, разрушающим антиферромагнетизм (т. е. самопроизвольную намагниченность подрешеток), оно определяется из условия равенства  $k_B \Theta_N \approx \mu_{\text{эфф}} H_E$ . Очевидно, что с ростом температуры величина  $H_E$  будет уменьшаться, стремясь к нулю при  $T \rightarrow \Theta_N$ . Экспериментально эта зависимость была исследована в работах Генри [183, 184], Гийсмана и др. [185]. На рис. 22.16 для  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$  (по данным Генри [184]) приведена фазовая диаграмма с кривой  $H_E(T)$ , которая выделяет из плоскости  $H, T$  область антиферромагнетизма ( $H < H_E(T), T < \Theta_N$ )

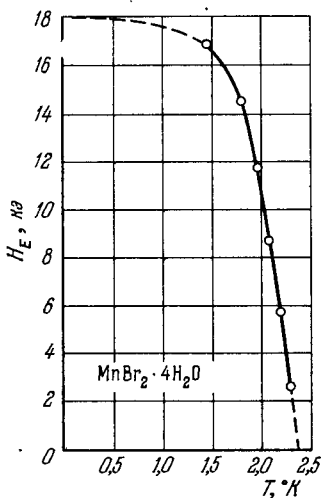


Рис. 22.16. Фазовая диаграмма  $H_E(T)$  для  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ .

\*) Наглядно это можно представить себе как закрывающийся «зонтик», ручка которого лежит вдоль оси z.

\*\*) Первое критическое поле  $H_c$  соответствует опрокидыванию подрешеток. В отсутствие магнитной анизотропии оно равно нулю ( $H_c = 0$ ).

от парамагнитной области (при  $H = 0$ ). Теоретически эта фазовая диаграмма антиферромагнетизма была рассмотрена в работах Власова [123], Гортера и ван Пески-Тинбергена [186] и Нееля [187] (см. ниже).

**4. Влияние анизотропии \***. а. *Случай  $H = 0$* . Выясним теперь, как изменится формула (22.78) при учете магнитной анизотропии ( $B, B_{12} \neq 0$ ). Рассмотрим сначала случай  $H = 0$  и определим равновесную естественную ориентацию намагниченностей подрешеток, обусловленную внутренними магнитными силами. Принимая условие (22.80) и решая задачу по определению экстремума (22.78) при  $H = 0$  и добавочных связях (22.74), находим два возможных антиферромагнитных состояния. *Первое состояние:*

$$\begin{aligned} \eta_1^{(1)} = \eta_2^{(1)} = 0, \quad \zeta_1^{(1)} = -\zeta_2^{(1)}, \quad |\zeta_1^{(1)}| = |\zeta_2^{(1)}| = 1, \quad \lambda_1^{(1)} = \lambda_2^{(1)} = \\ = 2(A_{12} - A)I_0^2 + 2(B_{12} - B)I_0^2, \\ \mathcal{H}_{об. аниз}^{(1)} = 2(A_{12} - A - B_{12} - B) \end{aligned} \quad (22.86)$$

и второе состояние:

$$\begin{aligned} \zeta_1^{(2)} = \zeta_2^{(2)} = 0, \quad \eta_1^{(2)} = -\eta_2^{(2)}, \quad |\eta_1^{(2)}| = |\eta_2^{(2)}| = 1, \quad \lambda_1^{(2)} = \lambda_2^{(2)} = 2(A_{12} - A)I_0^2, \\ \mathcal{H}_{об. аниз}^{(2)} = 2(A_{12} - A). \end{aligned} \quad (22.87)$$

Решение (22.86) реализуется, если соответствующее ему значение энергии меньше, чем для решения (22.87), т. е. при условии

$$B_{12} - B < 0 \quad \text{или} \quad B > B_{12}. \quad (22.88)$$

При этом предполагается, что всегда  $|A_{12}| \gg |B|$  и  $|B_{12}|$ , поскольку электростатические силы больше магнитных. Решению (22.86) отвечает такое расположение намагниченностей подрешеток, когда они коллинеарны и вектор их разности  $L = (\sigma_1 - \sigma_2)$  параллелен оси  $z$  ( $L_0 \parallel Oz$ ). Направление вектора  $L_0$ , определяемое силами магнитной анизотропии антиферромагнитного кристалла, называют *направлением (осью) антиферромагнетизма \*\** или естественной кристаллографической осью. Решение (22.87) отличается от решения (22.86) тем, что для него ось антиферромагнетизма не параллельна, а перпендикулярна оси  $z$ , т. е.  $L_0 \perp Oz$ . В этом случае вместо (22.88) имеем другое условие

$$B - B_{12} < 0 \quad \text{или} \quad B_{12} > B.$$

Направление оси  $L_0$  в плоскости  $xy$  не может быть определено, поскольку мы не учитываем анизотропии в этой плоскости \*\*\*). Соотношения знаков и абсолютных величин  $B$  и  $B_{12}$  могут быть самыми различными, поскольку они определяются конкретными кристаллохимическими и магнитными свойствами антиферромагнетика.

Детальное исследование различных частных случаев расчета основного состояния антиферромагнитного одноосного кристалла при учете анизотропии и в присутствии внешнего поля ( $H \neq 0$ ) провели Неель [187], Туров и Ирхин [188], Каганов и Цукерник [189, 190] (см. также обзор Вонсовского [191]).

*б. Случай  $H \neq 0$* . В случае  $H \neq 0$  надо различать ориентацию  $H$  относительно  $L_0$ , а также тип «нулевого» решения — (22.86) или (22.87). Следуя Турову и Ирхину [188], целесообразно ввести в выражение (22.78) вместо величины  $\zeta_\alpha$  и  $\eta_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) [см. (22.77)] новые переменные

\*) См. также работу Канадори [132].

\*\*) В случае ферромагнетизма аналогичную роль играет ось легчайшего намагничивания.

\*\*\*) В данном случае можно говорить не об оси, а о плоскости антиферромагнетизма. В случае ферромагнетика в аналогичной ситуации имеем плоскость легчайшего намагничивания.

(рис. 22.17): угол  $\psi$  между вектором  $L = \sigma_1 - \sigma_2$  и осью  $z$  и угол  $\varphi$ , на который векторы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  отклоняются от оси антиферромагнетизма  $L$ . Прежние углы  $\vartheta_\alpha$  связаны с новыми углами соотношениями

$$\vartheta_1 = \psi - \varphi, \quad \vartheta_2 = \psi + \varphi + \pi. \quad (22.89)$$

Угол  $\varphi$  определяет также величину суммарной намагниченности антиферромагнетика (при  $T = 0^\circ \text{K}$  и  $H \neq 0$ ), т. е.

$$I_0 |\sigma_1 + \sigma_2| = 2I_0 \sin \varphi. \quad (22.90)$$

Для проекции намагниченности на ось  $z$  имеем

$$I_z = 2I_0 \sin \varphi \cdot \sin \psi.$$

Из (22.77) и (22.89) получаем  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$ :

$$\left. \begin{aligned} \zeta_1 &= \cos \vartheta_1 = \cos \psi \cos \varphi + \sin \psi \sin \varphi; \quad \eta_1 = \sin \vartheta_1 = \\ &= \sin \psi \cos \varphi - \cos \psi \sin \varphi, \\ \zeta_2 &= \cos \vartheta_2 = -\cos \psi \cos \varphi + \sin \psi \sin \varphi; \quad \eta_2 = \sin \vartheta_2 = \\ &= -\sin \psi \cdot \cos \varphi - \cos \psi \cdot \sin \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (22.91)$$

Подставляя (22.91) в (22.78), вынося за скобки величину  $2A_{12}I_0^2$ , обозначая члены, не зависящие от  $\psi$  и  $\varphi$  через  $\text{const}$ , а также вводя новые обозначения:

$$\frac{B_{12}}{A_{12}} = b_{12}, \quad \frac{B}{A_{12}} = b, \quad h = \frac{H}{2A_{12}I_0},$$

вместо (22.78) получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{об. аниз}} &= \text{const} - 2A_{12}I_0^2 \{ \sin^2 \varphi [1 + \\ &+ (b_{12} + b) \sin^2 \psi] - \\ &- \cos^2 \varphi [1 + (b_{12} - b) \cos^2 \psi] + \\ &+ 2h_z \sin \psi \sin \varphi - 2h_y \cos \psi \sin \varphi \} = \\ &= \text{const} - 2A_{12}I_0^2 \Phi(\psi, \varphi). \quad (22.92) \end{aligned}$$

Исследование задачи об отыскании минимума выражения (22.92), подобное проведенному выше для более простого случая  $H = 0$ , дает возможность определить равновесные ориентации намагниченностей двух подрешеток антиферромагнетика при любых направлениях и величинах внешнего магнитного поля.

Рис. 22.17. Переход от углов  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$ , определяющих направление осей квантования  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  для намагниченностей подрешеток  $I_1$  и  $I_2$  к углам  $\psi$  и  $\varphi$ , определяющих направление оси антиферромагнетизма  $L$  и величину результирующей намагниченности  $I = I_0 \sin \varphi$ .

При равновесном антиферромагнитном состоянии с  $L_0 \parallel Oz$  по-прежнему должны выполняться равенства (22.88). Зависимость (22.92) от внешнего поля  $H$  оказывается существенно различной для различных ориентаций последнего по отношению к  $L_0$ . В связи с этим целесообразно рассмотреть два крайних случая:  $H \parallel Oz \parallel L_0$  и  $H \perp Oz \parallel L_0$ .

*в. Различные ориентации поля в кристалле.* а) С л у ч а й  $H \parallel Oz$ . Если ввести обозначения

$$u = \sin \psi \quad \text{и} \quad v = \sin \varphi,$$

то в этом случае ( $h_y = 0$ ,  $h_z = h$ ) величина  $\Phi(\psi, \varphi)$  из (22.92) примет вид  $\Phi(u, v) = 2bu^2v^2 + (b_{12} - b)u^2 + (2 + b_{12} - b)v^2 + 2huv - (1 + b_{12} - b)$ . (22.93)

Значения переменных  $u$  и  $v$  заключены в пределах

$$0 \leq u, \quad v \leq 1. \quad (22.94)$$

Таким образом, задача по отысканию минимума (22.92) сводится к решению следующей системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial u} &= 4buv^2 + 2(b_{12} - b)u + 2hv = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial v} &= 4bu^2v + 2(2 + b_{12} - b)v + 2hu = 0, \end{aligned} \right\}$$

при условии

$$\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} \right) \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u \partial v} \right)^2 > 0.$$

Кроме того, всякий раз надо исследовать наименьшее значение функции  $\Phi$  на границах области дозволённых значений переменных  $u$  и  $v$ , определяемой неравенствами (22.94). Не излагая деталей элементарных, но громоздких вычислений, приведем лишь некоторые их результаты. При решении задачи на минимум (22.93) естественным образом определяются величины двух характерных для антиферромагнетика «критических» полей, в интервалах между которыми имеет место особый тип зависимости энергии и ориентаций намагниченностей подрешеток от величины и направления магнитного поля \*):

$$\begin{aligned} H_{\parallel} &= 2I_0 [ |B - B_{12}| (2|A_{12}| + B - B_{12}) ]^{1/2}; & H_{\perp} &= \frac{2|A_{12}| - B - B_{12}}{2|A_{12}| + B - B_{12}} H_{\parallel}; \\ H_E &= 2I_0 (2|A_{12}| + B - B_{12}). \end{aligned} \quad (22.95)$$

Физический смысл критических полей  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  выяснится ниже. Можно еще ввести эффективное поле магнитной анизотропии

$$H_A \approx I_0 (B - B_{12}), \quad (22.95a)$$

и тогда будем иметь

$$H_{\parallel} = \sqrt{2H_A H_E}. \quad (22.95b)$$

Относительно знаков констант анизотропии необходимо различать две возможности  $B < 0$  и  $B > 0$ .

*Первая возможность:*  $B < 0$ , т. е.  $H_{\perp} > H_{\parallel}$ . Здесь в свою очередь следует отдельно рассмотреть различные интервалы полей.

*Первый интервал полей*

$$0 \leq H \leq H_{\parallel};$$

решение:

$$\psi = \varphi = 0, \quad I_z^{(v)} = 0, \quad \chi_{\parallel}^{(v)} = 0.$$

В этом интервале полей (слабые поля) ось антиферромагнетизма  $L = L_0$ , т. е. она сохраняет свое естественное направление ( $\psi = 0$ ), и намагниченности подрешеток сохраняют свою связь с этим направлением  $L_0$ , обусловленную магнитной анизотропией. Такое состояние удобно обозначать символом  $(z, \parallel)$ , где первый индекс указывает ориентацию поля  $H$ , а второй — взаимное расположение  $H$  и  $L$ . Магнитное поле при  $H \leq H_{\parallel}$  еще слишком слабо, чтобы начать поворачивать эти намагниченности в более выгодное направление по отношению к направлению поля, как это было в рассмотренном выше случае  $B = B_{12} = 0$  [см. решение (22.83)].

*Второй интервал полей*

$$H_{\parallel} \leq H \leq H_{\perp};$$

решение:

$$\sin^2 \psi = [(H - H_{\parallel}) / (H_{\perp} - H_{\parallel})], \quad \sin^2 \varphi = (H_{\perp}^2 / H_E^2) \sin^2 \psi.$$

\* Второе критическое поле (поле разрушения антиферромагнетизма)  $H_E$  уже было определено выше в (22.85) при  $B = B_{12} = 0$ .

В этом интервале полей (средние поля) мы имеем состояние типа  $(z, \psi)$ , в котором ось антиферромагнетизма  $L$  уже не совпадает со своей «нулевой» ориентацией  $L_0$  ( $\psi \neq 0$ ), и намагниченности подрешеток также отклоняются от направления  $L$  ( $\varphi \neq 0$ ). При этом ось  $L$  на протяжении данного интервала полей от  $H_{\parallel}$  до  $H_{\perp}$  испытывает быстрый\*, но непрерывный (без скачка) поворот от начального направления ( $L_0 \parallel Oz$ )  $\psi = 0$  при  $H = H_{\perp}$  до  $\psi = \pi/2$  ( $L \perp L_0, Oz$ ) при  $H = H_{\parallel}$ . При этом становятся понятными обозначения характерных полей: при  $H \leq H_{\parallel}$  поле  $H$  и  $L$  параллельны, при достижении полем значения  $H_{\perp}$  ось антиферромагнетизма  $L$  поворачивается в направление, перпендикулярное к полю  $H$ . При критическом поле  $H_{\perp}$  происходит упоминавшееся уже так называемое «прокидывание» намагниченностей подрешеток в магнитном поле (см., например, обзор Боровика-Романова [3]), поле  $H_{\perp}$  обозначают также через  $H_c$ . Это явление впервые предсказал Неель [7]. На опыте его впервые наблюдали Пулис и Хардеман [192] с помощью ЯМР, и ван ден Хандель и др. [193] путем измерения магнитной восприимчивости на антиферромагнитных монокристаллах  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Намагниченности подрешеток поворачиваются как вместе с осью  $L$ , так и по отношению к ней ( $\varphi \neq 0$ ) от  $\varphi = 0$  при  $H = H_{\parallel}$  до  $\sin \varphi = H_{\perp}/H_E$  при  $H = H_{\perp}$  (согласно вышеприведенной оценке этот угол  $\varphi \approx H_{\perp}/H_E$  также, как правило, очень мал). Намагниченность антиферромагнитного кристалла вдоль оси  $z$  ( $I_z$ ) будет изменяться в этом интервале линейно с полем, согласно (22.84), по формуле

$$I_z^{(2)} = 2I_0 \frac{H_{\perp}}{H_E} \cdot \frac{H - H_{\parallel}}{H_{\perp} - H_{\parallel}}$$

и

$$\chi_{\parallel}^{(2)} = \frac{2I_0 H_{\perp}}{(H_{\perp} - H_{\parallel}) H_E} = \frac{1}{2B} (\approx 10^{-1}).$$

Намагниченность  $I_z$  изменяется от 0 при  $H = H_{\parallel}$  до  $I_z(H_{\perp}) = 2I_0 \frac{H_{\perp}}{H_E}$ . Отношение

$$\frac{I_z(H_{\perp})}{2I_0} \approx \left( \frac{B - B_{12}}{2|A_{12}|} \right)^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-2},$$

т. е. намагниченность на границе интервала может достигать нескольких процентов от величины насыщения.

### Третий интервал полей

$$H_{\perp} \leq H \leq H_E;$$

решение:

$$\psi = \pi/2, \quad \sin \varphi = H/H_E \quad (\text{или } \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta = H/H_E, \quad \eta_1 = -\eta_2 = (1 - \zeta^2)^{1/2}).$$

В этом интервале полей ось антиферромагнетизма все время перпендикулярна полю:  $L \perp H$ ; осуществляется состояние  $(z, \perp)$ . Намагниченность меняется с полем линейно (как и во втором интервале полей)

$$I_z^{(3)} = 2I_0 \sin \varphi = 2I_0 \frac{H}{H_E},$$

но с другим (меньшим) значением восприимчивости

$$\chi_{\parallel}^{(3)} = \frac{2I_0}{H_E} \approx \frac{1}{2|A_{12}|}.$$

\*) Интервал  $|H_{\perp} - H_{\parallel}| \approx \sqrt{|B_{12}|/I_0} \sqrt{|A_{12}|}$  очень узок, около  $10^{-3} - 10^{-4}$  э, ибо  $I_0 \approx 10^2 - 10^3$  эс, а  $(|B_{12}|/|A_{12}|)^{1/2} \approx (10^2/10^5)^{1/2} \approx (1/3) 10^{-1}$ .

По порядку величины  $\chi_{\parallel}^{(3)} \sim 10^{-4}$ . На границе этого интервала полей при  $H = H_E$  намагниченность антиферромагнетика достигает насыщения  $I_z^{(3)}(H_E) = 2I_0$ .

Четвертый интервал полей

$$H \gg H_E;$$

решение:

$$\zeta_1 = \zeta_2 = 1, \quad \eta_1 = \eta_2 = 0, \quad I_z^{(4)} = 2I_0.$$

Это состояние насыщения. На рис. 22.18 приведена кривая намагничивания  $I_z(H)$  для рассмотренного случая.

Вторая возможность  $B > 0$ , т. е.  $H_{\perp} < H_{\parallel}$ . В интервале полей  $H_{\perp} \leq H \leq H_{\parallel}$  возможны метастабильные состояния. Поэтому при намагничивании антиферромагнитного одноосного монокристалла должен наблюдаться гистерезис, аналогичный гистерезису процессов вращения в ферромагнетике (см. гл. 23). Неелл [187], а также Туров и Ирхин [188] показали, что если осуществляются лишь устойчивые состояния, то при увеличении поля от  $H = 0$  до  $H = H_E$  будут проходить следующие состояния (см. рис. 22.18, б):

Состояние типа  $(z, \parallel)$ :  $0 \leq H \leq H_c = \sqrt{H_{\parallel}H_{\perp}} \approx \sqrt{2H_A H_E}$ ;

Состояние типа  $(z, \perp)$ :  $H_c \leq H \leq H_E$ ;

Состояние насыщения вдоль оси  $z$ :  $H \geq H_E$ .

Следовательно, в данном случае ( $B > 0$ ) при пороговом значении поля  $H_c$  происходит скачкообразное изменение ориентации оси антиферромагнетизма (от  $\psi = 0$  до  $\psi = \pi/2$ ) и проекции магнитного момента  $I_z$ . Благодаря существованию метастабильных состояний может наблюдаться гистерезис; а именно, при увеличении магнитного поля переход из начального состояния  $(z, \parallel)$  в состояние  $(z, \perp)$  (абсолютный минимум для которого наступит при  $H = H_c < H_{\parallel}$ ), может задержаться до большего поля  $H_{\parallel}$ . Наоборот, при убывании поля от  $H_E$  переход из состояния  $(z, \perp)$  в состояние  $(z, \parallel)$  может произойти не при равновесном значении порогового поля  $H_c$ , а задержаться до более слабого поля  $H_{\perp} < H_c$ . Следует однако напомнить, что интервал полей  $(H_{\perp} - H_{\parallel})$  относительно очень узок  $\approx |H_{\perp} - H_{\parallel}|/H_{\perp} \approx (|B_{12}|/|A_{12}|) \times 10^{-3}$ . Поэтому наблюдать явление гистерезиса при намагничивании антиферромагнитного кристалла весьма затруднительно.

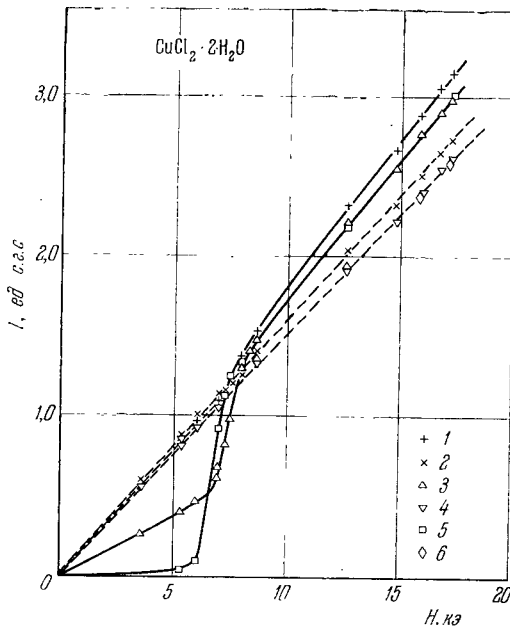


Рис. 22.20. Зависимость намагниченности  $I$  от поля  $H$  для  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 1 —  $T = 4,1^\circ \text{K}$ ,  $H \parallel a_0(\chi_{\parallel})$ ; 2 —  $T = 4,1^\circ \text{K}$ ,  $H \parallel c_0(\chi_{\perp})$ ; 3 —  $T = 3,02^\circ \text{K}$ ,  $H \parallel a_0(\chi_{\parallel})$ ; 4 —  $T = 3,02^\circ \text{K}$ ,  $H \parallel c_0(\chi_{\perp})$ ; 5 —  $T = 1,57^\circ \text{K}$ ,  $H \parallel a_0(\chi_{\parallel})$ ; 6 —  $T = 1,57^\circ \text{K}$ ,  $H \parallel c_0(\chi_{\perp})$ , где  $a_0$  и  $c_0$  — единичные векторы вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ . Ось антиферромагнетизма направлена вдоль оси  $a$ .

поведение системы не зависит от знака константы анизотропии  $B$ . Здесь имеется всего лишь одно характерное поле

$$H'_E = 2I_0(2|A_{12}| + B - B_{12}), \quad (22.96)$$

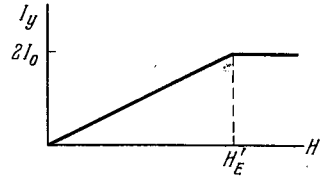


Рис. 22.19. Кривая намагничивания одноосного антиферромагнетика при  $0^\circ \text{K}$  для поля перпендикулярного естественной оси антиферромагнетизма  $L$ .

β) С л у ч а й  $H \perp Oz$ . В этом случае  $[h_y = h, h_z = 0, \text{ см. (22.92)}]$

поскольку ось антиферромагнетизма  $L_0$  сохраняет свою ориентацию при всех значениях поля, когда  $\mathbf{H} \perp L_0$ .

В интервале полей  $0 \leq H \leq H'_E$ ,  $\eta_1 = \eta_2 = \eta = H/H'_E$ ,  $\zeta_1 = -\zeta_2 = (1 - \eta^2)^{1/2}$ , это состояние ( $y, \perp$ ) и

$$I_y = 2I_0 \frac{H}{H'_E}, \quad \chi = \frac{1}{(2|A_{12}| + B - B_{12})} \approx \frac{1}{2|A_{12}|}.$$

В интервале полей  $H \geq H'_E$ ,  $\eta_1 = \eta_2 = 1$ ,  $\zeta_1 = \zeta_2 = 0$ ,  $I_y = 2I_0$  (рис. 22.19).

Все приведенные расчеты относились к случаю  $T = 0^\circ \text{K}$ . При  $T > 0^\circ \text{K}$  необходимо учесть влияние теплового движения. В первом приближении это можно сделать, если принять во внимание температурную зависимость констант анизотропии  $B(T)$  и  $B_{12}(T)$ , а также намагниченности насыщения  $I_0(T)$ . Для области высоких температур зависимость от  $T$  можно учесть в рамках термодинамического метода молекулярного поля, а при низких температурах методом спиновых волн. На рис. 22.20 приведены кривые зависимости намагниченности антиферромагнитного монокристалла  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по данным Ван ден Ханделя и др. [193] для двух ориентаций поля  $\mathbf{H} \parallel L_0$  и  $\mathbf{H} \perp L_0$ . Из кривых видно, что опыт хорошо подтверждает теорию. Для данного случая  $H_\perp \approx 6$  кэ.

## § 6. Термодинамическая теория антиферромагнетизма

Термодинамическая теория молекулярного поля для антиферромагнетиков была развита в работах Нееля [6], Ландау [5], Биттера [17], Дреснандта [120], Ван-Флека [119] и др. [40, 123, 127, 188—190]. Остановимся весьма кратко на изложении схемы этой теории, следуя в основном работам [119] и [1]. Ограничимся рассмотрением случая двух подрешеток, когда у каждого узла в первой координационной зоне ближайших соседей имеются лишь узлы из другой подрешетки. Назовем одну подрешетку положительной (спины «+»), а вторую — отрицательной (спины «-») с антипараллельными намагниченностями соответственно  $I_+$  и  $I_-$ . Тогда для «молекулярных полей», действующих на спины в этих подрешетках со стороны их намагниченностей, будем иметь

$$H_{\text{мол}}^+ = -\alpha I_- - \beta I_+, \quad (22.97)$$

$$H_{\text{мол}}^- = -\alpha I_+ - \beta I_-, \quad (22.98)$$

где  $\alpha \neq \beta$  — постоянные молекулярного поля. Если  $\alpha > 0$  и  $|\alpha| \gg |\beta|$ , то, как мы видели выше, в отсутствие внешнего поля  $\mathbf{H} = 0$  намагниченности  $I_+$  и  $I_-$  будут антипараллельны, т. е.

$$I_{+0} + I_{-0} = 0. \quad (22.99)$$

В отсутствие внешнего поля  $\mathbf{H}$  или без учета магнитной анизотропии их общее направление, т. е. вектор антиферромагнетизма  $L_0 = I_+ - I_-$  не определен в кристалле. Допустим вначале, что направление  $L_0$  закреплено в кристалле силами магнитной анизотропии, эффектом которых на величину полей пока пренебрежем, и рассмотрим опять два простейших случая, когда внешнее поле  $\mathbf{H}$  параллельно или перпендикулярно  $L_0$ .

**1. Случай  $\mathbf{H} \parallel L_0$ .** Здесь на спины будут действовать соответственно поля  $|H_{\text{мол}}^+ + H|$  и  $|H_{\text{мол}}^- + H|$ . Для средних статистических намагниченностей подрешеток, согласно (18.9) или (9.5), имеем

$$I^\pm = \frac{N}{2} g\mu_B S B_S(y^\pm), \quad (22.100)$$

где

$$y^\pm = \frac{|H_{\text{мол}}^\pm + H| S g\mu_B}{k_B T} \quad (22.101)$$

и

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \frac{2S+1}{2S} y - \frac{1}{2S} \text{cth} \frac{y}{2S} \quad (22.102)$$



— функции Бриллюэна. Если спиновое квантовое число  $S = 1/2$ , то  $B_{1/2}(y) = \text{th}y$ , в классическом же случае (при  $S \rightarrow \infty$ ) имеем  $B_\infty(y) = L_\infty(y) = \text{cth}y - 1/y$ , т. е. функцию Ланжевена. При  $H = 0$  формулы (22.100) дают температурную зависимость самопроизвольной намагниченности каждой из подрешеток, если использовать формулы (22.97 — 22.99):

$$I_0 = \frac{N}{2} g\mu_B S B_S(y_0) \quad \text{и} \quad y_0 = (\alpha - \beta) I_0 S g\mu_B / k_B T. \quad (22.103)$$

Легко видеть, что (22.103) дает такое же уменьшение  $I_0$  с температурой, как и в случае ферромагнетика. Из (22.103) следует, что  $I_0 = 0$  при температуре Нееля, равной

$$\Theta_N = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)(\alpha-\beta)}{6k_B} = \frac{C(\alpha-\beta)}{2}, \quad (22.104)$$

где  $C = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k_B$  — константа Кюри\*).

При  $H = 0$  также можно определить магнитную восприимчивость выше точки Нееля ( $T > \Theta_N$ ), т. е. в парамагнитной области, где  $I^+$  и  $I^-$  параллельны  $H$  и малы и где поэтому, используя разложение  $B_S(y)$ , опять имеем

$$I^\pm = \frac{C}{2T} [H - (\alpha - \beta) I^\pm]. \quad (22.105)$$

Из уравнения (22.105) находим

$$I^+ = I^- = \frac{CH}{2[T - C(\alpha + \beta)/2]},$$

и для парамагнитной восприимчивости  $\chi_{\text{пм}} = (I^+ + I^-)/H$  получаем

$$\chi_{\text{пм}} = \frac{C}{T + \Theta_{\text{пм}}}; \quad \Theta_{\text{пм}} = \frac{C(\alpha + \beta)}{2}. \quad (22.106)$$

Из (22.106) видно, что как и в случае ферромагнетизма (см. гл. 18), парамагнитные точки Кюри  $\Theta_{\text{пм}}$  и точки Нееля не равны между собой [если учесть добавку в молекулярных полях (22.97) — (22.99) от второй координационной зоны, т. е. при  $\beta \neq 0$ ]. Начальная восприимчивость  $\chi_{\parallel}$  ниже точки Нееля ( $T < \Theta_N$ ) может быть получена из общей формулы (22.100), если функцию  $B_S(y^\pm)$  разложить в ряд по степеням  $H$  и ограничиться членом первой степени, а также считать, что поля  $H_{\text{мол}}^\pm$  соответственно параллельны и антипараллельны полю  $H$ . Находим

$$\chi_{\parallel} = \frac{I^+ - I^-}{H} = \frac{3SB'_S(y_0)C}{S+1} \cdot \frac{1}{T + \frac{\alpha + \beta}{2} \frac{3SB'_S(y_0)}{(S+1)}}. \quad (22.107)$$

Величина  $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ , она растет с повышением температуры и при  $T > \Theta_N$  стремится к парамагнитной восприимчивости (22.106).

**2. Случай  $H \perp L_0$ .** В этом случае векторы  $I^\pm$  имеют одинаковую величину и наклонены симметрично к  $H$  («зонтик»). При каждом значении внешнего поля момент вращения, действующий на намагниченности подрешеток со стороны полного поля  $H_{\text{мол}}^\pm + H$ , должен быть равен

\*) Действительно, разлагая  $B_S(y_0)$  в ряд по степеням  $y_0$ , при малых  $y_0$  (т. е. малых  $I_0$ ) имеем

$$B_S(y_0) \approx \frac{1}{3} \frac{S+1}{S} y_0 + \dots;$$

тогда (22.103) дает в первом приближении

$$I_0 = Ng^2\mu_B^2 S(S+1) \frac{(\alpha - \beta)}{6k_B T} I_0,$$

откуда для  $T = \Theta_N$  сразу следует (22.104).

нулю. Таким образом, например для  $I^+$  имеем

$$|[I^+, (H_{\text{мол}}^+ + H)]| = |[I^+, H] - \alpha [I^+, I^-]| = I_0 H \cos \varphi - \alpha I^{+2} \sin 2\varphi = 0,$$

откуда

$$2I^+ \sin \varphi = \frac{1}{\alpha} H, \quad (22.108)$$

где  $\varphi$  — угол между  $I^+$  и  $L_0$ . Согласно (22.90) правая часть (22.108) дает величину суммарной намагниченности вдоль поля, и, следовательно, для восприимчивости получаем

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\alpha} = \text{const.} \quad (22.109)$$

Таким образом,  $\chi_{\perp}$  не зависит от температуры и при  $T = \Theta_N$  совпадает с парамагнитной восприимчивостью  $\chi_{\text{пм}} (\Theta_N) = 1/\alpha$ . Измерения  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  на одноосных антиферромагнитных монокристаллах (например, в  $\text{MnF}_2$ ) по данным Гриффеля и Стоута [194], Стоута и Матарессе [195] и Бисетт и Тоаи [139] качественно хорошо согласуются с выводами изложенной теории, как это видно из кривых рис. 22.21 (см. также рис. 17.6).

### 3. Сравнение с опытом.

Интересно также провести сравнение теоретических и опытных значений для отношения парамагнитной точки Кюри и точки Нееля

$$\frac{\Theta_{\text{пм}}}{\Theta_N} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \quad (22.110)$$

Рис. 22.21. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{MnF}_2$ . Кривая с экспериментальными точками по данным работы [139], кривая без точек по данным работы [194].

при  $\beta = 0$   $\Theta_{\text{пм}}/\Theta_N = 1$ , при  $\beta > 0$   $\Theta_{\text{пм}}/\Theta_N > 1$ , что и дает опыт (см. табл. 22.1). Из (22.109) следует, что отношение  $\Theta_{\text{пм}}/\Theta_N$  может стремиться к бесконечности ( $\Theta_{\text{пм}}/\Theta_N \rightarrow \infty$ ), если  $\beta \rightarrow \alpha$ . Однако, как показал Андерсон [40] (см. также Ван-Флек [42]), необходимо учесть, что модель двух подрешеток законна лишь для ограниченной области относительных величин параметров молекулярного поля  $\alpha$  и  $\beta$ . Мы не будем задерживаться на более подробном анализе этого вопроса, отсылая читателя к оригинальным работам и обзорам по антиферромагнетизму. Заметим только, что, например, в случае о.ц.к. решетки при  $\beta > \alpha/2$  энергетически выгодно другое разбиение на подрешетки (см. рис. 12.10, б). В случае же кристалла с г.ц.к. решеткой, как показал Андерсон [40], в зависимости от выполнения неравенства  $\beta \geq 3\alpha/4$ , могут быть два типа упорядочения, изображенные на рис. 17.4, а, б.

Учет магнитной анизотропии, а также анизотропии  $g$ -фактора позволяет уточнить выводы теории молекулярного поля. Наиболее подробное изложение такого уточненного расчета дано в работах Власова [123, 124] (см. также обзор Нагамия и др. [1]).

**4. Общая термодинамическая трактовка антиферромагнетизма.** В случае антиферромагнетизма, как и для ферромагнетизма, можно развить общую термодинамическую трактовку [см. Боровик-Романов [3], Туров (1963)]. Если мы ограничимся коллинеарной магнитной структурой, то можно ввести две магнитные подрешетки (два магнитных иона в элементарной магнитной ячейке) с суммарными моментами соответственно  $M_1$  и  $M_2$ . Вектор антиферромагнетизма определяется равенством

$$L = M_1 - M_2. \quad (22.111)$$

Его относительная величина

$$l = \frac{L}{L_0} \quad (22.112)$$

является мерой дальнего магнитного порядка,  $L_0$  — величина вектора  $L$  при  $0^\circ \text{ K}$ , равная удвоенной величине магнитного насыщения  $M_0$  каждой из подрешеток:  $L_0 = 2M_0$ .

Суммарный магнитный момент кристалла будет равен

$$M = M_1 + M_2. \quad (22.113)$$

Если коллинеарный антиферромагнетизм допускается симметрией кристалла, то вектор  $L$  при всех операциях симметрии соответствующей пространственной группы должен преобразовываться сам через себя. При этом, если при данной операции симметрии происходит перестановка атомов внутри одной и той же магнитной подрешетки, то вектор  $L$  преобразуется, как обычный аксиальный вектор. Если же происходит перестановка атомов между двумя магнитными подрешетками, то вектор  $L$  будет испытывать дополнительное изменение знака соответственно формуле (22.111), в которой при этом произойдет перестановка индексов 1 и 2. Очевидно, что суммарный магнитный момент  $M$  всегда преобразуется, как аксиальный вектор.

Строго скомпенсированным антиферромагнетиком будем называть такой, у которого  $M = 0$  при  $H = 0$ . (Могут, однако, быть случаи, когда из свойств симметрии кристалла при  $L \neq 0$  и  $H = 0$  с неизбежностью следует, что и  $M \neq 0$ . Этот случай мы рассмотрим ниже, см. § 11.)

Ограничимся рассмотрением одноосного (гексагонального, тетрагонального или ромбоэдрического) с локализованными атомными магнитными моментами антиферромагнитного кристалла с осью симметрии  $z$ . Тогда плотность энергии такого кристалла при  $0^\circ \text{ K}$  с точностью до квадратичных членов по намагниченностям подрешеток (при условии их однородности во всем объеме кристалла) будет иметь вид

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{A}{2} m^2 + \frac{a}{2} m_z + \frac{b}{2} l_z^2 - mh, \quad (22.114)$$

где первый член — обменная энергия, второй и третий — энергии магнитной анизотропии, а четвертый — энергия во внешнем магнитном поле,

$$m = \frac{1}{M_0} (M_1 + M_2), \quad l = \frac{1}{M_0} (M_1 - M_2), \quad h = HM_0. \quad (22.115)$$

Из условия

$$M_1^2 = M_2^2 = \left(\frac{M_0}{2}\right)^2, \quad (22.116)$$

справедливого при  $0^\circ \text{ K}$ , имеем

$$m^2 + l^2 = 1. \quad (22.117)$$

Минимизация выражения (22.114) при  $h = 0$  и при условиях (22.117) показывает, что антиферромагнетизм ( $m = 0, l = 1$ ) имеет место при  $A < 0$  (отрицательная обменная энергия!). Ось антиферромагнетизма (определяемая вектором  $l$ ) будет параллельна оси симметрии  $z$  при  $b > 0$  и перпендикулярна к ней при  $b < 0$ . Далее можно провести тот же анализ всех частных случаев, который был проведен выше в модельной теории.

Как и в модельной теории здесь при определении основного состояния мы совершенно не учитывали квантовых поправок, связанных с энергией нулевых колебаний (см. ниже § 7).

Проведенный здесь расчет можно также обобщить и на случай температур, отличных от нуля. При этом придется отказаться от условий (22.116) и (22.117). Более детально с расчетами для этого случая можно ознакомиться по обзору Боровика-Романова [3].

Обращаем внимание еще на интересную работу Дзялошинского и Манько [196]. В ней в рамках общей термодинамической трактовки рассмотрены нелинейные эффекты в антиферромагнетиках. Дело в том, что в разложении  $M(H)$  по  $H$  появляются (в отличие от парамагнетиков) квадратичные и другие четные степени  $H$ , поскольку группа магнитной симметрии антиферромагнитного кристалла может не содержать элемента  $R$  (обращение времени), если он входит в комбинации с другими элементами:

$$M_i = \chi_{ih} H_h + b_{ihl} H_h H_l + c_{ihlm} H_h H_l H_m + \dots$$

На основании общих физических соображений авторы оценивают коэффициенты  $b_{ihl}$  и  $c_{ihlm}$  в выражении для зависимости момента  $M$  от поля  $H$  и рассматривают конкретные примеры антиферромагнетиков ( $UO_2$ ,  $FeCO_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$ ). В этой же работе доказана возможность существования ферромагнетиков, обладающих своеобразным «скрытым» антиферромагнетизмом. В таких кристаллах средние магнитные моменты ионов различаются как по величине, так и по направлению, хотя, в отличие от обычных ферромагнетиков, все магнитные ионы в нем одинаковы и расположены в эквивалентных кристаллографических позициях. Наличие скрытого антиферромагнетизма проявляется в иной температурной зависимости самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри (подробнее см. оригинальную работу [196]).

## § 7. Теория спиновых волн в антиферромагнетиках

**1. Наглядное квазиклассическое описание.** Одной из важнейших проблем антиферромагнетизма является расчет и экспериментальное определение магнитной ветви элементарных возбуждений кристалла антиферромагнетика в области низких температур ( $T \ll \Theta_N$ ). В связи с этим рассмотрим микроскопическую теорию спиновых волн для антиферромагнетиков. Как и в гл. 19, начнем с квазиклассического описания спиновых волн в антиферромагнетике.

Следуя Кефферу и др. [197] (см. гл. 19), рассмотрим цепочку из атомов, расположенных в узлах  $1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  с расстоянием  $a$  между соседними атомами (рис. 22.22). Пусть внешнее слабое поле  $H_0$  направлено вдоль оси  $z$ . Если спиновое квантовое число атомов равно  $S$ , то спиновый магнитный момент равен  $g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ . В основном состоянии, когда нет спиновых волн ( $k=0$ ), все спины в цепочке прецессируют в фазе вокруг направления поля  $H_0$  с максимальным значением слагающей  $S_z = S$  и частотой  $|\omega_0| = g\mu_B H_0 / \hbar$ . В отличие от случая ферромагнетиков (когда все спины параллельны), здесь будут две возможные прецессии по часовой стрелке и против с частотами  $\omega_0 = \pm g\mu_B H_0 / \hbar$ .

В случае спиновых волн с  $k \neq 0$  прецессия отдельных спинов будет совершаться уже в разных фазах. Однако для нормальных типов движений \*) сдвиг фаз должен быть постоянным и между соседними спинами для линейной цепочки он равен  $(ka)$ . На рис. 22.22, *a* приведен «моментальный снимок» картины прецессирующих спинов в цепочке атомов антиферромагнетика. На рис. 22.22, *б* представлен вид сверху на окружность прецессии, описываемую в пространстве концами векторов спиновых моментов в плоскости  $xy$ . На кружках вдоль окружности точками показаны фазовые положения спинов  $1, 2, 3, 4$  и их положения при обратном движении:  $-1, -2, -3, -4$ . «Нечетные» спины прецессируют по большой окружности радиуса  $R$  (для спинов, направленных вверх на рис. 22.22, *a*), а «четные» спины — по меньшей окружности радиуса  $P$ . Вид сбоку приведен на рис. 22.22, *в*:  $\varphi_1$  — угол между направлением четного спина  $2$

\*) Существование таких движений следует из того факта, что обменные силы оставляют момент, действующий на каждый спин, интегралом движения.

и соседних нечетных 1 и 3, а  $\varphi_2$  — угол между нечетным спином 3 и четными соседями 2 и 4, причем  $\varphi_2 > \varphi_1$ . Для наглядности разности фаз на рисунках, как и в случае рис. 19.2, значительно увеличены. Движение второго нормального типа можно изобразить теми же рис. 22.22,  $\iota$  —  $\sigma$ , если их повернуть на  $180^\circ$  вокруг горизонтальной оси и не учитывать, что

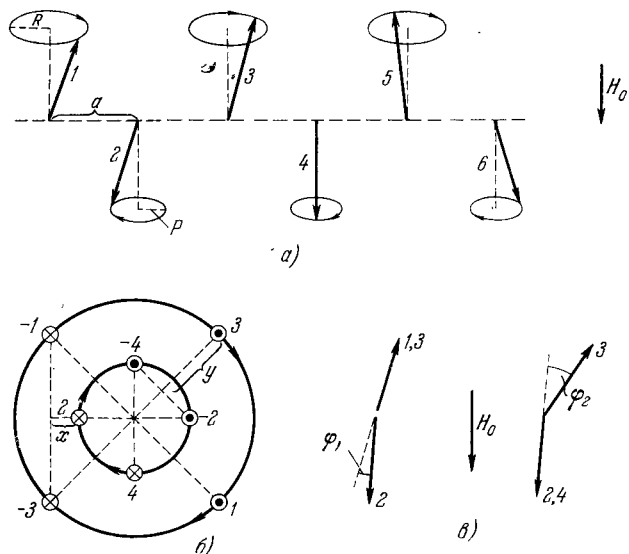


Рис. 22.22. Полуклассическая картина движений спиновых моментов нормального типа для спиновых волн в антиферромагнетике. Спины, направленные вверх, прецессируют по окружности радиуса  $R$ , а вниз — по окружности радиуса  $P$  ( $P < R$ ). а) «Мгновенный снимок» спиновых волн для шести узлов (1, 2, 3, 4, 5 и 6) в линейной цепочке с параметром  $\alpha$ ; б) вид сверху, показывающий фазовые соотношения для соседних спинов; в) вид «сбоку». Фазы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  определяются из соотношений

$$\sin \varphi_1 = x [S(S+1)]^{-1/2}; \quad \sin \varphi_2 = y [S(S+1)]^{-1/2}.$$

Отрезки  $x$  и  $y$  показаны на схеме б, а  $S$  — спиновое квантовое число магнитного иона.  $H_0$  — внешнее магнитное поле.

при  $H \neq 0$  оба эти типа движений становятся несколько иными, чем при  $H = 0$ . При  $H = 0$  оба нормальных типа оказываются вырожденными. Для нормального типа движений необходимо, чтобы угловые скорости прецессии спинов обоих магнитных подрешеток были одинаковы. Уравнение движения в виде (19.54) или (19.57) для спинов примет вид

$$\frac{d(\hbar \sigma_\alpha)}{dt} = g\mu_B [\sigma_\alpha, H_{\text{эфф}}]. \quad (22.118)$$

Поле  $H_{\text{эфф}}$  можно определить из гамильтониана отдельного спина [см., например, (22.66)] при  $H = 0$

$$\mathcal{H}_{\alpha, \text{об}} = -\sigma_\alpha \sum_{\alpha' (\neq \alpha)} A_{\alpha\alpha'} \sigma_{\alpha'} = -g\mu_B \sigma_\alpha \cdot H_{\text{эфф}},$$

суммирование по  $\alpha'$  производится по  $z$  ближайшим соседям (в случае цепочки  $z = 2$ ) и, следовательно,

$$H_{\text{эфф}} = \frac{A}{g\mu_B} \sum_{\alpha'} \sigma_{\alpha'}. \quad (22.119)$$

По уравнению (22.118) и выражению (22.119) легко найти величину вращательного момента для спинов, направленных вверх ( $T_+$ ) и вниз ( $T_-$ ):

$$T_+ = g\mu_B \sqrt{S(S+1)} \frac{A}{g\mu_B} 2 \sqrt{S(S+1)} \sin \varphi_2 = 2AS(S+1) \sin \varphi_2,$$

$$T_- = 2AS(S+1) \sin \varphi_1.$$

Из схемы на рис. 22.22, *в* видно, что  $\sin \varphi_1 = x/[S(S+1)]^{1/2}$ ,  $\sin \varphi_2 = y/[S(S+1)]^{1/2}$ , поэтому

$$T_+ = 2Ay\sqrt{S(S+1)}, \quad T_- = 2Ax\sqrt{S(S+1)}. \quad (22.120)$$

Из той же схемы следует, что

$$x = R - P - \frac{k^2 a^2 R}{8} \quad \text{и} \quad y = R - P - \frac{k^2 a^2 P}{8}. \quad (22.121)$$

Далее, поскольку уравнение движения для момента (22.118) можно записать через угловую скорость  $\omega$ :

$$\frac{d(\hbar\sigma)}{dt} = [\omega, \hbar\sigma],$$

то для вращательного момента имеем

$$T_+ = \hbar\omega_+ R, \quad T_- = \hbar\omega_- P. \quad (22.122)$$

Поскольку для нормальных движений  $\omega_+ = \omega_-$ , то, подставляя в (22.122) выражения (22.120) и используя равенство угловых скоростей, находим

$$\frac{x}{P} = \frac{y}{R}. \quad (22.123)$$

Из (22.121) и (22.123) получаем

$$R - P = ka \left[ \frac{R^2 + P^2}{8} \right]^{1/2}, \quad (22.124)$$

$$\frac{x}{P} - \frac{y}{R} = ka \frac{P + R}{2\sqrt{2(R^2 + P^2)}}. \quad (22.125)$$

Ограничиваясь случаем малых  $ka$  ( $\ll 1$ ), т. е. длинных волн, можно в (22.125) положить  $R \approx P$ , и, следовательно, вместо (22.125) будем иметь

$$\frac{x}{P} \approx \frac{y}{P} \approx \frac{1}{2} ka. \quad (22.126)$$

Поэтому для закона дисперсии спиновых волн в антиферромагнетике при  $H = 0$  получаем не квадратичный, как у ферромагнетиков, а *линейный* закон

$$\hbar\omega_{\pm} = A[S(S+1)]^{1/2} ka. \quad (22.127)$$

2. Более строгий расчет. Рассмотрим эту же задачу в более общей квазиклассической трактовке. Будем исходить снова из уравнения движения (22.118)

$$\hbar\dot{S}_{\alpha} = -[S_{\alpha}, \sum_{\alpha' (\neq \alpha)} A_{\alpha\alpha'} S_{\alpha'}] \quad (22.128)$$

Из (22.128) видно, что движение спинов определяется системой нелинейных уравнений. Если существует устойчивое равновесное распределение, в котором все вращательные моменты равны нулю, то, линеаризуя уравнения для состояний, близких к этому основному, можно определить малые колебания системы. Рассмотрим модель двух подрешеток  $a$  и  $b$  и ограничимся учетом взаимодействий лишь ближайших соседей. При антиферромагнитном упорядочении, когда  $S_{\alpha} = S_a$  в подрешетке  $a$  и  $S_{\alpha} = S_b$  в подрешетке  $b$ , вращательные моменты равны нулю. Если  $|S_a| = |S_b|$  (антиферромагнетик), то  $S_a + S_b = 0$ ; в случае  $|S_a| \neq |S_b|$  имеем более общий случай *ферримагнетика*. Для слабо возбужденных состояний полагаем

$$S_{\alpha} = S_a + \delta S_{\alpha}, \quad S_{\alpha} = S_b + \delta S_{\alpha};$$

подставляя эти выражения в (22.128) и, сохраняя лишь линейные по  $\delta S$  члены, получим

$$\left. \begin{aligned} \hbar\delta\dot{S}_{\alpha} &= -\sum_{\alpha'} A_{\alpha\alpha'} \{[\delta S_{\alpha}, S_b] + [S_a, \delta S_{\alpha'}]\}, \\ \hbar\delta\dot{S}_{\alpha'} &= -\sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha'} \{[\delta S_{\alpha'}, S_a] + [S_b, \delta S_{\alpha}]\}. \end{aligned} \right\} \quad (22.129)$$

Решение ищем в виде

$$\left. \begin{aligned} \delta S_{\alpha} &= \left(\frac{2}{N}\right)^{1/2} \sum_{\alpha'} \exp[-i(\mathbf{k}, \alpha')] B_{\mathbf{k}}, \\ \delta S_{\alpha'} &= \left(\frac{2}{N}\right)^{1/2} \sum_{\alpha} \exp[-i(\mathbf{k}, \alpha)] C_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \right\} \quad (22.130)$$

Из (22.130) и (22.129) получаем

$$\begin{aligned} \hbar \dot{B}_{\mathbf{k}} &= - \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} [B_{\mathbf{k}}, S_b] + \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} \exp[i(\mathbf{k}, \rho)] [C_{\mathbf{k}}, S_a], \\ \hbar \dot{C}_{\mathbf{k}} &= - \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} [C_{\mathbf{k}}, S_a] + \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} \exp[-i(\mathbf{k}, \rho)] [B_{\mathbf{k}}, S_b], \end{aligned} \quad (22.131)$$

где  $\rho$  — радиусы-векторы между данным узлом решетки и его ближайшими соседями. Выберем ось  $z$  в направлении вектора  $S_a$  и будем рассматривать спиновые отклонения  $\delta S$  как  $x$ - и  $y$ -слагающие векторов спинов. Как и в гл. 19, введем новые переменные

$$B_{\mathbf{k}}^{\pm} = B_{\mathbf{k}}^x \pm iB_{\mathbf{k}}^y, \quad C_{\mathbf{k}}^{\pm} = C_{\mathbf{k}}^x \pm iC_{\mathbf{k}}^y;$$

тогда (22.131) можно записать в виде

$$\dot{B}_{\mathbf{k}}^+ = i\omega_0 (S_b^z B_{\mathbf{k}}^+ - \gamma_{\mathbf{k}} S_a^z C_{\mathbf{k}}^+); \quad \dot{C}_{\mathbf{k}}^+ = i\omega_0 (S_a^z C_{\mathbf{k}}^+ - \gamma_{\mathbf{k}} S_b^z B_{\mathbf{k}}^+), \quad (22.132)$$

$$\dot{B}_{\mathbf{k}}^- = -i\omega_0 (S_b^z B_{\mathbf{k}}^- - \gamma_{\mathbf{k}} S_a^z C_{\mathbf{k}}^-); \quad \dot{C}_{\mathbf{k}}^- = -i\omega_0 (S_a^z C_{\mathbf{k}}^- - \gamma_{\mathbf{k}} S_b^z B_{\mathbf{k}}^-), \quad (22.133)$$

где введены сокращенные обозначения

$$\hbar\omega_0 = \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}, \quad \gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} \exp[\pm i(\mathbf{k} \cdot \rho)] / \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}. \quad (22.134)$$

Рассмотрим два случая.

*а. Антиферромагнетизм:*  $S_a^z = -S_b^z = S$ . В этом случае имеем \*)

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0 S (1 - \gamma_{\mathbf{k}}^2)^{1/2}. \quad (22.135)$$

При  $H=0$  имеем двукратное вырождение. При малых  $\mathbf{k}\rho$  величину  $\gamma_{\mathbf{k}}$  из (22.134) можно разложить в ряд по степеням  $\mathbf{k}\rho$ ; это дает

$$\gamma_{\mathbf{k}} \approx 1 - \frac{1}{4} \alpha^2 k^2 \quad \text{и} \quad 1 - \gamma_{\mathbf{k}} \approx \frac{1}{4} \alpha^2 k^2, \quad (22.136)$$

где

$$\frac{1}{2} \alpha^2 = \frac{\sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} \rho S}{\sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}}. \quad (22.137)$$

Таким образом, для дисперсионного соотношения получаем, как и в (22.127), линейный закон \*\*)

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar\omega_0}{2} S \alpha k. \quad (22.138)$$

*б. Ферромагнетизм:*  $S_a \neq S_b$ . В этом случае  $S_a^z = S_a$ ,  $S_b^z = -S_b$ . Подставляя это в (22.133), получаем вместо (22.135) другой дисперсионный закон

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \{[(S_a + S_b)^2 - 4S_a S_b \gamma_{\mathbf{k}}^2]^{1/2} \pm (S_a - S_b)\}. \quad (22.139)$$

Здесь вырождение снимается, и при  $H=0$  имеем две ветви спектра спиновых волн. При малых  $\mathbf{k}\rho$  формула (22.139) дает

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} \approx (\rho k)^2,$$

\*) Решение (22.132) и (22.133) ищем в виде  $B_{\mathbf{k}}^{\pm} = B_{\mathbf{k}0}^{\pm} \exp[\pm i\omega_{\mathbf{k}} t]$ ;  $C_{\mathbf{k}}^{\pm} = C_{\mathbf{k}0}^{\pm} \exp[\pm i\omega_{\mathbf{k}} t]$ ; из условий разрешимости получающихся при этом однородных алгебраических уравнений находим закон дисперсии (22.135).

\*\*) Термодинамические свойства антиферромагнетиков, которые можно рассчитать с помощью этого закона дисперсии, рассмотрим ниже (см. § 10).

т. е. квадратичный закон дисперсии, как и в случае ферромагнетиков \*). Только в исключительном случае в ферритах может быть линейный закон дисперсии типа (22.138), а именно, когда  $S_a = S_b$ , т. е. имеет место равенство спиновых (механических) моментов ионов подрешеток, но различны их  $g$ -факторы:  $g_a \neq g_b$ , и поэтому нет компенсации магнитного момента \*\*). Более строгая теория ферромагнетиков будет изложена в § 10.

**3. Результаты модельной теории спиновых волн и ее сравнение с опытом.** Модельная теория спиновых волн в антиферромагнетиках развивалась многими авторами \*\*\*).

Во всех работах получены более или менее аналогичные результаты: для спектра спиновых волн в антиферромагнетиках имеет место линейный закон дисперсии. При учете магнитной анизотропии возникает относительно большая энергетическая щель. Спин-волновой спектр имеет в антиферромагнетике две ветви. В присутствии внешнего магнитного поля эти ветви оказываются различными в зависимости от направления магнитного поля в кристалле.

Рассмотрим одноосный антиферромагнетик с направлением антиферромагнетизма вдоль оси  $z$  и с двумя магнитными подрешетками. При наличии внешнего поля, параллельного этой оси, в основном состоянии будем иметь

$$I_{1x}^0 = I_{2x}^0 = I_{1y}^0 = I_{2y}^0 = 0, \quad I_{1z}^0 = -I_{2z}^0 = I_0,$$

где  $I_0$  — намагниченность насыщения подрешеток при  $0^\circ \text{K}$ . Для энергетического спектра получаем (см., например, [188]) следующее дисперсионное соотношение:

$$\varepsilon_{1,2} = [\mu^2 2H_A H_E + (k_B \Theta_c)^2 (ak)^2]^{1/2} \pm \mu H_z.$$

Здесь  $\varepsilon$  — энергия спиновых волн,  $k$  — квазиимпульс,  $\mu$  — атомный магнитный момент ( $\sim \mu_B$ ),  $H_A$  — эффективное поле энергии магнитной анизотропии (см. 22.95а),  $H_E$  — эффективное поле обменной связи [см. (22.85)],  $\Theta_c$  — величина порядка температуры Нееля  $\Theta_N$ ,  $a$  — постоянная решетки. Упомянувшееся выше поле опрокидывания магнитных подрешеток [см. [22.95б)] равно

$$H_c \approx \sqrt{2H_A \cdot H_E};$$

поэтому формула для спектра справедлива при  $H_z < H_c$ .

Если внешнее магнитное поле перпендикулярно оси  $z$  и направлено вдоль оси  $x$ , то в основном состоянии имеем

$$I_{1x} = I_{2x} = \frac{1}{2} \chi_{\perp} H, \quad I_{1y}^0 = I_{2y}^0 = 0, \quad I_{1z}^0 = -I_{2z}^0 = \sqrt{I_0^2 - I_{1x}^2} \approx I_0.$$

Спектр спиновых волн в этом случае имеет тоже две, но уже несимметричные ветви:

$$\varepsilon_1 = [2\mu^2 H_A H_E + (k_B \Theta_c)^2 (ak)^2]^{1/2},$$

$$\varepsilon_2 = [2\mu^2 H_A H_E + (\mu H_x)^2 + (k_B \Theta_c)^2 (ak)^2]^{1/2}.$$

Зная закон дисперсии спиновых волн можно определить часть термодинамического потенциала, определяемого этими возбуждениями кристалла, т. е. бозе-газом спиновых волн (антиферромагнонов), как это было уже сделано в гл. 19 для ферромагнетиков, а затем определить все

\*) Этот результат впервые получил Каплан [198] в квазиклассическом приближении; строгое квантовое решение дали Кондорский и др. [199, 200], Шиклош [201], Тябликов [202] и Туров [203] [см. также Туров (1963)]. См. также обзоры Кранендонка и Ваг-Флека [204], Вонсовского и Турова [205], Кеффера [206], Ахизера и др. [207] [См. также Ахизер и др. (1967)].

\*\*) Впервые такой линейный закон дисперсии для ферритов получен в работе Вонсовского и Сеидова [208] (См. также обзор [205]).

\*\*\*) См. работы [19, 24—26, 202, 204, 209—242, 570—572] и обзор [206].



интересующие нас термодинамические величины (магнитный вклад в теплоемкость  $C_{\text{магн}}$ , температурную зависимость намагниченности подрешеток  $I(T)$ , магнитные восприимчивости  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  и т. п.).

Как и в случае ферромагнетиков, спин-волновое приближение справедливо в области низких температур, т. е. при

$$T \ll \Theta_c \approx \Theta_N.$$

Кроме того, здесь оказывается, что температурные зависимости физических величин будут существенно различными в зависимости от того, находимся ли мы ниже некоторой температуры  $T_{AE}$  или выше нее. Эта температура  $T_{AE}$  определяется величиной поля опрокидывания подрешеток:

$$k_B T_{AE} = \mu H_c.$$

Так, например, для магнитной теплоемкости получаем (см. Боровик-Романов [3])

$$C_{\text{магн}} = \frac{2R}{\pi \sqrt{2\pi}} \left( \frac{T_{AE}}{\Theta_c} \right)^3 \left( \frac{T_{AE}}{T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{T_{AE}}{T} \right) \quad (T \ll T_{AE}),$$

$$C_{\text{магн}} = \frac{8\pi^2 R}{15} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^3 \quad (T_{AE} \ll T \ll \Theta_N);$$

для магнитной восприимчивости

$$\left. \begin{aligned} \chi_{\parallel} &= \frac{2}{\pi \sqrt{2\pi}} \frac{\mu^2}{a^3 k_B \Theta_c} \left( \frac{T_{AE}}{\Theta_c} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{T_{AE}}{T} \right), \\ \chi_{\perp} &= \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\pi \sqrt{2\pi}} \frac{\mu^2}{a^3 k_B \Theta_c} \left( \frac{T_{AE}}{\Theta_c} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{T_{AE}}{T} \right) \end{aligned} \right\} (T \ll T_{AE}),$$

$$\frac{1}{\alpha} = \chi_{\perp}^0 \quad \text{при } T = 0^\circ \text{ К};$$

$$\left. \begin{aligned} \chi_{\parallel} &= \frac{2\mu^2}{3a^3 k_B \Theta_c} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^2, \\ \chi_{\perp} &= \frac{1}{\alpha} - \frac{\mu^2}{6a^3 k_B \Theta_c} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^2 \end{aligned} \right\} (T_{AE} \ll T \ll \Theta_c),$$

и, наконец, для самопроизвольных намагниченностей подрешеток

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 - (2\pi)^{-3/2} \frac{\mu^2}{a^3 k_B \Theta_c} \frac{H_E}{I_0} \left( \frac{T_{AE}}{\Theta_c} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{T_{AE}}{T} \right) \right\}$$

$$(T \ll T_{AE}),$$

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 - \frac{\mu^2}{6a^3 k_B \Theta_c} \frac{H_E}{I_0} \left( \frac{T}{\Theta_c} \right)^2 \right\} \quad (T_{AE} \ll T \ll \Theta_c).$$

Эти формулы для  $C_{\text{магн}}$ ,  $\chi_{\parallel}$ ,  $\chi_{\perp}$  и  $I(T)$  и должны служить предметом опытной проверки. В них входят три постоянные  $\Theta_c$ ,  $T_{AE}$  и  $\alpha^{-1} = \chi_{\perp}^0$ . Величина критической температуры  $T_{AE}$  определяет величину энергетической щели в спектре спиновых волн. Легко видеть, что величину этой щели и ее зависимость от  $H$  можно экспериментально определить с помощью антиферромагнитного резонанса:

$$\hbar\omega = \varepsilon.$$

Ширину щели в поле  $H_c$  определили резонансным методом Пулис и др. [243] и Уббинк и др. [244] на монокристалле  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оказалось что поле опрокидывания  $H_c \approx 6-8$  кэ. Так же были исследованы антиферромагнетики  $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [245] и  $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [246]. Эти антиферромагнетики «удобны» для резонансных опытов, поскольку у них очень низка точка Нееля и поэтому не очень велики резонансные частоты. Фонеру [247] удалось определить поле  $H_c$  и для одноосных антиферромагнетиков  $\text{MnF}_2$  ( $\Theta_N = 67,5^\circ \text{ К}$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\Theta_N = 307^\circ \text{ К}$ ), где эти поля соответственно равны  $H_{c(\text{MnF}_2)} = 97$  кэ и  $H_{c(\text{Cr}_2\text{O}_3)} = 60$  кэ.

Гораздо сложнее обстоит дело с проверкой формул, описывающих температурную зависимость теплоемкости, восприимчивости и намагниченности подрешеток. Из приведенных выше формул мы видели, что при условии  $T \ll T_{AE}$  все термодинамические величины должны изменяться с температурой экспоненциально (сильное влияние энергетической щели в спектре спиновых волн). Однако в большинстве известных антиферромагнетиков  $T_{AE}$  не превышает 10—20° К. Поэтому гелиевая область температур (2—4° К) не обеспечивает выполнения условия  $T \ll T_{AE}$ , где только и выполняется экспоненциальная зависимость. Кроме того, изменения, например, магнитных восприимчивостей могут сильно затрудняться из-за наличия диамагнетизма и парамагнитных примесей.

Во второй области температур  $T_{AE} \ll T \ll \Theta_c$  теория предсказывает квадратичную зависимость восприимчивостей от температуры для  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{MnF}_2$ . Это фактически и наблюдали Стоут и Гриффель [248], Боровик-Романов и др. [249] и Крейнс [250]. Однако в более точных опытах по определению температурной зависимости намагниченностей подрешеток методом ЯМР во фторидах переходных металлов Жаккарино и др. [95, 251, 252] получили результаты, не согласующиеся с выводами существующей теории спиновых волн. Кроме того, остается неясным вопрос, можно ли сравнивать полученные экспериментальные результаты для  $T \lesssim 0,2 \Theta_N$  с выводами спинволновой теории, поскольку для антиферромагнетиков отсутствует пока анализ, подобный тому, который дал Дайсон [253] для ферромагнетиков (см. гл. 19). (Впрочем, см. работы [268, 269].)

В связи с только что изложенным Боровик-Романов [254] указал, что все отмеченные трудности можно исключить, если исследовать одноосные антиферромагнетики, в которых намагниченности подрешеток направлены не вдоль главной оси кристалла, а перпендикулярно к ней. Он и Туров [255] независимо произвели расчет энергетического спектра спиновых волн для этого случая. Результаты их расчета изложены ниже в § 11.

Укажем еще дополнительную литературу по теории спиновых волн в антиферромагнетиках [270—282, 570—572].

## § 8. Квазиклассическая теория ферримагнетизма

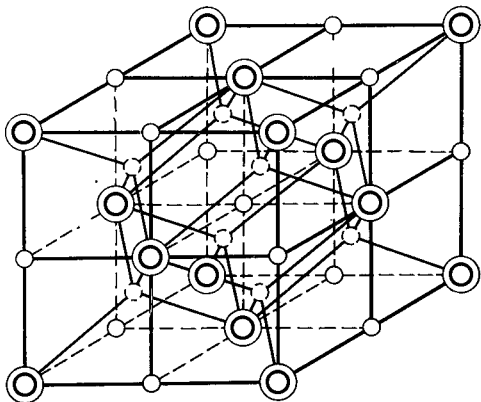
Выше неоднократно отмечалось, что явление ферримагнетизма относится к случаю *нескомпенсированного* антиферромагнетизма. Поэтому, так же как и в случае скомпенсированного антиферромагнетизма, можно считать, что ферримагнетики состоят из магнитных подрешеток. Неель [38] предложил трактовку ферримагнетизма с помощью дальнейшего обобщения метода молекулярного поля, с успехом применяемого ранее в случае ферро- и антиферромагнетизма. Здесь будут изложены основные результаты этой трактовки, а также ее дальнейшее развитие.

**1. Кристалло-химическая структура типичных ферримагнитных соединений.** Прежде всего остановимся кратко на описании кристаллической структуры наиболее типичных ферримагнетиков. Выше уже отмечалось, что они, как правило, являются довольно сложными неметаллическими соединениями — окислами, сульфидами и т. п. — переходных элементов. Из них наиболее изучены ферриты, в которых магнитный порядок сочетается с высоким значением удельного электросопротивления (от  $10^{-3}$  до  $10^{12}$  ом-см), т. е. с полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами. Поэтому эти материалы широко используются в СВЧ-технике. Наиболее известны семь типов ферритов: (см. обзор Пахомова и Смолькова [256]):

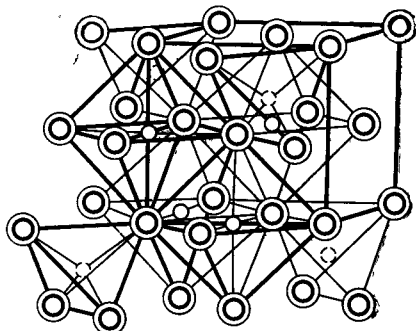
- 1) ферриты со структурой шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ );
- 2) ферриты со структурой гаусманита ( $\text{Mn}_2\text{O}_4$ );
- 3) ферриты редких земель и иттрия со структурой граната ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ );
- 4) ферриты с искаженной структурой перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ) — ортоферриты;
- 5) ферриты щелочноземельных элементов со структурой магнетоплумбита ( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ );
- 6) литиевые ферриты со структурой  $\text{NaCl}$ ;
- 7) ферриты Ca и В с орторомбической структурой.

*a. Структура шпинели.* Наиболее характерной и изученной является первая из этих структур (структура шпинели), на кратком описании которой мы и остановимся.

Кристалл шпинели имеет г. ц. к. решетку, в узлах которой расположены большие анионы  $O^{2-}$ , а в междуузлиях между ними меньшие — двух-, трех- и четырехвалентные катионы переходных металлов:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$  и т. п. На рис. 22.23 и 22.24 изображена элементарная ячейка г. ц. к. решетки шпинели. В вершинах куба и в



- Октаэдрические междуузлия
- Тетраэдрические междуузлия
- Ионы  $O^{2-}$

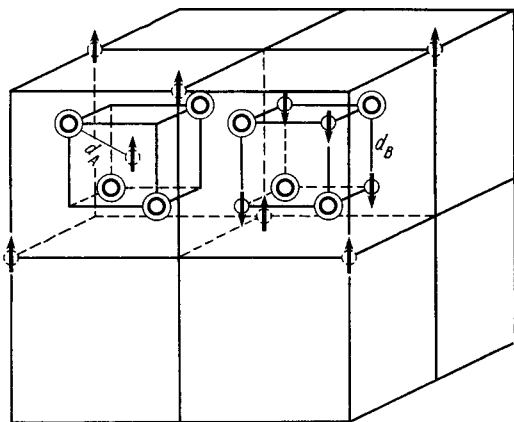


- ◇ А Тетраэдрические междуузлия
- В Октаэдрические междуузлия
- Ионы  $O^{2-}$

Рис. 22.23. Элементарная ячейка г. ц. к. решетки шпинели.

Рис. 22.24. Элементарная ячейка г. ц. к. решетки шпинели с показанным окружением тетраэдрических и октаэдрических междуузлий.

центрах граней расположены анионы  $O^{2-}$ . Октаэдрические междуузлия В находятся в центре ребер и центре куба, их приходится по четыре на ячейку и каждое из них окружено шестью анионами  $O^{2-}$ . Тетраэдрические междуузлия А находятся в центре октантов куба, их приходится по восемь на ячейку и каждое из них окружено четырьмя анионами  $O^{2-}$ . Поскольку в решетке шпинели катионами заняты не все междуузлия (рис. 22.25), то элементарная ячейка имеет вид куба с удвоенным ребром. Поэтому кратность позиций в ней увеличена в 8 раз по сравнению с ячейкой рис. 22.24, т. е. число узлов равно 32 (вместо 4), октаэдрических междуузлий 32 (вместо 4) и тетраэдрических междуузлий — 64 (вместо 8). Из 32 октаэдрических междуузлий В занято катионами лишь 16, а из 64 тетраэдрических междуузлий А всего 8 мест. Таким образом, элементарная ячейка шпинели содержит восемь молекул  $X_2Y_2O_4$ , где X и Y — химические символы катионов металлов, по крайней мере один из которых принадлежит к группе переходных элементов. В зависимости от валентности катионов и занимаемых ими междуузлий шпинели делятся на



- Октаэдрические междуузлия
- ◇ Тетраэдрические междуузлия
- Ионы  $O^{2-}$

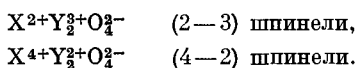


Рис. 22.25. Элементарная ячейка шпинели с занятыми междуузлиями.

Кроме того, рентгенографические исследования Вервея и Хайльманна [10] показали, что, например, в шпинелях (2—3) возможны три типа распределения катионов по междуузлиям В и А:

1) нормальные шпинели: катионы  $X^{2+}$  в тетраэдрических междуузлиях А и катионы  $Y^{3+}$  в октаэдрических В  $X^{2+}[Y_2^{3+}]O_4^{2-}$  (например,  $ZnFe_2O_4$ ,  $CdFe_2O_4$ );

2) *обращенные шпинели*: все катионы  $X^{2+}$  в октаэдрических междуузлиях  $B$ , одна половина катионов  $Y^{3+}$  в тетраэдрических  $A$ , а вторая в октаэдрических  $B$   $Y^{3+}[X^{2+}Y^{3+}]O_4^{2-}$  (например,  $Fe_3O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ,  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ ).

3) Между этими двумя модификациями существует непрерывный ряд *промежуточных* структур.

Шпинели (4—2) практически всегда обращенные. Более подробные сведения о структуре шпинелей можно найти в обзорах Пахомова и Смолькова [256], Гортера [257], Сироты [258] и монографиях Ормонта (1950) и Бокия (1960).

б. *Структура граната*. Теория молекулярного поля может быть распространена и на другие типы ферримagnetиков, имеющие структуру, отличную от структуры шпинели. Среди них следует указать уже упоминавшиеся выше ферриты со структурой гаусманита, граната, перовскита, магнетоплумбита, некоторые кристаллы со структурой никель-арсенидной решетки и др. В основном схема расчета сохраняется такой же, как и в случае шпинельных структур. Весьма детальное экспериментальное исследование ферритов иттрия и редких земель со структурной формулой (граната)  $5Fe_2O_3 \times 3Me_2O_3$  \*, где  $Me = Y, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  и  $Lu$  произвел Потене [262, 263]. Во всех случаях, кроме иттриевого граната, магнитно активными ионами являются ионы  $Fe^{3+}$  и  $Me^{3+}$ , которые расположены в трех подрешетках (16 октаэдрических узлов  $a$  с  $Fe^{3+}$ , 24 тетраэдрических узла  $d$  с  $Fe^{3+}$  и 24 узла в двенадцатигранниках «с» с ионами  $Me^{3+}$ ). По схеме Нееля — Потене при полном замораживании орбитальных моментов магнитный момент на «молекулу»  $5Fe_2O_3 \cdot 3Me_2O_3$  будет равен в случае иттриевого феррита  $2[3m_{0Fe^{3+}} - 2m_{0Fe^{3+}}] = 2m_{0Fe^{3+}} = 10\mu_B$  и в случае редкоземельного  $2 \cdot 3m_{0Me^{3+}} - 2[3m_{0Fe^{3+}} - 2m_{0Fe^{3+}}] = 6m_{0Me^{3+}} - 10\mu_B$ . В табл. 22.2 дано сравнение теоретических и опытных данных для атомных магнитных моментов. Полное согласие наблюдается только в случае систем с  $Me = Y, Gd, Lu$  (для которых орбитальное квантовое число  $L=0$ ) и  $Tm$  (с  $L=5$ ). Расхождение, наблюдаемое для  $Me = Tb, Dy, Ho, Er$  и  $Yb$ , по мнению Потене, можно объяснить сильной спин-орбитальной связью. Возможно также, что имеет место какая-либо другая не коллинеарная магнитная структура.

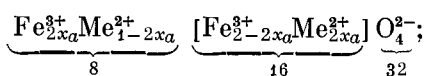
Таблица 22.2

Теоретические и экспериментальные значения моментов насыщения  $\bar{p}$  ферритов со структурой граната  $5Fe_2O_3 \cdot 3Me_2O_3$  (Потене [263])

Me	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$L$	0	0	3	5	6	6	5	3	0
$S$	0	7/2	6/2	5/2	4/2	3/2	2/2	1/2	0
$\bar{p} = 6(L + 2S) - 10$	10	32	44	50	50	44	32	14	10
$\bar{p}_{\text{эксп}}$	9,44	30,3	31,4	32,5	27,5	23,1	2,0	0	8,32
$\bar{p} = 12S - 10$	10	32	26	20	14	8	2	4	10

Значения  $\bar{p}$  даны в магнетонах Бора ( $\mu_B$ );  $L$  и  $S$  соответственно орбитальный и спиновый моменты (в единицах  $\hbar$ ).

2. Теория двухподрешеточных обращенных шпинелей по Неелю. Рассмотрим в качестве примера феррит типа  $MeO \cdot Fe_2O_3$  с обращенной структурой (2—3):



здесь  $Me^{2+}$  — немагнитные ионы металла, а  $x_a$  — относительные числа магнитных ионов железа  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических междуузлиях  $A$  и  $x_b =$

\*) Эти соединения впервые синтезировали Берто и Форра [259] и Геллер и Джиллео [260] [см. обзоры Белова и Зайцевой [261], Пахомова и Смолькова [256], а также книгу Белова и др. (1965)].

$= 1 - x_a$  — их относительные числа в октаэдрических междоузлиях  $B$ , соответственно рассчитанные на одну «молекулу». Между ионами  $Fe^{3+}$ , находящимися в узлах типа  $A$  и  $B$  и не являющихся ближайшими соседями, возникает сильная косвенная отрицательная обменная связь при активном участии немагнитных анионов  $O^{2-}$ , находящихся между ними.

Согласно Неелю [38], суммарную намагниченность ферримангнетика (на грамм-ион) с двумя неэквивалентными подрешетками  $a$  и  $b$  можно записать в виде

$$I = x_a I_a + x_b I_b, \quad (22.140)$$

где  $I_a$  и  $I_b$  — намагниченности (на грамм-ион) соответственно для подрешеток  $a$  и  $b$ . Молекулярные поля, действующие на ионы этих подрешеток, по аналогии с (22.97) и (22.98), равны

$$H_a = n(\alpha x_a I_a + \epsilon x_b I_b), \quad (22.141)$$

$$H_b = n(\beta x_b I_b + \epsilon x_a I_a), \quad (22.142)$$

где  $\epsilon = \pm 1$ ,  $n$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — положительные постоянные; величины  $n$ ,  $n\alpha$  и  $n\beta$  связаны линейно с обменными интегралами типа  $A_{aa}$ ,  $A_{ab}$  и  $A_{bb}$ .

Отметим, что картина косвенного обмена между магнитными ионами железа и других металлов в решетке типа шпинели, граната, перовскита

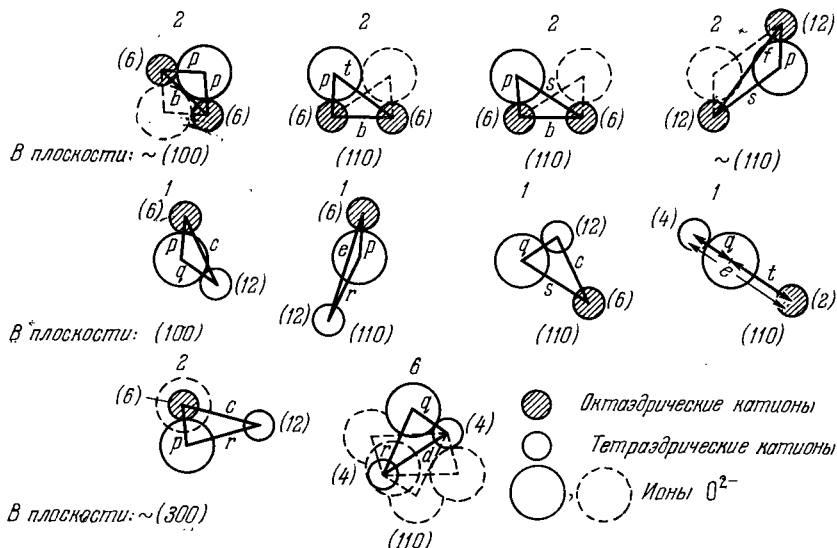


Рис. 22.26. Некоторые «треугольные» конфигурации  $Me-O-Me$ , встречающиеся в кристаллической решетке шпинели. Кратчайшие расстояния  $Me-O$  распадаются на группу ближайших соседей, обозначенных  $p$  и  $q$ , и группу более далеких расстояний, обозначенных  $r$ ,  $s$  и  $t$  (все остальные расстояния еще больше). На рисунке приведены конфигурации, для которых расстояние  $Me-O$  равно  $p$  или  $q$ , а второе расстояние  $Me-O$  равно  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$  или  $t$ . Десять показанных конфигураций имеют пять различных расстояний  $Me-Me$ :  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  и  $f$ . Цифры над каждым треугольником (или полное число начерченных там ионов кислорода) указывают, сколько раз данный тип треугольника встречается между двумя отдельными катионами. Числа в круглых скобках у каждого катиона указывают количество соседних катионов, с которыми первый образует треугольник данного типа. Плоскость кристалла, в которой или вблизи которой лежат треугольники, указаны ниже их.

и др. конечно, гораздо сложнее, чем в приведенном выше случае антиферромагнитного соединения типа  $MnO$  (§ 4). Так, например, на рис. 22.26 изображены треугольные конфигурации  $Me-O-Me$ , встречающиеся в решетке шпинели (см. Гортер [257]), по крайней мере с одним кратчайшим расстоянием  $Me-O$  ( $p$  или  $q$ ) и другими расстояниями не длиннее, чем  $r$ ,  $s$  и  $t$ . При косвенном обмене расстояния  $Me-Me$  ( $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ) не играют существенной роли, поскольку эта связь определяется расстоянием  $Me-O$  (т. е.  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ) и углами  $\phi$  для треугольной конфигурации  $Me-O-Me$ . Связь  $AB$  между подрешетками наиболее сильная для соседств типа  $pqc$  (рис. 22.26). Косвенные связи внутри подрешеток  $AA$

и  $BB$ , как правило, должны быть слабее связи  $AB$  либо из-за «неблагоприятной» величины угла  $\varphi$ , сильнее отличающегося от  $\pi$ , чем в конфигурации  $pqc$  (например, в конфигурации  $ppb$ ), либо из-за больших расстояний  $Me - O$  (например, в конфигурациях  $ptb$ ,  $psb$ ,  $psf$ ). Если связи  $AA$  и  $BB$  становятся сравнимыми с  $AB$ , то картина усложняется и может произойти дальнейшее разбиение подрешетки и нарушение коллинеарности их парциальных намагниченностей (см. ниже).

При вычислении парциальных намагниченностей предположим, что на каждый магнитный ион действует эффективное поле, равное сумме внешнего поля  $H$  и молекулярного поля  $H_a$  или  $H_b$ . Если сначала рассмотреть парамагнитную область, то по аналогии с (22.105) получим

$$\left. \begin{aligned} I_a &= \frac{C}{T} (H + H_a), \\ I_b &= \frac{C}{T} (H + H_b). \end{aligned} \right\} (22.143)$$

Из (22.140)–(22.143) можно получить выражение для  $I$  при различных значениях концентрации ионов железа в подрешетках ( $x_a$  или  $x_b = 1 - x_a$ ), а также при различных значениях параметров  $n$ ,  $\epsilon$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , характеризующих обменную связь между подрешетками и внутри них. Прежде всего рассмотрим

случай  $\epsilon = -1$ , т. е. отрицательной (антиферромагнитной) связи между двумя подрешетками  $a$  и  $b$ .

*а. Случай  $\epsilon = -1$ ,  $x_a \neq x_b$ .* Исключая из пяти уравнений (22.140)–(22.143) четыре величины  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $H_a$  и  $H_b$ , найдем связь между результирующей намагниченностью  $I$  и внешним полем  $H$ :

$$I = \frac{C [T - Cn x_a x_b (2 + \alpha + \beta)]}{T^2 - Cn (x_a \alpha - x_b \beta) T + C^2 n^2 x_a x_b (\alpha \beta - 1)} H. \quad (22.144)$$

Отсюда для обратной величины атомной парамагнитной восприимчивости получаем

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} + \chi_0^{-1} - \frac{\sigma}{T - \Theta_1}, \quad (22.145)$$

где приняты следующие сокращенные обозначения:

$$\chi_0^{-1} = n (2x_a x_b - \alpha x_a^2 - \beta x_b^2), \quad (22.146)$$

$$\sigma = Cn^2 x_a x_b [x_a (1 + \alpha) - x_b (1 + \beta)]^2, \quad (22.147)$$

$$\Theta_1 = Cn x_a x_b (2 + \alpha + \beta). \quad (22.148)$$

Формула (22.148) отличается от обычной формулы для закона Кюри — Вейсса в ферромагнетиках [см., например, (6.6) или (18.11)] благодаря последнему слагаемому  $\sigma/(T - \Theta_1)$ , из-за которого зависимость  $\chi^{-1}(T)$  становится не прямолинейной, а гиперболической (рис. 22.27). Это достаточно хорошо согласуется с опытом по данным Серр [264], Фалло и Морони [265] \*). Асимптота гиперболы (22.145) дается уравнением

$$\chi_\infty^{-1} = \frac{T}{C} + \chi_0^{-1}. \quad (22.149)$$

\*) Некоторые количественные расхождения между опытными кривыми  $\chi^{-1}(T)$  и  $\chi_{\text{теор}}^{-1}(T)$  Неель [38] пытался объяснить температурной зависимостью констант  $n$  (или  $n$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ ). Однако это вряд ли имеет смысл делать, так как такое расхождение между опытом и теорией указывает лишь на неприменимость грубой трактовки молекулярного поля для детальных количественных сравнений с данными опыта.

Из экстраполяции этой кривой до оси  $T$  находим так называемую *асимптотическую точку Кюри феррита* (см. рис. 22.27)

$$\Theta_a = -\frac{C}{\chi_a}. \quad (22.150)$$

Точку пересечения гиперболы (22.145) с осью  $T$  находим из условия  $\chi^{-1} = 0$

$$\Theta_N = \frac{Cn}{2} \{x_a\alpha + x_b\beta - [(x_a\alpha - x_b\beta)^2 + 4x_ax_b]^{1/2}\}. \quad (22.151)$$

В тех случаях, когда  $\Theta_N > 0$ , это будет ферримагнитная точка Нееля, ниже которой в кристалле имеется самопроизвольная намагниченность в подрешетках. Если  $\Theta_N \leq 0$ , то кристалл остается парамагнитным вплоть до  $0^\circ \text{K}$ . Из (22.151) видно, что  $\Theta_N = 0$ , если выполняется равенство

$$\alpha\beta = 1. \quad (22.152)$$

Таким образом, на «фазовой плоскости» величин обменных параметров ( $-\infty < \alpha, \beta < +\infty$ ), определяющих связь магнитных моментов в одной и той же подрешетке, можно выделить две области для  $\Theta_N \geq 0$ , которые разделяются отрицательной ветвью гиперболы (22.152) ( $ACSB$ ) (рис. 22.28): область  $\Theta_N > 0$  в части плоскости  $\alpha, \beta$ , включающая начало координат  $O$  (область ферримагнетизма) и область  $\Theta_N < 0$  с другой стороны от гиперболы (область парамагнетизма). В частном случае  $\alpha = \beta = 0$  (начало координат)  $\Theta_N = 2Cn\alpha x_b$ , и поэтому вторым условием ферримагнетизма является принятое выше условие  $n > 0$  и ( $\varepsilon = -1$ ), т. е. отрицательная обменная связь между разными подрешетками.

Перейдем к рассмотрению *ферримагнитной* области. В этом случае (при  $H = 0$ ) для самопроизвольных парциальных намагниченностей подрешеток (22.143), по аналогии с (22.100), получаются уравнения

$$I_{as} = Ng\mu_B SB_S \left( \frac{g\mu_B S H_{as}}{k_B T} \right) = Ng\mu_B SB_S \left( \frac{g\mu_B S n}{k_B T} (\alpha x_a I_{as} + \varepsilon x_b I_{bs}) \right), \quad (22.153)$$

$$I_{bs} = Ng\mu_B SB_S \left( \frac{g\mu_B S H_{bs}}{k_B T} \right) = Ng\mu_B SB_S \left( \frac{g\mu_B S n}{k_B T} (\beta x_b I_{bs} + \varepsilon x_a I_{as}) \right), \quad (22.154)$$

где  $H_{as}$  и  $H_{bs}$  отличаются от соответствующих величин из (22.141) и (22.142) заменой  $I_{a,b}$  на  $I_{as,bs}$ . Абсолютная величина результирующей самопроизвольной намагниченности при условии коллинеарности векторов  $I_{as}$  и  $I_{bs}$  равна

$$I_s = |x_a I_{as} - x_b I_{bs}|. \quad (22.155)$$

Из (22.153), (22.154) можно вычислить температурный ход самопроизвольной намагниченности феррита. Кривые  $I_s(T)$  для ферритов при разных значениях параметров  $\alpha, \beta$ , а также концентраций  $x_a$  и  $x_b$  обнаруживают очень большое разнообразие форм. Неель [38] указал путь для установления классификации этих форм. Эта классификация была усовершенствована и подвергнута экспериментальной проверке в работах Яфета и Киттеля [12], Лотгеринга [266] и Джекобса [267]. Неель использовал при этой классификации, во-первых, значение  $I_s$  при  $0^\circ \text{K}$ ,

$$(I_{as})_0 = x_a Ng\mu_B S = x_a I_0, \quad (I_{bs})_0 = x_b Ng\mu_B S = x_b I_0 \quad (22.156)$$

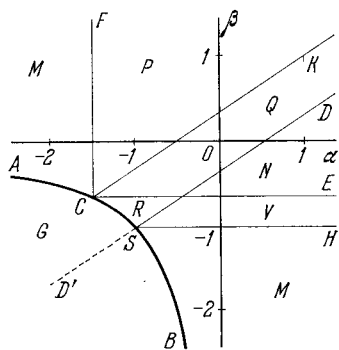


Рис. 22.28. Диаграмма, показывающая различные области на фазовой плоскости параметров  $\alpha$  и  $\beta$  с различными видами температурного хода результирующей самопроизвольной намагниченности двухподрешеточных ферритов при отрицательном взаимодействии между подрешетками  $\varepsilon = -1$  и при отношении концентраций  $x_a/x_b = 2/3$  (Неель [38]).

и, во-вторых, сравнение значений  $I_0$  при  $0^\circ$  К с их значениями вблизи  $\Theta_N$ , и, наконец, температурную зависимость  $I_s(T)$  вблизи  $0^\circ$  К.

Значения самопроизвольных намагниченностей при  $0^\circ$  К определяются по минимуму энергии молекулярного поля  $\mathcal{E}_{\text{мол}}$ :

$$\mathcal{E}_{\text{мол}} = -\frac{1}{2} (x_a I_{as} \cdot H_a + x_b I_{bs} \cdot H_b).$$

Учитывая (22.141) и (22.142) и антипараллельность векторов  $I_{as}$ ,  $I_{bs}$ , имеем

$$\mathcal{E}_{\text{мол}} = -\frac{n}{2} (x_a^2 \alpha I_{as}^2 + 2x_a x_b I_{as} I_{bs} + x_b^2 \beta I_{bs}^2). \quad (22.157)$$

Существуют четыре решения для  $I_{as}$  и  $I_{bs}$ , дающих минимум выражения (22.157), а именно:

$$(I) (I_{as})_0 = (I_{bs})_0 = 0, \quad (\mathcal{E}_{\text{мол}})_I = 0.$$

$$(II) (I_{as})_0 = I_0, \quad (I_{bs})_0 = I_0, \quad (\mathcal{E}_{\text{мол}})_{II} = -\frac{nI_0^2}{2} (\alpha x_a^2 + 2x_a x_b + \beta x_b^2).$$

(III)  $(I_{as})_0 = I_0$ , а  $(I_{bs})_0$  определяется из условия  $\partial \mathcal{E}_{\text{мол}} / \partial (I_{bs})_0 = 0$ , что дает

$$(I_{bs})_0 = -\frac{x_a}{\beta x_b} I_0, \quad (\mathcal{E}_{\text{мол}})_{III} = -\frac{nI_0^2}{2} x_a^2 (\alpha - \beta^{-1}).$$

(IV)  $(I_{bs})_0 = I_0$ , а  $(I_{as})_0$  определяется из условия  $\partial \mathcal{E}_{\text{мол}} / \partial (I_{as})_0 = 0$ , что дает

$$(I_{as})_0 = -\frac{x_b}{\alpha x_a} I_0, \quad (\mathcal{E}_{\text{мол}})_{IV} = -\frac{nI_0^2}{2} x_b^2 (\beta - \alpha^{-1}).$$

Простой анализ дает возможность определить решения для данного значения  $x_a$ , которое соответствует минимуму  $\mathcal{E}_{\text{мол}}$  как функции параметров  $\alpha$  и  $\beta$ . Обратимся к рис. 22.28, на котором ветвь гиперболы  $ACSB$ , отделяет область  $G$ , которой соответствует решение (I), т. е. парамагнитное состояние. Далее мы видим, что условием «смыкания» решений (III) и (IV) с решением (II) являются соответственно уравнения  $1 = -x_b/\alpha x_a$  и  $1 = -x_a/\beta x_b$ , которые на плоскости рис. 22.28, например при условии  $x_a < x_b$  \*), дают две прямые  $CF$  ( $\alpha = -x_b/x_a$ ) и  $CE$  ( $\beta = -x_a/x_b$ ). Легко проверить, что гипербола  $ACSB$  и прямые  $CF$ ,  $CE$  делят плоскость  $\alpha, \beta$  рис. 22.28 на четыре области:  $GASB$ ,  $FCE$ ,  $ECSB$  и  $ACF$  соответственно четырем полученным выше решениям. Существенную роль играет также условие  $\beta = -1$  (ибо при этом  $I_s$  может обращаться в нуль), которое на плоскости  $\alpha, \beta$  рис. 22.28 дает прямую  $SH$ , выходящую из вершины гиперболы  $ACSB$ .

Рассмотрим температурный ход самопроизвольных намагниченностей вблизи точки Нееля. В этом случае  $I_{as}$  и  $I_{bs}$  — малы, и поэтому выражения (22.153) и (22.154) можно разложить в ряд

$$B_S(z_{a,b}) = \frac{S+1}{3S} z_{a,b} - \frac{[(S+1)^2 + S^2](S+1)}{90S^3} z_{a,b}^3 + \dots, \quad (22.158)$$

где

$$z_a = [I_0 n (x_a \alpha I_{as} + x_b I_{bs})] (RT)^{-1}, \quad z_b = [I_0 n (x_b \beta I_{bs} + x_a I_{as})] (RT)^{-1} \quad (22.159)$$

и  $R = k_B N$ .

Подставляя (22.158) и (22.159) в (22.153) и (22.154) и вводя сокращенные обозначения

$$u = \frac{R}{I_0 n} (x_a \alpha I_{as} + x_b I_{bs}), \quad v = \frac{R}{I_0 n} (x_b \beta I_{bs} + x_a I_{as}), \quad (22.160)$$

\*) Случай  $x_b > x_a$  не дает ничего принципиально нового. Для этого нужно лишь произвести замену  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .



получаем два уравнения

$$\frac{v - \beta u}{1 - \alpha\beta} - \frac{x_a C u}{T} = -\frac{x_a D u^3}{T^3}; \quad \frac{u - \alpha v}{1 - \alpha\beta} - \frac{x_b C v}{T} = -\frac{x_b D v^3}{T^3}, \quad (22.161)$$

где

$$C = \frac{nI_0^2}{R} \cdot \frac{S+1}{3S}; \quad D = \frac{nI_0^2}{R} \frac{[(S+1)^2 + S](S+1)}{90S^3}. \quad (22.162)$$

Если  $T \rightarrow \Theta_N$ , то отношение  $u/v$  стремится к некоторому пределу  $k_1$ , который является решением двух уравнений (22.101) без правых частей

$$\frac{1 - \beta k_1}{1 - \alpha\beta} - \frac{x_a C k_1}{\Theta_N} = 0; \quad \frac{k_1 - \alpha}{1 - \alpha\beta} - \frac{x_b C}{\Theta_N} = 0; \quad (22.163)$$

$k_1$  будет положительным корнем уравнения, получаемого путем исключения  $\Theta_N$  из (22.163)

$$x_a k_1^2 + (\beta x_b - \alpha x_a) k_1 - x_b = 0. \quad (22.164)$$

При температуре  $T$  ниже точки Нееля  $\Theta_N$ , но близкой к ней, можно положить

$$T = \Theta_N - \Delta T, \quad \frac{u}{v} = k_1 + \Delta k_1, \quad (22.165)$$

где  $\Delta T$  и  $\Delta k_1$  — малые величины. Подставляя (22.165) в уравнения (22.161) и пренебрегая членами высшего порядка относительно  $\Delta T$ , получаем два линейных однородных уравнения относительно  $\Delta T$ ,  $\Delta k_1$  и  $v^2$ . Исключая из них  $\Delta k_1$  и принимая во внимание (22.164), находим

$$x_a k_1 + \frac{x_b}{k_1} = \frac{D v^2}{C \Theta_N \Delta T} k_1 \left( k_1^2 x_a + \frac{x_b}{k_1^2} \right). \quad (22.166)$$

Если пренебречь величиной  $(\Delta T)^{3/2}$ , то из (22.160), (22.163) и (22.164) получаем

$$I_s = x_a I_{as} - x_b I_{bs} = \frac{R v C \sqrt{k_1}}{I_0 n \Theta_N} \left( x_a \sqrt{k_1} - \frac{x_b}{\sqrt{k_1}} \right). \quad (22.167)$$

Исключая  $v$  из (22.167) и (22.166), окончательно имеем

$$I_s = x_a I_{as} - x_b I_{bs} = \frac{S+1}{3S} \sqrt{\frac{C}{D}} I_0 \left( \frac{\Theta_N - T}{\Theta_N} \right)^{1/2} \left( x_a \sqrt{k_1} - \frac{x_b}{\sqrt{k_1}} \right) \left( \frac{x_a k_1 + \frac{x_b}{k_1}}{x_a k_1^2 + \frac{x_b}{k_1^2}} \right)^{1/2}. \quad (22.168)$$

Из (22.168) видно, что результирующая намагниченность совпадает по знаку с  $I_{as}$ , если разность  $\delta = (x_a \sqrt{k_1} - x_b / \sqrt{k_1}) > 0$ . При  $\delta < 0$  величина  $I_s$  совпадает по знаку с  $I_{bs}$ . При  $k_1 = x_a / x_b$  разность  $\delta$  меняет знак. Внося это значение  $k_1$  в (22.164), находим, что изменение знака  $\delta$  происходит при условии

$$x_a (\alpha + 1) - x_b (\beta + 1) = 0. \quad (22.169)$$

При постоянных  $x_a$  и  $x_b$  уравнение (22.169) на плоскости  $\alpha, \beta$  дает прямую  $DS$  (см. рис. 22.28), проходящую через вершину гиперболы  $ACSB$  с наклоном  $x_a/x_b$ . Следовательно, в верхней области  $ACSB$  величина  $\delta > 0$ , а в нижней области  $DSB$  имеем  $\delta < 0$ . Сравнивая это со значениями  $I_s$  при  $0^\circ \text{K}$ , находим, что в области  $ASD$  (рис. 22.28) намагниченность  $I_s$  всегда (от  $0^\circ \text{K}$  до  $\Theta_N$ ) параллельна  $I_{bs}$ ; в области  $BSH$ , наоборот, намагниченность  $I_s$  всегда параллельна  $I_{as}$ . В треугольной области  $HSD$  наблюдается очень интересное явление: при  $0^\circ \text{K}$   $I_s$  совпадает по направлению с  $I_{bs}$ , а вблизи  $\Theta_N$  — с  $I_{as}$ . На рис. 22.29 схематически показан температурный ход  $x_a I_{as}$ ,  $x_b I_{bs}$  и  $I_s = x_a I_{as} - x_b I_{bs}$  для этого случая. Легко видеть, что существует такая температура  $\Theta_k$ , лежащая в интервале

$0 < \Theta_k < \Theta_N$ , при которой парциальные намагниченности  $x_a I_{as}$  и  $x_b I_{bs}$  подрешеток феррита точно компенсируются и результирующая намагниченность  $I_s$  равна нулю. Температуру  $\Theta_k$  принято называть *точкой компенсации*. Точка компенсации была обнаружена на опыте при исследовании намагниченности твердых растворов шпинельных систем  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  [257, 286—288],  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  [289], а также в ферритах-гранатах  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и т. д. [290, 263] (см. рис. 22.30 и 22.31).

Выясним температурный ход  $I_0$  вблизи  $0^\circ \text{K}$  (см. рис. 22.32). Здесь следует различать два случая: 1) когда намагничена до насыщения ( $I_0$ ) одна подрешетка [решения типа (III) и (IV)] или 2) намагничены обе подрешетки. В первом случае начальный ход кривой  $I_s(T)$  зависит

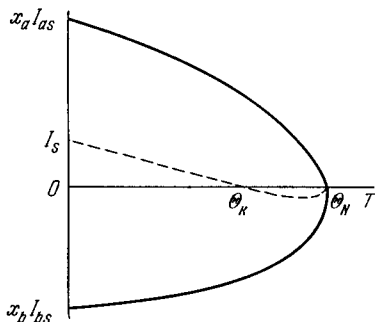


Рис. 22.29. Температурная зависимость парциальных  $x_a I_{as}$ ,  $x_b I_{bs}$  и результирующей ( $I_s = x_a I_{as} + x_b I_{bs}$ ) самопроизвольных намагниченностей ферромагнетиков с двумя подрешетками, когда существует точка компенсации  $\Theta_k$ .

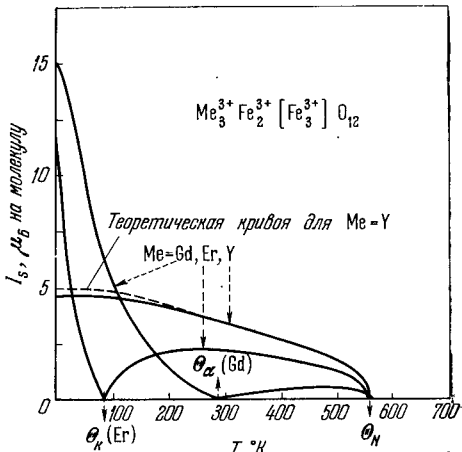


Рис. 22.30. Самопроизвольная намагниченность  $I_s$  в зависимости от температуры для трех ферритов со структурой граната (Берто, Потене [290]). Пунктирная кривая — теоретическая (по Алеонарду [564]).  $\Theta_k$  — точка компенсации.

от соотношения величин парциальных намагниченностей  $x_a (I_{as})_0$  и  $x_b (I_{bs})_0$  при  $0^\circ \text{K}$ . Естественно, что температурные изменения самопроизвольной намагниченности подрешетки, намагниченной до насыщения при  $0^\circ \text{K}$  [например,  $(I_{bs})_0 = I_0$ ] будут значительно слабее, чем у подрешетки, намагниченной не до насыщения при  $0^\circ \text{K}$  (например,  $(I_{as})_0 = -(x_b/\alpha x_a) I_0$ ). Поэтому и температурный ход  $I_s$  будет определяться температурным ходом намагниченности второй подрешетки ( $(I_{as})_0 < I_0$ ). Отсюда следует, что в областях *ACF* и *BSH*, т. е. в областях *M* рис. 22.28, где парциальная самопроизвольная намагниченность не намагниченной до насыщения подрешетки ниже абсолютного значения парциальной намагниченности подрешетки, намагниченной до насыщения, результирующая намагниченность  $I_s$  начинает расти с температурой (ибо растет величина разности  $|x_a I_{as} - x_b I_{bs}|$ ), см. кривую *M* на рис. 22.32. Наоборот, в области *ECSH* (области *V* и *R*, рис. 22.28), где парциальная самопроизвольная намагниченность намагниченной до насыщения подрешетки выше по абсолютному значению, чем намагниченность подрешетки, намагниченной до насыщения,  $I_s$  начинает резко падать с температурой, ибо уменьшается величина разности  $|x_a I_{as} - x_b I_{bs}|$  (см. кривые *V* и *R* на рис. 22.32).

Во втором случае, когда обе подрешетки намагничены до насыщения при  $0^\circ \text{K}$ , можно воспользоваться разложением  $B_s(z) = 1 - S^{-1} \exp(-z/S)$ , справедливым вблизи  $0^\circ \text{K}$ . Если не учитывать зависимость от  $T$  молекулярных полей (взяв их значения для  $T = 0^\circ \text{K}$ ), то имеем

$$I_s = I_0 \left\{ x_b - x_a + \frac{x_a}{S} \exp \left[ -\frac{nI_0(\alpha x_a + x_b)}{RT} \right] - \frac{x_b}{S} \exp \left[ -\frac{nI_0(\beta x_b - x_a)}{RT} \right] \right\}. \quad (22.170)$$

Аргументы у экспонент в (22.170) равны, если

$$x_a \alpha + x_b = x_b \beta + x_a. \quad (22.171)$$

Уравнение (22.171) на плоскости  $\alpha, \beta$  (см. рис. 22.28) дает прямую  $CK$  (проходящую через точку  $\alpha = \beta = 1$  и параллельную прямой  $SD$ ). Легко видеть, что в области  $FCK$  (т. е. области  $P$  рис. 22.28)  $I_s$  растет с температурой вблизи  $0^\circ \text{K}$  (см. кривую  $P$  на рис. 22.32), а в области  $KCE$  (т. е. областях  $Q$  и  $N$  рис. 22.28)  $I_s(T)$  падает, но в обеих областях касательная к кривой  $I_s(T)$  при  $0^\circ \text{K}$  горизонтальна\*). См. кривые  $Q$  и  $N$  на рис. 22.32.

Теперь мы можем свести в одну схему различные типы кривых  $I_s(T)$  для рассмотренного вида ферритов с двумя подрешетками. На рис. 22.32

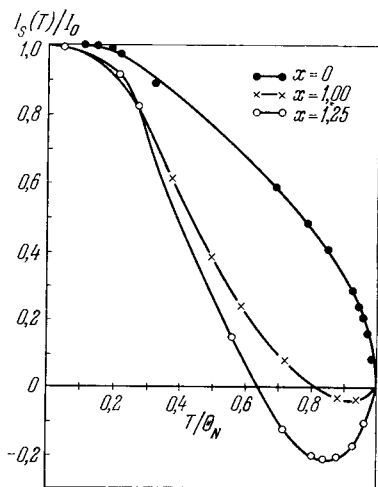


Рис. 22.31. Самопроизвольная намагниченность как функция температуры в ферритах  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (Гортер [286], Ван Виринген [287]).

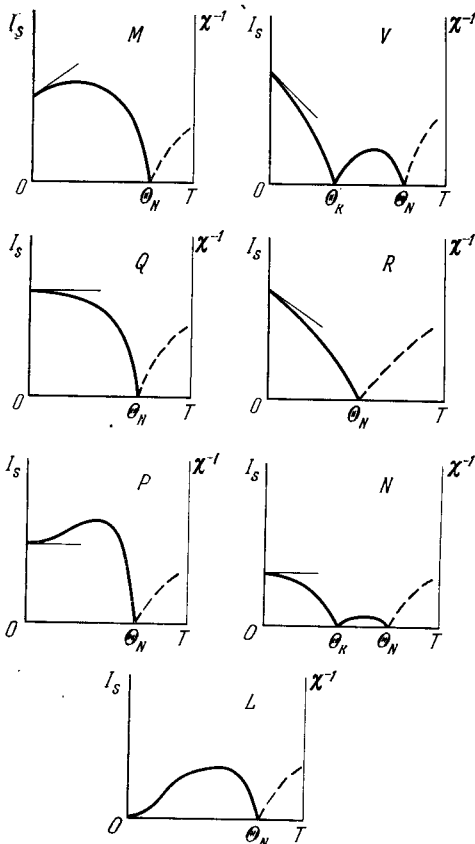


Рис. 22.32. Схематическая картина основных возможных типов —  $M, V, Q, R, P, N, L$  (см. рис. 22.28) температурной зависимости самопроизвольной (результатирующей) намагниченности  $I_s$  и обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  в двухподрешеточных ферритах (Нельз [38]).

и 22.33 схематически показаны кривые  $I_s$  для различных соотношений между  $x_a, x_b, \alpha$  и  $\beta$ . Из (22.155) видно, что при  $0^\circ \text{K}$ , когда  $(I_{as})_0 = (I_{bs})_0 = I_0$ ,  $I_s$  изменяет знак при  $x_a/x_b = 1$ . При  $T > 0^\circ \text{K}$   $I_{as} = I_{bs}$ , только если  $H_a = H_b$ , а это имеет место лишь при  $\alpha = \beta$ , и тогда  $I_s = 0$  во всей области температур от  $0^\circ \text{K}$  до  $\theta_N$ , т. е. получаем случай антиферромагнетизма (скомпенсированного). При  $\alpha \neq \beta$   $I_{as}(T) \neq I_{bs}(T)$  (за исключением  $T = 0^\circ \text{K}$ ) и  $I_s(T)$  имеет вид кривой  $L$  на рис. 22.32. Из (22.169) мы видели, что вблизи  $\theta_N$  наклон кривой  $I_s(T)$  (т. е.  $dI_s/dT$ ) меняет знак при  $x_a/x_b = (1 + \beta)/(1 + \alpha)$ . Но при таком значении  $x_a/x_b$  намагниченность  $I_s$  не равна нулю при  $0^\circ \text{K}$ , поэтому  $I_s$  вблизи  $\theta_N$  имеет другой знак, чем при  $0^\circ \text{K}$  (существует точка компенсации). Такого рода кривые, лежащие в области  $V$  и  $N$  (см. рис. 22.28), ограниченной

\* С изменением пар значений  $x_a$  и  $x_b$  прямые, ограничивающие различные области на плоскости  $\alpha, \beta$  рис. 22.28, занимают различное положение (кроме прямой  $\beta = -1: SH$ ), и поэтому распределение различных областей изменяется.

пределами  $1 \leq (x_a/x_b) \leq (1 + \beta)/(1 + \alpha)$ , изображены кривыми  $V$  и  $N$  на рис. 22.32. Из (22.171) мы находим условие  $x_a/x_b = (1 - \beta)/(1 - \alpha)$ , при котором производная  $dI_s/dT$  меняет знак при  $0^\circ \text{K}$  \*). Таким образом, при  $x_a/x_b$  в пределах от 1 до  $(1 - \beta)/(1 - \alpha)$  (область  $P$  на рис. 22.28)  $I_s(T)$  имеет вид, изображенный кривой  $P$  на рис. 22.32. Для отношений  $x_a/x_b$ , более далеких от их значений для кривых  $Q$  и  $N$  (рис. 22.32), получаются кривые  $I_s(T)$  с более быстрым температурным спадом (при низких температурах), чем у нормальных ферромагнетиков (см. кривые  $V$  и  $R$  на рис. 22.32).

В случае положительного взаимодействия между подрешетками ( $\varepsilon = +1$ ) в парамагнитной области результаты качественно сохраняются те же, что и в случае  $\varepsilon = -1$ , только изменяются выражения для коэффициентов (22.146) — (22.148). В ферромагнитной области сохраняются только кривые  $I_s(T)$  типа  $Q$  и  $R$  (см. рис. 22.32).

б. Сравнение с опытом. Напомним здесь еще раз, что главными предсказаниями феноменологической теории ферромагнетизма с двумя коллинеарными магнитными подрешетками (Неель [38]) являются: а) нелинейная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  в парамагнитной области (выше точки Нееля) от температуры; б) то, что величина намагниченности насыщения при  $T = 0^\circ \text{K}$ , равна  $I_{s0} = I_{as}^0 - I_{bs}^0$ , где  $I_{js}^0 = N_j g_j \mu_B S_j$  — насыщение  $j$ -й подрешетки,  $N_j$  — число узлов,  $g_j$  — фактор Ланде и  $S_j$  — спин магнитного иона в ней (если таких ионов в ней несколько, то следует писать сумму  $\sum_m N_{mj} S_{mj}$ ); в) особый вид температурного хода  $I_s(T)$  с возможностью точки компенсации.

Эти выводы теории Нееля в области ее применимости качественно хорошо согласуются с опытом для ряда ферритов. Согласие наблюдается как для величины атомного магнитного момента (см., например, табл. 22.3), так и для формы температурных кривых  $I_s(T)$  и  $\chi_{\text{пл}}(T)$ , вплоть до значений точек компенсации  $\Theta_k$ . Самое непосредственное доказательство качественной справедливости модели подрешетки Нееля было получено с помощью нейтронной дифракции. Эти опыты провели для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [33, 291],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [292],  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [293],  $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [294],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [295],  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [296],  $\text{LaFeO}_3$  [297],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [298]. Теоретически вопрос о рассеянии медленных нейтронов в ферримагнетиках был рассмотрен в работах Барьяхтара и Малеева [300], Кочинского [301], Изюмова и Меня [302].

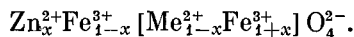
Таблица 22.3

Опытные и теоретические значения молекулярных магнитных моментов некоторых ферритов со структурой шпинели

Феррит	Подрешетки		$\bar{\mu}$ , $\mu_B$ ( $\bar{\mu} = \sum 2S$ )	Опытные значения $\bar{\mu}$ $\mu_B$	Литература
	A	B			
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$(4+5) - 5 = 4$	4,03—4,08	[309]
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$(5+5) - 5 = 5$	4,40—5,00	[310]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$(3+5) - 5 = 3$	3,30—3,94	[307, 308]
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$(2+5) - 5 = 2$	2,22—2,40	[257, 303]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$(1+5) - 5 = 1$	1,30—1,70	[311, 312]
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$(0+5) - 5 = 0$	0,86—2,20	[311, 312]
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$0,5\text{Li}^+ + 1,5\text{Fe}^{3+}$	$0 + 7,5 - 5 = 2,5$	2,47—2,60	[304]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	$(5-5) - 0 = 0$	0	[305, 306]
$\text{CdFe}_2\text{O}_4$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	$(5-5) - 0 = 0$	0	[313]

\*) Как указал Неель [38], в этом случае кривая  $I_s(T)$  для феррита с двумя подрешетками по виду совпадает с кривыми  $I_s(T)$  для обычных ферромагнетиков.

См. также монографию Изюмова и Озерова (1966). Для наглядного сравнения теории Нееля с опытом рассмотрим данные измерения намагниченностей смешанных ферритов  $Zn_x^{2+}Me_{1-x}^{2+}Fe_2^3O_4^-$  с  $Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg$  и комплекс  $(Li^+Fe^{3+})$ . Эти шпинели имеют частично обращенную структуру



При  $x = 0$  магнитные моменты ионов железа  $Fe^{3+}$  ( $5\mu_B$ ) компенсируют друг друга и  $I_0 = N' g_{Me} \mu_B S_{Me}$ , где  $N'$  — число «молекул» в единице объема.

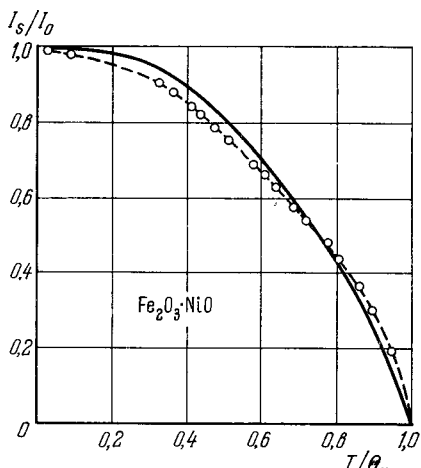
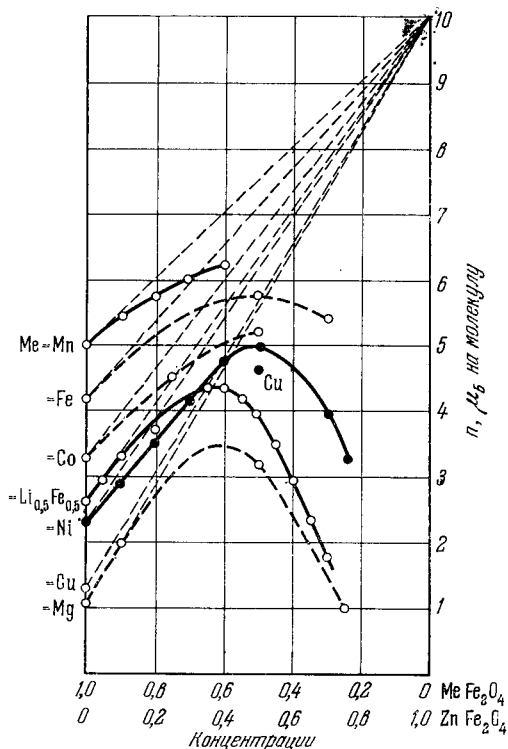


Рис. 22.33. Магнитные моменты насыщения  $n$  (на молекулу в  $\mu_B$ ) твердых растворов  $MeFe_2O_4 - ZnFe_2O_4$  в зависимости от концентрации компонент  $MeFe_2O_4$  и  $ZnFe_2O_4$  для различных  $Me$  ( $= Mn, Fe, Co, Li_{0,5}Fe_{0,5}, Ni, Cu, Mg$ ). По данным работ [257, 303—306].

Рис. 22.34. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности никелевого феррита. Сплошные кривые — теория [38], белые кружки — экспериментальные данные по работам [307—309].

При  $x > 0$  немагнитный ион  $Zn^{2+}$ , замещая магнитный ион  $Me^{2+}$ , нарушает эту компенсацию ионов железа в подрешетках  $A$  и  $B$  и намагниченность насыщения возрастает

$$I_0 = N' [(1-x) g_{Me} \mu_B S_{Me} + 2x (5\mu_B)] = N' \mu_B [g_{Me} S_{Me} + x (10 - g_{Me} S_{Me})].$$

$$(22.172)$$

Например, на рис. 22.33, по данным работ [257, 303—306], приведены кривые магнитных моментов насыщения для ряда твердых растворов указанных ферритов от их состава. Пунктирные прямые, касательные к начальным участкам опытных кривых рис. 22.33, точно соответствуют теоретической формуле (22.172) и дают для  $n = I_0/N' \mu_B$  при  $x = 1$  теоретически предсказанную величину  $n_{(x=1)} = 10$ . Опытные кривые отклоняются от пунктирных прямых, достигают максимума при  $x \approx 4-5$  и затем показывают спад  $n$  с дальнейшим ростом  $x$ . Это объясняется тем, что при больших концентрациях ионов  $Zn^{2+}$  начинают играть роль взаимодействия внутри подрешеток  $B$  и  $A$ , которые не учитывались при выводе формулы (22.172). Из пересечения кривых  $n(x)$  при  $x = 0$  с осью ординат можно определить фактор спектроскопического расщепления  $g_{Me}$ . Однако следует иметь в виду, что величина  $n_{(x=0)}$  весьма чувствительна к способу приготовления образцов этих ферритов (зависит от способа закалки, отжига и окружающей атмосферы при термообработке и т. п.).

Так, например,  $n$  для  $MnFe_2O_4$  по данным Гортера [257], равен 5,0 по данным [305—306]—4,60, Потене и др. [307, 309]—4,40 и Викхема и др. [314]—4,5.

В качестве второго примера на рис. 22.34 и 22.35 приведено сравнение температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов Ni, Co и Fe, измеренной в работах Потене [307—309] и рассчитанной по теории Нееля [38]. Совпадение теории и опыта достаточно удовлетворительное.

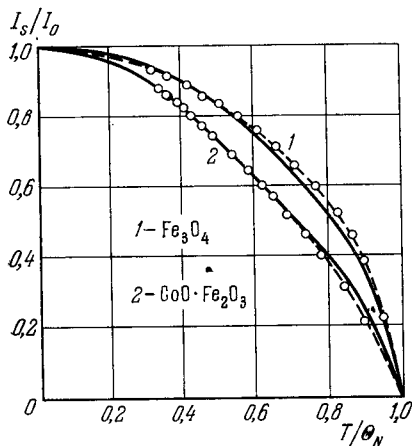


Рис. 22.35. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности магнетита (1) и кобальтового феррита (2). Сплошные кривые — теория [38], белые кружки — экспериментальные данные по работам [307—309].

этом антипараллелен результирующей намагниченности другой основной подрешетки ( $B$  или  $A$ ). С помощью модели Яфета и Киттеля [12], Гортер [257] и Лотгеринг [266] пытались объяснить магнитные свойства ферритов со структурой нормальных шпинелей ( $MnCr_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ). Были проведены также нейтронографические исследования на  $CuCr_2O_4$  [315], которые согласуются с треугольным распределением намагниченностей подрешеток. Эти результаты подтвердили Натанс и др. [316]. Магнитные и рентгенографические исследования соединений  $MnCr_{2-x}Al_xO_4$  [317] как будто бы согласуются с выводами теории Яфета — Киттеля — Лотгеринга.

Трудности в расшифровке опытных данных, косвенный характер и неоднозначность в их теоретической трактовке с позиций треугольного распределения привели к попыткам иного объяснения наблюдаемых низких значений самопроизвольной намагниченности в ряде ферритов по сравнению с выводами простой неелевской модели. Так, например, Балтзер и Войтович [318] высказали идею, что причиной низких атомных моментов в хромитах является эффект замораживания спина у ионов  $Cr^{3+}$ , вызванный нарушением правильной октаэдрической симметрии кристаллического поля, действующего на эти ионы со стороны соседних ионов (эффект типа Яна — Теллера, см. гл. 10). В связи с трудностями опытной проверки теории Яфета — Киттеля [12], Джекобс [267] указал на одно прямое следствие неколлинеарности магнитной структуры, которое может быть непосредственно проверено на опыте. В феррите, например, с «треугольным» распределением по Яфету — Киттелю [12] намагниченности подрешеток в области очень сильных внешних магнитных полей (при которых уже исчезает доменная структура) должно наблюдаться линейное возрастание суммарной намагниченности, которое должно отсутствовать при коллинеарном распределении. Джекобс [267, 319] экспери-

\* \*) Отметим еще, что при расчетах по модели Нееля [38] в ряде случаев возникает противоречие с теоремой Нернста: например,  $(dI_s/dT)_{T \rightarrow 0} \neq 0$ .

ментально паблюдад в импульсных полях до 140 кэ при 4,2° К такой линейный рост  $I_s$  в ряде манганитов ( $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (где  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$  или  $\text{Mg}$ , а также в  $\text{Mn}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$  и  $\text{Mn}[\text{FeCr}]\text{O}_4$ , см. рис. 22.36).

Модель Нееля [38], а также модель Яфета — Киттеля [12] основываются на предположении о некоторой заданной конфигурации подрешеток (коллинеарной или неколлинеарной). При строгой постановке задачи необходимо методами вариационного исчисления определить распределение магнитных моментов ионов, отвечающее истинному минимуму энергии. Метод решения такой задачи с квазиклассическим гамильтонианом гейзенберговского типа (22.1) был предложен в работах Латтинджера и др. [127, 320]. Затем этот метод был обобщен в ряде работ Каплана и др. [321—328].

б. *Обобщение на случай трех магнитных подрешеток.* Для объяснения особенностей температурной зависимости самопроизвольной намагниченности редкоземельных ферритов со структурой граната Неель [329] и Потене [262, 263] произвели простое обобщение неелевской теории ферримагнетизма на случай трех магнитных подрешеток.

Более строгую квантовомеханическую теорию ферритов с тремя подрешетками развили Гусеви Пахомов [330—332]. Исходя из общего гейзенберговского обменного гамильтониана, для локализованных спинов получена система уравнений, которые определяют температурный ход намагниченностей подрешеток. Получен также обобщенный закон Кюри — Нееля для температурной зависимости парамагнитной восприимчивости трехподрешеточного феррита. Помимо этого, были найдены термодинамически равновесные конфигурации намагниченностей подрешеток магнитно-изотропного феррита, зависимость этих конфигураций и результирующего магнитного момента от величины внешнего магнитного поля. В качестве параметров теории входят обменные интегралы, определяющие связь между подрешетками (при этом делаются различные предположения о величинах и знаках этих интегралов). В итоге были найдены критические значения магнитных полей, при которых происходит изменение магнитной структуры феррита. В работе Роде и Ведяева [333] была начата проверка результатов теории Гусева — Пахомова.

4. *Общий вариационный метод.* Изложим кратко общую схему расчета по обобщенному методу Латтинджера — Тисса [320], развитому Лайонсом, Капланом и др. [324—326], а также Гудинафом (1969).

Пусть  $\nu$  означает номер одного из  $p$  неэквивалентных узлов ( $\nu = 1, 2, \dots, p$ ) в  $n$ -й примитивной элементарной ячейке кристалла ( $n = 1, 2, \dots, N$ ). Общее число узлов, занятых локализованными спинами  $S_{n\nu}$ , очевидно, равно  $Np$ , а их радиусы-векторы

$$\mathbf{R}_{n\nu} = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\rho}_\nu, \quad (22.173)$$

где  $\mathbf{R}_n$  — вектор решетки. В этом случае гамильтониан обменной энергии (22.1) примет вид

$$\mathcal{H}_{\text{об}} = - \sum_{n\nu, m\mu} A_{n\nu, m\mu} S_{n\nu} S_{m\mu}. \quad (22.174)$$

Рассматривая выражение (22.174) квазиклассически, будем искать его минимум при дополнительных «жестких» условиях фиксированных величин каждого из  $p$

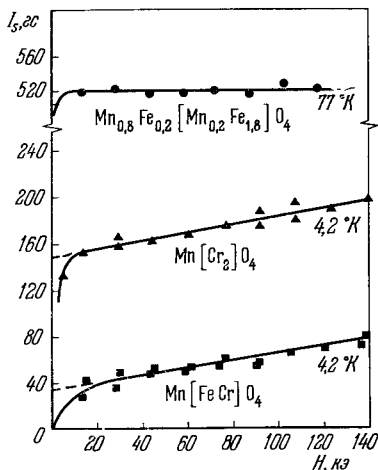


Рис. 22.36. Зависимость самопроизвольной намагниченности от внешнего поля для различных ферритов. Насыщение достигается при  $H = 20$  кэ для образца с коллинеарной структурой подрешеток (при  $T = 77^\circ \text{K}$ ) (верхняя кривая). В случае неколлинеарных структур (средняя и нижняя кривые) насыщение не достигается при  $4,2^\circ \text{K}$  и при 140 кэ (Джекобс [319]).

векторов спинов в ячейке

$$S_{nv} \cdot S_{nv} = S_v^2, \quad (22.175)$$

Вместо этих «жестких» условий можно сформулировать более «мягкие» условия постоянства суммы

$$\sum_{n, v} \alpha_{nv}^2 S_{nv} \cdot S_{nv} = \sum_{n, v} \alpha_{nv}^2 S_v^2, \quad (22.176)$$

где  $\alpha_{nv}$  — вещественные числа, не равные нулю. Можно доказать следующую обобщенную теорему Латтинджера—Тисса (см. [324]). Если решение вариационной задачи для выражения (22.174) с «мягкими» условиями (22.176) удовлетворяет также и «жестким» условиям (22.175), то это решение является строгим решением с условиями (22.175).

Для того чтобы использовать преимущества трансляционной симметрии кристалла, переменные  $S_{nv}$  и  $\alpha_{nv}^2$  представим в виде

$$S_{nv} = \sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nv}) Q_{kv}, \quad (22.177)$$

$$\alpha_{nv}^2 = \sum_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nv}) a_v(\mathbf{k}), \quad (22.178)$$

где  $\mathbf{k}$  — приведенные векторы обратной решетки в первой зоне Бриллюэна. Далее имеем

$$A_{nv, m\mu} = A_{v\mu}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) = A_{v\mu}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m).$$

Поэтому при заданных периодических граничных условиях энергия на одну примитивную единичную ячейку равна

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N} = \sum_k \sum_{\nu\mu} L_{\nu\mu}(\mathbf{k}) Q_{k\nu}^* Q_{k\mu}, \quad (22.179)$$

где

$$L_{\nu\mu}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{m\nu} - \mathbf{R}_{n\nu})] A_{\nu\mu}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) = [L_{\mu\nu}(\mathbf{k})]^*. \quad (22.180)$$

«Мягкие» условия (22.175) имеют теперь вид

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\nu} A_{\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') Q_{k\nu}^* Q_{k'\nu} = \sum_{\nu} A_{\nu}(0) S_{\nu}^2. \quad (22.181)$$

Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, можно показать, что  $\varepsilon$  будет минимальным при выполнении условий (22.181), если для всех  $\mathbf{k}$  имеет место соотношение

$$\sum_{\mu} L_{\nu\mu}(\mathbf{k}) Q_{k\mu} = \lambda \sum_{\mathbf{k}'} A_{\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') Q_{k'\nu}, \quad (22.182)$$

где  $\lambda$  — параметр, не зависящий от  $\mathbf{k}$ . Подставляя (22.182) и (22.181) в (22.179), находим

$$\varepsilon = \lambda \sum_{\nu} A_{\nu}(0) S_{\nu}^2. \quad (22.183)$$

Из выражения (22.183) видно, что минимуму  $\varepsilon$  соответствует значение  $\lambda$ , которое удовлетворяет уравнению (22.182).

Во всех применениях обычно принимается, что  $\alpha_{nv} = \alpha_v$ , т. е. можно считать, что  $\alpha_{nv}$  не зависит от номера ячейки. В этом случае  $A_{\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \alpha_{\nu}^2 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , и уравнение (22.181) — (22.183) примут вид

$$\sum_{\nu\mathbf{k}} P_{k\nu}^* \cdot P_{k\nu} = \sum_{\nu} \alpha_{\nu}^2 S_{\nu}^2, \quad (22.181a)$$

$$\sum_{\mu} L_{\nu\mu}(\mathbf{k}) P_{\mathbf{k}\mu} = \lambda P_{k\nu}, \quad (22.182a)$$

$$\varepsilon = \lambda \sum_{\nu} \alpha_{\nu}^2 S_{\nu}^2, \quad (22.183a)$$

здесь  $P_{k\nu} \equiv \alpha_{\nu} Q_{k\nu}$ ,  $L_{\nu\mu}(\mathbf{k}) = \beta_{\nu} \beta_{\mu} L_{\nu\mu}(\mathbf{k})$ ;  $\beta_{\nu} = \alpha_{\nu}^{-1}$ . Таким образом, задача свелась к отысканию наименьшего собственного значения  $\lambda$  матрицы  $L_{\nu\mu}(\mathbf{k})$ . Пусть  $\mathbf{k}_0$  — значение  $\mathbf{k}$ , соответствующее минимуму энергии с решениями  $\psi = \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p\}$



и  $\psi^*$ . Тогда для декартовых компонент  $P_{kv}^j$  ( $j = x, y, z$ ) имеем

$$P_{kv}^j = \begin{cases} 0 & (k \neq \pm k_0) \\ c_j \psi_v & (k = k_0) \\ c_j \psi_v^* & (k = -k_0) \end{cases}. \quad (22.184)$$

Коэффициенты  $c_j$  удовлетворяют условию (22.181а)

$$2 \sum_j |c_j|^2 = \sum_v \alpha_v^2 S_v^2, \quad (22.185)$$

а в остальном они произвольны. Из (22.177), (22.184) и определения  $P_{kv}$  находим

$$S_{nv} = \beta_v \sum_j x_j [c_j \psi_v \exp(ik_0 \mathbf{R}_{nv}) + c_j^* \psi_v^* \exp(-ik_0 \mathbf{R}_{nv})]. \quad (22.186)$$

Если выбрать  $c_x = c/2i$ ,  $c_y = c/2$  и  $c_z = 0$ , а  $\psi_v = |\psi_v| \exp(i\varphi_v)$ , то «мягкие» условия удовлетворяются и выражение (22.186) принимает вид

$$S_{nv} = c\beta_v |\psi_v| [x \sin(\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_n + \varphi_v) + y \cos(\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_n + \varphi_v)]. \quad (22.187)$$

Таким образом, мы получаем в общем случае  $p$  спиралей с «шагом»  $(|\mathbf{k}_0|)^{-1}$  в каждой из  $v$  подрешеток со своей фазой  $\varphi_v$ . Необходимо затем проверить, что найденные решения удовлетворяют «жестким» условиям (22.175). Однако не удалось получить доказательств, что такое решение всегда существует.

Далее можно рассмотреть частные случаи. Если  $p = 1$  (решетка Браве), то все спины эквивалентны. В этом случае, согласно (22.187), магнитные структуры всегда спиральные. Как частный случай здесь возможен обычный коллинеарный ферромагнетизм при  $\mathbf{k}_0 = 0$ , т. е. когда все спины параллельны друг другу. Антиферромагнетизм возможен как со спиралью ( $\mathbf{k}_0 \neq 0$ ), так и коллинеарный при условии, что  $ak_0 = \pi$ , где  $\mathbf{a}$  — вектор трансляции между ближайшими соседями. Ферримагнетизм в этом случае невозможен\*). К этому случаю относится, по-видимому,  $\text{MnO}_2$ \*\*) и  $\text{MnAu}_2$ \*\*\*).

Возможно также, что к этому классу магнитных структур можно отнести антиферромагнитные металлы Cr и Mn, а также антиферро- и ферромагнитные структуры редкоземельных металлов (см. ниже).

В случае ферритов со структурой шпинели (кубическая решетка) коллинеарная модель Нееля была бы всегда справедливой, если бы существовала лишь одна отрицательная обменная связь  $A_{AB}$  между тетраэдрической  $A$  и октаэдрической  $B$  подрешетками. Однако фактически присутствуют также связи  $A_{AA}$  и  $A_{BB}$ , которые значительно усложняют всю задачу. В качестве примера рассмотрим случай кубической симметрии с двумя типами антиферромагнитной связи  $A - B$  и  $B - B$ . Здесь можно ввести (см. [324]) один обменный параметр  $u = 4A_{BB}S_B/3A_{AB}S_A$ . Тогда гамильтониан (22.1) примет вид

$$\mathcal{H}_{\text{об}} = \bar{A}_{AB} \left\{ \sum_{j, h} S_j^A S_h^B + \frac{3}{4} u \sum_{j, h} S_j^B S_h^B \right\}, \quad (22.188)$$

где  $\bar{A}_{AB} = -A_{AB} S_A S_B > 0$ , а  $S^A$  и  $S^B$  — единичные векторы спинов соответственно в междоузлиях  $A$  и  $B$ , суммирование в (22.188) ведется по парам ближайших  $AB$  и  $BB$  соседей. При коллинеарной структуре Нееля [38]  $S_j^A S_h^B = -1$ , что дает минимум первой суммы, а  $S_j^B \cdot S_h^B = +1$  приводит к максимуму для второй суммы в (22.188). Поэтому при  $u > 0$  вопрос о конфигурации спинов в основном состоянии остается неясным. Для неелевской конфигурации гамильтониан (22.188) в случае ферритов со структурой шпинели дает

$$\mathcal{E}_{(\text{Неель})} = \frac{\mathcal{H}_{\text{об}}}{N \bar{A}_{AB}} = 48 \left( \frac{3}{8} u - 1 \right). \quad (22.189)$$

Здесь  $N$  — число примитивных единичных ячеек, каждая из которых содержит два междоузлия типа  $A$  и четыре типа  $B$  (рис. 22.37). Из (22.189) видно, что неелевская коллинеарная структура не может быть устойчивой при  $u \geq 8/3$ .

Яфет и Киттель [12] (далее сокращенно ЯК) предложили структуру из шести магнитных подрешеток по числу междоузлий катионов  $A$  и  $B$ . Каждый спин в подрешетках  $B$  составляет угол  $\varphi$  с осью спинов подрешетки  $A$ , поэтому вместо (22.189) будем иметь

$$\mathcal{E}_{(\text{ЯК})} = 48 \left[ \frac{u}{4} \cos 2\varphi + \frac{u}{8} - \cos \varphi \right] = \frac{24}{u} - 6u, \quad (22.190)$$

\*) Появление слабого ферромагнетизма связано с наличием в гамильтониане (22.1) анизотропных членов (см. ниже).

\*\*) Теоретически это предсказал Иошिमори [159], а экспериментально это согласуется с опытами по нейтронной дифракции (см. Эрикссон [35, 334]).

\*\*\*) Виллен [327] указал, что спиральная структура с «шагом винта» в 3,5  $c$  ( $c$  — параметр решетки вдоль оси с о. ц. тетрагональной структуры) согласуется с данными Эрпена и Меризля [335] по измерению нейтронной дифракции.

ибо  $\cos \varphi = u^{-1}$  минимизирует  $\mathcal{E}_{\text{ЯК}}$ . Для  $u \geq 0$ ,  $\mathcal{E}_{\text{ЯК}} < \mathcal{E}_{\text{Неель}}$ , если  $u > 1$ , как видно из рис. 22.38. При  $u < 1$  конфигурация ЯК совпадает с нееелевской. Андерсон [336] показал, что в случае  $A_{AB} = 0$  между спинами в октаэдрических узлах  $B$  не может быть дальнего порядка при наличии только одних обменных сил. При  $A_{AB} \neq 0$  возникает ближний «треугольный» порядок, но без дальнего порядка для слагающих спинов, перпендикулярных результирующему моменту. Затем Каплан [322, 323] выяснил, что при  $A_{AB} > 0$  конфигурация ЯК вообще не дает минимума энергии (22.188) при любых значениях параметра  $u$ . Он также показал, что нееелевская структура локально стабильна при  $u \leq u_0 = 8/9$  и неустойчива при  $u > u_0$ . Лайонс и Каплан [325] показали, что нееелевская структура является

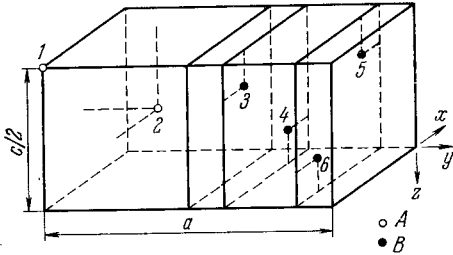


Рис. 22.37. Расположение катионных узлов в примитивной ячейке шпинели с кубической структурой ( $c = a$ ). 1 — октаэдрические узлы А и 2 — тетраэдрические узлы В. Анионы  $O^{2-}$  не показаны (см. рис. 22.25).

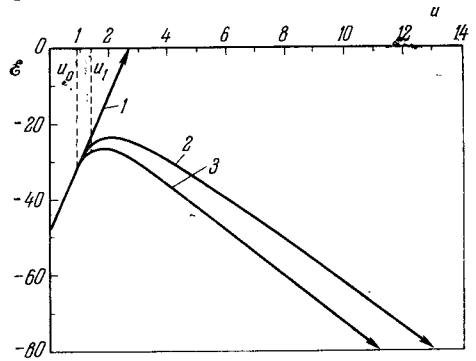


Рис. 22.38. Зависимость энергии  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{об}} / NA_{AB}$  от параметра  $u = 4A_{AB}S_B / 3A_{AB}S_A$  для трех типов магнитных структур в кубических кристаллах шпинели. 1 — структура Нееля; 2 — структура Яфета — Китаяева; 3 — спиральная структура. По осям отложены относительные (безразмерные) единицы;  $u_0 = 8/9$ ,  $u_1 = 1,298$ .

истинным основным состоянием, когда она локально устойчива. Хотя сходимость рядов теории возмущений в работе Каплана [323] при  $u > u_0$  вызывает сомнения, было строго показано [325], что в основном состоянии все компоненты спинов обладают определенным дальним порядком, по крайней мере для малых  $u - u_0$ . В рамках обобщенного метода Латтинджера — Тиссы было показано [325, 324], что существует класс структур — *магнитных спиралей* \*, даваемых формулой типа (22.187)

$$S_{n\nu} = \sin \varphi_\nu \{ \hat{x} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n\nu} + \gamma_\nu) + \hat{y} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n\nu} + \gamma_\nu) \} + \cos \varphi_\nu \hat{z}, \quad (22.191)$$

где  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  — единичные векторы в декартовой системе координат,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  — волновой вектор,  $\varphi_\nu$  — половинный угол раствора конуса спирали, а  $\gamma_\nu$  — фазовый угол. В работе Лайонса и др. [326] показано, что

$$\varphi_1 = \varphi_2, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = 0,$$

$$\varphi_3 = \varphi_4, \quad \gamma_3 = -\gamma_4,$$

$$\varphi_5 = \varphi_6, \quad \gamma_5 = \gamma_6 = \pi.$$

Из рис. 22.38 видно, что конфигурации (22.191) совпадают с нееелевской при  $u \leq u_0$ . Энергия магнитной спирали заметно меньше энергии конфигурации ЯК (см. рис. 22.38). Нет еще строгого доказательства, что магнитная спираль при  $u > u_0$  соответствует истинному основному состоянию. Можно лишь показать, что эта конфигурация *локально устойчива* при  $u_0 \leq u \leq u_1$ , где  $u_1 = 1,298\dots$  и неустойчива при  $u > u_1$ . К сожалению, пока нет достаточно убедительных опытных доказательств существования именно таких магнитных спиральных структур. Опыты по нейтронной дифракции на кристаллах  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  [337] как будто бы подтверждают выводы изложенной теории. Однако в исследуемом соединении  $u (=1,6) > u_1$ . Надо думать, что фактически основное состояние в  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  может иметь и более сложную неколлинеарную магнитную структуру. Лайонс и др. [326] рассмотрели не только основное состояние, но также и область, близкую к точке Кюри (Нееля). В приближении молекулярного поля для энергии ферромагнетика (см. гл. 18) имеем

$$\mathcal{E} = - \sum_{n\nu} S_\nu \sum_{m\mu} A_{n\nu, m\mu} S_\mu$$

\* При  $\varphi_\nu = \pi/2$  (конус с углом при вершине, равным  $\pi$ ) мы имеем дело с *антиферромагнитной спиралью* (АФС), а при  $0 < \varphi_\nu < \pi/2$  с ферромагнитной спиралью (ФС) (при  $\varphi_\nu = 0$  будем иметь коллинеарный ферромагнетизм в  $\nu$ -й подрешетке) (см. также гл. 20, § 8).

вместо (22.174). Эффективное молекулярное поле

$$H_{эфф} \sim \sum_{m\mu} A_{nv, m\mu} S_{m\mu}.$$

Поэтому при  $H=0$  и высоких температурах

$$\lambda S_v = \sum_{m\mu} A_{nv, m\mu} S_{m\mu},$$

где параметр  $\lambda \sim \Theta_N$ . Используя (22.177), находим

$$\lambda Q_{kv} = \sum_{k\mu} L_{v\mu}(k) Q_{k\mu}.$$

В случае кубических шпинелей наименьшее собственное значение  $\lambda$  этого уравнения соответствует неелевской структуре при  $u < 2,2$  и простой АФС при  $u > 2,2$  [324, 326]. Это означает, что даже если при  $T = 0^\circ \text{K}$  основное состояние обладает сложной магнитной структурой, то вблизи точки Кюри (Нееля) она становится коллинеарной при  $u < 2,2$ . Это, например, было установлено для  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  ( $1,4 < u < 1,7$ ) [337]. Каплан и др. [324] рассмотрели также ферриты со структурой шпинели с тетрагональными искажениями. Для описания взаимодействия ближайших соседей в этом случае необходимо ввести пять магнитных параметров  $A_{AA}, A_{AB}, A'_{AB}, A_{BB}$  и  $A'_{BB}$ . Если ограничиться случаем  $A_{AA} \approx 0$  и считать, что в среднем  $A - B$  связь отрицательна \*) (т. е. антиферромагнитна), то можно ввести три основных параметра

$$\left. \begin{aligned} u &= 2(A_{BB} + A'_{BB}) S_B / (2A_{AB} + A'_{AB}) S_A, \\ v &= A'_{BB} / (A_{BB} + A'_{BB}), \\ w &= A'_{AB} / (2A_{AB} + A'_{AB}). \end{aligned} \right\} \quad (22.192)$$

Дальше задача сводится к установлению границ различных областей в трехмерном пространстве параметров  $u, v$  и  $w$ , подобно тому как это делалось для плоскости  $\alpha, \beta$  в коллинеарной модели Нееля (см. выше). За подробностями отсылаем читателя к оригинальной работе [см. также гл. II монографии Гудинафа (1969) и экспериментальные работы по нейтронной дифракции в  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [315, 316]].

## § 9. Теория магнитных структур в антиферромагнетиках неметаллах по Дзялошинскому \*\*)

Изложенный выше метод расчета равновесных магнитных структур, основанный на отыскании наименьшего собственного значения квадратичной формы (22.174), был подвергнут серьезной критике в работе Дзялошинского [338]. Дело в том, что квадратичная форма (22.174) есть классический предел квантового гейзенберговского гамильтониана, справедливый лишь при очень больших спинах ( $S \gg 1$ ). Однако при  $S \neq 1/2$  квантовый спиновый гамильтониан не является квадратичным по спинам (в него будут входить степени скалярных произведений  $S_1 \cdot S_2$ , которые в классическом пределе могут быть сколь угодно большими). Коэффициенты при этих членах разной степени (обменные интегралы!) будут априори одного порядка величины. Поскольку в рассмотренной выше теории (Каплана и др.) обменные параметры для 1-й, 2-й и 3-й координационных сфер считаются величинами одного порядка, то нет оснований пренебрегать тройными, четверными и т. д. взаимодействиями вида  $(S_1 \cdot S_2)(S_1 \cdot S_3)$  и т. п.

Таким образом, вместо весьма упрощенного и поэтому, вероятно, далекого от действительности модельного подхода с квадратичной формой (22.174) задача отыскания магнитных структур основного состояния ( $T = 0^\circ \text{K}$ ) сводится к исследованию общего вида функционала от спиновой плотности  $S(\mathbf{r}) = \sum_j S \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  (\*\*\*) ( $j$  — номер магнитного иона).

Решение вопроса о возможности *данной* плотности спина (т. е. *данного типа магнитной структуры*) в качестве основного состояния системы можно найти лишь из соображений симметрии. Такой подход к теории фазовых переходов второго рода в упорядочивающихся сплавах предложил Ландау [340] и развил Лифшиц [341] [см. также Ландау и Лифшиц (1964)]. К магнитным переходам он был применен Вонсовским [342] и Гинзбургом [343] \*\*\*\*), а в наиболее развитой форме Дзялошинским [13, 14, 338, 344].

\*) В том смысле, что величина  $\bar{A}_{AB} \equiv (2A_{AB} + A'_{AB})/3 < 0$ .

\*\*\*) См. также гл. 20, § 8, п. 3, где изложена теория Дзялошинского для металлов.

\*\*\*\*) Фактически вместо  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  здесь входит функция  $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  с острым максимумом при  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j$ , т. е. форм-фактор магнитного иона. Однако в тех задачах, где важно лишь само наличие острого максимума, можно пользоваться  $\delta$ -функцией.

\*\*\*\*\*) Результаты этих работ обобщили затем Вонсовский и Шур (1948), а наиболее подробно они изложены и развиты в монографии Белова (1959).

Общий феноменологический подход с использованием свойств симметрии развили также Вонсовский и Туров [205, 203, 188, 345, 346] [см. также Туров (1963)]. Этой проблеме посвящен также цикл работ Берто [328, 347, 348], который применяет общий теоретико-групповой метод Ландау — Лифшица, но использует при этом конкретный гейзенберговский гамильтониан. Вопрос о связи магнитных структур со свойствами симметрии кристаллов рассмотрен также в работе Диммока [349]. Ошибочность сомнений, высказанных в этой работе относительно правильности некоторых выводов Лифшица [341], была ясно показана в работе Дзялошинского [338].

Как неоднократно отмечалось, основная идея теории Ландау и Лифшица заключается в том, что если в магнитном кристалле в точке Кюри или Нееля происходит фазовый переход второго рода, то магнитная структура упорядоченной фазы должна преобразовываться как базисная функция одного какого-то неприводимого представления (см. гл. 10) кристаллографической группы симметрии парамагнитной фазы. Это накладывает определенные ограничения на возможные в каждом типе кристаллов магнитные структуры без всяких предположений относительно вида обменных взаимодействий, ответственных за сам магнитный порядок. Число возможных структур для каждого вещества фактически оказывается очень небольшим, что связано со своеобразной неустойчивостью большинства фазовых переходов [341]. Фазовые переходы оказываются возможными с изменением периодов решетки Бравэ только в 1, 2, 3, 4 раза. Однако, как убедительно показал Дзялошинский [338] [см. также примечание на стр. 521 в монографии Ландау и Лифшица (1964)], помимо этих типов переходов, в случае магнитных структур в неметаллических кристаллах возможны фазовые переходы, сопровождающиеся появлением структур с периодом, во много раз превосходящим период исходной решетки. При этом в большинстве случаев (нет доказательства, что всегда) кристалл в атомных масштабах имеет магнитную структуру, допустимую по Лифшицу [341], т. е. с изменением решетки Бравэ в 1, 2, 3, 4 раза (например, коллинеарные антиферромагнитные подрешетки). На эту «грубую» структуру налагается сверхструктура, представляющая собой своего рода биения в основной структуре с периодом всегда во много раз превосходящим межатомные расстояния.

Мы не имеем возможности остановиться на более подробном изложении этой интересной проблемы и отсылаем читателя к оригинальным работам [341, 33] (см. также гл. 20, § 8).

Хотя теоретико-групповой подход, строго говоря, применим лишь для узкого интервала температур в непосредственной близости к точке фазового перехода, его можно в известном смысле распространить и на область температур вдали от точки перехода [338]. В этом случае можно поставить вопрос об устойчивости магнитной структуры, которая предсказывается каким-либо микроскопическим расчетом или согласуется приблизительно с нейтронографическими данными. Для этой цели на основании соображений симметрии надо выяснить, не существует ли какой-нибудь другой магнитной структуры, которая соответствовала бы меньшему значению термодинамического потенциала  $m$ . Последний можно рассматривать как функционал плотности магнитного момента  $M(r)$  и считать, что вид функционала и его явная температурная зависимость определяются свойствами парамагнитной фазы. Это предположение оправдано малостью обменного («магнитного») взаимодействия (характеризуемого величиной  $k_B \Theta_N$  или  $k_B \Theta_N$  на атом) по сравнению с энергией сцепления атомов в кристалле (измеряемой величиной  $k_B \Theta_{пл}$  на атом \*), т. е.

$$\frac{\Theta}{\Theta_{пл}} \quad \text{или} \quad \frac{\Theta_N}{\Theta_{пл}} \ll 1,$$

где  $\Theta_{пл}$  — точка плавления.

## § 10. Феноменологическая трактовка ферримагнетизма

Изложим теперь наиболее общую феноменологическую трактовку проблемы ферримагнетизма \*\*).

**1. Общие соображения.** Состояние ферримагнетика определяется заданием функции точки  $r$  плотностей  $I_j(r)$  магнитного момента каждой магнитной подрешетки  $j$ . Поэтому каждая точка ферримагнитной среды при ее феноменологической трактовке в квазинепрерывном приближении характеризуется столькими магнитными плотностями, сколько имеется магнитных подрешеток. Число последних определяется числом неэквивалентных магнитных ионов в элементарной ячейке кристалла. Неэквива-

\*) При этом можно законно считать, что в нулевом приближении расположение атомов и взаимодействия между ними остаются такими же, как и в парамагнитной фазе, а небольшие смещения атомов типа магнострикционных деформаций можно учитывать уже через функциональную зависимость  $\Phi$  от  $m$ .

\*\*) См. Туров и Ирхин [188], Каганов и Цукерник [189], Ахиезер и др. [207], Ахиезер и др. (1967), Туров [203], Туров (1963) и Кеффер [206].

лентными мы будем считать не только химически различные магнитные ионы или ионы, расположенные в разных узлах кристаллической решетки, но также и магнитные ионы, имеющие различные величины или направления магнитных моментов (различные  $g$ -факторы, подрешетки с неколлинеарным расположением моментов и т. п.).

Принимается, что в основном состоянии функции  $I_j(\mathbf{r})$  однородны (не зависят от  $\mathbf{r}$ )\*), т. е.  $I_{j0}(\mathbf{r}) = I_{j0}$ . Такое однородное распределение магнитных моментов по объему образца соответствует полностью упорядоченному распределению атомных моментов по узлам решетки, занятым магнитными ионами.

Слабым возбуждениям системы будут соответствовать малые колебания плотностей векторов магнитного момента подрешетки около их равновесных значений:  $\Delta I_j(\mathbf{r}) = I_j(\mathbf{r}) - I_{j0}$ . Малость этих колебаний, как и в формулах (19.32), (19.33), определяется условиями

$$|\Delta I_j(\mathbf{r})| \ll I_{j0} \quad \text{и} \quad I_j^2 \approx I_{j0}^2. \quad (22.193)$$

Для решения конкретных задач теории нужно знать уравнения движения (классические или квантовые) для плотностей магнитного момента. Прежде всего требуется найти гамильтониан  $\mathcal{H}(I_j)$  (в случае высоких температур термодинамический потенциал) системы как функцию этих плотностей. При его определении следует использовать общие результаты квантовой теории магнетизма (существование обменного взаимодействия и т. п.) и опытные данные о кристаллохимической и атомной магнитной структуре изучаемых веществ, которые можно почерпнуть из результатов рентгенографических и нейтронографических исследований.

Как неоднократно указывалось, в этом гамильтониане есть два типа членов: во-первых, члены, обусловленные изотропным электростатическим обменным взаимодействием, которые определяют само существование упорядоченной магнитной структуры, а также температурный интервал ее существования (величина точек Кюри или Нееля); во-вторых, члены, обусловленные анизотропными магнитными (релятивистскими) взаимодействиями. Эти взаимодействия на 2—4 порядка слабее электростатических, поэтому их почти всегда можно рассматривать как малые возмущения. Они определяют ориентации намагниченностей  $I_j$  в кристалле, а также поведение магнетика под влиянием различных внешних воздействий (внешние магнитные и упругие поля и т. п.), и, наконец, могут служить причиной слабой неколлинеарности намагниченностей подрешеток, обуславливающей явление *слабого* ферромагнетизма (см. ниже § 11).

**2. Условия осуществления магнитного порядка.** При установлении конкретного вида феноменологического гамильтониана необходимо использовать свойства симметрии магнитных кристаллов (см. гл. 18). Напомним, что если известна атомная симметрия кристаллической решетки, то можно теоретически найти все упорядоченные магнитные состояния, допускаемые этой симметрией [350, 351]. Элементы симметрии кристаллической решетки должны содержать элементы симметрии каждого такого состояния. Число элементов магнитной симметрии не может превышать числа элементов атомной симметрии. Зная явный вид гамильтониана  $\mathcal{H}(I_j)$  и его минимум, можно определить условия, при которых осуществляется то или иное упорядоченное магнитное состояние.

а) Функция  $\mathcal{H}(I_j)$  должна оставаться инвариантной при всех преобразованиях симметрии кристаллической решетки. В этом случае магнитная структура не должна приниматься в расчет; ибо, при всех операциях симметрии (включая и  $\hat{R}$ ) парамагнитного состояния все узлы и оси решетки переходят в эквивалентные. Поэтому и каждый магнитный момент

\*) Это предположение справедливо, конечно, если форма образца (эффект размagnичивающего действия поверхности) или его доменная магнитная структура не нарушают этой однородности (в статическом смысле).

переходит в эквивалентный узел и ориентируется вдоль эквивалентной оси. Таким образом, нет никаких причин для изменения энергии  $\mathcal{H}$  кристалла.

б) Трансляция на расстояния, кратные периоду магнитной элементарной ячейки, оставляют все  $I_j$  инвариантными. Поэтому такие операции можно вообще исключить из рассмотрения, так как они ничего не дают для определения вида функции  $\mathcal{H}(I_j)$ . Таким образом, следует рассматривать инвариантность  $\mathcal{H}(I_j)$  лишь по отношению к поворотным и винтовым осям, зеркальным плоскостям скольжения и  $\hat{R}$ -операции.

в) Необходимо знать правила преобразования различных  $I_j$  как аксиальных векторов (число которых  $\nu$  определяется структурной магнитной элементарной ячейки) при всех операциях симметрии. Также необходимо знать правила перестановки  $P(1, 2, \dots, \nu)$ , производимой каждой операцией симметрии среди индексов  $j = 1, 2, 3, \dots, \nu$  различных плотностей  $I_j^*$ .

г) Функция  $\mathcal{H}(I_j)$  должна быть четной функцией парциальных намагниченностей  $I_j(r)$ , т. е. не должна изменяться при одновременной замене всех  $I_j$  на  $-I_j$  (операция  $\hat{R}$ !).

д) При наличии неоднородностей магнитных плотностей  $I_j(r)$  функция  $\mathcal{H}(I_j)$  будет зависеть также и от пространственных производных  $\nabla I_j(r)$ . Следует различать два типа связей, увеличивающих энергию магнетика из-за неоднородностей плотностей  $I_j(r)$ . Во-первых, это близкодействующие (обменные) связи, для которых плотность энергии неоднородностей в данной точке пространства определяется значениями производных  $\nabla I_j$  только в этой же самой точке. Во-вторых, это далекодействующие связи (типа квазиклассических дипольных, квадрупольных и т. п. взаимодействий), для которых увеличение плотности энергии в каждой точке обусловлено действием распределения неоднородностей  $I_j(r)$  по всему объему образца.

3. Общее выражение для гамильтониана задачи. В наиболее общей форме, без конкретизации типа кристаллической структуры магнетика, плотность энергии  $\mathcal{H}(I_j)$  как функция всех  $I_j$  и их пространственных производных имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(I_j) = & A_{\alpha\beta}^{jj'} \frac{I_{j\alpha}}{I_{j0}} \cdot \frac{I_{j'\beta}}{I_{j'0}} + B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jj'} \frac{a_\gamma}{I_{j0}} \frac{a_\delta}{I_{j'0}} \frac{\partial I_{j\alpha}}{\partial r_\gamma} \cdot \frac{\partial I_{j'\beta}}{\partial r_\delta} + \\ & + C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jj'j''j'''} \frac{I_{j\alpha}}{I_{j0}} \cdot \frac{I_{j'\beta}}{I_{j'0}} \cdot \frac{I_{j''\gamma}}{I_{j''0}} \cdot \frac{I_{j''' \delta}}{I_{j'''0}} + \dots - \frac{1}{2} \sum_{j, j'} I_j H_j - \sum_j I_j H. \quad (22.194) \end{aligned}$$

По всем индексам  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, j, j', \dots$ , встречающимся дважды в различных членах (22.194), предполагается суммирование. Здесь  $A_{\alpha\beta}^{jj'}$ ,  $B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jj'}$ ,  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{jj'j''j'''}$ ,  $\dots$  — тензоры размерности плотности энергии, обусловленные их изотропным электростатическим или анизотропным магнитным взаимодействиями; число независимых компонент этих тензоров определяется симметрией кристалла [см. условие а)]. В качестве иллюстрации выделим изотропные члены из первых двух слагаемых в (22.194):

$$A_{\alpha\alpha}^{jj'} \frac{I_{j\alpha} I_{j'\alpha}}{I_{j0} I_{j'0}}, \quad B_{\alpha\alpha\gamma\delta}^{jj'} \frac{a_\gamma}{I_{j0}} \cdot \frac{a_\delta}{I_{j'0}} \cdot \frac{\partial I_{j\alpha}}{\partial r_\gamma} \cdot \frac{\partial I_{j'\alpha}}{\partial r_\delta} \text{ и т. д.}$$

Отсюда видно, что изотропные члены представляют собой попарные скалярные произведения векторов намагниченности  $I_j$  и их градиентов  $\nabla I_j$ , ибо изотропное взаимодействие не зависит от ориентации этих векторов по отношению к кристаллографическим осям. Анизотропные члены в (22.194) не сворачиваются в скалярные произведения, и их вид существенно зависит от симметрии кристаллической решетки. Эти члены малы

\*) Дзялошинский [13] первый указал, что эти перестановки есть результат перестановки магнитных ионов между узлами решетки при соответствующей операции симметрии. Прежде ошибочно считалось, что различные  $I_j$  преобразуются только независимо друг от друга при всех операциях симметрии. Поэтому принималась во внимание лишь тождественная перестановка. Все другие перестановки (при которых  $I_j \rightarrow I_{j'}$ , где  $j \neq j'$ ) не рассматривались, что могло приводить к потере существенных членов в  $\mathcal{H}(I_j)$  (см. ниже § 11).

по сравнению с изотропными (релятивистские поправки!). Порядок их малости определяется числом пар слагающих  $I_{j\alpha}$ , не сворачивающихся в скалярные произведения;  $a_j$  — постоянные размерности длины, равные по порядку величины постоянной решетки.  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots = x, y, z; j, j', \dots = 1, 2, \dots, \nu$ ;  $\nu$  — число магнитных подрешеток;  $I_{j\alpha}$  —  $\alpha$ -слагающая вектора  $\mathbf{I}_j$ . Члены с пространственными производными в (22.194) описывают эффект отклонений от однородной намагниченности в системе. В случае длинноволновых отклонений можно ограничиться учетом только члена второго порядка в этих производных. Отношения  $I_{j\alpha}/I_{j0}$  для каждой подрешетки дают направляющие косинусы вектора  $\mathbf{I}_j$  относительно оси  $\alpha$ . Вблизи температур Кюри или Нееля разложение (22.194) ведется фактически по малым параметрам  $I_{j\alpha}/I_{j0}$ . При низких температурах эти отношения могут быть немалыми ( $\sim 1$ ). В этом случае возникают две добавочные задачи: определение основного состояния системы (ее «вакуума») и выбор элементарных возбуждений системы, отношение числа которых, например, к числу узлов решетки играет роль малого параметра в теории.

Магнитное поле  $\mathbf{H}_j$  описывает эффект дальнедействующей части магнитных взаимодействий, которые не включены в тензоры  $A, B, C, \dots$ . В общем случае поля  $\mathbf{H}_j$  могут быть найдены из уравнений Максвелла (Херринг и Киттель [352]). Однако в пренебрежении токами смещения, поля  $\mathbf{H}_j$  являются решениями уравнений магнитостатики (в отсутствие токов проводимости, см. гл. 5).

$$\text{rot } \mathbf{H}_j = 0 \quad \text{и} \quad \text{div } \mathbf{H}_j = -4\pi \text{div } \mathbf{I}_j. \quad (22.195)$$

Если в первом приближении учесть только дипольное взаимодействие, то для поля  $\mathbf{H}_j$ , согласно (4.18) и (4.19), получаем

$$\mathbf{H}_j(\mathbf{r}) = \nabla \left\{ \int \frac{\text{div } \mathbf{I}_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \oint \frac{\mathbf{I}_j(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS \right\}. \quad (22.196)$$

Здесь первый член описывает внутреннее размагничивающее поле объемных магнитных «зарядов», а второй — размагничивающее поле поверхностных магнитных «зарядов» ( $\mathbf{n}_0$  — единичный вектор нормали к поверхности разрыва).

Последний член в (22.194) равен сумме магнитных энергий подрешеток относительно внешнего поля  $\mathbf{H}$ .

Выражение (22.194) в принципе позволяет решить поставленную задачу определения спектра собственных и вынужденных колебаний намагниченности кристаллов с магнитным атомным упорядочением любой кристаллохимической и магнитной симметрии. Для иллюстрации метода применим (22.194) к конкретному типу симметрии. С этой целью рассмотрим здесь простейший случай магнитно-упорядоченного кристалла с двумя магнитными подрешетками ( $\nu = 2$ ) и одноосной симметрией, т. е. кристалл с одной гексагональной или тетрагональной осью. Будем также считать, что ни при одном из допустимых преобразований симметрии не происходит перестановки индексов у намагниченности подрешеток. Противоположный случай будет рассмотрен в § 11. Тогда из (22.194) находим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} A^{jj'} m_{j\alpha} m_{j'\alpha} + \frac{1}{2} B^{jj'} a^2 \nabla m_{j\alpha} \nabla m_{j'\alpha} + \frac{1}{2} A_z^{jj'} m_{jz} m_{j'z} + \\ & + \frac{1}{2} B_z^{jj'} a^2 \frac{\partial m_{j\alpha}}{\partial z} \frac{\partial m_{j'\alpha}}{\partial z} - \frac{1}{2} \sum_{j, j'=1}^2 I_{j0} (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{H}_{j'}) - \sum_j I_{0j} (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{H}), \end{aligned} \quad (22.197)$$

где

$$\mathbf{m}_j = \frac{\mathbf{I}_j}{I_{j0}} \quad (22.198)$$

— относительная намагниченность подрешетки  $j$ . Раскрывая суммы в (22.197) и учитывая, что  $A^{jj} m_j^2 = A^{jj}$  [в силу (22.193)] не зависит от распределения намагниченности, для случая низких температур получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & A^{(12)} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) + \frac{1}{2} B^{(11)} a^2 (\nabla m_{1\alpha} \cdot \nabla m_{1\alpha}) + \frac{1}{2} B^{(22)} a^2 (\nabla m_{2\alpha} \cdot \nabla m_{2\alpha}) + \\ & + B^{(12)} a^2 (\nabla m_{1\alpha} \cdot \nabla m_{2\alpha}) + \frac{1}{2} A_z^{(11)} m_{1z}^2 + \frac{1}{2} A_z^{(22)} m_{2z}^2 + A_z^{(12)} m_{1z} m_{2z} + \\ & + \frac{1}{2} B_z^{(11)} a^2 \frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial z} \cdot \frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial z} + \frac{1}{2} B_z^{(22)} a^2 \frac{\partial m_{2\alpha}}{\partial z} \cdot \frac{\partial m_{2\alpha}}{\partial z} + B_z^{(12)} a^2 \frac{\partial m_{1\alpha}}{\partial z} \cdot \frac{\partial m_{2\alpha}}{\partial z} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{j, j'=1}^2 I_{0j} (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{H}_{j'}) - (I_{10} \mathbf{m}_1 + I_{20} \mathbf{m}_2) \cdot \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (22.199)$$

Члены с  $A^{jj}$  и  $A^{(12)}$  описывают обменное (изотропное) взаимодействие внутри и между подрешетками. Члены  $B^{(jj)}$  и  $B^{(12)}$  описывают эффект неоднородностей намагничен-

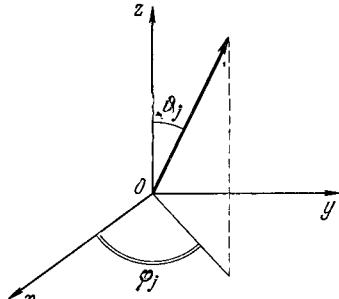
ности ( $\nabla m_{j\alpha} \neq 0$ ). Члены  $A_z^{(jj)}$  и  $A_z^{(12)}$  определяют магнитную анизотропию. Члены  $B_z^{(jj)}$  и  $B_z^{(12)}$  описывают вклад релятивистских взаимодействий, связанный с неоднородностями намагниченности.

В области высоких температур, т. е. вблизи точек Кюри или Нееля, (22.197) дает разложение термодинамического потенциала  $\mathcal{E}(m_j)$  в ряд по степеням малых параметров  $m_{j\alpha}$ . Используя метод Ландау для приближенной трактовки фазовых переходов второго рода (см. гл. 18), можно получить феноменологическое описание магнитных свойств кристалла вблизи температуры фазового перехода. Это уже было сделано в гл. 18.

4. Спинволновое приближение. Случай низких температур рассматривался в гл. 19. Приведем здесь общую схему расчета дисперсионных соотношений для собственных и вынужденных колебаний намагниченности в магнитно-упорядоченных кристаллах в области слабых возбуждений, когда выполняются условия (22.193).

Основное состояние и энергетический спектр слабовозбужденных состояний системы, описываемой гамильтонианом (22.194), или в частном случае выражением (22.199), могут быть получены либо с помощью уравнений движения (19.57), либо из определения собственных значений оператора (22.194). Равновесные положения векторов  $I_{j0}$  можно найти из условий  $\partial I_j / \partial t = 0$  или из минимума гамильтониана (22.194). Затем, полагая, что  $I_j = I_{j0} + \Delta I_j$ , и линеаризуя систему уравнений (19.57) по отношению к малым отклонениям  $\Delta I_j$ , ищем их решение в виде  $\Delta I_j \sim \exp [i(\omega t + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$ , где  $\omega$  — частота, а  $\mathbf{k}$  — вектор квазиимпульса собственных колебаний. Дисперсионный закон  $\omega(\mathbf{k})$  находим из условия равенства нулю определителя однородной системы алгебраических уравнений для амплитуд отклонений  $\Delta I_j$ , к которым сводится система уравнений (19.57).

Рис. 22.39. К переходу от системы координат каждой  $j$ -й магнитной подрешетки  $x_j, y_j, z_j$  (жирная стрелка — ось  $z_j$ ) к общей системе координат  $x, y, z$ , связанной с осями кристалла.



Более удобным методом (особенно в квантовомеханическом случае) является метод вторичного квантования (см. гл. 19). Записывая оператор (22.194) через бозе-операторы вторичного квантования [см., например, (19.80)] и далее, линеаризуя его относительно квадратичных членов в этих операторах и, наконец, приводя эти квадратичные члены к диагональной форме, мы приближенно представляем оператор (22.194) в виде суммы операторов элементарных осцилляторов некоторого эффективного «квантованного» поля бозевских элементарных возбуждений с известными собственными значениями энергии [см., например, (19.82) и (19.83)].

Остановимся подробнее на схеме этого расчета для случая кристалла с несколькими магнитными подрешетками. В данном случае вместо трех перестановочных соотношений (19.77) для одной подрешетки будем иметь  $3\nu$  таких соотношений:

$$\hat{I}_{jy}(r) \hat{I}_{j'x}(r') - \hat{I}_{j'x}(r') I_{jy}(r) = i\hbar \beta_j I_{jz}(r') \delta_{jj'} \delta(r-r') \text{ и т. д.} \quad (22.200)$$

Вместо операторов проекций намагниченностей подрешеток  $\hat{I}_{j\alpha}(r)$  вводятся операторы вторичного квантования  $(\hat{b}_r^{\dagger})_j$  и  $(\hat{b}_r)_j$  [353]:

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}_{jx_j} &= \left( \frac{\hbar}{2} \beta_j I_{j0} \right)^{1/2} [\hat{f}_{j,r} (\hat{b}_r)_j + (\hat{b}_r^{\dagger})_j \hat{f}_{j,r}], \\ \hat{I}_{jy_j} &= i \left( \frac{\hbar}{2} \beta_j I_{j0} \right)^{1/2} [\hat{f}_{j,r} (\hat{b}_r)_j - (\hat{b}_r^{\dagger})_j \hat{f}_{j,r}], \\ \hat{I}_{jz_j} &= I_{j0} - \hbar \beta_j (\hat{b}_r^{\dagger})_j (\hat{b}_r)_j; \quad \hat{f}_{j,r} = \left[ 1 - \frac{\hbar}{2} \beta_j \frac{(\hat{b}_r^{\dagger})_j (\hat{b}_r)_j}{I_{j0}} \right]^{1/2}, \quad j=1, 2, \dots, \nu. \end{aligned} \right\} \quad (22.201)$$

В (22.201) для каждой подрешетки введена своя собственная координатная система  $x_j, y_j, z_j$ , ось  $z_j$  которой параллельна оси квантования вектора  $I_j$  (т. е. равносильному направлению классического вектора  $I_{j0}$ ). Средние значения отклонений намагниченности малы

$$\langle \hbar \beta_j (\hat{b}_r^{\dagger})_j (\hat{b}_r)_j \rangle = \langle \Delta \hat{I}_{jz_j} \rangle \ll I_{j0}$$

по условию слабости возбуждения системы (22.193). Поэтому можно приближенно считать, что  $\hat{f}_{j,r} \approx 1$ . Подставляя (22.201) в (22.200), легко показать, что операторы  $(\hat{b}_r^{\dagger})_j$  и  $(\hat{b}_r)_j$  при выполнении соотношений (22.200) подчиняются бозевским перестановочным соотношениям

$$\left. \begin{aligned} (\hat{b}_r)_j (\hat{b}_r^{\dagger})_{j'} - (\hat{b}_r^{\dagger})_{j'} (\hat{b}_r)_j &= \delta_{jj'} \delta(r-r'), \\ (\hat{b}_r^{\dagger})_j (\hat{b}_r^{\dagger})_{j'} - (\hat{b}_r^{\dagger})_{j'} (\hat{b}_r^{\dagger})_j &= 0, \quad (\hat{b}_r)_j (\hat{b}_r)_{j'} - (\hat{b}_r)_{j'} (\hat{b}_r)_j = 0. \end{aligned} \right\} \quad (22.202)$$



Для того чтобы выразить гамильтониан (22.194) через бозе-операторы  $(\hat{b}_r^+)_j$  и  $(\hat{b}_r)_j$ , необходимо прежде всего найти связь между компонентами векторов  $I_j$  в одной общей системе координат  $x y z$  (связанной с осями кристалла) и компонентами этих же векторов в системах координат каждой подрешетки  $x_j, y_j, z_j$ . Этот переход можно совершить, пользуясь таблицей направляющих косинусов  $a_{\alpha\beta j}$  ( $\alpha = x, y, z$ ;  $\beta_j = x_j, y_j, z_j$ )

$$I_{j\alpha} = \sum_{\beta_j} a_{\alpha\beta j} I_{j\beta_j} \quad (22.203)$$

В развернутом виде преобразование (22.203) можно представить так: переход от системы  $x y z$  к системе  $x_j y_j z_j$  можно совершить сначала поворотом вокруг оси  $y$  на угол  $\vartheta_j$ , а затем поворотом вокруг оси  $z$  на угол  $\varphi_j$ , где  $\vartheta_j$  и  $\varphi_j$  — соответственно полярный и азимутальный (отсчитываемый от оси  $x$  в плоскости  $x y$ ) углы оси  $z_j$  в системе  $x y z$  (рис. 22.39). Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} I_{jx} &= I_{jx_j} \cos \vartheta_j \cos \varphi_j - I_{jy_j} \sin \varphi_j + I_{jz_j} \sin \vartheta_j \cos \varphi_j, \\ I_{jy} &= I_{jx_j} \cos \vartheta_j \sin \varphi_j + I_{jy_j} \cos \varphi_j + I_{jz_j} \sin \vartheta_j \sin \varphi_j, \\ I_{jz} &= -I_{jx_j} \sin \vartheta_j + I_{jz_j} \cos \vartheta_j. \end{aligned} \right\} \quad (22.204)$$

В частном случае, когда все векторы  $I_{j0}$  и  $H$  лежат в одной плоскости (например,  $xz$ ),  $\sin \varphi_j = 0$ ,  $\cos \varphi_j = 1$  (для всех  $j$ ) и формулы (22.204) принимают более простой вид

$$\left. \begin{aligned} I_{jx} &= I_{jx_j} \zeta_j + I_{jz_j} \eta_j, \quad I_{jy} = I_{jy_j}, \quad I_{jz} = I_{jz_j} \zeta_j - I_{jx_j} \eta_j, \\ \eta_j &= \sin \vartheta_j, \quad \zeta_j = \cos \vartheta_j. \end{aligned} \right\} \quad (22.205)$$

Используя (22.201) и (22.204) или (22.205), а также вводя компоненты Фурье  $(\hat{b}_k^+)_j$  и  $(\hat{b}_k)_j$  операторов  $(\hat{b}_r^+)_j$  и  $(\hat{b}_r)_j$  [см. (19.80)], полный гамильтониан кристалла  $\hat{\mathcal{H}} = \int \hat{\mathcal{H}}(r) dr$  может быть представлен в виде ряда по степеням операторов  $(\hat{b}_k^+)_j$  и  $(\hat{b}_k)_j$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_3 + \dots, \quad (22.206)$$

где  $\hat{\mathcal{H}}_n$  — член  $n$ -го порядка относительно величин  $(\hat{b}_k^+)_j$  и  $(\hat{b}_k)_j$ .

Основное состояние системы определяется равновесными значениями направляющих косинусов  $a_{\alpha\beta}^0$  из выражения (22.203) или углов  $\vartheta_j^0$  и  $\varphi_j^0$  из (22.204) при  $T = 0^\circ \text{ K}$ . Оно находится минимизацией по этим величинам члена нулевого порядка  $\hat{\mathcal{H}}_0$  в (22.206), который не зависит от операторов  $(\hat{b}_k^+)_j$  и  $(\hat{b}_k)_j$ . При  $\vartheta_j = \vartheta_j^0$  и  $\varphi_j = \varphi_j^0$  член первого порядка в (22.206) тождественно обращается в нуль ( $\hat{\mathcal{H}}_1(\vartheta_j^0, \varphi_j^0) = 0$ )\*. Поэтому основное состояние можно также найти из условия  $\hat{\mathcal{H}}_1 = 0$ . Квадратичный по  $(\hat{b}_k^+)_j$  и  $(\hat{b}_k)_j$  член  $\hat{\mathcal{H}}_2$  в (22.206), как отмечалось выше, после приведения его к диагональной форме имеет вид суммы энергий отдельных осцилляторов — элементарных возбуждений, т. е. спиновых волн.

В общем случае до диагонализации оператор  $\hat{\mathcal{H}}_2$  после всех указанных операций принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_2 &= \sum_k \hat{\mathcal{H}}_k, \\ \hat{\mathcal{H}}_k &= \frac{1}{2} \alpha_{ll'} \hat{b}_l^+ \hat{b}_l^+ + \frac{1}{2} \alpha_{ll'}^* \hat{b}_l \hat{b}_l + \beta_{ll'} \hat{b}_l^+ \hat{b}_l, \end{aligned} \right\} \quad (22.207)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \hat{b}_t &= (\hat{b}_k)_{(t+1)/2} \quad \text{при } t = 1, 3, 5, \dots, (2\nu-1), \\ \hat{b}_t &= (\hat{b}_k)_{t/2} \quad \text{при } t = 2, 4, 6, \dots, 2\nu^{**}. \end{aligned} \right\} \quad (22.208)$$

$\alpha_{ll'}$ ,  $\beta_{ll'}$  — матрицы порядка  $2\nu$ , удовлетворяющие условию  $\alpha_{ll'} = \alpha_{l'l}$  и  $\beta_{l't} = \beta_{tl'}^*$  (в силу эрмитовости оператора  $\hat{\mathcal{H}}_k$ ). Приведение к диагональному виду

\* ) Это соответствует обращению в нуль момента сил, действующих на каждую из намагниченностей  $I_j$  в состоянии равновесия и определяемых правой частью уравнения (19.57).

\*\* ) Например, в случае кристалла с одной магнитной подрешеткой ( $\nu = 1$ ) имеем  $\hat{b}_1 = \hat{b}_k$  при  $t = 1$  и  $\hat{b}_2 = \hat{b}_{-k}$  при  $t = 2$ .

осуществляется с помощью линейного унитарного преобразования к новым операторам \*):

$$\hat{b}_t = \sum_s (\hat{\xi}_s u_{ts} + \hat{\xi}_s^+ v_{ts}^*), \quad \hat{b}_t^+ = \sum_s (\hat{\xi}_s^+ u_{ts}^* + \hat{\xi}_s v_{ts}). \quad (22.209)$$

Коэффициенты преобразования (22.209)  $u_{ts}$  и  $v_{ts}$  являются решениями системы однородных уравнений

$$\left. \begin{aligned} \sum_{l'} (\beta_{ll'} - \mathcal{E}_s \delta_{ll'}) u_{l's} + \sum_{l'} \alpha_{ll'} v_{l's} &= 0, \\ \sum_{l'} \alpha_{ll'}^* u_{l's} + \sum_{l'} (\beta_{ll'}^* + \mathcal{E}_s \delta_{ll'}) v_{l's} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (22.210)$$

Эти уравнения получаются из квантовых уравнений движения для операторов  $\hat{b}_t$  и  $\hat{b}_t^+$  [см. Блохинцев (1961)], которые имеют вид

$$i\hbar \frac{d\hat{b}_t}{dt} = \hat{b}_t \hat{\mathcal{E}}_k - \hat{\mathcal{E}}_k \hat{b}_t \quad \text{и} \quad -i\hbar \frac{d\hat{b}_t^+}{dt} = \hat{b}_t^+ \hat{\mathcal{E}}_k - \hat{\mathcal{E}}_k \hat{b}_t^+. \quad (22.211)$$

Используя для  $\hat{b}_t$  и  $\hat{b}_t^+$  бозевские перестановочные соотношения типа (22.202), вместо (22.211) находим

$$i\hbar \frac{d\hat{b}_t^+}{dt} = \sum_{l'} (\alpha_{ll'} \hat{b}_l^+ + \beta_{ll'} \hat{b}_l); \quad -i\hbar \frac{d\hat{b}_t}{dt} = \sum_{l'} (\alpha_{ll'}^* \hat{b}_l + \beta_{ll'}^* \hat{b}_l^+). \quad (22.212)$$

Заменяя  $\hat{b}_t$  и  $\hat{b}_t^+$  по (22.209) через  $\hat{\xi}_s$  и  $\hat{\xi}_s^+$  и учитывая, что в силу (22.212)

$$i\hbar \frac{d\hat{\xi}_s}{dt} = \mathcal{E}_s \hat{\xi}_s, \quad -i\hbar \frac{d\hat{\xi}_s^+}{dt} = \mathcal{E}_s \hat{\xi}_s^+,$$

вместо (22.212) получаем (22.210). Уравнения (22.210) удовлетворяют следующим условиям ортонормировки:

$$\left. \begin{aligned} \sum_t (u_{ts} u_{ts'}^* - v_{ts} v_{ts'}^*) &= \delta_{ss'}, \\ \sum_t (u_{ts} v_{ts'} - u_{ts'} v_{ts}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (22.213)$$

Эти условия находим из уравнений (22.210), умножая почленно первое уравнение на  $u_{ts'}^*$ , и второе на  $v_{ts'}^*$ , беря от произведений сумму по  $t$  и складывая эти суммы. Затем берем комплексно сопряженные уравнения (22.210), в которых индекс  $s$  заменен на  $s'$ , умножаем их соответственно на  $u_{ts}$  и  $v_{ts}$ , суммируем опять по  $t$  и складываем. Из разности полученных выражений получаем первое из условий ортонормировки (22.213). Аналогичным образом можно получить и второе из этих условий.

Энергия  $\mathcal{E}_s$  определяется из требования существования нетривиальных (ненулевых) решений системы однородных уравнений (22.210), т. е. из условия равенства нулю детерминанта этой системы. В результате преобразования (22.209) квадратичная форма (22.207) принимает вид

$$\hat{\mathcal{E}}_k = - \sum_{ts} \mathcal{E}_s(\mathbf{k}) |v_{ts}|^2 + \sum_s \mathcal{E}_s(\mathbf{k}) \hat{\xi}_s^+ \hat{\xi}_s. \quad (22.214)$$

Используя (22.202), переход к фурье-компонентам ( $\hat{b}_s^+$ ) и ( $\hat{b}_s$ ), (22.209) и (22.213), можно показать, что операторы  $\hat{\xi}_s^+$  и  $\hat{\xi}_s$  также являются бозе-операторами, т. е.

$$\hat{\xi}_s^+ \hat{\xi}_s - \hat{\xi}_s \hat{\xi}_s^+ = \delta_{ss}, \quad \text{и т. д.} \quad (22.215)$$

Поэтому числа заполнения  $n_s(\mathbf{k}) = \hat{\xi}_s^+ \hat{\xi}_s$  могут иметь значения 0, 1, 2, 3, ... и собственное значение оператора  $\hat{\mathcal{E}}_k$  примет вид

$$\mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_0 + \sum_{sk} \mathcal{E}_s(\mathbf{k}) n_s(\mathbf{k}), \quad (22.216)$$

где

$$\Delta \mathcal{E}_0 = - \sum_{tsk} \mathcal{E}_s(\mathbf{k}) |v_{ts}|^2, \quad (22.217)$$

— энергия квантовых «нулевых» колебаний системы,  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  — энергия элементарного возбуждения сорта  $s$  с квазиимпульсом  $\mathbf{k}$ , а  $n_s(\mathbf{k})$  — число таких возбуждений.

Энергия  $\mathcal{E}_s(\mathbf{k})$  и определяет в первом приближении интересные нас собственные частоты нормальных типов связанных колебаний намагниченностей  $I_j$ . Члены

\* ) Этот метод диагонализации был предложен Тябликовым [см. гл. IV в монографии Боголюбова (1949)].

более высокого порядка в сумме (22.206) ( $\mathcal{H}_3$  и т. д.) по аналогии с ангармоническими членами, появляющимися в теории упругих колебаний кристаллических решеток (фононов), можно рассматривать как члены, описывающие процессы взаимодействия между спиновыми волнами (или столкновения между квазичастицами — ферромагнонами и т. п.). Это открывает возможность для последовательной квантовомеханической трактовки различных кинетических и релаксационных процессов в кристаллах с магнитным атомным упорядочением (см. ниже гл. 24, 25).

Для более подробного ознакомления с результатами конкретных расчетов отсылаем читателей к работам [203, 205, 206, 207] и монографиям Турова (1963) и Ахиезера и др. (1967), в которых также приведено сравнение теории спиновых волн в ферритмагнетиках с данными эксперимента (см. также ниже § 11).

Легко видеть, что все результаты, полученные выше (см. гл. 19—21), могут быть без труда получены с помощью только что изложенной общей схемы расчета.

Теория спиновых волн и расчет температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритмагнетика в модельной теории рассматривалась рядом авторов. Каплан [198] впервые рассмотрел квазиклассическую теорию спиновых волн по схеме, предложенной Херрингом и Киттелем [352]. Вонсовский и Сеидов [208] использовали для решения этой задачи метод Холстейна и Примакова [353], развитый в работах Андерсона [19] и Кубо [210]. Аналогичный подход был использован в работах Шиклоша [201], Кондорского и др. [199, 200], Каплана [321]. Наиболее строгое и общее решение проведено в двух работах Тябликова [202] [см. также Тябликов (1965)].

В упомянутых работах [198—201, 321] для температурного хода спонтанной намагниченности ферритов получен, как и для ферромагнетиков, «закон  $T^{3/2}$ ». В работе Вонсовского и Сеидова [208] получен другой результат  $\Delta I_T \sim \alpha T^2$ . Тябликов [202] объяснил различие этих результатов тем, что указанные авторы исходили из различных предпосылок. В работе [208] предполагалось, что обе магнитные подрешетки эквивалентны, а магнитные моменты узлов подрешеток различны (т. е.  $N_1 S_1 = N_2 S_2$  и  $g_1 \neq g_2$ , см. также Вонсовский и Туров [205]). В других работах считалось, что магнитные моменты узлов различных подрешеток равны, но подрешетки не эквивалентны

## § 11. Слабый ферромагнетизм

**1. Общие замечания.** Рассмотрим теперь случай упорядоченной атомной структуры с магнитными подрешетками, намагниченности которых неколлинеарны благодаря релятивистским взаимодействиям.

Как отмечалось выше, в кристаллах  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ , а также в орторомбических кристаллах со структурой редкоземельных ортоферритов состава  $\text{MeFeO}_3$  \*) наблюдается *слабый ферромагнетизм*, величина самопроизвольной намагниченности которого составляет лишь весьма малую часть ( $10^{-2}$ — $10^{-5}$ ) от максимальных намагниченностей с номинальным спиновым моментом магнитных ионов в этих соединениях. Впервые слабый ферромагнетизм в природном монокристалле гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) обнаружил Смит [356]. Вначале слабый ферромагнетизм пытались связать с какой-либо неидеальностью в кристаллической решетке соответствующих веществ (примеси, нарушения стехиометрического состава, намагниченность в граничных слоях антиферромагнитных доменов, см., например, работу Ли [357] и т. п.). Однако магнитные исследования Нееля и Потене [173, 358], нейтронографические исследования [33, 175, 169], исследования магнитного резонанса на кристаллах  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [359], измерения магнитострикции [360], а также исследования Боровика-Романова и Орловой [361] магнитных свойств в весьма чистых образцах карбонатов  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$  показали, что эти вещества, наряду с основной антиферромагнитной структурой, обладают *слабым ферромагнетизмом*, присущим самим кристаллам и не являющимся следствием каких-либо «нарушений правильности» их решеток. Впервые такая мысль была высказана Шевалье [362], однако она не была подкреплена достаточно ясными экспериментальными результатами и теоретическими расчетами. Более отчетливо это было сформулировано в работе Матареса и Стаута [363] и особенно Боровиком-Романовым и Орловой [361]. Для объяснения слабого ферромагнетизма, обнаруженного ими в этих веществах, эти авторы

\*) Здесь Me — символ металла — пробегает весь ряд элементов от Sm с  $Z = 62$  до Lu с  $Z = 71$ ; в качестве Me могут быть взяты Nd, Pr, La и Y, а Fe может быть заменено на V или Cr, см. [354, 355].

предложили модель антиферромагнетика, в котором имеется небольшая степень неколлинеарности намагниченностей подрешеток.

Последовательное теоретическое обоснование этой идеи впервые дал Дзялошинский [13, 14, 344]. Используя строгий теоретико-групповой термодинамический подход, он показал, что слабый ферромагнетизм является *внутренним свойством* идеальных антиферромагнитных структур определенного класса симметрии, в которых действительно возникает небольшая *неколлинеарность* намагниченностей подрешеток основной антиферромагнитной структуры под влиянием слабых релятивистских (магнитных) взаимодействий.

Наиболее полные нейтронографические исследования, доказавшие особый характер атомной магнитной структуры в слабых ферромагнетиках-карбонатах и фторидах переходных  $3d$ -металлов, были проведены в работах Алиханова [158, 178, 364]. Развитию теории и детальному исследованию различных физических свойств слабого ферромагнетизма посвящено большое число работ, укажем некоторые из них [3, 347, 351, 111, 365—377]. В особенности отмечаем теоретические исследования Турова с сотрудниками [345, 346, 378—383] (см. также Туров (1963)). Все эти исследования позволили сделать вывод, что слабый ферромагнетизм представляет собой весьма распространенное явление (см. табл. 22.4). Оказалось, что оно возникает во многих кристаллах с антиферромагнитной структурой с той же необходимостью, как, например, кубическая магнитная анизотропия в ферромагнитных кубических кристаллах и т. п. Детальное описание теоретико-групповой трактовки этого вопроса читатель может найти в монографии Турова (1963). Ниже будет дано лишь краткое описание. К настоящему времени, кроме «классического» вещества гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , существование слабого ферромагнетизма твердо установлено в большом числе соединений, часть из которых приведена в табл. 22.4, где указана и литература. Во всех случаях спонтанный магнитный момент составляет

Таблица 22.4

Вещества, в которых обнаружен слабый ферромагнетизм

Вещество	Литература	Вещество	Литература
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	[173, 356, 358]	$\text{BiFeO}_3$ — $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$	[403]
$\text{MnCO}_3$	[361, 384—386]	$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[404, 405]
$\text{CrF}_3$	[387]	$\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[404, 405]
$\text{NiF}_2$	[363, 384, 388, 389]	$\text{FeTiO}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$	[406]
Ортоферриты $\text{Me} = \text{Y}$ и РЗМ	}	$\text{NiTiO}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$	[407]
		$\text{CoIO}_3$	[408]
$\text{MeFeO}_3$	[370, 355, 390—396]	$\text{BiFeO}_3$ — $\text{LaCrO}_3$	[409]
$\text{MeCrO}_3$		$\text{Mn}_3\text{Ge}$	[410, 411]
$\text{MeVO}_3$		$\text{BiFeO}_3$	[412]
$\beta$ - $\text{NaFeO}_2$	[397]	$\alpha$ - $\text{M}_\delta^+ \text{Fe}_\delta^{2+} \text{Fe}_{2(1-\delta)}^{3+} \text{O}_3$	[413]
$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[398]	$\text{Cr} - \text{Rh}$	[414]
$\text{KMnFe}_3$	[374, 399]	$\text{GdPO}_4$	[415]
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[391]	$\text{UO}_2$	[416]
$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[400]	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	[417]
$\text{MnTe}$	[401]	$\text{NaNiFe}_3$	[418]
$\text{CaMnO}_3$	[402]	$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[419]
		$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	[420]

тысячные или сотые доли от номинального. Например, в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получено  $1,4 \cdot 10^{-3}$ , в  $\text{MnCo}_3$  и  $\text{CoCo}_3$  от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-3}$ , в  $\text{CrF}_3$  —  $1 \cdot 10^{-2}$  и т. п.

**2. Термодинамическая теория.** Прежде всего выясним условия существования слабого ферромагнетизма.

*а. Случай магнетита.* В качестве конкретного примера выберем полторторную окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это соединение обладает полиморфизмом. Нас будет интересовать низкотемпературная  $\alpha$ -фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , называемая гематитом, обладающая ромбоэдрической решеткой. Каждый ион  $\text{Fe}^{3+}$  окружен шестью ионами  $\text{O}^{2-}$  (нерегулярный октаэдр, поскольку из шести соседей три более близкие и три более удаленные). Каждый ион  $\text{O}^{2-}$  окружен четырьмя ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (нерегулярный тетраэдр). Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  расположены в плоскостях, перпендикулярных к ромбической оси  $[111]$ . На рис. 22.40 изображена элементарная ячейка кристалла  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и изоморфного с ним кристалла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в которой расположено четыре магнитных катиона  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$  вдоль оси  $[111]$ . Из опыта известны [33,421] два магнитных превращения в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $250^\circ\text{K}$  и  $950^\circ\text{K}$ . При этом в интервале  $0^\circ\text{K} \leq T \leq 250^\circ\text{K}$  имеет место коллинеарный антиферромагнетизм, а в интервале  $250^\circ\text{K} \leq T \leq 950^\circ\text{K}$  — неколлинеарный антиферромагнетизм, т. е. слабый ферромагнетизм. При  $T \geq 950^\circ\text{K}$  кристалл парамагнитен. Для выяснения возможных магнитных упорядоченных структур необходимо принять во внимание, что этим кристаллам соответствует пространственная группа  $D_{3d}^3$  (см. гл. 18), и поэтому парамагнитному состоянию отвечают следующие операции симметрии:

$$2C_3, 3u_2, \bar{I}, 2\bar{S}_6, 3\bar{\sigma}_d, R. \quad (22.218)$$

Здесь  $C_3$  — оси третьего порядка, параллельные  $[111]$ ,  $u_2$  — оси второго порядка, перпендикулярные  $[111]$  и пересекающие эту ось в точках  $c$ ;  $\bar{I}$  и  $\bar{S}_6$  — соответственно инверсии и зеркально-поворотная ось шестого

порядка по отношению к точкам  $d$  на оси  $[111]$ ;  $\bar{\sigma}_d$  — плоскости скольжения с трансляцией на половину периода вдоль оси  $[111]$  и перпендикулярные оси  $u_2$  (рис. 22.41).

Нейтроннографические исследования [33, 175, 421] показали, что магнитная элементарная ячейка в данном случае совпадает с кристаллохимической, а также установили существование двух антиферромагнитных (АФМ) структур соответственно для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 22.40, в) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 22.40, б). На рис. 22.42, а, б в показаны различные типы АФМ структур.

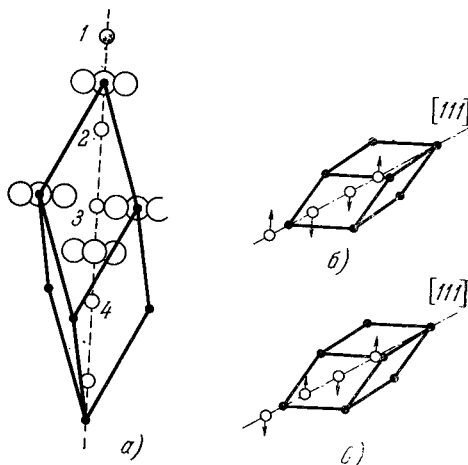


Рис. 22.40. Структура ромбоэдрических окислов. а) Кристаллографическая структура; б) магнитная структура  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; в) магнитная структура  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Малые кружки — катионы  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{3+}$ , большие кружки — анионы  $\text{O}^{2-}$ .

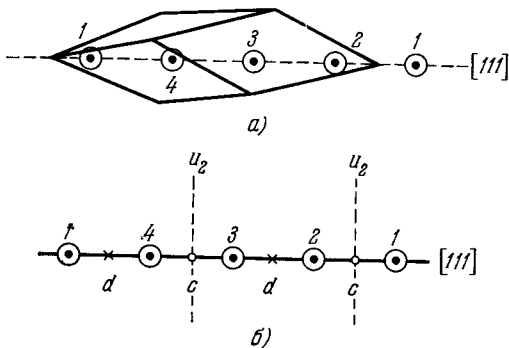


Рис. 22.41. Ромбоэдрический кристалл  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). а) Схема элементарной ячейки, б) элементы симметрии; с — точки пересечения осей симметрии  $u_2$  с осью  $[111]$ , d — точки инверсии и пересечения плоскости отражения для осей  $S_6$  с осью  $[111]$ .

Совокупность элементов симметрии для данного типа магнитной структуры должна тождественно преобразовывать распределение магнитных моментов в элементарной ячейке. Например, если в ячейке имеется результирующий момент  $m = \sum_j \langle S_j \rangle_i$ , то он должен оставаться инвариантным при всех этих преобразованиях. Для всех АФМ структур типа *a* и *b* (рис. 22.42) среди допустимых преобразований имеется одна составная операция  $\bar{I}R$ . Применяя ее к  $m$ , мы получим  $-m$ ; в силу требований инвариантности это приводит к условию  $m = -m$ , откуда однозначно следует, что  $m \equiv 0$ . Следовательно, в АФМ структурах типа *a* и *b* ферромагнетизм невозможен. Это согласуется с наблюдаемыми свойствами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в которых слабый ферромагнетизм не обнаружен. Требования симметрии допускают три возможных модификации в АФМ структуре типа *b* (рис. 22.43):

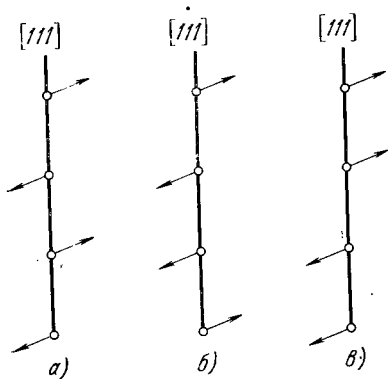


Рис. 22.42. Возможные типы антиферромагнитных структур. а)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , б)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в) не обнаружена.

1) Ось АФМ совпадает с  $[111]$ .  
 2) Ось АФМ лежит в плоскости симметрии  $\tilde{\sigma}_d$  (ориентация оси в  $\tilde{\sigma}_d$  определяется из условий минимума гамильтониана).  
 3) Ось АФМ совпадает с одной из осей  $u_2$ , нормальных к  $[111]$  (рис. 22.43).

В случае (1) элементы симметрии (за исключением  $R$ ) даются выражениями (22.218). Предположим, что в элементарной ячейке имеется результирующий момент  $m \neq 0$ . Вектор  $m$  можно разложить на две составляющие:  $m_{\parallel}$  — параллельную оси  $[111]$  и  $m_{\perp}$  — нормальную к ней;  $m_{\perp}$  и  $m_{\parallel}$  соответственно не инвариантны по отношению к преобразованиям  $C_3$  и  $u_2$ . Поэтому инвариантность  $m = m_{\parallel} + m_{\perp}$  (по отношению к  $C_3$  и  $u_2$ ) возможна лишь при  $m = 0$ . Итак, в АФМ структуре (1) ферромагнетизм невозможен (рис. 22.43). Этот случай как уже отмечалось, наблюдается в действительности в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в области температур  $0^\circ \text{K} \leq T \leq 250^\circ \text{K}$ .

В случае (2) элементы симметрии суть

$$\bar{I}, \tilde{\sigma}_d \text{ и } u_2 \quad (22.219)$$

(ось  $u_2$  здесь направлена перпендикулярно к плоскости рис. 22.43). Эти операции допускают повороты пар моментов  $S_1, S_4$  и  $S_2, S_3$  навстречу друг другу из плоскости рис. 22.43. Этот поворот приводит к результирующему моменту  $m \neq 0$  вдоль оси  $u_2$  в плоскости  $(111)$ . Следовательно, для такой АФМ структуры (рис. 22.43, б) возможен слабый ферромагнетизм и, как мы видели, он наблюдается в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $250^\circ \text{K} \leq T \leq 950^\circ \text{K}$ .

Структура (3) обладает элементами симметрии

$$u_2R, \bar{I}, \tilde{\sigma}_dR. \quad (22.220)$$

Эти элементы допускают повороты моментов  $S_j$  (на одинаковые углы), что приводит к появлению результирующего момента  $m \neq 0$  в плоскости  $\tilde{\sigma}_d$ . В  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эта структура не осуществляется (рис. 22.43, в).

б) *Случай карбонатов.* Изоморфные кристаллы карбонатов  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$  обладают также ромбоэдрической симметрией, но в эле-

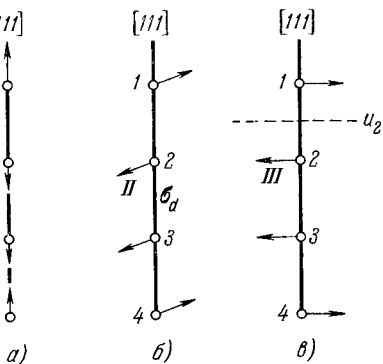


Рис. 22.43. Три возможных типа ориентаций оси антиферромагнетизма в структуре  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (см. рис. 22.42, б).

ментарной ячейке находится всего лишь два магнитных иона:  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  (или  $Co^{2+}$ ) (рис. 22.44). Операции симметрии для парамагнитного состояния вновь даются выражением (22.218). Оси  $u_2$  пересекают ось  $[111]$  в точках  $c$  (рис. 22.44). Операции  $\tilde{I}$  и  $\tilde{S}_6$  должны выполняться по отношению к точкам  $d$ . Трансляция на половину периода вдоль оси  $[111]$  соответствует плоскости скольжения —  $\tilde{\sigma}_d$  (от узла 1 к узлу 2). В данном случае возможна лишь одна АФМ структура с тремя возможными типами ориентации АФМ осей (рис. 22.45, I — III). По аналогии с рассмотренным выше случаем  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  можно доказать, что для структуры рис. 22.45, I ферромагнетизм невозможен, а для АФМ структуры рис. 22.45, II и III он возможен. Первая структура реализуется в  $FeCO_3$ , а вторая наблюдается как слабый ферромагнетизм в  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$  [361].

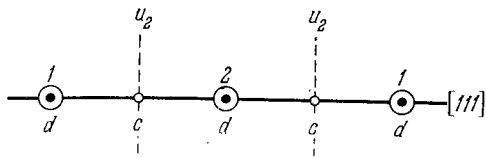


Рис. 22.44. Расположение магнитных ионов (1, 2) вдоль оси  $[111]$  в кристалле  $MnCO_3$  (или  $FeCO_3$ ,  $CoCO_3$ ). Здесь буквой  $c$  обозначены точки пересечения осей симметрии  $u_2$  с осью  $[111]$ , а буквой  $d$  — точки инверсии и пересечения плоскостей отражения для осей  $\tilde{S}_6$  с осью  $[111]$ .

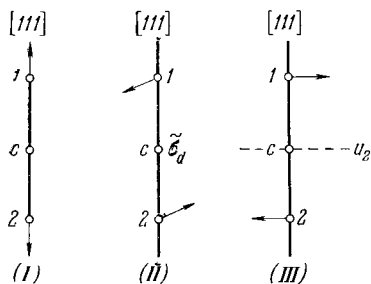
Таким образом, мы видим, что теоретико-групповой анализ позволяет весьма просто определить возможность осуществления того или иного типа неколлинеарной АФМ структуры в веществе с данной кристаллохимической структурой.

Вопрос о том, когда реализуется фактически та или иная конкретная магнитная структура, может быть решен уже с привлечением вариационного метода на основе гамильтониана (22.194).

Рассмотрим снова случай одноосных ромбоэдрических кристаллов  $FeCO_3$ ,  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$  (это справедливо и для  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ).

До сих пор мы рассматривали кристаллы с магнитным атомным упорядочением, в которых все операции симметрии переводили намагниченности каждой из подрешеток  $I_j$  саму в себя. В рассматриваемом случае это уже не так. Здесь необходимо принимать во внимание перестановку индексов  $P$  (1, 2, ...  $\nu$ ) номеров  $\nu$  магнитных подрешеток  $j$ , которую производят эти операции симметрии. Учет этого обстоятельства и позволил Дзялошинскому [13] дать количественное объяснение явлению слабого ферромагнетизма.

Рис. 22.45. Три возможных типа I, II, III ориентации оси антиферромагнетизма в антиферромагнитных структурах  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$ .



а) *Общий расчет.* Магнитные свойства кристаллов карбонатов могут быть в самом общем виде описаны на языке двух магнитных подрешеток (два магнитных иона в элементарной ячейке). Некоторые из элементов симметрии, даваемые формулой (22.218), будут переставлять местами магнитные подрешетки, а некоторые нет, а именно:

$$C_3: 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2; u_2: 1 \rightleftharpoons 2; \tilde{S}_6, \tilde{I}: 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2; \tilde{\sigma}_d: 1 \rightleftharpoons 2. \quad (22.221)$$

Используя (22.221), мы видим, что к гамильтониану (22.199) следует добавить дополнительный инвариантный член вида

$$D(m_{1x}m_{2y} - m_{2x}m_{1y}). \quad (22.222)$$

Этот член магнитный (релятивистский) по своей природе. Он, как мы увидим, и будет определять собой все свойства слабого ферромагнетизма. В случае высоких температур (22.199) вместе с (22.222) дает разложение термодинамического потенциала  $\Phi$  в ряд по степеням малых параметров  $m_{j\alpha}$  вблизи точки фазового перехода из парамагнитного в упорядоченное магнитное состояние.

Следуя Дзялошинскому [13], вместо  $I_1$  и  $I_2$  целесообразно ввести два новых вектора

$$m = I_1 + I_2, \quad l = I_1 - I_2. \quad (22.223)$$

Вектор  $m$  характеризует ферромагнитное состояние, а  $l$  — антиферромагнитное

состояние, а также ось антиферромагнетизма  $\Delta$ . Используя (22.223), а также опуская члены с  $\nabla I_{j\alpha}$  и  $\text{div } I_j$  и пренебрегая размагничивающим эффектом поверхностей образца ( $\text{Div } I_j = 0$ ), из (22.199) и (22.222) получаем \*)

$$\Phi = \frac{a}{2} l^2 + \frac{a_1}{2} m^2 + \frac{b}{2} l_z^2 + \frac{b_1}{2} m_z^2 + d(l_x m_y - l_y m_x) + \frac{e}{4} l^4 + \frac{f}{4} m^4 - (m \cdot H). \quad (22.224)$$

Коэффициенты  $a, b, d$  просто связаны с коэффициентами  $A, B$  из (22.199) и  $D$  из (22.222). Члены с  $e$  и  $f$  дают обменные инварианты четвертого порядка по отношению к  $l$  и  $m$ . В «главных» обменных членах в (22.224) в парамагнитном состоянии  $a$  и  $a_1 > 0$ . Поэтому там нет магнитного порядка и минимуму  $\Phi$  соответствует  $m = l = 0$ . Мы получим чисто антиферромагнитную структуру ( $m = 0, l \neq 0$  при  $H = 0$ ), если коэффициент  $a$  изменит знак, а  $a_1$  останется равным нулю в точке фазового перехода (и ниже) и если пренебрежем членом с  $d$ . Если этот член принять во внимание, то минимуму  $\Phi$ , кроме чисто антиферромагнитной структуры, может соответствовать и структура с  $m \neq 0$ , т. е. слабый ферромагнетизм релятивистской природы. Действительно, минимум  $\Phi$  при заданном  $l$  (и при  $H = 0$  и  $e = f = 0$ ) определяется уравнениями

$$\left. \begin{aligned} dm_y = \lambda l_x, \quad -dm_x = \lambda l_y, \quad bl_z = \lambda l_z; \\ a_1 m_x - dl_y = 0, \quad a_1 m_y - dl_x = 0, \quad (a_1 + b_1) m_z = 0; \end{aligned} \right\} \quad (22.225)$$

$$l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = l^2,$$

где  $\lambda$  — лагранжев множитель. Система (22.225) имеет решения:

$$(1) \quad m = 0, \quad l_x = l_y = 0; \quad (22.226)$$

$$(2) \quad l_z = 0, \quad m_z = 0, \quad m_x = \frac{d}{a_1} l_y, \quad m_y = \frac{d}{a_1} l_x. \quad (22.227)$$

В состоянии (1) спины ионов направлены по оси [111] и ферромагнетизм отсутствует ( $m = 0$ ). В состоянии (2) спины лежат в плоскости (111) (ибо  $l_z = m_z = 0$ ) и в этой плоскости возникает самопроизвольная намагниченность  $m$ , перпендикулярная оси антиферромагнетизма  $l$ , величины  $m = (|d|/a_1) l$  ( $a_1 > 0$ );  $|d|$  — релятивистская энергия, а  $a_1$  — обменная (электростатическая), поэтому  $m/l \approx |d|/a_1 \approx 10^{-2} - 10^{-5}$ ; это подтверждается на опыте. Для определения ориентации  $l$  и  $m$  в плоскости (111) необходимо принять во внимание инварианты более высокого порядка в  $l_x$  и  $l_y$ , которые определяют магнитную анизотропию в плоскости (111).

Наоборот, если в точке фазового перехода коэффициент  $a_1$  меняет знак, а  $a > 0$  в обоих фазах, то минимуму  $\Phi$  соответствует ферромагнитное состояние ( $m \neq 0, l = 0$ ) обычного обменного типа, если не учитывать член с  $d$ . Если же его учитывать, то можно ожидать примесь слабого антиферромагнетизма релятивистского типа. Действительно, в этом случае вместо (22.226) и (22.227) будем иметь решения:

$$(1) \quad l = 0; \quad m_x = m_y = 0; \quad (22.226a)$$

$$(2) \quad m_z = l_z = 0, \quad l_x = -\frac{d}{a} m_y, \quad l_y = \frac{d}{a} m_x, \quad (22.227a)$$

если определять минимум (22.224) при данном  $m$  и при  $H = e = f = 0$ . В состоянии (1) мы имеем ферромагнетизм с осью легкого намагничивания вдоль [111] без примеси слабого антиферромагнетизма. В состоянии (2) ось легкого намагничивания лежит в плоскости (111) (ее ориентация в этой плоскости может быть определена при учете членов высокого порядка относительно  $m_x$  и  $m_y$ ), но намагниченности подрешеток  $I_1$  и  $I_2$  несколько неколлинеарны. Практически этот эффект сводится лишь к тому, что он может служить одной из причин неравенства самопроизвольной намагниченности своему номинальному значению.

Фактически из двух структур (1) и (2) реализуется та, для которой  $\Phi$  имеет наименьшее значение. Подставляя решение (22.226) и (22.227) в (22.224), получаем

$$\Phi_{(1)} = \frac{a}{2} l^2 + \frac{b}{2} l^2 + \frac{e}{4} l^4, \quad \Phi_{(2)} = \frac{a}{2} l^2 - \frac{d^2}{2a_1} l^2 + \frac{e}{4} l^4. \quad (22.228)$$

Определяя минимум этих выражений по  $l^2$ , находим

$$\Phi_{(1)} = -\frac{(a+b)^2}{4e}, \quad \Phi_{(2)} = -\frac{\left(a - \frac{d^2}{a_1}\right)^2}{4e}, \quad l^2 \approx -\frac{a}{e}. \quad (22.229)$$

\*) В связи с введением члена (22.222) заметим, что, например, поворот вокруг оси  $u_2$ , принятой за ось  $x$ , переставляет индексы подрешеток 1 и 2, кроме того, этот поворот изменяет знаки  $m_{1y}$  и  $m_{2y}$ . Поэтому в целом выражение (22.222) при этой операции симметрии остается инвариантным. Аналогично обстоит дело и по отношению к другим операциям симметрии. Ось  $z$  направлена вдоль [111].



Поскольку  $b \approx d \ll a$ ,  $a_1$ , то в первом приближении имеем

$$\Phi_{(1)} \approx -\frac{a^2}{4e} - \frac{ab}{2e}, \quad \Phi_{(2)} \approx -\frac{a^2}{4e}. \quad (22.230)$$

Таким образом, реализация того или иного состояния определяется знаком «константы» анизотропии  $b$  (в данном случае  $a < 0$ ). Сравнивая этот вывод с данными опыта, можно сказать, что в интервале  $250^\circ \text{K} \leq T \leq 950^\circ \text{K}$   $b > 0$  и имеет место решение (2) со слабым ферромагнетизмом, а при  $0^\circ \text{K} \leq T \leq 250^\circ \text{K}$   $b < 0$  и имеет место случай чистого антиферромагнетизма.

Вблизи точки Нееля  $\Theta_N$  температурная зависимость  $a$  имеет вид  $a \approx \alpha (T - \Theta_N)$  (см. гл. 18) и, следовательно,

$$l = \left(\frac{\alpha}{e}\right)^{1/2} (\Theta_N - T)^{1/2}, \quad m = \frac{|d|}{a_1} \left(\frac{\alpha}{e}\right)^{1/2} (\Theta_N - T)^{1/2}. \quad (22.231)$$

Дзялошинский [13] исследовал также температурную зависимость  $l$  и  $m$  во всем интервале от  $950^\circ \text{K}$  до  $250^\circ \text{K}$ , а также и фазовый переход из состояния слабого ферромагнетизма в состояние чистого антиферромагнетизма при  $250^\circ \text{K}$ , который оказывается фазовым переходом первого рода.

Учитывая член с  $H$  в (22.224), Дзялошинский исследовал поведение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в магнитном поле.

Дополнительный член (22.222) в гамильтониане был введен чисто феноменологически. Было определено два возможных физических механизма, лежащих в основе взаимодействия, описываемого этим оператором энергии. Первый из них предполагает наличие в кристалле двух неэквивалентных узлов, занятых магнитными ионами. Поле лигандов для них будет различным. Тогда это поле вместе со спин-орбитальной связью создаст, как правило, две непараллельные оси кристаллической анизотропии для ионов в этих двух узлах. Согласно Мориа [368, 369], этот случай реализуется, например, в кристалле  $\text{NiF}_2$ .

Второй механизм возникает из комбинации эффектов спин-орбитальной и косвенной обменной связи. Расчет для кристаллов с низкой симметрией [368, 369, 422] приводит к появлению анизотропной связи спинов типа

$$D [S_1 \cdot S_2], \quad (22.222a)$$

совпадающего с (22.222), где  $D$  — векторный энергетический параметр. По мнению Тревеса [423] это антисимметричное косвенное взаимодействие, по-видимому, ответственно за слабый ферромагнетизм в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и в некоторых ортоферритах. Общим типам связи благоприятствует существование высокой точки Нееля, т. е. сильно электростатической обменной связи.

Вонсовский и Свирский [28] обратили внимание на то, что косвенное обменное взаимодействие типа (22.222) связано с изменением мультиплетности магнитно активных ионов (см. также работы Эрдёша [424] и Цинадера [425]).

Имеется ряд работ по переходу из антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние (см., например, Цинадер и Штрикман [426] \*).

**3. Спиновые волны в слабых ферромагнетиках.** Боровик-Романов [365] и Туров [255] обобщили теорию спиновых волн (гл. 19) на случай слабого ферромагнетизма. В работе Боровика-Романова и Орловой [361] была также отмечена возможность другого типа слабого ферромагнетизма, обусловленного слабой неполной компенсацией коллинеарных намагниченностей подрешеток основной антиферромагнитной структуры. Это может иметь место в ферромагнитных соединениях с магнитными подрешетками, построенными из магнитных ионов различной природы таким образом, что  $N_1 S_1 = N_2 S_2$ , но  $g_1 \neq g_2$  (здесь  $N_j$  — число ионов,  $S_j$  — спины  $g_j$  —  $g$ -фактор иона подрешетки  $j = 1, 2$ ). То же может иметь место и при одинаковых ионах,  $g$ -факторы которых тем не менее различны, если эти ионы в разных подрешетках занимают неэквивалентные узлы с различным «окружением». Этот случай слабого ферромагнетизма можно назвать «продольным» слабым ферромагнетизмом (Туров [255]), поскольку здесь  $m \parallel l \parallel \Delta$ , в отличие от рассмотренного ранее «поперечного» слабого ферромагнетизма, возникающего из-за неколлинеарности намагниченностей подрешеток ( $m \perp l \parallel \Delta$ ).

Теорию спиновых волн для одноосного «поперечного» слабого ферромагнетизма можно построить по общей схеме (см. § 10), используя

\*) Вопрос о фазовом переходе из слабого ферромагнитного в антиферромагнитное состояние рассмотрен также в работах Кацера и Шальниковой [427], Фландерса и Штрикмана [428] и др. [429—438].

гамильтониан (22.199) с добавлением члена (22.222). Выберем ось  $z$  вдоль оси симметрии кристалла, подрешетки будем считать эквивалентными ( $B^{(1)} = B^{(2)} = B$ ;  $A_z^{(1)} = A_z^{(2)} = A_z$ ) и опустим члены с  $H_j$  и  $B_z^{(ik)}$  ( $i, k = 1, 2$ ); тогда при выполнении условий

$$A^{(12)} > 0, \quad A_z - A_z^{(12)} > 0 \quad \text{и} \quad D > 0$$

и при поле  $H$ , лежащем в базисной плоскости ( $xy$ ), основному состоянию системы, которое находим из условия минимума  $\mathcal{E}_0$ , соответствуют однородные намагниченности подрешеток  $I_{10}$  и  $I_{20}$ . Они лежат в той же плоскости почти антипараллельно друг другу и лишь немного отклоняются от оси антиферромагнетизма  $\Delta = I_{10} - I_{20}$ . Это отклонение характеризуется углом  $\vartheta$ , определяемым соотношением

$$\sin \vartheta \approx \frac{D + I_0 H}{2A^{(12)}}. \quad (22.232)$$

В числителе (22.232) стоят малые магнитные энергии  $D$  и  $I_0 H$ , а в знаменателе — большая обменная энергия  $A^{(12)}$ ; поэтому угол  $\vartheta$  действительно мал. Поскольку в гамильтониане (22.199) не учтены «магнитные» члены, описывающие магнитную анизотропию в плоскости базиса, то положение оси антиферромагнетизма  $\Delta$  определяется внешним полем  $H$ , которое параллельно вектору  $m$  и перпендикулярно  $l \parallel \Delta$ . Из (22.232) следует, что величина вектора  $m$  равна (при  $T = 0^\circ \text{K}$ )

$$m(0, H) = 2 \sin \vartheta = 2 \frac{H_{\text{Д}} + H}{H_E}, \quad (22.233)$$

где  $H_E = 2A^{(12)}/I_0$  — эффективное поле обменного взаимодействия ( $\approx 10^6 - 10^7$  э)  $H_{\text{Д}} = D/I_0$  — эффективное поле (Дзялошинского) внутренних магнитных взаимодействий ( $\approx 10^3 - 10^4$  э), которое и определяет в данном случае существование самопроизвольной намагниченности (при  $H = 0$  и  $T = 0^\circ \text{K}$ ), равной

$$m_s(0) = 2 \frac{H_{\text{Д}}}{H_E} \quad (22.234)$$

и составляющей 0,01—1% от величины намагниченности  $I_0$  подрешеток основной антиферромагнитной структуры.

Рассматривая слабые колебания намагниченностей подрешеток  $\Delta I_j = I_j - I_{j0}$  ( $j = 1, 2$ ) около своих равновесных положений, можно по общей схеме получить [255, 365] энергии для двух ветвей спиновых волн:

$$\mathcal{E}^{(1)}(\mathbf{k}) = \{\mu^2 (H_{\text{Д}} + H) H + A^2 k^2\}^{1/2}, \quad (22.235)$$

$$\mathcal{E}^{(2)}(\mathbf{k}) = \{\mu^2 [H_0^2 + H_{\text{Д}} (H_{\text{Д}} + H)] + A^2 k^2\}^{1/2}, \quad (22.236)$$

где \*)  $\mu = g\mu_B$ ,  $A^2 = 2A^{(12)}$  ( $B - B^{(12)})\mu^2/I_0^2$ ,  $H_0 = [2A^{(12)} (A_z - A_z^{(12)})]^{1/2}/I_0$ .

Любопытно отметить, что между этими двумя ветвями имеется отличие, а именно в отсутствие внешнего поля ( $H = 0$ ) в ветви (22.235) нет энергетической щели ( $\Delta \mathcal{E}_{0(H=0)}^{(1)} \approx 0$ \*\*), а во второй ветви щель есть ( $\Delta \mathcal{E}_{0(H=0)}^{(2)} \approx \mu (H_0 + H_{\text{Д}})$ ).

Используя законы дисперсии (22.235) и (22.236), можно определить термодинамический потенциал спиновых волн  $\Omega$  [см., например (19.114)] и вычислить термодинамические величины спин-системы слабых ферромагнетиков поперечного типа. Стандартный расчет для области температур  $\mu H_0 \ll k_B T \ll k_B \Theta_N$  дает

$$I(T, H) = I_s(T) + \chi(T) H, \quad (22.237)$$

\*) Поле  $H_0$  является также характеристическим полем (наряду с  $H_E$  и  $H_{\text{Д}}$ ) порядка  $10^4 - 10^5$  э, которое равно среднему геометрическому из поля обменных сил  $H_E$  и поля магнитной анизотропии  $H_A = (A_z - A_z^{(12)})/I_0$ , т. е.  $H_0 = \sqrt{H_E H_A}$ .

\*\*) Конечно, при учете анизотропии в базисной плоскости и в первой ветви спектра при  $H = 0$  появится энергетическая щель, но ее величина будет по крайней мере на один-два порядка меньше, чем  $\Delta \mathcal{E}_{0(H=0)}^{(2)} \approx \mu (H_0 + H_{\text{Д}})$ .

где для самопроизвольной намагниченности  $I_s(T)$  имеем

$$I_s(T) = 2I_0 \frac{H_D}{H_E} (1 - \alpha T^2), \quad \alpha = \frac{\mu^2 H_E k_B^2}{24I_0 A^3}, \quad (22.238)$$

а для магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ :

$$\chi(T) = \frac{2I_0}{H} (1 - \alpha T^2). \quad (22.239)$$

Если поле  $H_0$  велико:  $\mu H_0 \gg k_B T \gg \mu H, \mu H_D$ , то в формуле (22.238) коэффициент  $\alpha$  заменяется на  $\alpha/2$ .

Из (22.238) мы видим, что  $I_s(T)$  в случае слабого ферромагнетизма «поперечного» типа в области низких температур подчиняется закону  $T^2$ , а не  $T^{3/2}$ . Тем же путем можно получить формулу для магнитной теплоемкости [см. (19.116)], которая в данном случае подчиняется закону  $T^3$ . Боровик-Романов и Орлова [361] для поликристаллов  $MnCO_3$  и  $CoCO_3$  и Боровик-Романов [365] для монокристаллов  $MnCO_3$  измерили температурную зависимость  $I_s(T)$  и  $\chi(T)$ . Эти опыты подтвердили справедливость теоретического закона  $T^2$  для  $I_s(T)$  по (22.238). Однако для  $\chi(T)$  пока еще не было получено согласия с теоретическим предсказанием (22.239)\*. При более детальной проверке теории необходимо распространить измерения на область более низких температур для совместного измерения  $I_s, \chi, C_m$  и резонансных частот на одном и том же образце\*\*). Теория процессов намагничивания в слабых ферромагнетиках ромбической симметрии рассмотрели Мицек и Колмакова [439].

**4. «Продольный слабый ферромагнетизм».** Рассмотрим еще случай «продольного» слабого ферромагнетизма. Следуя работе Турова [255], рассмотрим сначала общий случай ферромагнетика с двумя магнитными подрешетками ( $I_{10} \neq I_{20}$ ) с коллинеарным расположением намагниченностей  $I_{j0}$ . Гамильтониан такой системы без учета магнитных членов, согласно (22.199), имеют вид

$$\mathcal{E} = A^{(12)} (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) + \frac{1}{2} B^{(11)} a^2 (\nabla m_{1\alpha} \cdot \nabla m_{1\alpha}) + \frac{1}{2} B^{(22)} a^2 (\nabla m_{2\alpha} \cdot \nabla m_{2\alpha}) + \\ + B^{(12)} a^2 (\nabla m_{1\alpha} \cdot \nabla m_{2\alpha}) - (I_{10} \mathbf{m}_1 + I_{20} \mathbf{m}_2) \cdot \mathbf{H}. \quad (22.240)$$

Результирующая намагниченность  $\mathbf{m} = I_{10} \mathbf{m}_1 + I_{20} \mathbf{m}_2$  направлена вдоль поля  $\mathbf{H}$  при  $T = 0^\circ \text{K}$ , если  $A^{(12)} > 0$  и  $I_{10} > I_{20}$ . Спектр спиновых волн ферромагнетика с двумя подрешетками, рассчитанный стандартным способом [см. Туров (1963), а также (22.139)] имеет вид

$$\mathcal{E}^{(12)}(\mathbf{k}) = \left[ \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}{4} - \varepsilon_{12}^2 \right]^{1/2} \pm \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2}, \quad (22.241)$$

где

$$\varepsilon_j = \frac{\mu_j}{I_{j0}} (A^{(12)} + B^{(jj)} k^2) + (-1)^j \mu_j(H), \quad \varepsilon_{12} = \left( \frac{\mu_1 \mu_2}{I_{10} I_{20}} \right)^{1/2} (A^{(12)} + B^{(12)} k^2). \quad (22.242)$$

Легко видеть, что линейный закон дисперсии ( $\mathcal{E} \sim k$ ) для спиновых волн (при  $H = 0$ ) будет иметь место при выполнении условия

$$\frac{I_{10}}{\mu_1} = \frac{I_{20}}{\mu_2}, \quad (22.243)$$

\*) Возможно, что это есть результат недостаточной точности измерений  $\chi(T)$ . Высказываются также предположения [365], что расхождение в коэффициентах температурной зависимости в формулах для  $I_s(T)$  и  $\chi(T)$  есть следствие неудовлетворительности теории спиновых волн. Согласно высказыванию Дзялошинского (см. указание в работе [365]), в излагаемой феноменологической теории антиферромагнетизма содержится неясное модельное предположение о независимости абсолютных величин векторов  $I_{j0}$  от внешнего магнитного поля, которое лишь «поворачивает» эти векторы относительно их равновесных положений в кристалле, соответствующих «естественному» состоянию при  $H = 0$ .

\*\*) В работе Турова и Найша [380] развита теория слабого ферромагнетизма для редкоземельных ортоферритов (случай магнитно-многоосных кристаллов), экспериментально исследованных Бозортом и др. [355] (см. также [573—578]).

характерного для обычного антиферромагнетика. Это равенство допускает наличие самопроизвольной намагниченности

$$I_s(0) = I_{10} - I_{20} = \frac{\Delta\mu}{\mu} I_0, \quad (22.244)$$

где  $\Delta\mu = (1/2)(\mu_1 - \mu_2)$ ,  $\mu = (1/2)(\mu_1 + \mu_2)$  и  $I_0 = (1/2)(I_{10} + I_{20})$ . Таким образом, с одной стороны, мы имеем дело со скомпенсированным антиферромагнетизмом, ибо  $I_{j0}/\mu_j = N_j S_j$  и, следовательно, согласно (22.243),  $N_1 S_1 = N_2 S_2$ . С другой стороны, имеет место слабый «продольный» ферромагнетизм, обусловленный неравенством  $g$ -факторов магнитных ионов разных подрешеток ( $g_1 \neq g_2$ ). Если ограничиться для простоты случаем  $B^{(11)} = B^{(22)}$ , то закон дисперсии (22.241) примет вид

$$\mathcal{E}^{(12)}(k) = \left\{ \mu^2 \left[ \frac{\Delta\mu}{\mu} H_E H + \left( \frac{\Delta\mu}{\mu} \right)^2 H^2 \right] + A^2 k^2 \right\}^{1/2} \pm \mu H. \quad (22.245)$$

Как следует из теории обычного антиферромагнетизма, рассмотренное выше состояние с  $H \parallel \Delta$  устойчиво лишь в полях  $H \leq (\Delta\mu/\mu) H_E$ . Это условие изменится, если учесть энергию магнитной анизотропии  $\sim \mu H_A$ .

Стандартный расчет температурной зависимости намагниченности при  $k_B T \gg [\mu \Delta\mu H_E H]^{1/2}$  дает

$$I(T, H) = I_s(T) + \chi(T) H, \quad (22.246)$$

где

$$I_s(T) = \frac{\Delta\mu}{\mu} I_0 \left[ 1 - \left( \frac{\mu^2 H_E k_B^2}{12 I_0 A^3} \right) T^2 \right] \quad (22.247)$$

и восприимчивость  $\chi$  (аналогичная  $\chi_{||}$  в обычных антиферромагнетиках) равна

$$\chi(T) = \frac{\mu^2 (k_B T)^2}{3 A^3}. \quad (22.248)$$

Следовательно, в случае продольного слабого ферромагнетизма, как и для поперечного случая,  $I_s(T)$  подчиняется закону  $T^2$ , а не закону  $T^{3/2}$ . Заметим, что часть намагниченности (22.247), зависящая от  $T$ ,

$$\Delta I_T = - \frac{\mu^2 (k_B T)^2}{12 A^3} \left( \frac{\Delta\mu}{\mu} H_E - 4H \right)$$

должна изменять знак при поле  $H = (\Delta\mu/4\mu) H_E$ .

**5. Пьезомагнетизм и магнетоэлектрический эффект в антиферромагнетиках.** Возможность существования или отсутствия слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках одного и того же кристаллографического класса зависит от магнитной симметрии. Поэтому упругая деформация антиферромагнитного кристалла (не обладавшего ранее слабым ферромагнетизмом), приводящая к изменению его магнитной симметрии, может в принципе привести к появлению самопроизвольного магнитного момента, т. е. будет наблюдаться пьезомагнетизм. Возможность существования пьезомагнетизма и магнетоэлектрического эффекта (т. е. возникновение намагниченности под влиянием электрического поля) в некоторых кристаллах, обладающих атомной магнитной структурой и поэтому не имеющих среди элементов симметрии элемента  $R$  (т. е. изменения знака времени<sup>\*</sup>), отмечали Ландау и Лифшиц (1957) и Тавгер и Зайцев [350]. Дзялошинский [444, 442] рассмотрел несколько конкретных примеров антиферромагнитных веществ, в которых может возникнуть пьезомагнетизм или магнетоэлектрический эффект. Тавгер [443] и Ле Корре [444] нашли тензоры пьезомагнетизма для всех классов магнитной симметрии антиферромагнетиков.

<sup>\*</sup>) Фохт [440] определил все кристаллографические классы, в которых, по его мнению, из соображений симметрии возможен пьезомагнетизм. Однако его рассмотрение оказалось ошибочным, так как он не учитывал элемента симметрии  $R$ .

Пьезомагнетизм впервые был экспериментально обнаружен Боровиком-Романовым [445] в кристаллах  $\text{CoF}_2$  и  $\text{MnF}_2$ . В этих работах была развита также термодинамическая теория пьезомагнетизма, подобная теории Дзялошинского для слабого ферромагнетизма. Расчет пьезомагнитного коэффициента для  $\text{CoF}_2$  провел Мориа [446]. Андрацкий и Боровик-Романов [447] наблюдали пьезомагнетизм также в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Филлипе и др. [448] в  $\text{CoF}_2$  и в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Грейфер в ферритах [449].

Ландау и Лифшиц (1957) указали, что если магнитная симметрия кристалла допускает в термодинамическом потенциале смешанные члены порядка  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{E}$ , где  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}$  — соответственно векторы магнитного и электрического поля, то при помещении такого кристалла в электрическое или магнитное поле в нем соответственно должен возникнуть пропорциональный полю магнитный или электрический момент. Дзялошинский [442] нашел, что такими свойствами из известных пока антиферромагнетиков обладает лишь кристалл  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Действительно, Астров [450], Фолен и др. [451, 452] обнаружили магнетоэлектрический эффект в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Несколько позднее Альшин и Астров [453] нашли этот эффект также в антиферромагнетике  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , Фонер и Ханабуса [454] — в  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , Радо [455] — в ферромагнитных соединениях системы  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ . Штрикман и Тревес [456] нашли магнетоэлектрический эффект в поликристаллических образцах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , охлаждая образец через точку Нееля в присутствии параллельных магнитного и электрического полей. Эффект был также обнаружен в  $\text{LiMnPO}_4$  [457],  $\text{TbAlO}_3$  [458]. О'Делл [459], используя технику магнитных импульсов для измерения этого эффекта в керамических дисках из окиси хрома, показал возможность использования магнетоэлектрических материалов как элементов памяти в электронных вычислительных машинах. Вопросы теории магнетоэлектрического эффекта рассмотрены также в работах [460—467].

Самохвалов [468], Фанг и Броуэр [469] наблюдали аномалию в температурном ходе диэлектрической проницаемости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вблизи точки Нееля. По мнению Лала и др. [470], эта аномалия вызвана магнетоэлектрическим эффектом. Атомный механизм этого эффекта рассмотрен в работах Радо [471], а также в работе Дате и др. [472]. За подробностями отсылаем читателя к цитированным выше оригинальным работам (см. также [473, 474]).

## § 12. Антиферромагнетики со слоистой структурой и метамагнетизм

**1. Кристаллы со слоистой структурой.** Среди антиферромагнитных веществ можно выделить особый класс соединений, в первую очередь безводные галоениды переходных  $d$ -металлов. Эти вещества обладают слоистой кристаллографической структурой, которая имеет вид последовательно чередующихся двумерных слоев ионов  $d$ -металлов и галлоидов. При этом между двумя ближайшими слоями металлических ионов расположены по два слоя галоидов. Обменная  $d - d$ -связь в плоскости металлического слоя носит ферромагнитный характер, поэтому слои ионов  $d$ -металлов представляют собой двумерные ферромагнетики. Между собой соседние слои связаны гораздо более слабыми магнитными дипольными или обменными силами антиферромагнитного типа или и теми и другими. Связь между двумя соседними слоями галоидов заметно слабее связи соседних галоидного и металлического слоев, а также связей внутри слоев (Пинскер [475]). В бромиде и иодидах нормально к плоскости слоев направлена ось шестого порядка, а в хлоридах — ось третьего порядка.

Ландау [5] впервые высказал идею о существовании такой магнитной структуры и развил термодинамическую теорию подобных антиферромагнетиков. Позднее нейтронографические исследования подтвердили существ-

ование таких магнитных структур: например, в  $MnBr_2$  [476], в  $MnI_2$  [477], в  $FeBr_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $CoBr_2$  и  $CoCl_2$  [166], в  $MnCl_2$  [478], в  $CoCl_3$  и  $FeCl_3$  [470].

В  $FeCl_3$ ,  $FeBr_2$  и  $CoCl_2$ ,  $CoBr_2$  имеется самая простая структура — магнитные моменты соседних металлических слоев антипараллельны. В других соединениях наблюдаются более сложные структуры. В  $FeCl_2$  и  $FeBr_2$  магнитные моменты ионов направлены вдоль гексагональной оси кристалла, а в  $CoCl_2$  и  $CoBr_2$  моменты лежат в плоскости слоя.

Физические свойства слоистых антиферромагнетиков на поликристаллических образцах впервые исследовали Трапезникова и Шубников [480, 481] и Шалыт [482]. Они обнаружили аномалии теплоемкости и максимум

восприимчивости при переходе в антиферромагнитное состояние. Затем были начаты исследования на монокристаллах, позволяющие выяснить многие тонкие черты в магнитных свойствах этих веществ (см., например, работы [483, 484]).

Благодаря слабой связи между слоями и не очень большой магнитной анизотропии в плоскости самих слоев, относительно малые внешние магнитные поля могут легко превратить слоистый антиферромагнитный «сэндвич» в одно-

родно намагниченный ферромагнетик. Благодаря этой особенности эти вещества (не совсем обоснованно) иногда называют *метамангнетиками*. Детальную теорию для слоистых антиферромагнетиков  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$  с использованием техники функций Грина развил Лайнес [227, 485] (см. также работу [486]).

**2. Метамангнетизм.** В настоящее время термин метамангнетизм применяется к веществам, магнитные свойства которых удовлетворяют более жестким условиям, чем просто принадлежность к группе слоистых антиферромагнетиков. Метамангнетиками называют такие вещества, в которых выполняется условие

$$H_A \geq H_E. \quad (22.249)$$

Это условие означает, что эффективное поле магнитной анизотропии равно или больше эффективного поля обменного взаимодействия. Благодаря этому условию в тех веществах, где оно выполняется, отсутствует явление опрокидывания магнитных подрешеток. На рис. 22.46 представлена фазовая диаграмма в координатах ( $\alpha \equiv H_A/H_E$  и  $\alpha_H \equiv H/H_E$ ) при  $0^\circ K$  (см. Неель [487], Канамори [488] и Кеффер [206]). Из графика видно, что при  $\alpha \leq 1$  (т. е. при  $H_A \leq H_E$ ) всегда существует фаза с опрокинутыми подрешетками — *ОР* (между фазовыми линиями 1 и 3). Переход из антиферромагнитной фазы *АФМ* в *ОР*-фазу может задержаться. Это явление аналогично перегреву при фазовом переходе первого рода, например при плавлении. Также может задержаться и переход из *ОР* в *АФМ*. На рис. 22.46 это показано соответственно линиями 2 и 4. При  $\alpha > 1$ , т. е. когда выполнено условие (22.249), фаза *ОР* отсутствует. С ростом внешнего поля при  $\alpha_H \geq 1$  *АФМ*-фаза превращается в *ФМ*-фазу, т. е. в ферромагнетик (во внешнем поле). Таким образом, на фазовой диаграмме рис. 22.46 область с  $\alpha \geq 1$  является областью существования *метамангнитного* состояния.

Типичное поведение для метамангнетиков во внешнем магнитном поле иллюстрируется кривыми намагничивания, приведенными на рис. 22.47 для метамангнетика  $FeBr_2$  по данным работы Джексона и Лауренса [489].

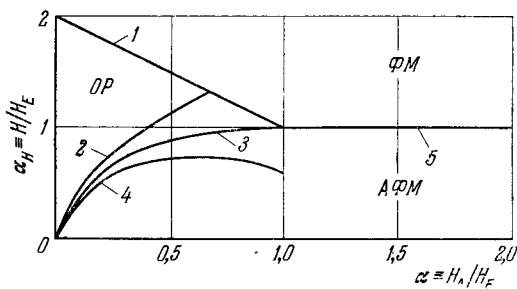


Рис. 22.46. Фазовая диаграмма для критических полей антиферромагнетика на плоскости  $\alpha \equiv H_A/H_E$ ,  $\alpha_H \equiv H/H_E$  при  $0^\circ K$ . АФМ — область антиферромагнитной фазы; ФМ — ферромагнитной и ОР — опрокидывания подрешеток.

Видно, что при внешнем поле  $H \approx 40$  кэ (при  $4,2^\circ$  К) в  $\text{FeBr}_2$  быстро, но без скачка достигается ферромагнитное состояние. Кривая, снятая при  $20,4^\circ$  К (выше точки Нееля  $\Theta_N = 11^\circ$  К), имеет вид, типичный для парамагнетика. Быстрый рост намагниченности на кривой для  $T = 4,2^\circ$  К, очевидно, наступает при  $\alpha_H = 1$ , когда фазовая кривая 5 на рис. 22.46 пересекается с кривой 2. В этом случае магнитный гистерезис не наблюдается.

Метамагнетизм твердо установлен в  $\text{FeCl}_2$  [165, 490, 491], в  $\text{FeBr}_2$  [489], в  $\text{FeCO}_3$  [492]. Возможно, что к этому классу магнетиков принадлежат соединения  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [493], а также  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [494, 495] и  $\text{NaNiO}_2$  [496]. Наконец, к этому классу можно отнести некоторые редкоземельные соединения, например  $\text{GdN}$ ,  $\text{TbN}$ ,  $\text{DyN}$ ,  $\text{HoN}$ ,  $\text{ErN}$ ,  $\text{TbAs}$ ,  $\text{DyAs}$ ,  $\text{HoAs}$ ,  $\text{ErAs}$ ,  $\text{DyP}$ ,  $\text{HoP}$ ,  $\text{DySb}$ ,  $\text{HoSb}$  [497—499], а также  $\text{MnP}$  [500, 501],  $\text{MnAu}_2$  [502—504] и магнетит [505]. Самохвалов и др. [506] (см. также [507]) установили метамагнитные свойства в  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (с  $\Theta_N = 5,3^\circ$  К). Кристалл  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  имеет ромбическую ячейку (пространственная группа  $D_{2h}^{16} P_{nam}$ ); вдоль оси  $c$  линейные цепочки спиновых ионов  $\text{Eu}^{2+}$  связаны ферромагнитно (по-видимому имеет место прямая  $d-d$ -обмен между  $5d$ -слоями). Эти цепочки связаны между собой антиферромагнитно либо диполь-дипольной связью, либо косвенным обменным взаимодействием через анионы кислорода. Метамагнетизм обнаружен также в  $\text{ErO}_3$  [508],  $\text{RbFeF}_3$  [509],  $\text{AgCr}_2\text{S}_4$  [510],  $\text{TbAlO}_3$  [511].

Теорию метамагнетизма развивали Неель [187, 487, 512], Канамори [488] и Хип [513] (см. также работы [584—587] и обзор Фогта [514]).

### § 13. Антиферромагнитные металлы

Среди антиферромагнитных веществ особую группу занимают антиферромагнетики с металлической проводимостью. В гл. 20 и 21 мы уже касались этого вопроса. Здесь будет дана краткая сводка важнейших сведений об этой группе антиферромагнетиков. Ее в свою очередь можно разбить на следующие подгруппы:

1. Чистые антиферромагнитные  $d$ -металлы (например,  $\text{Cr}$ ,  $\alpha\text{-Mn}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$ ).
2. Чистые антиферромагнитные  $f$ -металлы (например,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ).
3. Интерметаллические соединения (например,  $\text{MnAu}_2$ ).
4. Сильно разбавленные сплавы  $d$ - и  $f$ -металлов в диамагнитных матрицах ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  и т. п.).

Магнитные свойства редкоземельных  $4f$ -металлов рассмотрены в гл. 20, а разбавленных растворов  $d$ - и  $f$ -ионов в диамагнитных матрицах — в гл. 21, поэтому мы не будем на них останавливаться. Затронем лишь вопрос о чистых антиферромагнитных  $d$ -металлах.

В группе  $d$ -металлов антиферромагнетизм определенно обнаружен только в двух случаях — в  $\text{Cr}$  и  $\alpha\text{-Mn}$ .

При изучении  $\text{Cr}$  обнаружено [515], что его парамагнитная восприимчивость имеет небольшой положительный температурный коэффициент до достаточно высоких температур (см. гл. 11), что как будто бы указывало на наличие антиферромагнетизма. Затем были найдены аномалии различных физических величин  $\text{Cr}$  \*) (теплоемкость, электросопротивление, теп-

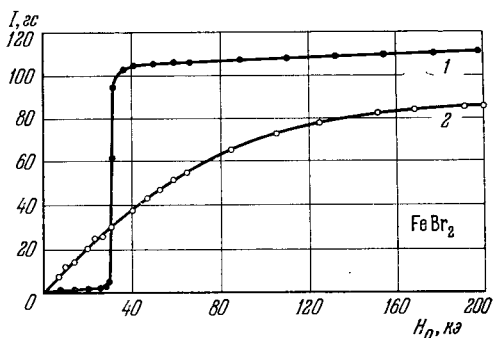


Рис. 22.47. Кривые намагничивания  $\text{FeBr}_2$ . 1 — в метамагнитном состоянии (при  $4,2^\circ$  К) и 2 — в парамагнитном состоянии (при  $20,4^\circ$  К).

\*) Подробную сводку литературных источников см. в обзоре Арротта [516] и монографии Сулли [517].

ловое расширение, термо-э.д.с., затухание механических колебаний и др.) вблизи  $T = 312^\circ \text{ К}$ . Эту температуру и следует считать точкой Нееля для чистого кристалла Сг. Сначала некоторое время в этом не было уверенности, и различные, например нейтронографические, исследования приводили к разным результатам. Это, как потом оказалось, было связано с резкой чувствительностью магнитных свойств Сг ко всяким нарушениям идеальности его кристаллической структуры (примеси, дислокации, внутренние напряжения и т. п.).

Нейтронографические исследования на монокристаллах, проведенные Быковым и др. [518], а также Корлиссом и др. [519], дали независимо согласующиеся результаты, а именно величину  $\Theta_N = 312^\circ \text{ К}$  и очень малую намагниченность подрешеток ( $\approx 0,5 \mu_B/\text{атом}$ ), примерно в 10 раз меньшую номинальной. В этих работах также наблюдались расщепления магнитных пиков на нейтронограммах. Это указывало на то, что магнитная структура хрома имеет геликоидальный вид (см. гл. 20). Согласно Оверхаузеру [520] (см. также [521—524] в Сг реализуются статические волны спиновой плотности, о которых речь уже шла выше (см. гл. 11, 20, 21). К сожалению, пока еще нет полной ясности в вопросе об истинной природе магнитной структуры Сг.

Не менее сложным является вопрос о магнитной структуре антиферромагнитного  $\alpha$ -Mn (см. обзор Арротта [516]).

Кондорский и Седов [525] измеряли температурный ход  $\chi_{\text{пм}}$  аустенитной стали со структурой  $\gamma$ -Fe и нашли максимум  $\chi_{\text{пм}}$  при  $T \approx 40^\circ \text{ К}$ , который свидетельствует об антиферромагнитном переходе. На основании этого результата авторы пришли к заключению, что если бы можно было переохладить  $\gamma$ -фазу Fe до весьма низких температур, то в ней также был бы обнаружен антиферромагнетизм. Еще одним подтверждением этого вывода может служить работа Абрагамса и др. [526], в которой с помощью нейтронной дифракции при температуре жидкого гелия исследовались когерентные выделения  $\gamma$ -Fe в монокристалле сплава Cu — Fe. Было найдено два магнитных пика и по их температурной зависимости в интервале  $1,3 - 4,6^\circ \text{ К}$  экстраполяцией была определена точка Нееля  $\Theta_N = 8^\circ \text{ К}$ , для атомного магнитного момента получено значение порядка  $0,7 \mu_B$ .

В заключение укажем, что, помимо гипотезы Оверхаузера о существовании волн спиновой плотности в антиферромагнитных  $d$ -металлах, Дзялошинский [527] отметил возможность иной природы неколлинеарной магнитной структуры. В этой работе рассмотрен механизм образования длиннопериодных винтовых магнитных сверхструктур в антиферромагнетиках, связанный с тем, что средняя плотность спинового магнитного момента может благодаря каким-то физическим причинам оказаться «нелокализованной», т. е. иметь максимумы не только в узлах, занятых магнитными ионами. Большая величина периода сверхструктуры обусловлена тем, что в реальных антиферромагнитных  $d$ -металлах «нелокализованная» часть плотности магнитного момента всегда мала по сравнению с ее «локализованной» частью.

Дзялошинский [339] также указывает, что электронный магнетизм типа волн спиновой плотности, если бы он возник за счет обменных взаимодействий, то точка Нееля для него определялась бы энергией порядка энергии вырождения  $\zeta_0$ . Поскольку наблюдаемые  $\Theta_N \leq \zeta_0/k_B$ , то, по мнению Дзялошинского, этот механизм не реализуется в реальных  $d$ -металлах.

#### § 14. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм соединений элементов группы урана

В гл. 20 рассматривались магнитные свойства  $4f$ -металлов, в гл. 21 — их сплавов, а в гл. 22 — их соединений. За последнее время внимание исследователей привлекают также магнитные свойства соединений актинидов и в первую очередь соединений U. Особые магнитные свойства этих



веществ обусловлены наличием в атомах группы актинидов недостроенных  $5f$ - и  $6d$ -слоев электронной оболочки. Здесь, однако, нельзя ожидать полной аналогии с  $4f$ -металлами, поскольку  $5f$ -слой, особенно для атомов элементов начала семейств актинидов, гораздо слабее экранирован наружными электронными слоями оболочки, чем  $4f$ -слой в РЗМ.

Наиболее полный обзор исследований магнитных свойств урановых соединений дал Тржебьятовский [528] (см. также [529]), где приведена также библиография оригинальных работ до начала 1957 г.

Из опыта известно, что чистый металлический U является типичным паулиевским парамагнетиком с  $\chi_{\text{пм}} \approx 1,7 \cdot 10^{-6}$  и с  $d\chi_{\text{пм}}/dT > 0$  [530].

Ферромагнетизм в соединениях U впервые наблюдали в  $\alpha$ - $\text{UH}_3$ ,  $\beta$ - $\text{U}_3\text{N}_3$  и в  $\beta$ - $\text{UD}_3$  со структурами типа  $\text{BiF}_3$  и  $\beta$ -W (Тржебьятовский и др. [531—534, 536]). Ферромагнетизм был также обнаружен в гидридах и дейтеридах Pu [535].

В качестве примера приведем некоторые данные для соединений U с элементами VA группы и VIA группы, которые имеют структуру решетки типа NaCl и являются соответственно антиферро- и ферромагнитными (см. табл. 22.5).

Таблица 22.5

Магнитные свойства соединений урана (структура типа NaCl)

Соединение	U—U расстояние, Å	Эффективный магнитный момент, $\mu_B$	$\theta_{\text{пм}}$ , °K	$\theta$ , °K	$\theta_N$ , °K	Литература
UC *)	4,16	—	—	—	—	[536, 537]
	3,45	2,95	-2,35	—	$52 \pm 1$	[538]
UN	4,8835	2,96	-205	—	—	[539]
		3,00	-310	—	$53 \pm 2$	[540]
UP	3,94	3,31	+36	—	130	[541]
		3,56	+3	—	123	[542]
UAs	4,08	3,54	+32	—	182	[543, 544]
USb	4,38	3,85	+95	—	213	[543]
UBi	4,55	4,06	+115	—	290	[545]
	3,88	2,46	—	180	—	[540]
		2,25	+173	178	—	[541]
US	—	2,22	+185	182	—	[547]
		—	—	178	—	[548]
		—	—	180	—	[549]
		—	—	—	—	—
USe	4,06	2,51	+188	183	—	[550]
UTe	4,35	2,87	+105	105	—	[551]

\*) В соединении UC обнаружен лишь паулиевский парамагнетизм.

Кроме соединений урана и плутония, исследовались также магнитные свойства соединений тория [552—555], нептуния [556].

За всеми подробностями о магнитных и других физических свойствах отсылаем читателей к цитированной оригинальной литературе (см. также [557—561]).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 22

1. T. Nagamiya, R. Kubo, K. Yosida, Adv. Phys. 4, 1 (1955).
2. H. Labhart, Zs. angew. Math. Phys. 4, 1 (1953); перевод в сб. «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, под ред. С. В. Вонсовского.
3. А. С. Боровик-Романов, «Антиферромагнетизм», Сб. «Итоги науки», вып. 4, стр. 7, Изд-во АН СССР, 1962.

4. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 312 (1954).
5. Л. Д. Ландау, Phys. Zs. UdSSR 4, 675 (1933).
6. L. Néel, Ann. de phys. 17, 61 (1932).
7. L. Néel, Ann. de phys. 5, 232 (1936).
8. E. J. W. Verwey, Nature 144, 327 (1939).
9. E. J. W. Verwey, J. H. de Boer, Rec. trav. Chim. Pays. Bas. 55, 531 (1936).
10. E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys. 15, 174 (1947).
11. E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, E. C. Romeijn, J. Chem. Phys. 15, 181 (1947); Phillips Techn. Rund. 9, 239 (1947).
12. Y. Yafet, Ch. Kittel, Phys. Rev. 87, 290 (1952).
13. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 32, 1547 (1957).
14. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 33, 1454 (1957).
15. С. В. Вонсовский, ДАН СССР 26, 364 (1940).
16. В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ 10, 63 (1940).
17. F. Bitter, Phys. Rev. 54, 79 (1938).
18. P. W. Anderson, Phys. Rev. 83, 1260 (1951).
19. P. W. Anderson, Phys. Rev. 86, 694 (1952).
20. P. Weiss, Phys. Rev. 74, 1493 (1948).
21. H. Bethé, Zs. Phys. 71, 205 (1931).
22. L. Hulthén, Ark. Mat. Astr. Fys. 26A, № 1 (1938).
23. J. C. Fisher, J. Phys. Chem. Sol. 10, 44 (1952).
24. J. M. Ziman, Proc. Phys. Soc. 65, 540, 548 (1952).
25. W. Marshall, Proc. Roy. Soc. A232, 48, 69 (1955).
26. J. Tesson, Phys. Rev. 88, 1132 (1952).
27. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 57, 251 (1969).
28. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 47, 1354 (1964); Письма ЖЭТФ 6, 697 (1967); J de phys. 32, C1-83 (1971).
29. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ФММ 24, 793 (1967), J. Appl. Phys. 39, 649 (1968).
30. G. W. Pratt, Jr., Phys. Rev. 122, 489 (1961).
31. D. J. Thouless, Proc. Phys. Soc. 90, 243 (1967).
32. E. O. Wollan, Phys. Rev. 117, 387 (1960).
33. C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, Phys. Rev. 83, 333 (1951).
34. C. G. Shull, E. O. Wollan, W. C. Koehler, Phys. Rev. 84, 912 (1951).
35. R. A. Ericsson, Phys. Rev. 90, 779 (1953).
36. H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).
37. H. Bizette, Ann. de phys. 1, 87 (1946).
38. L. Néel, Ann. de phys. 3, 137 (1948).
39. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).
40. P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 705 (1950).
41. P. W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2 (1959).
42. J. H. Van Vleck, J. phys. rad. 12, 262 (1951).
43. M. Shimizu, Prog. Theor. Phys. 8, 416 (1952).
44. J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 9, 339 (1954); Prog. Theor. Phys. 12, 808 (1954).
45. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов, ДАН СССР 107, 37 (1956).
46. J. Yamashita, J. Kondo, Phys. Rev. 109, 730 (1958).
47. J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 18, 541 (1957).
48. J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 22, 41, 819 (1959).
49. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 17, 177, 197 (1957).
50. J. Kanamori, J. Phys. Chem. Sol. 10, 87 (1959).
51. F. Keffer, T. Oguchi, Phys. Rev. 115, 1428 (1959).
52. S. Koide, K. P. Sinha, Y. Tanabe, Prog. Theor. Phys. 22, 647 (1959).
53. R. R. Nesbet, Ann. of Phys. 4, 87 (1958).
54. R. R. Nesbet, Phys. Rev. 119, 658 (1960).
55. Ю. М. Сеидов, ДАН СССР 160, 803 (1965).
56. J. C. Slater, Quart. Prog. Rept. Res. Lab. Electronics, MIT, July 15, 1953, p. 1.
57. G. W. Pratt, Jr., Phys. Rev. 97, 926 (1955).
58. J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100, 564 (1955); J. Phys. Chem. Sol. 6, 287 (1958).
59. J. B. Goodenough, Phys. Rev. 117, 1442 (1960).
60. J. B. Goodenough, A. L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1955).
61. C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).
62. P. W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675 (1955).
63. P. G. de Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
64. P. W. Anderson, Exchange in Insulators, Сб. «Magnetism» (ed. by G. T. Rado, H. Suhl) vol I, N.Y., 1963, p. 25.
65. P. W. Anderson, Сб. Solid State Physics vol. 14, Acad. press, N.Y. 1963, p. 99.
66. С. В. Вонсовский, Б. В. Карпенко, Handbuch der Phys. Bd. 18/1, Springer, Berlin, 1968, S. 265.
67. V. Halpern, Proc. Roy. Soc. A291, 113 (1966).

68. R. N. Stuart, W. Marshall, Proc. Phys. Soc. 87, 749 (1966).
69. K. I. Gondaira, Y. Tanabe, J. phys. Soc. Japan, 21, 1527 (1966).
70. K. W. Blazey, G. Burns, Phys. Rev. Lett. 15, 117 (1965).
71. D. Treves, M. Eibschütz, P. Coppens, Phys. Lett. 18, 216 (1965).
72. A. M. de Graaf, R. M. Xavier, Phys. Lett. 18, 225 (1965).
73. P. M. Levy, Phys. Rev. 147, 311 (1966).
74. J. F. Janak, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1571 (1966).
75. I. Novik, S. Ofer, Phys. Rev. 153, 409 (1967).
76. N. L. Huang, R. Orbach, Phys. Rev. 154, 487 (1967); J. Appl. Phys. 39, 426 (1968).
77. E. D. Jones, J. E. Hesse, Phys. Rev. 154, 527 (1967).
78. N. L. Huang, Phys. Rev. 157, 378 (1967); 164, 636 (1967).
79. K. D. Wright, N. Menyuk, Phys. Rev. 163, 435 (1967).
80. J. J. Pearson, G. F. Hermann, J. Appl. Phys. 38, 1067 (1967).
81. S. K. Day, Phil. Mag. 16, 1097 (1967).
82. G. Busch, Helv. Phys. Acta 40, 812 (1967).
83. Г. А. Смоленский, М. П. Петров, Р. В. Москалев, В. С. Львов, В. С. Касперович, Е. В. Жиркова, ФТТ 10, 1305 (1968).
84. Л. Д. Дидух, И. В. Стасюк, ФММ 26, 435 (1968).
85. Ф. И. Муфтахова, И. Г. Каплан, А. Н. Мень, ДАН СССР 178, 815 (1968).
86. G. M. Bell, D. A. Lavis, Phys. Rev. 168, 543 (1968).
87. J. R. Cullen, E. Callen, A. H. Luther, Phys. Rev. 170, 733 (1968); J. Appl. Phys. 39, 1105 (1968).
88. J. M. Baker, R. J. Birgeneau, M. T. Hutchings, J. D. Riley, Phys. Rev. Lett. 21, 620 (1968).
89. M. B. Allenson, K. N. R. Taylor, J. Appl. Phys. 39, 1094 (1968).
90. R. Fatehally, N. P. Sastry, R. Nagarajan, Phys. stat. sol. 26, 91 (1968).
91. F. Hartmann-Boutron, J. Phys. 29, 212 (1968).
92. M. Tinkham, Proc. Roy. Soc. A236, 535, 549 (1956).
93. B. B. Bleauy, Phys. Rev. 104, 1190 (1956).
94. R. G. Shulman, V. Jaccarino, Phys. Rev. 103, 1126 (1956); 108, 1219 (1957)
95. V. Jaccarino, R. G. Shulman, Phys. Rev. 107, 1196 (1957).
96. R. Serber, Phys. Rev. 45, 461 (1934).
97. E. O. Wollan, W. C. Koehler, Phys. Rev. 100, 544 (1955).
98. G. H. Jonker, J. H. van Santen, Physica 16, 337, 559 (1950); 19, 120 (1953).
99. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Proc. Roy. Soc. A145, 159 (1934); Phys. Zs. UdSSR 7, 292 (1935); 10, 348 (1936).
100. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ЖЭТФ 19, 251, 256 (1949).
101. A. M. Clogston, J. P. Gordon, V. Jaccarino, M. Peter, L. R. Walker, Phys. Rev. 117, 1222 (1960).
102. J. H. E. Griffiths, J. Owen, J. G. Park, M. E. Partridge, Proc. Roy. Soc. A250, 84 (1959).
103. J. W. Stout, J. Chem. Phys. 31, 709 (1959).
104. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 3, 843 (1935).
105. J. Owen, Proc. Roy. Soc. A227, 183 (1955).
106. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
107. M. A. Ruderman, Ch. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
108. С. В. Вонсовский, УФН 48, 289 (1952).
109. H. Statz, L. Rimai, M. J. Weber, G. A. de Mars, G. F. Koster, J. Appl. Phys. 32, Suppl. 218S (1961).
110. S. Methfessel, D. C. Mattis, Handb. d. Phys. Bd. 18, т. 1, Springer, Berlin, 1968, S. 389.
111. R. G. Shulman, Phys. Rev. 121, 125 (1961).
112. R. G. Shulman, S. Suga, Phys. Rev. 130, 517, 506 (1963).
113. М. П. Петров, Г. А. Смоленский, ЖЭТФ 50, 871 (1966).
114. I. Adawi, Phys. Rev. 146, 379 (1966).
115. E. Simanek, M. Tachiki, Phys. Letts 21, 625 (1966).
116. D. Bloch, J. Phys. Chem. Sol. 27, 881 (1966).
117. J. F. Janak, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1571 (1966).
118. Z. Sroubek, Phys. stat. sol. 16, 405 (1966).
119. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 9, 85 (1941).
120. H. Dressand, Zs. Phys. 115, 369 (1940).
121. В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ 12, 542 (1942).
122. Э. Канер, ЖЭТФ 10, 67, 407 (1940).
123. К. Б. Власов, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 339 (1954).
124. К. Б. Власов, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 481 (1955).
125. G. H. Wannier, Phys. Rev. 79, 357 (1950).
126. Yin-Yuan Li, Phys. Rev. 80, 457 (1950); 84, 721 (1951).

127. J. M. Luttinger, Phys. Rev. 81, 1015 (1951).
128. C. J. Gorter, J. Haantjes, Physica 18, 285 (1952).
129. T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. 6, 342 (1952).
130. K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 6, 691 (1951).
131. C. G. Garrett, J. Chem. Phys. 19, 1154 (1951).
132. J. M. Ziman, Proc. Phys. Soc. A64, 1108 (1951).
133. J. S. Smart, Phys. Rev. 86, 968 (1952); 90, 55 (1953); Rev. Mod. Phys. 25, 327 (1953); J. Chem. Phys. 11, 97 (1959).
134. P. Weiss, G. Foëx, J. Phys. 1, 274, 744, 805 (1911).
135. T. Ishiwarara, Sci. Rept. Tôhoku Univ. 3, 303 (1914).
136. K. Honda, T. Soné, Sci. Rept. Tôhoku Univ. 3, 223 (1914).
137. K. Honda, T. Ishiwarara, Sci. Rept. Tôhoku Univ. 4, 215 (1915).
138. H. Bizette, C. Squire, B. Tsai, Compt. rend. 207, 449 (1938).
139. H. Bizette, B. Tsai, Compt. rend. 238, 1575 (1954).
140. J. W. Stout, H. S. Adams, J. Am. Chem. Soc. 64, 1535 (1942).
141. R. W. Millar, J. Am. Chem. Soc. 50, 1875 (1928).
142. B. T. Willis, H. P. Rooksby, Acta Cryst. 6, 827 (1953).
143. J. J. Benewicz, R. F. Heidelberg, Phys. Rev. 117, 736 (1960).
144. L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings, Phys. Rev. 104, 924 (1956).
145. H. Bizette, J. phys. rad. 12, 161 (1951).
146. Y. Mashiyama, E. Uchida, H. Kondoh, Busseiron Kenkyu (Res. on Chem. Phys.) 71, 9 (1954).
147. L. W. Roth, Phys. Rev. 110, 1333 (1958); 111, 772 (1958).
148. J. R. Singer, Phys. Rev. 104, 929 (1956).
149. C. H. La Blanchetais, J. phys. rad. 12, 765 (1951).
150. N. Perakis (частное сообщение) (1963).
151. Y. Shimomura, I. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Japan, 9, 19 (1954).
152. M. K. Wilkinson, H. R. Child, J. W. Cable, W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-III, 27 (1962).
153. M. K. Wilkinson, H. R. Child, J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler, J. Appl. Phys. 31, 358S (1960).
154. J. M. Hastings, N. Elliott, L. M. Corliss, Phys. Rev. 115, 13 (1959).
155. H. Bizette, Ann. de phys. 1, 306 (1946).
156. C. Billy, H. M. Haendler, J. Am. Chem. Soc. 79, 1049 (1957).
157. С. Г. Салихов, ЖЭТФ 34, 39 (1958).
158. Р. А. Алиханов, ЖЭТФ 37, 1145 (1959).
159. A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan 14, 807 (1959).
160. A. F. Andersen, Acta Chem. Scand. 14, 919 (1960).
161. R. Benoit, J. chim. phys. 52, 119 (1955).
162. S. S. Sidhu, D. Meneghetti, Phys. Rev. 91, 435 (1953).
163. S. S. Sidhu, L. Heaton, M. H. Mueller, J. Appl. Phys. 30, 1323 (1959).
164. J. T. Sparks, W. Mead, A. J. Kirschbaum, W. Marshall, J. Appl. Phys. 31, 356S (1960).
165. C. Starr, F. Bitter, A. R. Kaufmann, Phys. Rev. 58, 977 (1940).
166. M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, W. C. Koehler, J. W. Cable, Phys. Rev. 113, 497 (1959).
167. I. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 2109 (1960).
168. H. Bizette, R. Chevallier, B. Tsai, Compt. rend. 236, 2043 (1953).
169. L. M. Corliss, J. M. Hastings, J. E. Goldman, Phys. Rev. 93, 893 (1954).
170. K. Endô, Sci. Repts. Tôhoku Univ. 25, 879 (1937).
171. C. Guillaud, J. phys. rad. 12, 489 (1951).
172. F. J. Morin, Phys. Rev. 78, 819 (1950).
173. L. Néel, R. Pauthenet, Compt. rend. 234, 2172 (1952).
174. S. S. Bhatnagar, A. Cameron, E. H. Harband, P. L. Rapar, B. Prakash, J. Chem. Soc. № 9, 1433 (1939).
175. B. N. Brockhause, J. Chem. Phys. 21, 961 (1953).
176. J. Jaffray, J. Viloteau, Compt. rend. 226, 1701 (1948).
177. T. R. McGuire, E. I. Scott, F. H. Grannis, Phys. Rev. 102, 1000 (1956).
178. Р. А. Алиханов, ЖЭТФ 36, 1690 (1959).
179. S. J. Pickart, Bull. Am. Phys. Soc. 5, 59 (1960).
180. Б. В. Карпенко, А. А. Бердышев, ФТТ 5, 3397 (1963).
181. А. Ц. Аматуни ФММ 6, 395 (1958).
182. J. Kanamori, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. 1, N. Y. 1963: p. 127.
183. W. E. Henry, Phys. Rev. 90, 492 (1953); 92, 844 (1953).
184. W. E. Henry, Phys. Rev. 94, 1946 (1954).
185. H. M. Gijzman, N. J. Poullis, J. van den Handel, Physica 25, 954 (1959).
186. C. J. Gorter, T. van Peski-Tinbergen, Physica 22, 273 (1956).
187. L. Néel, Nuov. cim. 6, Suppl. № 3, 942 (1957); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 890 (1957).

188. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1168 (1958).
189. М. И. Каганов, В. М. Цукерник, ЖЭТФ 34, 524 (1958).
190. М. И. Каганов, В. М. Цукерник, ЖЭТФ 35, 474 (1958).
191. С. В. Вонсовский, J. phys. rad. 20, 264 (1959).
192. N. J. Poulis, G. E. Hardeman, Physica 18, 201, 315 (1952).
193. J. Van den Handel, H. M. Gijsman, N. J. Poulis, Physica 18, 862 (1952).
194. M. Griffel, J. W. Stout, J. Chem. Phys. 18, 1455 (1950).
195. J. W. Stout, L. M. Mataresse, Rev. Mod. Phys. 25, 338 (1953).
196. И. Е. Дзялошинский, В. И. Манько, ЖЭТФ 46, 1352 (1964).
197. F. Kefffer, H. Карлан, Y. Yafet, Am. J. Phys. 21, 250 (1953).
198. H. Карлан, Phys. Rev. 86, 121 (1952).
199. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, Т. Шиклош, ДАН СССР 109, 931 (1956).
200. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, Т. Шиклош, Радиотехника и электроника 2, 334 (1957).
201. T. Shiklosh, Кандидатская диссертация, МГУ, 1955; Acta phys. Hung. 7, 141 (1957).
202. С. В. Тябликов, ФММ 2, 193 (1956); 3, 3 (1956).
203. Е. А. Туров, Сб. «Ферромагнитный резонанс», гл. III, М., 1961.
204. J. van Kragendonk, J. H. Van Vleck, rev. Mod. Phys. 30, 1 (1958).
205. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, J. Appl. Phys. 30, 98 (1959).
206. F. Kefffer, Handbuch d. Phys., Bd. 18/2, Springer, Berlin, 1966, S. 1.
207. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН 71, 533; 72, 3 (1960).
208. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 319 (1954).
209. R. Kubo, Phys. Rev. 86, 929 (1952); Rev. Mod. Phys. 25, 344 (1953).
210. R. Kubo, Phys. Rev. 87, 568 (1952).
211. Т. Накамура, Prog. Theor. Phys. 7, 539 (1952).
212. С. В. Тябликов, ФММ 8, 154 (1959).
213. С. В. Тябликов, А. Ц. Амагуни, ДАН СССР, 108, 69 (1956).
214. А. Ц. Амагуни, ФММ 3, 411 (1956).
215. А. Ц. Амагуни, ФММ 4, 17 (1957).
216. H. Softa, Acta Phys. Polon. 15, 481 (1957); 23, 333 (1963); Phys. Lett. 1, 123 (1962).
217. R. Orbach, P. Pincus, Phys. Rev. 113, 1213 (1959).
218. Пу Фучо, ДАН СССР 130, 1244 (1960); 131, 536 (1960).
219. Ю. А. Изюмов, ФММ 11, 650 (1961).
220. P. Pincus, J. Winter, Phys. Rev. Lett. 7, 269 (1961).
221. J. Korringa, Phys. Rev. 125, 1972 (1962).
222. D. ter Haar, M. E. Lines, Phil. Trans. Roy. Soc. 225, № 1049, 1 (1962).
223. J. des Cloizeaux, J. J. Pearson, Phys. Rev. 128, 2131 (1962).
224. J. Czerwonko, Acta phys. Polon. 22, 445 (1962); 23, 23 (1963); ФТТ 5, 214† (1963).
225. A. Joshimori, Phys. Rev. 130, 1312 (1963).
226. M. E. Lines, Proc. Roy. Soc. A271, 105 (1963); Phys. Rev. 135, A1336 (1964); 139, A1304 (1965).
227. M. E. Lines, Phys. Rev. 131, 540 (1963).
228. R. London, P. Pincus, Phys. Rev. 132, 673 (1963).
229. K. Tani, Prog. Theor. Phys. 30, 580 (1963).
230. H. Brooks, J. Appl. Phys. 35, 798 (1964).
231. Y. L. Wang, H. B. Callen, J. Phys. Chem. Sol. 25, 1459 (1964); Phys. Rev. 148, 433 (1966).
232. A. C. Hewson, D. ter Haar, Physica 30, 890 (1964).
233. М. Танака, К. Томита, Prog. Theor. Phys. 32, 968 (1964).
234. А. С. Hewson, D. ter Haar, M. E. Lines, Phys. Rev. 137, A1465 (1965).
235. В. И. Ожогин, ЖЭТФ 48, 1307 (1965).
236. S. H. Liu, Phys. Rev. 141, 267 (1966).
237. M. E. Lines, E. D. Jones, Phys. Rev. 141, 525 (1966).
238. Y. L. Wang, S. Shtrikman, H. Callen, Phys. Rev. 148, 419 (1966).
239. Т. Тонегава, J. Канамори, Phys. Lett. 21, 130 (1966).
240. C. G. Windsor, R. W. H. Stevenson, Proc. Phys. Soc. 87, 501 (1966).
241. D. A. Pink, W. Opechowski, Physica 32, 1019 (1966).
242. R. A. Cowley, P. Mortel, R. W. H. Stevenson, Phys. Rev. Lett. 18, 162 (1967).
243. N. J. Poulis, J. van den Handel, J. Ubbink, J. A. Poulis, C. J. Gorter, Phys. Rev. 82, 552 (1951).
244. J. Ubbink, N. J. Poulis, H. J. Gerritsen, C. J. Gorter, Physica 18, 361 (1952); 19, 928 (1953).
245. M. Date, Phys. Rev. 104, 623 (1956).
246. B. Bolger, Conf. phys. bases temp., Paris, 1965, p. 146.

247. S. Foner, J. phys. rad. 20, 336 (1959).
248. J. W. Stout, M. Griffel, Phys. Rev. 76, 144 (1949).
249. А. С. Боровик-Романов, В. Р. Карасик, Н. М. Крейнес, ЖЭТФ 31, 18 (1956).
250. Н. М. Крейнес, ЖЭТФ 35, 1391 (1958).
251. V. Jaccarino, R. G. Shulman, J. L. Davis, J. W. Stout, Bull. Am. Phys. Soc. 3, 41 (1958).
252. V. Jaccarino, L. R. Walker, J. phys. rad. 20, 341 (1959).
253. F. Dyon, Phys. Rev. 102, 1217 (1956).
254. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ 36, 75 (1959).
255. Е. А. Туров, ЖЭТФ 36, 1254 (1959).
256. А. С. Пахомов, Н. А. Смольков, Сб. «Антиферромагнетизм и ферриты», т. 4 из серии «Итоги науки», Физико-математические науки, Изд-во АН СССР, М., 1962.
257. E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9, 295, 321, 403 (1954); перевод УФН 57, 279, 435 (1955).
258. Н. Н. Спрота, Сб. докладов III Всесоюзного совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, 1960, стр. 50.
259. E. F. Bertaut, F. Forrat, Compt. rend. 242, 382 (1956).
260. S. Geller M. A. Gilleo, Acta Cryst. 10, 239 (1957).
261. К. П. Белов, М. А. Зайцева, Дополнение к переводу монографии Смита и Вейна (1959), 1962, стр. 457—498.
262. R. Pauthenet, Compt. rend. 242, 1859 (1956); 243, 1499, 1737 (1956).
263. R. Pauthenet, Ann. de phys. 3, 424 (1958).
264. A. Serres, Ann. de phys. 17, 53 (1932).
265. M. Fallot, P. Moroni, J. phys. rad. 12, 256 (1951).
266. F. K. Lotgering, Philips Res. Rep. 11, 190, 337 (1956).
267. I. S. Jacobs, J. Phys. Chem. Sol. 11, 1 (1959).
268. R. P. Kennan, Phys. Rev. 159, 430 (1967).
269. J. Szanielski, Acta phys. Polon. 32, 271 (1967).
270. A. W. Revan Jr., A. C. Daniel, R. J. Mahler, Phys. Lett. 25A, 555 (1967).
271. Г. А. Смоленский, М. П. Петров, Р. В. Писарев, J. Appl. Phys. 38, 1269 (1967).
272. R. De Batist, R. Gevers, M. Vershneren, Phys. Stat. Sol. 19, 77 (1967).
273. В. Г. Барьяхтар, Е. В. Зарочинцев, В. А. Попов, ФММ 25, 1 (1968).
274. R. A. Cowley, G. Dolling, Phys. Rev. 167, 464 (1968).
275. J. Sakurai, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, G. Dolling, Phys. Rev. 167, 510 (1968).
276. H. Umebayashi, B. C. Frazer, D. E. Cox, G. Shirane, Phys. Rev. 167, 519 (1968).
277. J. Feder, E. Pytte, Phys. Rev. 168, 640 (1968).
278. D. L. Mills, W. M. Saslow, Phys. Rev. 171, 488 (1968).
279. D. B. Abraham, Phys. Rev. 171, 572 (1968).
280. R. J. Elliott, M. F. Thorpe, G. F. Inbush, R. Loudon, J. Parkin-son, Phys. Rev. Lett. 21, 147 (1968).
281. A. B. Harris, Phys. Rev. Lett. 21, 602 (1968).
282. S. T. Dembinski, Canad. J. Phys. 46, 1435 (1968).
283. D. E. Ellis, A. J. Freeman, J. Appl. Phys. 39, 424 (1968).
284. J. Czanielski, Acta phys. Polon. 33, 499 (1969).
285. J. Czerwonko, Bull. Acad. Polon., Serie de phys. 16, 421 (1968).
286. E. W. Gorter, J. A. Schulkes, Phys. Rev. 90, 487 (1953).
287. J. S. van Wieringen, Phys. Rev. 90, 488 (1953).
288. К. П. Белов, К. М. Большова, Т. А. Елкина, М. А. Зайцева, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1282 (1958).
289. T. R. McGuire, Phys. Rev. 93, 682 (1954).
290. E. F. Bertaut, R. Pauthenet, Proc. Inst. Elec. Engrs., Suppl. B104, 261 (1957).
291. A. M. McReynolds, T. Riste, Phys. Rev. 95, 1161 (1954).
292. J. M. Hastings, L. M. Corliss, Rev. Mod. Phys. 25, 114 (1953).
293. G. E. Vason, F. F. Roberts, Acta Cryst. 6, 57 (1953).
294. V. C. Wilson, J. S. Kasper, Phys. Rev. 95, 1408 (1954).
295. E. Prince, Phys. Rev. 102, 674 (1956).
296. F. Bertaut, F. Forrat, A. Herpin, P. Mercel, Compt. rend. 243, 898 (1956).
297. W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Sol. 2, 100 (1957).
298. J. M. Hastings, L. Corliss, Phys. Rev. 104, 328 (1956).
299. Ю. З. Нозик, И. Н. Ямзин, Кристаллография, 6, 923 (1961).
300. В. Г. Барьяхтар, С. В. Малеев, ЖЭТФ 39, 1430 (1960).
301. J. Kosinski, Acta phys. Polon. 19, 691 (1960).

302. Ю. А. Изюмов, А. Н. Мень, Кристаллография 7, 358 (1962).  
303. Ch. Guillaud, M. Roux, Compt. rend. 229, 1133 (1949).  
304. Ch. Guillaud, H. Creveaux, Compt. rend. 230, 1256, 1458 (1950).  
305. Ch. Guillaud, J. phys. rad. 12, 239 (1951).  
306. Ch. Guillaud, M. Sage, Compt. rend. 232, 944 (1951).  
307. R. Pauthenet, Compt. rend. 230, 1842 (1950).  
308. R. Pauthenet, Ann. de phys. 7, 710 (1952).  
309. R. Pauthenet, L. Bouchirol, J. phys. rad. 12, 249 (1951).  
310. E. W. Gorter, Compt. rend. 230, 192 (1950); Nature 165, 798 (1950).  
311. P. Weiss, R. Forrer, Ann. de phys. 12, 279 (1929).  
312. E. W. Gorter, Adv. Phys. 6, 336 (1957).  
313. G. O. Jones, F. F. Roberts, Proc. Phys. Soc. 65B, 390 (1952).B  
314. D. G. Wickham, E. R. Whipple, E. G. Larson, J. Inorg. Nuclear Chem. 14, 217 (1960).  
315. E. Prince, Acta Cryst. 10, 554 (1957).  
316. R. Nathans, S. J. Pickart, A. Miller, Bull. Am. Phys. Soc. (11) 6, 54 (1961).  
317. P. L. Edwards, Bull. Am. Phys. Soc. 3, 43 (1958).  
318. P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, J. Appl. Phys. 30, 27S (1959).  
319. I. S. Jacobs, J. Phys. Chem. Sol. 15, 54 (1960).  
320. J. M. Luttinger, L. Tisza, Phys. Rev. 70, 954 (1946).  
321. T. A. Kaplan, Phys. Rev. 109, 782 (1958).  
322. T. A. Kaplan, Phys. Rev. 116, 888 (1959).  
323. T. A. Kaplan, Phys. Rev. 119, 1460 (1960); 124, 329 (1961); J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-1, 3 (1962); J. Appl. Phys. 34, 1339 (1963).  
324. T. A. Kaplan, K. D. Wright, D. H. Lyons, N. Menyuk, J. Appl. Phys. 32, 13S (1961).  
325. D. H. Lyons, T. A. Kaplan, Phys. Rev. 120, 1580 (1960).  
326. D. H. Lyons, T. A. Kaplan, K. D. Wright, N. Menyuk, Phys. Rev. 126, 540 (1962).  
327. J. Villain, J. Phys. Chem. Sol. 11, 303 (1959).  
328. E. F. Vertaut, в сб. «Magnetism», (ed. by E. T. Rado, H. Suhl) vol. III, N. Y., 1963, p. 149.  
329. L. Néel, Compt. rend. 239, 8 (1954).  
330. А. А. Гусев, А. С. Пахомов, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 1327 (1961).  
331. А. А. Гусев, А. С. Пахомов, Кристаллография 8, 63 (1963).  
332. А. С. Пахомов, А. А. Гусев, ФММ 18, 156 (1964).  
333. В. Е. Роде, В. Е. Ведяев, ЖЭТФ 45, 414 (1963).  
334. R. A. Erickson, Phys. Rev. 85, 745 (1952).  
335. A. Herpin, P. Mériel, Bull. Am. Phys. Soc. (11) 5, 457 (1960).  
336. P. W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956).  
337. J. M. Hastings, L. M. Corliss, Phys. Rev. 126, 556 (1962); J. Appl. Phys., 33, 1138 S (1962).  
338. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 46, 1420 (1964).  
339. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 46, 1722 (1964).  
340. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 19 (1937).  
341. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 11, 253, 269 (1941).  
342. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 485 (1947).  
343. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 17, 833 (1947).  
344. И. Е. Дзялошинский, J. Phys. Chem. Sol. 4, 241 (1958).  
345. Е. А. Туров, Compt. rend. 252, 3420 (1961).  
346. Е. А. Туров, ЖЭТФ 42, 1582 (1962).  
347. E. F. Vertaut, J. Phys. Chem. Sol. 21, 256 (1961).  
348. E. F. Vertaut, J. Phys. Chem. Sol. 21, 295 (1961).  
349. J. Dimmock, Phys. Rev. 130, 1337 (1963).  
350. Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев, ЖЭТФ 30, 564 (1956).  
351. Б. А. Тавгер, Кристаллография 3, 339 (1958).  
352. С. Нерринг, Ch. Kittel, Phys. Rev. 81, 869 (1951).  
353. T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 (1940).  
354. S. Geller, E. A. Wood, Acta Cryst. 9, 563 (1956).  
355. R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. Walsch, Phys. Rev. 103, 572 (1956).  
356. T. Smith, Phys. Rev. 8, 721 (1916).  
357. Yin-Yuan Li, Phys. Rev. 101, 1450 (1956).  
358. L. Néel, Rev. Mod. Phys. 25, 58 (1953).  
359. P. W. Anderson, F. R. Merritt, J. P. Remeka, W. A. Yager, Phys. Rev. 93, 717 (1954).  
360. H. M. A. Urquhart, J. E. Goldman, Phys. Rev. 101, 1443 (1956).  
361. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, ЖЭТФ 31, 579 (1956).  
362. R. Chevallier, J. phys. rad. 12, 171 (1951).  
363. L. M. Matagessse, J. W. Stout, Phys. Rev. 94, 1792 (1954).  
364. Р. А. Алиханов, ЖЭТФ 39, 1481 (1960).

365. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ 36, 766 (1959).  
 366. А. С. Боровик-Романов, В. И. Ожогин, ЖЭТФ 39, 27 (1960).  
 367. Т. Мориуа, Phys. Rev. 117, 635 (1960).  
 368. Т. Мориуа, Phys. Rev. 120, 91 (1960).  
 369. Т. Мориуа, сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. 1, N. Y., 1963, p. 86.  
 370. Р. М. Вozorth, Phys. Rev. Lett. 1, 362 (1958).  
 371. Н. М. Крейнс, ЖЭТФ 40, 702 (1961).  
 372. А. Тасаки, Sh. Jida, J. Phys. Soc. Japan 15, 1535 (1961); 16, 1697 (1961).  
 373. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, А. В. Педько, ЖЭТФ 40, 1562 (1961).  
 374. А. J. Heeger, O. Beckman, A. M. Portis, Phys. Rev. 123, 1652 (1961).  
 375. С. Kuroda, T. Miyadai, A. Naemura, N. Niireki, H. Takata, Phys. Rev. 122, 446 (1961).  
 376. R. Orbach, Phys. Rev. 115, 1189 (1959).  
 377. P. Pincus, Phys. Rev. Lett. 5, 13 (1960).  
 378. Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 1315 (1961).  
 379. Е. А. Туров, Н. Г. Гусейнов, ЖЭТФ 38, 1326 (1960).  
 380. Е. А. Туров, В. Е. Найш, ФММ 9, 10 (1960).  
 381. Н. Г. Гусейнов, Е. А. Туров, Изв. АН Азерб. ССР, сер., физ.-мат. и техн. наук, № 4, 85 (1960).  
 382. В. Е. Найш, Е. А. Туров, ФММ 11, 161, 321 (1961).  
 383. Н. Г. Гусейнов, ФТТ 6, 852 (1964).  
 384. H. J. Fink, Phys. Rev. 130, 177 (1963).  
 385. H. Fink, D. Shaltiel, Phys. Rev. 136, A218 (1964); 139, 627 (1965).  
 386. D. Shaltiel, Phys. Rev. 142, 300 (1966).  
 387. W. N. Hansen, M. Griffel, J. Chem. Phys. 30, 913 (1959).  
 388. А. Н. Cooke, К. А. Gehring, R. Lazebny, Proc. Phys. Soc. 85, 967 (1965).  
 389. H. J. Fink, Phys. Rev. 133, A1322 (1964).  
 390. M. A. Gilileo, J. Chem. Phys. 24, 1239 (1956).  
 391. Р. М. Вozorth, V. Крамер, J. phys. rad. 20, 393 (1959).  
 392. Р. М. Вozorth, V. Крамер, J. P. Remeika, Phys. Rev. Lett. 1, 3 (1958).  
 393. R. Wolfe, R. D. Pierce, S. E. Haszko, J. P. Remeika, Appl. Phys. Lett. 11, 245 (1967).  
 394. D. Treves, S. Alexander, J. Appl. Phys. 33, 1133S (1962).  
 395. G. Gorodetsky, D. Treves, Phys. Rev. 135, A97 (1964).  
 396. F. F. Wang, M. Kertigian, Phys. Stat. Sol. 25, 119 (1968).  
 397. H. Watanabe, M. Fukase, J. Phys. Soc. Japan 16, 1181 (1961).  
 398. R. B. Flippen, S. A. Friedberg, Phys. Rev. 121, 1591 (1961).  
 399. V. Minkiewicz, A. Nakamura, Phys. Rev. 143, 356 (1966).  
 400. J. C. Burgiel, V. Jaccarino, A. L. Schawlow, Phys. Rev. 122, 429 (1961).  
 401. J. D. Wasscher, Sol. State Comm. 3, 169 (1965).  
 402. В. М. Юдин, А. И. Гаврилишина, М. В. Артемьева, М. Ф. Брыжина, ФТТ 7, 2292 (1965).  
 403. Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, ФТТ 6, 3668 (1964).  
 404. N. Uguú, J. Phys. Soc. Japan 16, 2139 (1961).  
 405. T. Nakamura, N. Uguú, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 493 (1962).  
 406. J. Ishikawa, S. Animoto, J. Phys. Soc. Japan 12, 1083 (1957).  
 407. J. Ishikawa, J. Phys. Soc. Japan 12, 1165 (1957).  
 408. H. C. Mejer, J. van den Handel, Physica 30, 1633 (1964).  
 409. Ю. Е. Рогинская, Ю. Н. Венецев, ФТТ 7, 400 (1965).  
 410. В. Н. Новогрудский, И. Г. Факидов, В. В. Семенов, ФТТ 7, 2863 (1965).  
 411. Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, ЖЭТФ 51, 1317 (1966).  
 412. В. М. Юдин, ФТТ 8, 267 (1966).  
 413. C. W. Searle, A. H. Morrish, J. Appl. Phys. 37, 1141 (1966).  
 414. J. G. Booth, J. Appl. Phys. 37, 1332 (1966).  
 415. F. F. J. Wang, Phys. stat. sol. 14, 193 (1966).  
 416. P. D. Hambourger, J. A. Marcus, Phys. Rev. 157, 438 (1967).  
 417. P. W. Readman, W. O'Reilly, S. K. Banerjee, Phys. Lett. 25A, 466 (1967).  
 418. В. И. Юдин, А. Б. Шерман, Phys. state sol. 20, 759 (1967).  
 419. К. Yamagato, J. Phys. Soc. Japan 22, 582 (1967).  
 420. T. Takeda, Y. Yamaguchi, S. Tomiyoshi, M. Fukase, M. Sugimoto, H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 24, 446 (1968).  
 421. L. M. Corliss, J. M. Hastings, J. R. Goldman, Phys. Rev. 83, 843 (1951).  
 422. F. Keffer, Phys. Rev. 126, 896 (1962).  
 423. D. Treves, Phys. Rev. 125, 1843 (1962).



424. P. Erdős, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1705 (1966).  
 425. G. Cinader, Phys. Rev. 155, 453 (1967).  
 426. G. Cinader, S. Shtrikman, Sol. State Comm. 4, 459 (1966).  
 427. J. Kaczer, T. Shalnikova, Proc. Int. Con. on Magnetism, Nottingham, 1965, p. 589.  
 428. P. J. Flanders, S. Shtrikman, Sol. State Comm. 3, 285 (1965).  
 429. G. Haigh, Phil. Mag. 2, 877 (1957).  
 430. A. H. Morrish, G. B. Johnston, N. A. Curry, Phys. Lett. 7, 147 (1963).  
 431. C. M. Isarentant, G. G. Robbrecht, R. J. Dodo, Phys. Lett. 11, 14 (1964).  
 432. T. Kaneko, S. Abe, J. Phys. Soc. Japan 20, 2001 (1965); 21, 451 (1966).  
 433. P. Novotny, J. Kaczer, Тезисы докладов 10-й Международной конфер. по физике низких температур, ЛТ — 10, Москва, 1966, стр. 365.  
 434. P. A. Voskopyan, P. Z. Levitin, B. A. Shurov, ЖЭТФ 53, 459 (1967).  
 435. R. C. Wayne, D. H. Anderson, Phys. Rev. 155, 496 (1967).  
 436. D. Schraefer, R. C. Nininger, Jr., Phys. Rev. Lett. 19, 632 (1967).  
 437. T. G. Worlton, R. B. Bennion, R. M. Brugger, Phys. Lett. 24A, 653 (1967).  
 438. N. Kawai, F. Ono, K. Hirooka, J. Appl. Phys. 39, 712 (1968).  
 439. А. И. Мицек, Н. П. Кошмакова, ФММ 22, 161 (1966); Phys. stat. sol. 25, 787 (1968).  
 440. W. Voigt, Lehrbuch der Magneto- und Electrooptik, Leipzig — Berlin, 1908.  
 441. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 33, 807 (1957).  
 442. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 37, 881 (1959).  
 443. Б. А. Тавгер, Кристаллография 3, 342 (1958).  
 444. Y. Le Corre, J. phys. rad. 19, 750 (1958).  
 445. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ 38, 1088 (1960); 36, 1954 (1959).  
 446. T. Moriya, J. Phys. Chem. Sol. 11, 73 (1959).  
 447. В. П. Андрацкий, А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ 51, 1030 (1966).  
 448. T. G. Phillips, R. L. Townsend, Jr., R. L. White, Phys. Rev. Lett. 18, 646 (1967); Phys. Rev. 162, 382 (1967).  
 449. A. P. Greifer, J. Appl. Phys. 35, 1065 (1964).  
 450. Д. Н. Астров, ЖЭТФ 38, 984 (1960); 40, 1035 (1961).  
 451. V. J. Folen, G. T. Rado, E. W. Stalder, Phys. Rev. Lett. 6, 607 (1961).  
 452. G. T. Rado, V. J. Folen, Phys. Rev. Lett. 7, 310 (1961); J. Appl. Phys. 33, 1126S (1962).  
 453. В. И. Альшин, Д. Н. Астров, ЖЭТФ 44, 1195 (1963).  
 454. S. Foner, M. Hanabusa, J. Appl. Phys. 34, 1246 (1963).  
 455. G. T. Rado, Phys. Rev. Lett. 13, 335 (1964).  
 456. S. Shtrikman, D. Treves, Phys. Rev. 130, 986 (1963).  
 457. M. Mercier, J. Garegte, Sol. State Comm. 5, 139 (1967).  
 458. M. Mercier, B. Cursaux, Sol. State Comm. 6, 207 (1968).  
 459. T. H. O'Dell, Phil. Mag. 10, 899 (1964).  
 460. T. Izuyama, G. W. Pratt, Jr., J. Appl. Phys. 34, 1226 (1963).  
 461. А. И. Мицек, В. Г. Шавров, ФТТ 6, 210 (1964).  
 462. В. Г. Шавров, ЖЭТФ 48, 1419 (1965).  
 463. S. Alexander, S. Shtrikman, Sol. State Comm. 4, 115 (1966).  
 464. R. Hornreich, S. Shtrikman, Phys. Rev. 161, 506 (1967).  
 465. W. F. Brown, Jr., R. M. Hornreich, S. Shtrikman, Phys. Rev. 168, 574 (1968).  
 466. T. H. O'Dell, Phil. Mag. 16, 487 (1967).  
 467. E. Ascher, Phil. Mag. 17, 149 (1968).  
 468. А. А. Самохвалов, ФТТ 3, 3593 (1961).  
 469. P. H. Fang, W. S. Brower, Phys. Rev. 129, 1561 (1963).  
 470. H. B. Lal, R. Srivastava, K. G. Srivastava, Phys. Rev. 154, 505 (1967).  
 471. G. T. Rado, Phys. Rev. Lett. 6, 609 (1961); Phys. Rev. 128, 2546 (1962).  
 472. M. Date, J. Kanamori, M. Tachiki, J. Phys. Soc. Japan 16, 2589 (1961).  
 473. Д. Н. Астров, Б. И. Альшин, Р. В. Зорин, Л. А. Дробышев, ЖЭТФ 55, 2122 (1968).  
 474. В. Н. Любимов, ФТТ 10, 3502 (1968).  
 475. З. Г. Пинскер, Изв. АН СССР, сер. хим. 6, 415 (1943).  
 476. E. O. Wollan, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. 110, 638 (1958).  
 477. J. W. Cable, M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, W. C. Koehler, Bull. Am. Phys. Soc. 3, 194 (1958).  
 478. W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, E. O. Wollan, J. phys. rad. 20, 180 (1959).  
 479. J. W. Cable, M. K. Wilkinson, E. O. Wollan, Bull. Am. Phys. Soc. 4, 184 (1959).  
 480. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, Phys. Zs. UdSSR 6, 66, 255 (1935).

481. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, Г. Н. Милютин, Phys. Zs. UdSSR 7, 237 (1936).
482. С. С. Шалыт, ЖЭТФ 8, 515 (1938); 9, 1071 (1939).
483. R. B. Merray, L. D. Roberts, Phys. Rev. 100, 1067 (1955).
484. H. Bizette, T. Terrier, B. Tsai, Compt. rend. 243, 1295 (1956); 245, 507 (1957); J. phys. rad. 20, 424 (1959).
485. M. E. Lines, Phys. Rev. 131, 546 (1963); 133, A841 (1964).
486. G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, H. J. Levinstein, D. N. E. Buchanan, R. C. Sherwood, Phys. Rev. 173, 614 (1968).
487. L. Néel, Inst. Intern. Phys. Solvay, Conseil. Phys. 10<sup>e</sup>, Brussels, 1955, p. 251.
488. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. 20, 890 (1958).
489. I. S. Jacobs, P. E. Lawrence, J. Appl. Phys. 35, 996 (1964).
490. I. S. Jacobs, P. E. Lawrence, Phys. Rev. 164, 866 (1967).
491. H. Bizette, C. Terrier, B. Tsai, Compt. rend. 243, 895 (1956).
492. I. S. Jacobs, J. Appl. Phys. 34, 1106 (1963).
493. L. Berger, S. A. Friedberg, Phys. Rev. 136, A158 (1964).
494. A. Narath, Phys. Lett. 13, 12 (1964).
495. A. Narath, J. E. Schirber, J. Appl. Phys. 37, 1124 (1966).
496. P. F. Bongers, U. Enz, Sol. State Comm. 4, 153 (1966).
497. G. Busch, P. Junod, O. Vogt, F. Hulliger, Phys. Lett. 6, 79 (1963).
498. G. Busch, O. Vogt, F. Hulliger, Phys. Lett. 15, 301 (1965).
499. G. Busch, P. Schwob, O. Vogt, Phys. Lett. 23, 636 (1966).
500. J. Forsyth, S. Piekart, P. Brown, Proc. Phys. Soc. 88, 333 (1966).
501. E. Hirahara, T. Suzuki, Y. Matsumura, J. Appl. Phys. 39, 713 (1968).
502. L. Néel, Compt. rend. 242, 1549 (1956).
503. A. J. P. Meyer, Compt. rend. 244, 2028 (1957).
504. J. H. Smith, J. Appl. Phys. 39, 675 (1968).
505. P. J. Flanders, Phil. Mag. 14, 1 (1966).
506. А. А. Самохвалов, Н. В. Волкенштейн, Т. Д. Зотов, Ю. Н. Морозов, М. И. Симонова, А. Л. Афанасьев, ЖЭТФ 54, 1341 (1968).
507. L. Holmes, M. Schieber, Phys. Rev. 167, 449 (1968).
508. J. M. Moreau, J. Mareschal, E. F. Bertaut, Sol. State Comm. 6, 751 (1968).
509. L. R. Testardi, H. J. Levinstein, H. J. Guggenheim, Phys. Rev. Lett. 19, 503 (1967).
510. J. M. Hastings, L. M. Corliss, J. Phys. Chem. Sol. 29, 9 (1967).
511. L. Holmes, R. Sherwood, L. G. Van Uitert, J. Appl. Phys. 39, 1373 (1968).
512. L. Néel, Nuov. cim. 6, № 3, Suppl. 942 (1957).
513. B. R. Neap, Proc. Phys. Soc. 80, 248 (1962).
514. E. Vogt, Zs. ang. Phys. 14, 177 (1962).
515. T. R. McGuire, C. J. Kriessman, Phys. Rev. 85, 452 (1952).
516. A. Arrott, Сб. «Magnetism», (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. IIB, N.Y. 1966, p. 296.
517. A. H. Sully, «Chromium», Ch. 3, London, 1954.
518. В. Н. Быков, В. С. Головкин, Н. В. Агеев, В. А. Левдик, С. И. Виноградов, ДАН СССР 128, 1153 (1959).
519. L. Corliss, J. Hastings, R. Weiss, Phys. Rev. Lett. 3, 211 (1959).
520. A. W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 3, 414 (1959); 4, 462 (1960); 13, 190 (1964); J. Phys. Chem. vol. 13, 71 (1960); Phys. Rev. 128, 1437 (1962); J. Appl. Phys. 34, 1437 (1963).
521. A. W. Overhauser, A. Arrott, Phys. Rev. Lett. 4, 226 (1960).
522. D. R. Hamann, A. W. Overhauser, Phys. Rev. 143, 183 (1966).
523. P. A. Fedders, P. C. Martin, Phys. Rev. 143, 245 (1966).
524. D. R. Penn, M. H. Cohen, Phys. Rev. 155, 468 (1967).
525. Е. И. Кондорский, В. Л. Седов, ЖЭТФ 35, 1579 (1958).
526. S. C. Abrahams, L. Guttman, J. S. Kasper, Phys. Rev. 127, 2052 (1962).
527. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 47, 992 (1964).
528. W. Trzebiatowski, Magnetismus, Struktur und Eigenschaften magnetischer Festkörper, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1967, p. 88.
529. J. Grunzweig, M. Kuznietz, J. Appl. Phys. 39, 905 (1968).
530. L. F. Bates, D. Hughes, Proc. Phys. Soc. B67, 28 (1954).
531. W. Trzebiatowski, A. Sliwa, B. Staliński, Roczniki Chem. 26, 110 (1952); 28, 12 (1954).
532. D. M. Gruen, J. Chem. Phys. 23, 1708 (1955).
533. W. Henry, D. M. Gruen, Phys. Rev. 98, 1200 (1955).
534. S. T. Liu, A. R. Kaufman, Phys. Rev. 102, 640 (1956).
535. C. Olsen, T. Sandauer, B. Matthias, J. Appl. Phys. 34, 1358 (1963).
536. W. Trzebiatowski, R. Troć, J. Leeiejewicz, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 10, 395 (1962).

537. L. F. Bates, R. P. Unstaed, Brit. J. Appl. Phys. 15, 543 (1964).
538. C. DeNovion, P. Costa, R. Lallement, F. Asellini, N. Loreenzelli, Colloque Int. «Dérive Sémimetalliques» Orsay, 1965.
539. R. Troć, W. Trzebiatowski, не опубликовано.
540. M. Allbutt, A. R. Junrison, R. M. Dell, Proc. Int. Symp. on Comp. of Interes in Nucl. Res. Techn., Boulder, Colorado, 1964, pp. 65-81.
541. M. Allbutt, A. R. Junrison, R. M. Dell, Met. Soc. Am. Inst. Mining. Met. Petrol, Engrs, Inst. Metals, Div. Spec. Rept., Ser. 10, 63 (1964).
542. W. Trzebiatowski, R. Troć, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. 11, 661 (1963); 12, 258 (1964).
543. W. Trzebiatowski, A. Sepichowski, A. Zygmunt, Bull. Acad. Polon., Sci., Ser. sci. chim. 12, 687 (1964).
544. R. Troć, A. Morasik, A. Zygmunt, J. Leciejewicz, Phys. Stat. Sol. 23, K123 (1967).
545. W. Trzebiatowski, A. Zygmunt, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim. 14, 495 (1966).
546. A. Ditchenko, F. C. Gortsewa, Inorg. chem. 2, 1079 (1963).
547. W. Trzebiatowski, W. Suski, Roczniki Chem. 37, 117 (1963).
548. M. A. Kanter, C. W. Kazmierowicz, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. 11, 7; 566 (1962).
549. D. E. Cox, G. Shirane, B. C. Frazer, C. E. Olsen, Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, 11, 255 (1966).
550. W. Trzebiatowski, W. Suski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chem. 10, 395 (1962).
551. W. Trzebiatowski, W. Suski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chem. 8, 457 (1960).
552. J. H. Wernick, H. J. Williams, D. Shaltiel, R. C. Sherwood, J. Appl. Phys. 36, 982 (1965).
553. В. И. Чечерников, Т. М. Шавишвили, В. А. Плетюшкин, В. К. Славянских, Г. В. Эллерт, ЖЭТФ 54, 1715 (1968).
554. В. И. Чечерников, Т. М. Шавишвили, В. А. Плетюшкин, В. К. Славянских, ЖЭТФ 55, 151 (1968).
555. J. B. Comly, J. Appl. Phys. 39, 716 (1968).
556. J. W. Ross, D. J. Lam, J. Appl. Phys. 38, 1451 (1967).
557. S. S. Sidhu et al., J. Phys. Chem. Sol. 27, 1197 (1966).
558. H. U. Rahman, W. A. Runciman, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1833 (1966).
559. J. Przystawa, W. Suski, Phys. Stat. Sol. 20, 451 (1967).
560. J. Przystawa, Phys. Stat. Sol. 24, 313 (1967).
561. A. P. Cracknell, M. R. Daniel, Proc. Phys. Soc. 92, 705 (1967).
562. J. Leciejewicz, A. Murasik, R. Troć, Phys. stat. sol. 30, 157 (1968).
563. O. Nogi, J. Phys. Soc. Japan 22, 947 (1967).
564. R. Aléonard, J. Phys. Chem. Sol. 15, 167 (1960).
565. T. F. Connolly, E. D. Copenhagen, Bibliography of Magnetic Materials and Tabulation of Magnetic Transition Temperatures, ORNL-RM1C (Rev. 2) Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tennessee, USA, July 1970.
566. А. А. Бердышев, Б. М. Летфулов, ФММ 28, 582 (1969).
567. P. M. Levy, Sol. St. Comm. 7, 1813 (1969).
568. К. П. Белов, Л. И. Королева, ФММ 29, 180 (1970).
569. N. Fuchikami, J. Phys. Soc. Japan 28, 871 (1970).
570. В. Г. Барьяхтар, В. А. Попов, ФТТ 10, 773 (1968).
571. J. P. Timbie, R. M. White, Sol. State Comm. 8, 513 (1970).
572. P. D. Loly, P. Mikusik, Phys. Rev. 1B, 3204 (1970).
573. G. Gorodetsky et al., Phys. Rev. 187, 637 (1969).
574. G. Gorodetsky, J. Phys. Chem. Sol. 30, 1745 (1969).
575. M. Robbins, G. K. Wertbeim, A. Menth, R. C. Sherwood, J. Phys. Chem. Sol. 30, 1823 (1969).
576. J. D. Cashiock, A. H. Cooke, D. M. Martik, M. R. Wells, J. Appl. Phys. 41, 1193 (1970).
577. L. G. van Uiter, R. C. Sherwood, F. M. Gyargay, W. V. Girodikiewicz, Appl. Phys. Lett. 10, 84 (1970).
578. S. Mori, J. Phys. Soc. Japan 28, 44 (1970).
579. Ю. М. Гуфан, Письма ЖЭТФ 8, 271 (1968).
580. R. L. Townsend, T. G. Phillips, R. L. White Sol. State Comm. 6, 603 (1968).
581. T. S. G. Krishnamurty, P. Gopalakrishnamurty, Acta Cryst. A25, 332 (1969).
582. Л. Н. Булаевский, В. М. Файн, Письма ЖЭТФ 8, 208 (1968).
583. R. M. Hornzeich, J. Appl. Phys. 41, 950 (1970).
584. D. J. Simkin, Phys. Rev. 177, 1008 (1969).
585. M. Tinkham, Phys. Rev. 188, 967 (1969).
586. M. Atoji, J. Phys. Soc. Japan 26, 1321 (1969).
587. V. A. Schmidt, S. A. Fridberg, Phys. Rev. 1B, 2250 (1970).

**ТЕОРИЯ КРИВЫХ НАМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ****§ 1. Введение**

П. Вейсс [1] на основе высказанной им гипотезы областей самопроизвольной намагниченности — доменов (см. гл. 17) пытался построить теорию кривых намагничивания ферромагнетиков. Однако его попытки носили чисто качественный характер. Построение современной теории этих кривых стало возможным после накопления достаточного количества опытных данных о свойствах анизотропии ферромагнитных монокристаллов и их теоретического объяснения. Исторически первые эксперименты, установившие магнитную анизотропию ферромагнитных монокристаллов, были проведены еще в 1904—1905 гг. Вейссом [2] на естественных кристаллах магнетита и пирротина. Изучение этого явления на искусственно приготовленных монокристаллах Fe—Si впервые (в 1918 г.) провел Бек [3]. Анизотропию монокристаллов Fe изучали Вебстер [4], Хонда и Кайя [5], Хонда и Мазияма [6], Герлах [7]; Ni исследовали Сексмит и Поттер [8], Сексмит и др. [9], Кайя [10], а Co — Кайя [11]. Теоретическая интерпретация этих кривых была впервые дана в известных работах Акулова [12—16] (см. также книгу Акулова (1939) и работы Махаяни [17], Беккера [18] и Гейзенберга [19]). Установленное на основании соображений симметрии и классических микроскопических расчетов универсальное соотношение для энергии магнитной анизотропии позволило создать общую феноменологическую теорию кривых намагничивания ферромагнитных монокристаллов в области процессов вращения (см. ниже § 11).

Важнейшим этапом в развитии теории кривой намагничивания явилась работа Ландау и Лифшица [20], в которой было дано теоретическое обоснование вейссовской гипотезе доменов, а также процессам смещения границ между ними, обнаруженным в опытах Сикстуса и Тонкса [21—23].

В этой главе будет дана краткая сводка современного состояния теории кривой намагничивания ферромагнетиков \*).

**§ 2. Основные типы взаимодействий в ферромагнитном кристалле**

Основная задача теории кривой намагничивания ферромагнетиков заключается в расчете этой кривой и определении ее зависимости от различных внешних воздействий и внутренних свойств ферромагнитного материала. Прежде всего теория должна дать обоснование гипотезе доменов, являющихся причиной самого существования кривой. Для решения этого вопроса требуется знать взаимодействия между элементарными носителями магнитных моментов, управляющие процессами намагничивания.

\*) Более подробное изложение этой проблемы можно найти в монографиях Акулова (1939), Беккера и Дёринга (1939), Вонсовского и Шура (1948), Бозорта (1956), Кнеллера (1962), Чикацуми (1964), Морриша (1965), Крейка и Теббла (1965) и в обзорах Киттеля [24] и Киттеля и Галта [25].

Полный термодинамический потенциал  $F$  ферромагнитного кристалла во внешнем магнитном поле можно приближенно представить в виде суммы

$$F = F_{об} + F_{аниз} + F_{упр} + F_{м. упр} + F_{\sigma} + F_{разм} + F_H,$$

где отдельные слагаемые имеют следующее значение:  $F_{об}$  — энергия обменного взаимодействия,  $F_{аниз}$  — энергия кристаллографической магнитной анизотропии,  $F_{упр}$  — внутренняя упругая энергия кристалла,  $F_{м. упр}$  — энергия магнитоупругого взаимодействия,  $F_{\sigma}$  — энергия внешних напряжений, связанная с магнестрикцией,  $F_{разм}$  — энергия размагничивающего поля образца и  $F_H$  — энергия намагниченного образца во внешнем магнитном поле.

**1. Обменное взаимодействие.** Выше уже подробно описывались обменные силы, приводящие в известных условиях к существованию самопроизвольной намагниченности (гл. 18—22). Здесь нас будут интересовать лишь отклонения от равновесного значения энергии этих сил, даваемые формулой (19.29) и возникающие при нарушении однородности самопроизвольной намагниченности. Эта добавка к энергии существенно положительна ( $A > 0$ ), поэтому обменные силы противятся всякому нарушению однородности намагниченности.

Из формулы (19.29) для плотности обменной энергии находим (см. [20]) для п.к. решетки

$$\Delta F_{об} = \frac{2JS^2}{a} [(\nabla\alpha_x)^2 + (\nabla\alpha_y)^2 + (\nabla\alpha_z)^2], \quad (23.4)$$

где  $J = A/2S^2$  — перенормированный обменный параметр,  $S$  — спиновое квантовое число атома,  $\nabla\alpha_i$  ( $i = x, y, z$ ) — градиенты направляющих косинусов вектора самопроизвольной намагниченности относительно координатных осей. Следует еще раз подчеркнуть, что выражение (23.4) имеет гораздо большую общность, чем гейзенберговская модель локализованных спинов [26], как это показано в работе Ландау и Лифшица [20], Лифшица [27, 28] и Херринга и Киттеля [29]. Для оценок очень полезна квазиклассическая формула для обменной энергии пары соседних спинов в решетке [см. (17.7) или (19.29a)], когда угол  $\varphi$  между ними очень мал ( $\cos \varphi \approx 1 - \varphi^2/2$ ):

$$\mathcal{E}_{об} = -2JS^2 \cos \varphi \approx \text{const} + JS^2\varphi^2. \quad (23.2)$$

Связь параметра  $J$  с экспериментальными величинами может быть получена, например, при помощи статистических расчетов по теории молекулярного поля \*) (см. гл. 18 и 19, а также работы [30—33]). Для Fe при  $S = 1$  это дает (см. Киттель [24]).

$$J = 160k_B. \quad (23.3)$$

Более корректное определение параметра  $J$  предложил Лифшиц [27, 28], используя связь  $J$  с экспериментально наблюдаемой константой в блоховском законе  $T^{3/2}$  (19.118). Если воспользоваться формулой Мёллера [34] для коэффициента  $C$  перед  $T^{3/2}$  в этом законе.

$$C = \frac{0,0587}{2S} \left( \frac{k_B}{2SJ} \right)^{3/2}, \quad (23.4)$$

то для Fe из опытов Фалло [35] находим  $C = 3,5 \cdot 10^{-6}$  и при  $S = 1$  получаем

$$J = 205k_B, \quad (23.5)$$

что находится в хорошем согласии с первой оценкой (23.3). Таким образом, можно принять с достаточной точностью, что коэффициент

\*) Используя при этом равенство (для энергии в единице объема)  $2JS^2zv/2a^3 = (1/2) N_w I_s$ , где  $z$  — число ближайших соседей, а  $v$  — число узлов в элементарной ячейке кристалла,  $N_w$  — постоянная Вейссовского молекулярного поля. Таким образом, в этом методе используют для определения  $J$  (или  $A$ ) значения точек Кюри (или  $N_w$ ) и  $I_s$ .

в (23.1) по порядку величины равен (в случае железа при  $S=1$ )

$$\frac{2JS^2}{a} \approx \frac{410k_B}{2,86 \cdot 10^{-8}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см.} \quad (23.6)$$

В случае Ni и Co соответствующие величины равны  $0,07 \cdot 10^{-6}$  и  $1,5 \times 10^{-6} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-1}$ . Сиви и Танненвальд [36] предложили метод определения обменного параметра путем использования данных по измерению спин-волнового резонанса (см. гл. 24). При наложении сильного постоянного внешнего магнитного поля, перпендикулярного ферромагнитной пленке, и радиочастотного поля в ее плоскости в пленке возникает неоднородная прецессия спинов по толще образца в виде стоячих спиновых волн. Поскольку при этом происходит некоторое нарушение параллельности соседних спинов, то это приводит к увеличению обменной энергии. Поэтому параметр  $A$  (или  $J$ ) будет входить в дисперсионное соотношение для спиновых волн:

$$\frac{\omega_0}{\gamma} \approx H + \frac{2A}{I_s} k^2.$$

Задавая частоту  $\omega_0$  внешнего поля постоянной, добиваются резонанса, варьируя поле  $H$ . Параметр  $A$  определяют из приведенного выше уравнения. Величина волнового вектора  $|k|$  при этом равна:  $k = n\pi/L$ , где  $L$  — толщина пленки, а  $n$  — номер резонансного пика (см. гл. 24). Для Ni Кимура и Нозе [37] нашли, что  $A = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$ ; Фрайт и Ондрис [38] дают  $A = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$ ; для Co по данным Танненвальда и Вебера [39] имеем  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$ ; для Fe Фрайт и Ондрис [38] дают  $2,0 \times 10^{-6} \text{ эрг/см}$ . Для ряда сплавов данные для  $A$  приведены в обзорах Фрайта [40] и Дёринга [41]. Оба указанных метода определения параметра  $A$  основаны на использовании дисперсионного соотношения  $\omega(k)$ : первый для термически возбуждаемых спиновых волн, а второй для спиновых волн, возбуждаемых микроволновым полем. Метфессель и др. [42] предложили еще один метод, в котором параметр  $A$  определяется сравнением характерной длины  $\delta_{gr} = (A/K)^{1/2}$  (см. ниже § 4, п. 2), где  $K$  — энергия магнитной анизотропии, с геометрическими размерами тонкого ферромагнитного образца. Этот метод основан на влиянии неоднородного магнитного поля, создаваемого электрическим током, протекающим по образцу, на его намагниченность. Для пленки пермаллового сплава 80% Ni — 20% Fe эксперимент дал  $A = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$ . Наконец, параметр  $A$  можно определить по толщине граничного слоя между доменами или по размерам доменов (см. ниже § 4, п. 2). Так, например, Кацер и др. [43] определили параметр  $A$  для тонкой пленки бариевого феррита и нашли, что  $A = 0,61 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$  при  $20^\circ \text{C}$  и уменьшается до  $A = 0,24 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$  при  $300^\circ \text{C}$ .

**2. Энергия магнитной кристаллографической анизотропии.** Из анализа кривых намагничивания ферромагнитных монокристаллов вытекает, что они обладают резко выраженной магнитной кристаллографической анизотропией (гл. 7), в основном сводящейся к тому, что в ферромагнитном монокристалле имеются оси легкого и трудного намагничивания (см., например, рис. 23.1—23.3).

Физическую причину этой анизотропии впервые выяснил Акулов [12], который показал, что ответственным за нее является магнитное взаимодействие между элементарными магнитиками. Минимум свободной энергии магнитной кристаллографической анизотропии \*)  $F_{\text{аниз}}(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$

\*) Следует различать свободную энергию  $F_{\text{аниз}}^{(\sigma)}$  при постоянных напряжениях и  $F_{\text{аниз}}^{(e)}$  — при постоянных деформациях. Как правило, эти энергии мало различаются, и можно принять приближенно, что  $F_{\text{аниз}}^{(\sigma)} \approx F_{\text{аниз}}^{(e)} = F_{\text{аниз}}$  (см. ниже). Кроме того, свободная энергия  $F$  зависит от температуры, поэтому все константы ( $K$ ,  $\lambda$ ,  $c_{ij}$  и т. д., см. ниже), которые входят в различные слагаемые  $F$ , также зависят от  $T$ .

ферромагнитного кристалла, как функции направляющих косинусов углов вектора  $I_s$  относительно осей кристалла, достигается, когда намагниченность направлена вдоль осей легчайшего намагничивания\*). Опыт показывает, что всегда необходимо затрачивать работу внешних сил, чтобы вывести векторы  $I_s$  из этих легчайших осей. Эта работа равна разности свободной энергии  $\Delta F_{\text{аниз}}$  начального и конечного состояния ферромагнитного кристалла.

Поскольку релятивистские — магнитные взаимодействия малы (ибо их энергия пропорциональна отношению  $v^2/c^2$ ), то свободная энергия

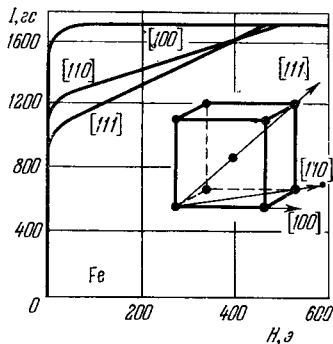


Рис. 23.1. Кривые намагничивания кубических монокристаллов Fe для трех главных кристаллографических осей [100], [110] и [111];  $K_2 > 0$  (Хонда и Кайя [5]).

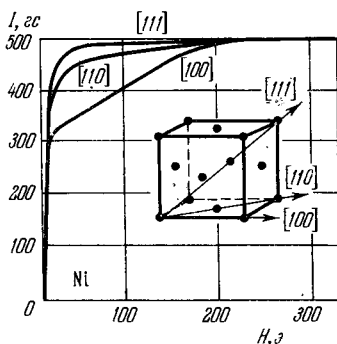


Рис. 23.2. Кривые намагничивания кубических монокристаллов Ni для трех главных кристаллографических осей [100], [110] и [111];  $K_2 < 0$  (Кайя [10]).

$F_{\text{аниз}}$ , получаемая по теории возмущений, будет в общем случае иметь вид ряда по возрастающим степеням этого взаимодействия, содержащего спин (спин-спиновая и спин-орбитальная связи). Поэтому  $F_{\text{аниз}}$  записывается в форме ряда по возрастающим степеням компонент спина, т. е. вектора намагниченности  $I_s$  или его направляющих косинусов  $\alpha_i$ :

$$F_{\text{аниз}} = K_{n_x, n_y, n_z} \alpha_x^{n_x} \alpha_y^{n_y} \alpha_z^{n_z}. \quad (23.7)$$

Здесь показатели степени  $n_x, n_y, n_z$  — целые числа такие, что  $n_x + n_y + n_z = 2n$  — четное число (поскольку энергия не должна меняться при изменении знака времени, а слагающие вектора  $I_s$  при этом меняют знак); по дважды встречающимся индексам производится суммирование. Набор отличных от нуля (тензоров) констант анизотропии  $K_{n_x, n_y, n_z}$  порядка  $n = \frac{1}{2} (n_x + n_y + n_z)$  определяется симметрией ферромагнитного кристалла, а их величина, знак, температурный ход и т. п. зависят от природы кристалла.

Так, например, в случае кубических кристаллов  $F_{\text{аниз}}$  равна линейной комбинации инвариантов преобразования симметрии кубического кристалла, каждый из которых есть однородная функция степени  $2n$ . Этот случай детально проанализирован в работе Виглина [44], который показал что

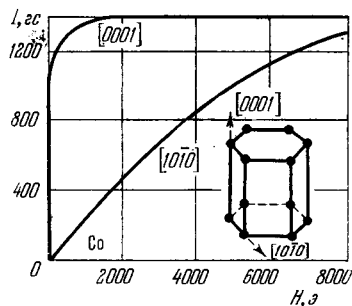


Рис. 23.3. Кривые намагничивания гексагональных монокристаллов Co для двух главных кристаллографических осей [0001], [1010] (Кайя [11]).

\*) Осью легчайшего намагничивания называется та из легких осей, при ориентации вдоль которой вектора  $I_s$  свободная энергия достигает абсолютного минимума. При ориентации  $I_s$  вдоль прочих легких осей  $F$  достигает одного из относительных минимумов.

в  $F_{\text{аниз}}$  входит по одному независимому инварианту от  $n = 2$  до  $n = 5$  \*). Обычно  $F_{\text{аниз}}^{\text{куб}}$  записывается в виде

$$F_{\text{аниз}}^{\text{куб}} = K (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_3 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + K_4 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2)^2 + \dots \quad (23.8)$$

Однако, как показали Туров и Мицек [45] [см., также Туров (1963)], такая запись не всегда удобна (см. ниже), выгоднее вести разложение  $F_{\text{аниз}}$  по гармоническим инвариантам  $f_n$ , удовлетворяющим уравнению Лапласа

$$\Delta f_n = 0. \quad (23.9)$$

Для кубического кристалла получаем [45]

$$F_{\text{аниз}}^{\text{куб}} (\text{гарм}) = \bar{K}_2 [\alpha_x^4 + \alpha_y^4 + \alpha_z^4 - 3 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2)] + \\ + \bar{K}_3 \left[ \alpha_x^6 + \alpha_y^6 + \alpha_z^6 + \frac{15}{2} (\alpha_x^4 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_y^4 + \alpha_x^4 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^4 + \alpha_y^4 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^4) + \right. \\ \left. + 90 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 \right] + \bar{K}_4 [\alpha_x^8 + \alpha_y^8 + \alpha_z^8 - 14 (\alpha_x^6 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_y^6 + \alpha_x^6 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^6 + \\ + \alpha_y^6 \alpha_z^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^6)] + 35 (\alpha_x^4 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_y^4 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^4). \quad (23.10)$$

\*) Обычная запись  $F_{\text{аниз}}$  для одноосных (гексагональных с осью  $z$ ) кристаллов имеет вид (без учета анизотропии в базисной плоскости):

$$F_{\text{аниз}}^{\text{гекс}} = K_1 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) + K_2 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^2 + \dots \quad (23.11)$$

а через гармонические инварианты (с учетом анизотропии в базисной плоскости)

$$F_{\text{аниз}}^{\text{гекс}} (\text{гарм}) = \bar{K}_1 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 - 2\alpha_z^2) + \bar{K}_2 [(\alpha_x^2 + \alpha_y^2)^2 - 8 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) \alpha_z^2 + \frac{8}{3} \alpha_z^4] + \\ + \bar{K}_3 \alpha_x \alpha_y \left( \alpha_x^4 - \frac{10}{3} \alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^4 \right). \quad (23.12)$$

Подробная сводка опытных данных до 1962 г. дана в монографии Кнеллера (1962) (см. также п. 7).

**3. Упругая и магнитоупругая энергии.** Исходя из общих соображений симметрии, можно определить общую форму зависимости энергии магнитного (релятивистского) взаимодействия от ориентации намагниченности в кристалле, от компонент тензора упругих деформаций решетки и от внешних упругих напряжений (Акулов [13], Махаяни [17], Гейзенберг [19], Ганс [46], Ганс и Черлинский [47]).

При возможных изменениях ориентации самопроизвольной намагниченности в кристалле изменяются равновесные расстояния между узлами решетки. Поэтому возникают самопроизвольные *магнитострикционные* деформации. В частном случае *кубического* кристалла в отсутствие внешних напряжений свободная энергия магнитного и упругого взаимодействия (с точностью до шестых степеней в направляющих косинусах вектора  $I_s$  и вторых степеней тензора магнитострикционных напряжений  $u_{ik}^0$ ) будет складываться из трех выражений, а именно:

1) свободной энергии естественной магнитной анизотропии недеформированного кристалла (23.8);

2) свободной энергии упругих напряжений кристалла (без учета магнитных эффектов), которая для кубических кристаллов имеет вид

$$F_{\text{упр}} = \frac{1}{2} C_{11} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + C_{12} (u_{xx} u_{yy} + u_{yy} u_{zz} + u_{zz} u_{xx}) + \\ + \frac{1}{2} C_{44} (u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2), \quad (23.13)$$

\*) Член с  $n = 1$  содержит тривиальный инвариант  $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 = 1$  и поэтому исключается. Вместе с тем наличие такого инварианта делает неоднозначной запись  $F_{\text{аниз}}$  в кубических кристаллах, поскольку можно исключать из рассмотрения те или иные допускаемые симметрией инварианты, используя условие  $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 = 1$ .



где  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ \*) — модули упругости кристаллов кубической системы, а  $u_{ik}$  ( $i, k = x, y, z$ ) — тензор упругих деформаций;

3) свободной энергии магнитоэластических напряжений, которая для кубических кристаллов имеет следующий вид \*\*):

$$F_{\text{м. упр}}^{\text{куб}} = a_0 (u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}) + \\ + a_1 \left[ \left( \alpha_x^2 - \frac{1}{3} \right) u_{xx} + \left( \alpha_y^2 - \frac{1}{3} \right) u_{yy} + \left( \alpha_z^2 - \frac{1}{3} \right) u_{zz} \right] + \\ + 2a_2 (\alpha_x \alpha_y u_{xy} + \alpha_y \alpha_z u_{yz} + \alpha_x \alpha_z u_{xz}) + a_3 (u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}) s + \\ + a_4 \left[ \left( \alpha_x^4 + \frac{2}{3} s - \frac{1}{3} \right) u_{xx} + \left( \alpha_y^4 + \frac{2}{3} s - \frac{1}{3} \right) u_{yy} + \left( \alpha_z^4 + \frac{2}{3} s - \frac{1}{3} \right) u_{zz} \right] + \\ + 2a_5 (\alpha_x \alpha_y \alpha_z^2 u_{xy} + \alpha_x^2 \alpha_y \alpha_z u_{yz} + \alpha_x \alpha_y^2 \alpha_z u_{zx}), \quad (23.14)$$

где  $s = \alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2$ ,  $a_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ) — константы магнитоупругой связи.

При неизменной ориентации самопроизвольной намагниченности ( $\alpha_i = \text{const}$ ) компоненты тензора магнитоэластических деформаций  $u_{ik}$  находим из условий минимума суммарной свободной энергии (23.8), (23.13) и (23.14)

$$\frac{\partial}{\partial u_{ik}} (F_{\text{аниз}} + F_{\text{упор}} + F_{\text{м. упр}}) = 0 \quad (i, k = x, y, z).$$

Подставляя найденные компоненты  $u_{ik}^{\text{м.с.}}$  в выражение для суммарной свободной энергии, получим

$$F_{\text{аниз}}^{\text{куб}} = K'_2 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K'_3 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + K'_4 (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2)^2, \quad (23.15)$$

где \*\*\*)

$$\left. \begin{aligned} K'_2 &= K_2 + \frac{a_1^2}{C_{11} - C_{12}} - \frac{2a_2^2}{C_{44}} + \frac{4}{3} \frac{a_4^2}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{7}{3} \frac{a_1 a_4}{(C_{12} - C_{12})} - \\ &\quad - \frac{3a_0 a_3 (4C_{12} - C_{11})}{(2C_{12} + C_{11})^2}, \\ K'_3 &= K_3 - \frac{6a_1 a_4}{C_{11} - C_{12}} - \frac{2a_4^2}{C_{11} - C_{12}} - \frac{4a_2 a_5}{C_{44}} - \frac{2a_5^2}{C_{44}}, \\ K'_4 &= K_4 + \frac{a_4^2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3(4C_{12} - C_{11}) a_3^2}{2(2C_{12} + C_{11})^2}. \end{aligned} \right\} \quad (23.16)$$

В зависимости от соотношения величин и знаков результирующих констант магнитной анизотропии  $K'_2$ ,  $K'_3$  и  $K'_4$  в монокристалле возникают те или иные оси легчайшего намагничивания, для которых (23.15) имеет минимальное значение; так, например, в Fe или пермаллоэ  $K'_2$  и  $K'_3 > 0$ , поэтому осями легчайшего намагничивания являются оси типа [100], а в Ni имеем  $K'_2 < 0$ , поэтому эти оси суть направления типа [111].

Зная равновесные магнитоэластические деформации  $u_{ik}^{\text{м.с.}}$ , можно получить, как впервые показал Акулов [12], выражение для относительного

\*) Для Fe (Кимура и Оно [48]):

$C_{11} = 2,41 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $C_{12} = 1,46 \cdot 10^{12}$  и  $C_{44} = 1,12 \cdot 10^{12}$ ;

для Ni (Бозорт и др. [49]):

$C_{11} = 2,5 \cdot 10^{12}$ ,  $C_{12} = 1,6 \cdot 10^{12}$ ,  $C_{44} = 1,185 \cdot 10^{12}$ .

Все значения получены при комнатной температуре (300° K).

\*\*) Туров и Мицек [50] отметили, что  $F_{\text{м. упр}}$  удобнее также записывать через гармонические инварианты.

\*\*\*) Физическое различие между  $K_i$  и  $K'_i$  заключается в том, что  $K_i$  определяют энергию анизотропии при постоянном объеме, а  $K'_i$  — при постоянных напряжениях. Практически всегда осуществляется второй случай (см. примечание на стр. 776).

удлинения ферромагнетика:

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha_i \beta_i}^0 = \sum_{i, k} u_{ik}^{M. c.} (\alpha_i) \beta_i \beta_k \quad (i, k = x, y, z).$$

Здесь  $\beta_x, \beta_y, \beta_z$  — направляющие косинусы направления удлинения а  $\alpha_x \alpha_y \alpha_z$  — направляющие косинусы вектора  $I_s$ .

В результате элементарных вычислений, с точностью до членов квадратичных относительно  $\alpha_i$ , например для кристаллов кубической симметрии, получаем

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{\alpha_i \beta_i}^0 = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_x^2 \beta_x^2 + \alpha_y^2 \beta_y^2 + \alpha_z^2 \beta_z^2 - \frac{1}{3} \right) + 3\lambda_{111} (\alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y + \alpha_y \alpha_z \beta_y \beta_z + \alpha_z \alpha_x \beta_z \beta_x), \quad (23.17)$$

где

$$\lambda_{100} = -\frac{2}{3} \frac{a_1}{3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{и} \quad \lambda_{111} = -\frac{a_2}{3C_{44}}$$

— константы магнитострикции соответственно для осей [100] и [111] при переходе от размагниченного состояния кристалла к его насыщению вдоль этих осей \*).

**4. Энергия внешних напряжений.** В присутствии внешних напряжений, описываемых тензором  $\sigma_{ik}$ , к энергиям (23.8), (23.13) и (23.14) надо добавить еще член

$$\sum_{ik} u_{ik} \sigma_{ik} \quad (i, k = x, y, z), \quad (23.18)$$

где  $u_{ik}$  — тензор упругих деформаций, вызванных и магнитострикцией и внешними напряжениями. Определяя опять равновесные значения  $u_{ik}$  и подставляя их в выражение полной свободной энергии, найдем добавочную к свободной энергии (23.15) часть, вызванную внешними напряжениями. При однородных напряжениях в случае кубического кристалла имеем

$$\sigma_{ik} = \sigma \gamma_i \gamma_k \quad (i, k = x, y, z),$$

где  $\sigma$  — величина внешнего однородного напряжения, а  $\gamma_i$  — его направляющие косинусы относительно осей кристалла. Эта добавка к свободной энергии, с точностью до членов, квадратичных относительно  $\alpha_i$ , выражается формулой

$$F_\sigma = -\frac{3\sigma}{2} [\lambda_{100} (\alpha_x^2 \gamma_x^2 + \alpha_y^2 \gamma_y^2 + \alpha_z^2 \gamma_z^2) + 2\lambda_{111} (\alpha_x \alpha_y \gamma_x \gamma_y + \alpha_y \alpha_z \gamma_y \gamma_z + \alpha_z \alpha_x \gamma_z \gamma_x)] - \quad (23.19)$$

Энергия (23.19) имеет особенно существенное значение при сильных напряжениях ( $\lambda_s \sigma \gg K$ ) или при незначительной естественной магнитной анизотропии. В этом случае результирующая магнитная анизотропия практически целиком обуславливается внешними напряжениями. В частности, при слабой анизотропии магнитострикции, когда  $\lambda_{100} \approx \lambda_{111} \approx \lambda_s$ , выражение (23.19) приобретает весьма простой вид:

$$F_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \varphi, \quad (23.20)$$

где  $\cos \varphi = \alpha_x \gamma_x + \alpha_y \gamma_y + \alpha_z \gamma_z$ ,  $\varphi$  — угол между вектором  $I_s$  и направлением однородного напряжения.

\*). Например [25], для Fe:

$$\lambda_{100} = 19,5 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad \lambda_{111} = -18,8 \cdot 10^{-6};$$

$$a_1 = -2,9 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3, \quad a_2 = 6,4 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3;$$

для Ni:

$$\lambda_{100} = -46 \cdot 10^{-6}, \quad \lambda_{111} = -25 \cdot 10^{-6}, \quad a_1 = 6,2 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3 \quad \text{и} \quad a_2 = 9,0 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3.$$

5. **Физическая природа естественной магнитной анизотропии.** Хотя магнитное взаимодействие является малой поправкой к электрическим обменным силам, обуславливающим самопроизвольную намагниченность, тем не менее они играют решающую роль во всем сложном комплексе явлений технического намагничивания. Поэтому выяснение физической природы магнитного взаимодействия в ферромагнетиках имеет не только теоретическое значение, но необходимо и для ясного понимания механизма тех физических процессов, которые обуславливают всю практическую ценность явления ферромагнетизма.

В первых работах Акулова [12, 13] магнитное взаимодействие в ферромагнитных кристаллах с микроскопической точки зрения трактовалось чисто классическим путем. Квантовомеханическая трактовка была дана в работах Блоха и Дженгиля [51], Вонсовского [52], Ван-Флека [53], Ван Пайпа [54], Брукса [55], Карра [56] и Тессмана [57]. Классическую теорию температурной зависимости констант магнитной анизотропии развил Акулов [58] и Зинер [59], исходя из представления о том, что около каждого узла решетки можно выделить области ближнего магнитного порядка с не зависящими от температуры локальными константами анизотропии. Локальные мгновенные намагниченности этих областей из-за теплового движения распределены хаотически и образуют среднюю намагниченность всего кристалла. Отсюда удастся определить связь между температурным ходом констант анизотропии и намагниченности в виде

$$\frac{K_n(T)}{K_n(0)} = \left[ \frac{I_s(T)}{I_s(0)} \right]^{n(2n+1)}, \quad (23.21)$$

где  $n$  — порядок константы (см. выше). Таким образом, мы приходим к универсальной зависимости  $K_1 \sim I_s^3$  и  $K_2 \sim I_s^6$ . В работе Карра [56] было показано, что результат (23.21) получается в приближении теории молекулярного поля (см. гл. 18). Микроскопические трактовки этой проблемы даны в работах Ван-Флека [53], Тябликова [60], Тябликова и Гусева [61], Пала [62], Кеффера [63], Касуйя [64], Бреннера [65], Кеффера и Огучи [66], Потапова [67], Каллена [68], Тер Хаара и Лайнеса [69], Рыбарска [70], обзорах Ван-Флека [31, 71] и Канамори [72].

В основе всех расчетов по микроскопической теории магнитной анизотропии лежит учет магнитного взаимодействия между спиновыми и орбитальными магнитными моментами электронов, принимающих участие в ферромагнетизме. В общем случае оператор магнитной энергии складывается из трех членов.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{магн}} = \hat{U}_1 + \hat{U}_2 + \hat{U}_3 = \sum_{i,j} \frac{e^2 Z}{2mc^2} \frac{[\mathbf{r}_{ij} \mathbf{v}_j]}{r_{ij}^3} \boldsymbol{\sigma}_j + \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{2mc^2} \frac{[\mathbf{r}_{jj'}, 2\mathbf{v}_{j'} - \mathbf{v}_j]}{r_{jj'}} \boldsymbol{\sigma}_j + \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{2mc^2} \frac{(\boldsymbol{\sigma}_j \boldsymbol{\sigma}_{j'}) r_{jj'}^3 - 3(\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{r}_{jj'}) (\boldsymbol{\sigma}_{j'} \mathbf{r}_{jj'})}{r_{jj'}^5}, \quad (23.22)$$

где  $\hat{U}_1$  — оператор, соответствующий движению электронов относительно ионов решетки, — спин-орбитальная энергия;  $\hat{U}_2$  — оператор магнитной энергии, возникающей вследствие относительного движения самих электронов, — орбитальная энергия;  $\hat{U}_3$  — оператор энергии магнитного взаимодействия спиновых магнитных моментов электронов — спиновая энергия (в первом приближении имеет вид дипольного взаимодействия). Эту часть энергии называют иногда псевдодипольной \*) или анизотропной обменной. Индекс пробегает номера всех ионов заряда  $Ze$ ;  $j$  и  $j'$  — номера всех электронов;  $\mathbf{v}_j$  — оператор вектора скорости;  $\boldsymbol{\sigma}_j$  — спин

\*) В высших приближениях теории возмущений появляются еще квадрупольные члены  $\sim (\boldsymbol{\sigma}_j \mathbf{r}_{jj'})^2 (\boldsymbol{\sigma}_{j'} \mathbf{r}_{jj'})^2$ .

электрона  $j$ . В общем случае коэффициенты  $e^2/2mc^2$  в суммах (23.22) заменяются некоторыми неизвестными параметрами \*).

Эффект орбитального взаимодействия  $U_1$  и  $U_2$ , проявляющийся в случае изолированных атомов в образовании тонкой структуры спектральных линий приводит к появлению «внутренних магнитных полей» порядка  $10^5$  э. С другой стороны, «эквивалентное магнитное поле» анизотропии ферромагнетиков, определяемое величиной поля, при котором достигается насыщение в монокристалле вдоль труднейших направлений намагничивания (см. рис. 23.1), оказывается порядка  $10^2$  э и лишь в редких случаях (Co, пирротип) достигает  $10^3$ — $10^4$  э. Объяснение этого несоответствия заключается в том, что в отличие от атомов, где орбитальные моменты отличны от нуля (за исключением  $S$ -состояний), в ферромагнитных кристаллах (например, в  $d$ -металлах и сплавах), как показывают измерения гиромангнитного эффекта, средний орбитальный магнитный момент по кристаллу почти всегда практически равен нулю. Поэтому в первом приближении эффект спин-орбитальных энергий  $U_1$  и  $U_2$  также равен нулю. Отличный от нуля эффект получается лишь во втором и более высоких приближениях.

Что же касается спиновой части магнитного взаимодействия  $U_3$ , которая хотя и дает отличный от нуля эффект в первом приближении, но тем не менее не обеспечивает наблюдаемый на опыте порядок величины эффективных «полей» благодаря своей малости \*\*).

Несмотря на отсутствие законченной квантовой трактовки магнитного взаимодействия в ферромагнетиках, в этой области имеются известные успехи. Так, например, удалось объяснить правильный порядок величины констант магнитной анизотропии. В частности, без всяких дополнительных соображений из теории следует, что в кубических кристаллах (Fe, Ni) константы анизотропии должны быть меньше по абсолютной величине, чем в случае гексагональных кристаллов (Co, пирротин). Это вытекает из свойств симметрии кубических кристаллов, в которых первое приближение для дипольной энергии  $U_3$  и второе приближение для орбитальных энергий  $U_1$  и  $U_2$  не приводит к зависимости свободной энергии кристалла от ориентации его намагниченности относительно кристаллографических осей. Для получения этой зависимости надо рассматривать следующие приближения, в то время как в гексагональных решетках анизотропия получается и в первом приближении для  $U_3$ , и во втором для  $U_1$  и  $U_2$ .

Остановимся несколько подробнее на микромеханизме явления естественной кристаллографической магнитной анизотропии. Поскольку в создании самопроизвольной намагниченности ферро- и антиферромагнетиков основную роль играют электронные спины, то микроскопическая энергия, ответственная за магнитную анизотропию, должна зависеть от состояния этих спинов в кристалле, а также отражать симметрию распределения спиновой и зарядовой (орбитальной) плотности в кристалле.

Наиболее простым является механизм магнитного дипольного взаимодействия спинов (см., например, [73]).

К сожалению, однако, учет лишь дипольного межэлектронного взаимодействия не может, как правило, объяснить наблюдаемую на опыте величину энергии магнитной анизотропии.

---

\*) Детальное квантовомеханическое исследование магнитного взаимодействия электронов в ферромагнитных кристаллах проведено в работе Вонсовского, Власова и Турова [73].

\*\*\*) В недеформированной кубической решетке взаимодействие  $U_3$  магнитных диполей не дает анизотропии. Учет спонтанных магнитоэстрикционных деформаций (Беккер [18]) кубической решетки дает лишь очень слабую анизотропию, а именно, около  $1/1000$  от наблюдаемой в Fe или Ni. То же самое имеет место и в одноосных кристаллах, где дипольная энергия может обеспечить лишь около 1% от наблюдаемой величины энергии  $F_{\text{аниз}}$ .

Другой из упомянутых выше механизмов заключается в связи между спином и орбитальным движением электронов [например, описываемой членами  $U_1$  и  $U_2$  гамильтониана (23.22)].

Киттель и Галт [25] дают следующее наглядное объяснение физического механизма магнитной анизотропии из-за спин-орбитальной связи. В основу своего объяснения они кладут общепризнанное положение, что само появление этой анизотропии обусловлено совместным действием спин-орбитальной связи, частичного замораживания орбитальных моментов неоднородными кристаллическими полями и орбитальным обменным взаимодействием соседних атомов (см. гл. 10). Таким образом, самопроизвольная намагниченность кристалла «чувствует» ионную решетку через орбитальное движение магнитных электронов. Спины, участвующие в намагниченности, взаимодействуют с орбитальным движением с помощью спин-орбитальной связи, а орбитальное движение связано с решеткой полем лигандов \*).

Микроскопическая энергия, возникающая благодаря этому механизму, может быть в свою очередь двух типов:

1) спин-орбитальная связь, которая зависит от спиновых состояний двух или более ионов-носителей магнитного момента (*парная* модель магнитной анизотропии);

2) связь, зависящая от спинового состояния только отдельных ионов (*одноионная* модель магнитной анизотропии; см., например, работы Вольфа [75], Войтовича [76], а также [77, 78]). Последний механизм оказывается наиболее близким к реальной ситуации, которая имеет место в неметаллических антиферро- и ферримагнетиках, в которых магнитноактивные ионы находятся в окружении магнитно нейтральных анионов. Под действием поля лигандов, симметрия которого определяется типом кристалла, происходит расщепление уровней магнитного иона. В результате основному состоянию в зависимости от структуры кристаллической решетки будут соответствовать различные типы уровней, что приводит к магнитной анизотропии кристалла с магнитным порядком.

**6. Температурная зависимость магнитной анизотропии.** Вопрос о температурной зависимости магнитной анизотропии в области низких температур в рамках наиболее последовательной феноменологической трактовки спиновых волны дали Туров и Мицек [45] (см. также Киттель и Ван-Флек [79], Е. Каллен и Г. Каллен [80], Пикин [81]). Они показали, что при обычных формах записи  $F_{\text{аниз}}$  [например (23.8), (23.14) и т. п.] температурное изменение констант анизотропии порядка  $n$  может существенно зависеть от величины отношения последующих констант к данной при  $0^\circ \text{ К}$ . Общее выражение для  $F_{\text{аниз}}(T)$  имеет вид [45]

$$F_{\text{аниз}}(T) = \sum_n \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta I_s(T)}{I_{s0}} [2n(2n+1) + \Delta\alpha] \right\} f_n(0); \quad (23.23)$$

где

$$\Delta\alpha = \partial/\partial(\alpha_x)^2 + \partial/\partial(\alpha_y)^2 + \partial/\partial(\alpha_z)^2, \\ f_n(0) = \sum_{(n_x+n_y+n_z=2n)} K_{n_x n_y n_z}(0) \alpha_x^{n_x} \alpha_y^{n_y} \alpha_z^{n_z}, \quad (23.23a)$$

здесь  $f_n(0)$  — однородный полином степени  $2n$ ,  $\Delta I_s(T) = I_{s0} - I_s(T)$  — температурное изменение самопроизвольной намагниченности.

Если энергия  $F_{\text{аниз}}$  записана в форме

$$F_{\text{аниз}}^{\text{куб}} = \sum_n K'_n(T) (\alpha_x^{2n} + \alpha_y^{2n} + \alpha_z^{2n}), \quad (23.24)$$

\*) Более детальное обсуждение этого вопроса можно найти в обзорах Ван-Флека [31], Канамоури [72] и Иосида [74], а также в книге Чикацуми (1964).

то в случае кубических кристаллов для констант имеем место соотношение

$$K'_n(T) = K'_n(0) \left\{ 1 - \frac{\Delta I_s(T)}{I_{s0}} (2n+1) \left[ n - (n+1) \frac{K'_{n+1}(0)}{K'_n(0)} \right] \right\}. \quad (23.25)$$

Из (23.23) видно, что константы анизотропии различных порядков в формулах типа (23.25) не будут перепутываться лишь в том случае, если энергию  $F_{\text{аниз}}$  представить в виде разложения по однородным гармоническим полиномам — решениям уравнения Лапласа ( $\Delta_{\alpha f_n} = 0$ ). В этом случае для кубических кристаллов вместо (23.25) находим

$$\bar{K}_n(T) = \bar{K}_n(0) \left[ 1 - n(2n+1) \frac{\Delta I_s(T)}{I_{s0}} \right]. \quad (23.26)$$

Соотношение приближенно (при  $\Delta I_s(T) \ll I_{s0}$ ) совпадает с формулой Акулова — Зинера (23.21), но лишь при условии использования разложения  $F_{\text{аниз}}$  по гармоническим инвариантам. Прецизионные экспериментальные исследования температурной зависимости констант анизотропии с одновременным определением  $\Delta I_s(T)$  в свете формулы (23.23) имеют

Таблица 23.1

Константы анизотропии некоторых ферромагнитных монокристаллов

Константы  $K_2$  и  $K_3$

Вещество	Тип решетки	$K_2$ , $10^5$ эрг/см <sup>3</sup>	$K_3$ , $10^5$ эрг/см <sup>3</sup>	Температура измерения, °К	$H_{\text{аниз}}$ , э	Литера- тура
Fe	о. ц. к.	4,8	—	293	560	[94]
		—	0,714	293	560	[95]
Ni	г. ц. к.	-0,049	0,041	293	205	[96, 97]
Co	г. ц. к.	-9	-2	4,2	—	[96, 97]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	кубич.	-0,0135	—	293	—	[983]
Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub>	»	39	—	293	—	[102]
Co <sub>1,1</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>	»	18	—	293	—	[102]
Co <sub>0,3</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub>	»	15	—	293	—	[102]
Co <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	»	11	—	293	—	[102]
Mn <sub>0,45</sub> Zn <sub>0,55</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	»	-0,038	—	293	—	[103]
MnFeO <sub>4</sub>	»	-0,28	—	293	—	[102]
Mn <sub>0,98</sub> Fe <sub>1,86</sub> O <sub>4</sub>	»	-0,34	—	293	—	[102]
Ni <sub>0,8</sub> Fe <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub>	»	-0,39	—	293	—	[102]
Ni <sub>0,7</sub> Co <sub>0,002</sub> Fe <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub>	»	-0,8	—	293	—	[102]
Ni <sub>0,7</sub> Co <sub>0,004</sub> Fe <sub>2,2</sub> O <sub>4</sub>	»	-0,10	—	293	—	[102]

Константы  $K_1$  и  $K_2$

Вещество	Тип решетки	$K_1$ , $10^5$ эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , $10^5$ эрг/см <sup>3</sup>	Температура измерения, °К	$H_{\text{аниз}}$ , э	Литера- тура
Co	гекс. п. у.	43	12	293	9500	[98]
Gd	» » »	-8,5	25	4,2	—	[99]
CrBr <sub>3</sub>	» » »	9,4	—	1,5	6850	[100]
MnBi	» » »	91	26	293	—	[101]
Tb	» » »	270±10	—	105	—	[984]
Dy	» » »	190±80	—	116	—	[984]

принципиальное значение, ибо они позволяют проверить основы современной теории ферромагнетизма \*). Мицек [93] также учел влияние теплового расширения на температурную зависимость констант магнитной кристаллографической анизотропии ферромагнетиков (см. также Карр [56]).

Туров и Мицек [50] на основе той же феноменологической теории спиновых волн исследовали температурную зависимость линейной (анизотропной) и объемной (изотропной) магнитострикции (см. обзор [25], а также работы Киттель и Ван-Флек [79], Е. Каллен и Г. Каллен [80]).

**7. Опытные значения констант магнитной анизотропии.** Константы магнитной анизотропии играют существенную роль во всех процессах технического намагничивания ферромагнетиков. Поэтому естественен интерес, который проявляется к измерениям этих констант в различных материалах. Основные экспериментальные методы определения этих констант следующие: измерение работы намагничивания для главных кристаллографических направлений, сравнение опытных и теоретических кривых

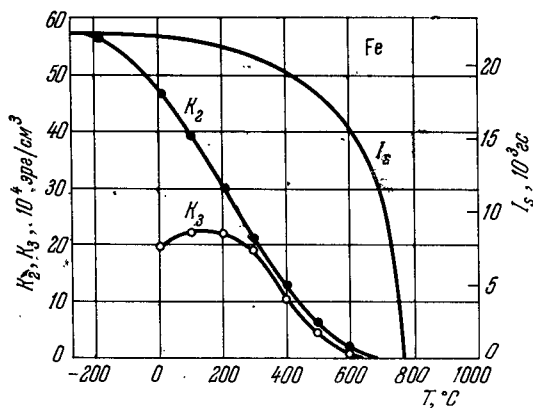


Рис. 23.4. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии  $K_2$  и  $K_3$  монокристаллов Fe. Для сравнения приведена кривая  $I_s(T)$  (Киренский [107], Бозорт [108]).

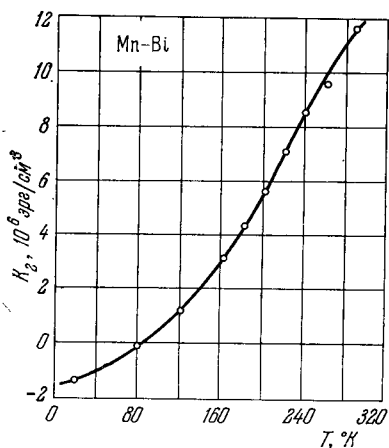


Рис. 23.5. Температурная зависимость констант анизотропии  $K = K_1 + K_2$  монокристалла сплава Mn — Bi (Гийо [138]).

намагничивания монокристаллов, определение нормальной слагающей намагниченности в монокристаллах, определение констант из измерений кривых намагничивания поликристаллов в области очень сильных полей и из измерений частот ферромагнитного резонанса [см. гл. 24; подробнее см. книгу Кнеллера (1962)]. В табл. 23.1 приведены числовые данные для  $K_2$  ( $K_1$ ) и  $K_3$  ( $K_2$ ) типичных материалов. Знак константы может быть различным. Как уже отмечалось выше, важно знать температурную зависимость констант анизотропии, так как она в значительной степени определяет температурный ход всей совокупности «технических» свойств ферромагнетиков. Опыт и теория показывают, что эта зависимость более резкая, чем температурная зависимость самопроизвольной намагниченности  $I_s(T)$ . На рис. 23.4 приведены данные Киренского [107] и Бозорта [108] для  $K_2(T)$  и  $K_3(T)$  монокристалла Fe в сравнении с кривой  $I_s(T)$ . Температурную зависимость  $K_2$  для Fe подробно исследовали Титов [109], Киренский [107] и Грэхэм [94, 110, 111]; для Ni измерения провели Брюхатов и Киренский [112], Вильямс и Бозорт [113], Рейх [114], Пузей

\*) По вопросу о температурной зависимости констант магнитной анизотропии см. также работы: Карра [82], Е. Каллена и Г. Каллена [80, 83, 84], Чарапа [85], Дрокина и Слободского [86], Клейна и Кнеллера [87], а также работы [88—92]. Вопрос о применимости формулы (23.21) для антиферромагнитных кристаллов рассмотрен в работе [80], где показано, что квантовые поправки к энергии основного состояния вносят в нее изменения.

[115]; для Co — Хонда и Мазумото [116], Сексмит и Томпсон [117], Родбелл [96, 97]. В случае Co при температуре около 500° К константа меняет знак. Это находит свое теоретическое объяснение в работе Вонсовского [52]. Тарасов [118], Холл [119], Араис и др. [120] измерили константу анизотропии важных технических сплавов Fe — Si (трансформаторное железо), а Шубина [121] — ее температурную зависимость, которая оказалась похожей на температурную зависимость констант анизотропии Fe

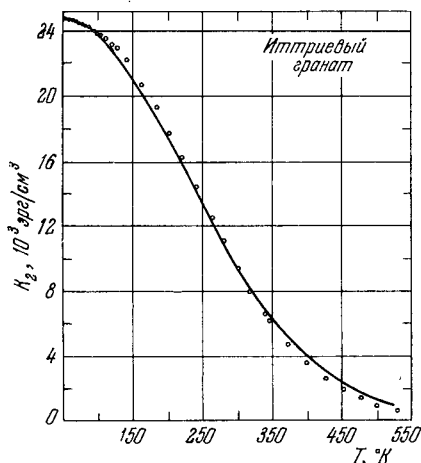


Рис. 23.6. Температурная зависимость константы анизотропии иттриевого граната. Сплошная кривая — теоретическая, кружками показаны экспериментальные точки (Родриге и др. [154]).

(см. также Грэхэм [94]). Подробное исследование констант анизотропии различных ферромагнитных металлов и сплавов произвели Займовский [122], Альтгаузен [123], Акулов и Пузей [124], Киренский [125], Пузей [126, 127], Холл [119] см. также [128—137]. Весьма своеобразным оказался ход температурной зависимости константы анизотропии сплава Mn — V (рис. 23.5) по измерениям Гийо [138] и Вильямса и др. [101]. Эта константа отрицательна при очень низких температурах ( $-2 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при 0° К), при 80° К проходит через нуль и затем монотонно круто возрастает, достигая при 20° С величины  $1,2 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>. За последнее время появились многочисленные исследования констант анизотропии ферромагнетиков со структурой шпинели и граната [139—148], а также редкоземельных металлов [149] и их

соединений [150—153] \*). Обращаем внимание на работу Ирхина и др. [269], в которой развивается квантовая теория анизотропии редкоземельных металлов.

Что касается проверки теоретической температурной зависимости (23.21), то для типичных кубических металлов Fe и Ni хорошего согласия между теорией и опытом не получается. Например, в случае Fe Грэхэм [110] для  $K_2(T)$  получил 8-ю степень, для Ni согласие еще хуже. Возможно, это объясняется тем, что формула (23.21), строго говоря, справедлива для ферромагнитных диэлектриков (с локализованными моментами), хотя например, измерения Родбелла [96, 97] для Co с г.ц.к. решеткой показали, что в интервале температур от 4,2° К до 800° К этот ферромагнетик подчиняется «закону 10-й степени». Вместе с тем для неметаллических ферро- и ферримангнетиков, а также для редкоземельных металлов согласие между теорией и опытом, как правило, очень хорошее. В качестве примера на рис. 23.6 приведена кривая  $K_2(T)$  для иттриевого граната по данным Родриге и др. [154].

**8. Энергия размагничивающего поля.** Для определения равновесного распределения самопроизвольной намагниченности важно знать также энергию размагничивающего поля поверхностных ( $\sigma_m = \text{Div } I_s$ ) и объемных ( $\rho_m = \text{div } I_s$ ) «магнитных зарядов». Плотность этой энергии равна

$$F_{\text{разм}} = -\frac{1}{2} (H_{\circ} I). \quad (23.27)$$

В случае образца из однородного материала в форме эллипсоида, когда можно ввести постоянный размагничивающий фактор  $N$ , т. е.  $H_{\circ} = -NI$ ,

\*) Особенно интересны в смысле своих магнитоанізотропних свойств сплавы РЗМ с d-металлами, в особенности с Co. Эти сплавы обладают очень большой анізотропією і поэтому могут быть исключительно важными как материалы для постоянных магнитов (см. ниже, а также работы [281—283]).



то энергия (23.27) принимает вид

$$F_{\text{разм}} = \frac{1}{2} N I_s^2; \quad (23.28)$$

для эллипсоидов с полуосями  $a$ ,  $b$ ,  $c$  при произвольной ориентации вектора  $I$  ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_c$ ) имеем

$$F_{\text{разм}} = \frac{1}{2} I^2 (N_a \alpha_a^2 + N_b \alpha_b^2 + N_c \alpha_c^2), \quad (23.29)$$

где  $\alpha_i$  ( $i = a, b, c$ ) — направляющие косинусы вектора  $I$ ,  $N_a$ ,  $N_b$ ,  $N_c$  — размагничивающие факторы вдоль осей; при этом  $N_a + N_b + N_c = 4\pi$ .

Таблица 23.2

Размагничивающие факторы для эллипсоидов вращения с полярной полуосью  $a$  и экваториальной полуосью  $b$ ;  $q = a/b$  (Стонер [157])

$q$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{4\pi}$	$q$	$\frac{N_a \cdot 10^4}{4\pi}$	$q$	$\frac{N_a \cdot 10^5}{4\pi}$	$q$	$\frac{N_a \cdot 10^6}{4\pi}$
0,01	9845	1,0	3333	3,5	8965	16	9692
0,02	9694	1,1	3083	4,0	7541	18	8013
0,05	9262	1,2	2861	4,5	6445	20	6749
0,1	8608	1,4	2488	5,0	5582	25	4671
0,2	7505	1,6	2187	5,5	4889	30	3444
0,3	6614	1,8	1941	6,0	4323	35	2655
0,4	5882	2,0	1736	7,0	3461	40	2116
0,5	5272	2,2	1563	8,0	2842	45	1730
0,6	4758	2,4	1417	9,0	2382	50	1443
0,7	4321	2,6	1291	10,0	2029	60	1053
0,8	3944	2,8	1182	12,0	1530	80	637
0,9	3618	3,0	1087	14,0	1200	100	430

Формула (23.28) или (23.29) дает выражение для энергии анизотропии формы. Рассмотрим случай эллипсоида вращения ( $a > b^2 = c$ ,  $N_b = N_c$ ,  $N_a + 2N_b = 4\pi$ ). Тогда (23.29) примет вид \*)

$$\begin{aligned} F_{\text{разм}} &= \frac{1}{2} I_s^2 (N_a \cos^2 \varphi + N_b \sin^2 \varphi) = \\ &= \text{const} + \frac{1}{2} I_s^2 (N_b - N_a) \sin^2 \varphi. \end{aligned} \quad (23.30)$$

В табл. 23.2 приведены по Стонеру [157] размагничивающие факторы  $N_a/4\pi$  для различных отношений осей  $q = a/b$  эллипсоидов вращения. Из (23.30) видно, что эффективная константа анизотропии формы равна

$$K_{\text{эфф}}^{\text{разм}} = \frac{1}{2} I_s^2 (N_b - N_a). \quad (23.31)$$

В зависимости от выполнения условия  $N_b \geq N_a$  имеем  $K_{\text{эфф}}^{\text{разм}} \geq 0$ . Максимальная величина  $K_{\text{эфф}}^{\text{разм}}$  получается для сильно вытянутого ( $N_a \ll N_b$ ) или сильно сплюсненного ( $N_a \gg N_b$ ) эллипсоида, когда  $N_a$  или  $N_b \approx \approx 2\pi$  и, следовательно,  $|K_{\text{эфф}}^{\text{разм}}| \approx \pi I_s^2$ . Например, для Fe ( $I_s \sim 1700$  гс) находим, что  $|K_{\text{эфф}}^{\text{разм}}| \approx 9 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>, т. е. величину, заметно превышающую как естественную кристаллографическую анизотропию ( $1/3 K_2 \approx \approx 1,5 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>), так и анизотропию напряжений [по (23.20)  $3/2 \lambda \sigma \approx \approx 3 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>, при  $\lambda \approx 2 \cdot 10^{-5}$  и  $\sigma \approx 10^9$  дин/см<sup>2</sup>].

Стонер и Вольфарт [158] рассмотрели задачу намагничивания эллипсоида произвольной формы. Браун и Морриш [159] показали, что частицы

\*) Полагая  $a \rightarrow \infty$  ( $N_a \rightarrow 0$ ), получаем размагничивающий фактор эллиптического цилиндра, намагниченного вдоль осей  $b$  или  $c$ :  $N_b = 4\pi c/(b+c)$ ,  $N_c = = 4\pi b/(b+c)$ . По вопросу о размагничивающих факторах образцов других форм см., например, работы [155, 156].

произвольной формы (когда обменные силы способствуют их однородной намагниченности) ведут себя подобно эллипсоидам, если их размеры достаточно малы. Однако когда форма частиц сильно отличается от эллипсоида, приходится прибегать к специальным расчетам (см., например, [160]).

При расчетах доменных структур очень важно знать энергию магнитных полюсов на поверхности кристалла и, в частности, образцов, разбитых на домены. Например, Киттель [24, 161] и Неель [162, 163] (см. также Кацер и Гемперле [164]) рассчитали энергию магнитного поля системы

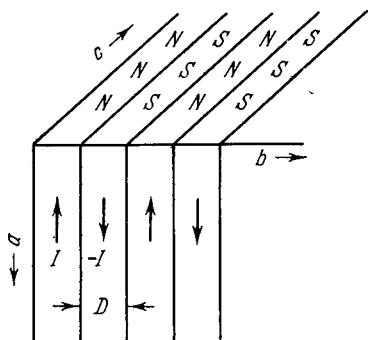


Рис. 23.7. Распределение магнитных полюсов (на плоскости  $b, c$ ) в образце из однородно намагниченных (вдоль и против оси  $a$ ) плоскопараллельных пластинок.

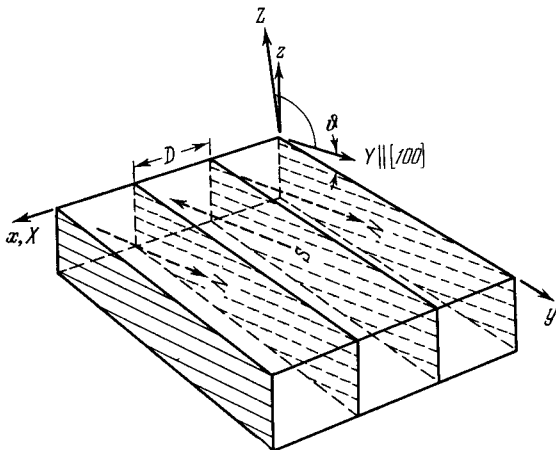


Рис. 23.8. Схема к расчету эффективной проницаемости  $\mu^*$ , обусловленной магнитной анизотропией и размагничивающим действием поверхности ферромагнитного монокристалла с доменной структурой (Шокли [165]).

плоскопараллельных однородно намагниченных пластинок с антипараллельными моментами у соседних пластинок (рис. 23.7), заполняющих прямоугольный параллелепипед со сторонами  $a, b$  и  $c$  (число пластинок  $n$ , их толщина вдоль оси  $b$  равна  $D = b/n$ ). Эта энергия равна

$$F_{\text{разм}} \approx 2 \cdot 0,8525 I^2 b^2 c \cdot \frac{1}{n} = 2 \cdot 0,8525 I^2 D S, \quad (23.32)$$

где  $S = bc$  — поверхность с полюсами. Если заменить пластины прямоугольными призмами, то

$$F_{\text{разм}} \approx 2 \cdot 0,53 I^2 D S \quad (23.33)$$

При определении энергии магнитных полюсов на поверхности анизотропного ферромагнитного кристалла необходимо учитывать конкуренцию двух энергий  $F_{\text{аниз}}$  и  $F_{\text{разм}}$ . На рис. 23.8 показана модель плоскопараллельных слоев для подобного расчета (по Шокли [165]). Если считать, что  $F_{\text{аниз}} \gg F_{\text{разм}}$ , и принять, что векторы  $I$  лежат вдоль легких осей ( $[100]$  для железа), и если  $\vartheta$  — угол между осью  $[100]$  и ребром образца  $y$  (см. рис. 23.8), то плотность энергии магнитных полюсов, согласно (23.32), будет

$$f_{\text{разм}}(\infty) = \frac{F_{\text{разм}}}{2S} = 0,8525 I^2 D \sin^2 \vartheta. \quad (23.34)$$

Если же  $F_{\text{разм}} \approx F_{\text{аниз}}$ , то, как показал расчет Шокли [165],

$$f_{\text{разм}} = 0,8525 I^2 D \sin^2 \vartheta \cdot \frac{2}{1 + \mu^*}, \quad (23.35)$$

где  $\mu^*$  — эффективная проницаемость домена для направления, нормального к легкой оси, обусловленная анизотропией и при малых углах  $\vartheta$

равная

$$\mu^* = 1 + \frac{2\pi I^2}{K_2}. \quad (23.36)$$

В железе при комнатных температурах  $K_2 \approx 4,6 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I \approx 1700 \text{ гс}$  и, следовательно,  $\mu^* \approx 41$ . Таким образом, из-за « $\mu^*$ -поправки» энергия  $f_{\text{разм}}$  оказывается примерно в 20 раз меньше, чем это дает формула (23.35).

Плотность энергии ферромагнетика относительно внешнего поля равна

$$F_H = -(\mathbf{HI}) = -HI \cos \vartheta, \quad (23.37)$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{I}$ .

Иногда производят перенормировку энергии (23.37), начиная ее отсчет от состояния  $\vartheta = 0$ , т. е. берут свободную энергию в виде

$$F'_H = HI(1 - \cos \vartheta). \quad (23.37a)$$

**9. Свободная энергия взаимодействующих магнитных диполей.** Таким образом, из магнетостатики следует, что свободная энергия магнитного образца во внешнем магнитном поле будет зависеть от его формы. Микроскопической причиной этой зависимости является дальнедействующая диполь-дипольная связь между элементарными носителями магнитного момента. При расчетах часто пренебрегают этой релятивистской энергией, поскольку она мала, например, по сравнению с обменной энергией. Но вместе с тем она приводит, как это уже отмечалось, к таким важным эффектам в реальных ферромагнетиках, как доменная структура. В некоторых же материалах дипольная энергия оказывается сравнимой или даже больше, чем обменная энергия, и поэтому оказывается весьма существенной при низкотемпературных магнитных фазовых переходах. Это имеет место, например, в некоторых солях редкоземельных элементов (этилсульфат Dy [487],  $\text{GdCl}_3$  [488],  $\text{DyAl}$  — гранат [489], редкоземельные гидроксиды  $\text{Re}(\text{OH})_3$ , где  $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  и  $\text{Er}$  [490]). Теоретически этот вопрос рассматривался в ряде работ [491—496]. Наиболее полно он рассмотрен в работе Гриффитса [497], который показал в строгой форме, что система спинов в кристаллической решетке с магнитным диполь-дипольным взаимодействием, обменными силами и силами магнитной анизотропии обладает определенной суммарной свободной энергией, не зависящей от формы образца в термодинамическом пределе (т. е. с точностью до статистических флуктуаций) при условии, что внешнее магнитное поле равно нулю. Доказательство проведено для классической и квантовой систем с произвольным тензором  $g$ -фактора и не зависит от каких-либо предположений о наличии или отсутствии магнитного порядка в магнитной фазе, сходимости рядов теории возмущений и т. п. За подробностями отсылаем к оригинальной работе [497].

### § 3. Другие типы магнитной анизотропии

Естественная кристаллографическая магнитная анизотропия и анизотропия напряжений не являются единственными типами анизотропии в ферромагнитных кристаллах. Имеется еще ряд источников, приводящих к магнитной анизотропии, связанных с внутренними процессами в кристалле (диффузия, процессы упорядочения атомов в сплавах, влияние поверхности и т. п.), так и с внешними воздействиями (термическая и механические обработки, внешние магнитные поля и т. п.). Ниже кратко рассматриваются наиболее важные из этих типов анизотропии.

**1. Диффузионная анизотропия.** Прежде всего, этот тип анизотропии возникает в ферромагнитных сплавах в связи с особенностями явления упорядочения атомов (направленное упорядочение). Для того чтобы представить себе яснее физический механизм этого явления, рассмотрим энергию взаимодействия  $w$  отдельной пары соседних атомов в кристаллической решетке ферромагнитного сплава. Естественно предположить, что  $w$  зависит от угла между локальной намагниченностью и осью, соединяющей атомы. При температурах ниже точки Кюри, но еще достаточно высоких, чтобы шла интенсивная диффузия атомов, благодаря тепловому движению магнитные моменты пары одинаковых соседних атомов будут стремиться ориентироваться так, чтобы

энергия  $w$  была минимальной (например, чтобы их моменты были направлены вдоль локальной намагниченности). Тепловые флуктуации противодействуют этому *направленному* упорядочению. С помощью внешнего однородного магнитного поля можно ориентировать все локальные намагниченности вдоль одной оси по всему кристаллу и, следовательно, в нем моменты всех соседних пар атомов будут ориентированы взаимно параллельно. Охлаждением образца можно «заморозить» эту упорядоченную ориентацию и таким образом создать в веществе одноосную магнитную анизотропию. Теорию этой наведенной диффузионной анизотропии ферромагнитных веществ независимо развили Неель [166—169], Танигучи и Ямамото [170] [см. также работы [171—173], обзоры Грэхэма [111], Слончевского [174] и монографии Кнеллера (1962) и Чикадзми (1964)].

Связь между термомагнитной обработкой (ТМО) и процессами упорядочения в сплавах магнитно-мягких материалов детально исследовалась в работах Шура и Глазера [175, 176]. Эти работы показали, что благодаря отжигу в магнитном поле в ферромагнитных мягких материалах возникает особое структурное состояние, отличное как от обычного упорядоченного состояния, так и от неупорядоченного состояния. Можно полагать, что в образовании такого структурного состояния принимает участие небольшое число атомов, поскольку при ТМО разупорядоченных сплавов намагниченность насыщения не изменяется и образование магнитной одноосности при ТМО происходит быстрее (т. е. с меньшим временем релаксации), чем обычное атомное упорядочение в сплавах. Это особое структурное состояние и является, по-видимому, наведенной диффузионной анизотропией Нееля — Танигучи — Ямамото.

Представляют интерес также работы Шура и др. [177, 178] по исследованию влияния ТМО на доменную структуру монокристаллов кремнистого железа.

Термомагнитная обработка приводит к одноосной магнитной анизотропии и в высококоэрцитивных сплавах типа альни и альнико, как впервые показано в работе Оливера и Шеддена [179]. В работах Нееля [180], Шубиной и Шура [181], Киттеля и др. [182] было дано объяснение этого эффекта: в результате ТМО анизотропные по форме выделения магнитной фазы выстраиваются по направлению магнитного поля, приложенного при ТМО. Электронно-микроскопические исследования (см., например, [183]) подтвердили эти представления. В работе Нееля [180] и Зийлстра [184] высказывалось, кроме того, предположение, что анизотропия формы выделений сильномагнитной фазы сплава есть результат стремления к минимуму суммы магнитостатической энергии и энергии поверхностного натяжения выделения. Однако при этом не учитывается энергия упругой деформации выделений, а также анизотропия свойств кристалла. Детальные исследования Ермоленко, Шура и др. [185, 186] показали, что, механизм ТМО высококоэрцитивных сплавов сложнее, чем это следует по теории Нееля [180].

Кроме создания магнитной анизотропии методом ТМО, известен еще метод термомеханической обработки, заключающийся в охлаждении ферромагнетика при наложении внешних односторонних напряжений. Такую обработку впервые независимо произвели Нишина [187] и Шур и Хохлов [188]. Не имея возможности подробнее остановиться на описании этого явления, укажем работы Шура и др. [189—193], в которых оно детально изучено.

**2. Магнитная анизотропия, наведенная холодной механической обработкой (прокаткой).** Спикс и др. [194] обнаружили, что при холодной прокатке образцов сплава Fe — Ni возникает сильная одноосная магнитная анизотропия. При этом ось легчайшего намагничивания всегда ориентируется под определенным углом (для данного сплава) к направлению прокатки. В частности, в случае сплава Fe (50 ат.%) — Ni (50 ат.%) ось легчайшего намагничивания направлена перпендикулярно направлению прокатки. Это явление подробно исследовали Конрадт и др. [195] и Ратенау и Снук [196], Неель [167, 168] и Танигучи и Ямамото [170] высказали предположение, что механизм возникновения магнитной анизотропии при холодной прокатке такой же, как при диффузионной анизотропии (см. выше). Дальнейшие исследования проводились в работах [197—207].

**3. Обменная (односторонняя) анизотропия.** Важным типом анизотропии является так называемая обменная или односторонняя анизотропия, открытая Майклдженом и Бином [208—213] в малых (размером порядка 200 Å) ферромагнитных частицах Co, покрытых с поверхности антиферромагнитной окисью (CoO). Выше точки Нееля ( $\Theta_N = 293^\circ \text{K}$ ) оксид эта система ведет себя как обычный ферромагнитный Co (поскольку точка Кюри Co  $\Theta > \Theta_N$ ). При  $T < \Theta_N$  между чистой сердцевинной частицей Co и пленкой CoO вблизи поверхности их соприкосновения возникает сильное обменное взаимодействие (рис. 23.9, а), которое препятствует изменению направления вектора  $I_s$  в ферромагнитной фазе системы и приводит к явлению односторонней анизотропии, проявляющемуся в первую очередь в смещении кривых намагничивания и петель гистерезиса относительно оси  $I$  (рис. 23.9, б).

Если антиферромагнетик обладает незначительной кристаллографической анизотропией, то его магнитная структура будет «поворачиваться» вслед за намагниченностью ферромагнитной фазы при ее перемагничивании в обратном поле. Поэтому смещения ферромагнитной петли гистерезиса при этом не произойдет. Однако Майклджен [213] показал, что вещество будет обладать ненулевым вращательным гистерезисом

в сильных магнитных полях. Возможно, что система NiO — Ni может служить примером такого явления.

Таким образом, обменная анизотропия — это эффект, вызванный существованием поверхности соприкосновения между двумя магнитными веществами, находящимися в антиферромагнитном и ферромагнитном состояниях. В общем случае магнитная анизотропия монокристаллов определяется трансформационными свойствами псевдовектора намагниченности, меняющего знак при инверсии времени. Поэтому термодинамический потенциал ферромагнетиков, не обладающих магнитной структурой, должен быть четной функцией намагниченности  $I$ . Вследствие этого свойства ферромагнетиков не зависят от того, как направлен вектор  $I$  — вдоль данного кристаллографического направления или против.

Однако в некоторых веществах при определенных условиях (как, например, в упомянутых выше частях Co — CoO) два направления одной и той же кристаллографической оси могут стать неэквивалентными в магнитном отношении. В этом случае можно говорить, что в этих веществах в данных условиях реализуется состояние *односторонней анизотропии*. К проявлениям односторонней анизотропии следует отнести явления слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков и, в частности, пьезомагнитный эффект (см. гл. 22, § 11).

Односторонняя анизотропия может возникнуть и в ферромагнетиках сложного состава, в структуре которых можно выделить две слабо взаимодействующие с остальными подрешетки, которые можно было бы рассматривать как антиферромагнитную подсистему. В этом случае наличие двух магнитных фаз не обязательно, и можно предполагать, что магнитные векторы ферро- и антиферромагнитной подсистемы распределены в пространстве непрерывно.

Система, обладающая односторонней анизотропией, может находиться в состояниях, когда магнитный момент антипараллелен намагничивающему полю. Естественно, что такое состояние метастабильно, оно отделено от термодинамически равновесного состояния потенциальным барьером, ширина и высота которого определяются энергией магнитной анизотропии антиферромагнитной подсистемы, а также, вообще говоря, энергией, ответственной за внутреннее поле однонаправленной анизотропии, в частности слабого ферромагнетизма.

Первоначальную теорию этого явления дали Майклджен и Бин [208, 209] и развили Майклджен [213] и Кувел [214]. Наиболее общую феноменологическую теорию гетерогенных веществ с сосуществующими ферро- и антиферромагнитными фазами разработали Власов и Мицев [215], (см. также работы [216, 217]).

Предположим, что в нулевом приближении магнитную систему вещества, обладающего односторонней анизотропией, можно разбить на две магнитные подсистемы — ферромагнитную или ферримагнитную с намагниченностью  $I$  и антиферромагнитную, которая характеризуется векторами антиферромагнетизма  $l$  и намагниченности  $m$ . Взаимодействие между подсистемами, рассматриваемое как возмущение, может определяться как обменными силами (в металлах, возможно, дальнедействующим  $s-d$ -обменным взаимодействием), так и дальнедействующими магнитными силами. В наиболее общем виде энергия взаимодействия будет иметь вид разложения по степеням векторов  $I$ ,  $l$  и  $m$ , инвариантного относительно общих элементов симметрии, принадлежащих парамагнитным группам обеих подсистем. В первом приближении энергия взаимодействия в случае произвольной симметрии подсистем имеет вид

$$\mathcal{E}_{\text{вз}} = -\frac{1}{I l} (C_{ij} I_i l_j - D_{ik} I_i m_k) \quad (i, j, k = x, y, z).$$

Ограничимся рассмотрением кубического ферро-антиферромагнетика, предполагая, что симметрия обеих подсистем одинакова. Термодинамический потенциал  $\Phi$  равен сумме энергий магнитной анизотропии подсистем

$$\Phi_{\text{аниз}} = K_{\text{ФМ}} \sum_{i>j} I_i^2 I_j^2 \cdot I^{-4} + K_{\text{АФМ}} \sum_{i>j} l_i^2 l_j^2 \cdot l^{-4}$$

и энергии системы относительно внешнего магнитного поля  $H$ :

$$\Phi_H = -IH - \frac{1}{2} [\chi_{\perp} H^2 - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (IH)],$$

где  $\chi_{\perp}$  и  $\chi_{\parallel}$  — компоненты тензора магнитной восприимчивости в системе координат, связанной с вектором антиферромагнетизма, и энергии взаимодействия  $\mathcal{E}_{\text{вз}}$ , в которой

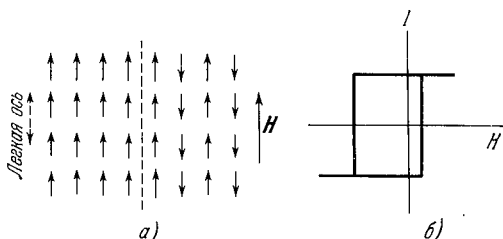


Рис. 23.9. К вопросу о возникновении обменной (однонаправленной) анизотропии. а) Соседство ферро- и антиферромагнитной фаз; б) смещение гистерезисной петли вследствие обменной анизотропии.

следует положить  $C_{ij} = C\delta_{ij}$ . Ниже для простоты пренебрегаем вторым членом в выражении  $\mathcal{E}_{ВЗ}$ . Поведение системы зависит от знака  $K_{АФМ}$ .

Критерием односторонней анизотропии будет неравенство  $q < 1$ , где величина  $q$  определяется соотношениями

$$q = \frac{C}{2K_{АФМ}} (K_{АФМ} > 0); \quad q = \frac{3}{4} \frac{C}{|K_{АФМ}|} (K_{АФМ} < 0).$$

Физический смысл условия  $q < 1$  состоит в том, что связь вектора  $\mathbf{l}$  с кристаллической решеткой сильнее, чем взаимодействие между ферро- и антиферромагнитной подсистемами.

Процессы вращения вектора  $\mathbf{l}$  можно описать эффективной энергией магнитной анизотропии

$$\Phi_{аниз}^{\text{эфф}} = -K_u \cos \vartheta + \frac{q}{2} K_u \cos^2 \vartheta,$$

где  $K_u = C/(1-q^2)$  — константа односторонней анизотропии. Эффективное поле односторонней анизотропии  $H_u = K_u/l$ .

Угол  $\vartheta$  отсчитывается от направления вектора  $\mathbf{l}$ , поэтому в случае  $K_{АФМ} > 0$  направлением легкого намагничивания будет направление типа  $[100]$ , а в случае  $K_{АФМ} < 0$  — направление типа  $[111]$ .

Доменная структура в веществах с односторонней анизотропией стабилизируется энергией  $\mathcal{E}_{ВЗ}$ , которая в случае непрерывного распределения векторов  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{l}$  по объему уже не носит характер поверхностной энергии, а является объемной. Доменная структура в таких веществах должна быть весьма устойчивой, вследствие чего возрастает роль процессов вращения в области малых  $H$ .

Так как односторонняя анизотропия определяется магнитной структурой, то она, в общем случае, является метастабильной и под влиянием внешних воздействий (достаточно сильных магнитных полей, температуры, упругих напряжений и т. п.) может изменяться с изменением магнитной структуры. Односторонняя анизотропия зависит от магнитной группы, описывающей антиферромагнитную подсистему, в частности от направления вектора  $\mathbf{l}$ , и может изменяться при изменении его направления.

В ферро-антиферромагнетике, обладающем односторонней анизотропией ( $q < 1$ ) в полях, больших пороговых полей антиферромагнитной подсистемы, может изменяться магнитная симметрия антиферромагнитной подсистемы.

Поведение одноосного ферро-антиферромагнетика в сильных магнитных полях существенно отличается от поведения магнитно-многоосных, в частности, кубических ферро-антиферромагнетиков, где ситуация гораздо сложнее. За дальнейшими подробностями отсылаем к цитированным выше работам [215, 216].

В настоящее время известен широкий класс веществ, в которых наблюдалось явление обменной анизотропии. К нему относятся, например, система Fe — FeO (Майклджен [210]), сплавы системы Ni — Mn [218—221a], сплавы Cu — Mn и Ag — Mn [222, 222a, 223], соединения  $Mn_{1-x}Cr_xSb$  [224]; сплавы Co — Mn [225], сплавы  $(NiFe)_3Mn$  [226], смешанные манганиты [227]; мелкие частицы г. ц. к. Co в матрице гекс. п. у. Co [228], различные смешанные ферриты [229—232], сплавы (Mn, Fe)<sub>3</sub>Sn [233], система Ni — NiO [234], тонкие двухслойные пленки \*) [236—241] (см. также работы [243—251]).

В качестве иллюстрации приведем результаты исследования упорядочивающегося сплава Ni<sub>3</sub>Mn из работы Турчинской и Фридман [221]. На рис. 23.10 приведены петли гистерезиса образцов этого сплава с различными степенями атомного порядка  $S$ , охлажденные до 1,3 °K в магнитном поле (пунктирные кривые) и без поля (сплошные кривые). Из этих петель видно, что обменная анизотропия в этом сплаве максимальна в неупорядоченном сплаве и отсутствует в полностью упорядоченном.

**4. Поверхностная магнитная анизотропия.** Необходимо еще упомянуть о поверхностной анизотропии, связанной с особым состоянием атомных магнитных моментов на поверхности ферромагнитного тела по сравнению с атомами его внутренних частей (из-за изменения симметрии связей с соседями). Этот вопрос подробно исследовал Неелл [167, 169] [см. книгу Кнеллера (1962)].

По Неелю эта энергия в первом приближении для кристаллов г. ц. к. симметрична для поверхностей типа (111) и (100) имеет вид

$$\gamma_S = K_S \cos^2 \vartheta, \quad (23.38)$$

где  $\vartheta$  — угол между направлениями самопроизвольной намагниченности и внешней нормали к поверхности. Константы анизотропии  $K_S$  имеют величины от 0,1 до 1,0 эрг/см<sup>3</sup>. Эти оценки показывают, что энергия (23.38) имеет существенное значение при расчете магнитного состояния частиц мелких ферромагнитных порошков (с диаметром не более 100 Å) и в мелкодисперсных ферромагнитных фазах высококоэрцитивных сплавов (см. ниже).

\*) Исследовались пленки пермаллоя, напыленные на слой марганца в магнитном поле. По-видимому, между пленками образуется антиферромагнитный слой в результате взаимной диффузии атомов Fe, Ni и Mn (см. Глазер и др. [235, 242]).

Поверхностная магнитная анизотропия играет существенную роль при наблюдении спин-волнового резонанса в тонких ферромагнитных пленках. Еще Киттель [252] предсказал возможность возбуждения однородным высокочастотным полем спиновых волн с волновым вектором  $k \neq 0$ . Это обусловлено тем, что из-за поверхностной магнитной анизотропии спины на поверхности пленки, будучи в совершенно иных условиях, чем в толще материала, могут быть закреплены. Вопрос о закреплении спиновой

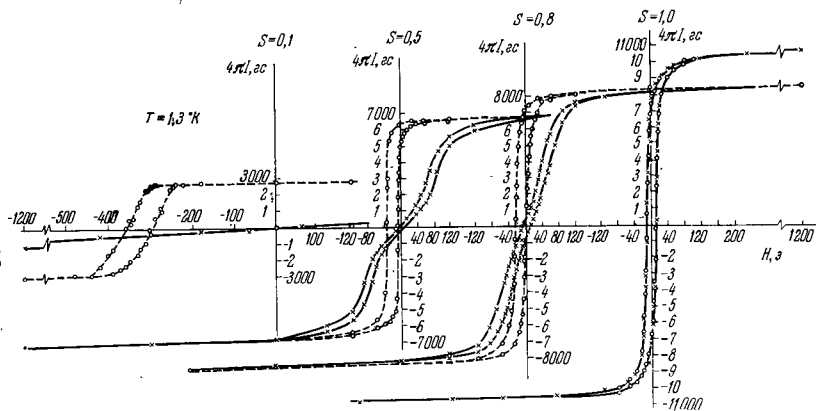


Рис. 23.10. Петли гистерезиса монокристаллов сплава  $Ni_2Mn$  с различными степенями атомного порядка ( $S$ ). Образцы охлаждались до  $1,3^\circ K$  в магнитном поле (пунктирные кривые) и без поля (сплошные кривые) (Турчинская и Фридман [221]).

системы рассматривался в работах Киттеля [252], Суху [253, 254] и наиболее подробно Филипповым [255] (см. также гл. 21, § 8). За подробностями отсылаем читателя к этим работам. Помимо указанной выше, по-видимому, существует еще одна физическая причина поверхностной анизотропии, связанная с иной симметрией окружения спинов на поверхности (Неель [169]), а именно образование антиферромагнитного поверхностного слоя, приводящего к односторонней поверхностной анизотропии (см. Суху [254]).

#### § 4. Распределение самопроизвольной намагниченности в кристалле

**1. Общие положения.** Определив основные типы взаимодействий в ферромагнитном кристалле, можно поставить вопрос о характере распределения в нем самопроизвольной намагниченности. Если бы действовали одни обменные силы и ферромагнетик был бы однородным по структуре, то на первый взгляд кажется, что он должен намагнититься до насыщения, соответствующего данной температуре, в направлении, отвечающем минимальному размагничивающему фактору. Этот вопрос, однако, не столь прост, поскольку из-за анизотропии кристалла могут возникнуть периодическое (например, спиральное) изменение ориентаций векторов  $I_s$  (см. гл. 22). Такое распределение соответствовало бы минимуму энергии обмена (23.1). Однако можно представить себе энергетически более выгодное распределение  $I_s$ , при котором размагничивающее поле вообще отсутствует и оказывается минимальной энергией (23.27). Это будет в том случае, если весь объем ферромагнитного образца разобьется на отдельные малые области с таким распределением ориентаций векторов  $I_s$  в них, что результирующая намагниченность всего образца в целом равна нулю, т. е.

$$\sum_{\text{(по образцу)}} I_s v_i = 0, \quad (23.39)$$

где  $v_i$  — объем  $i$ -й области.

Общим термодинамическим критерием для отыскания *равновесного* распределения самопроизвольной намагниченности  $I_s$  в ферромагнетике (как при  $H = 0$ , так и при  $H \neq 0$ ) является требование минимума его полного термодинамического потенциала. Последний весьма сложно зависит от внешних условий — температуры  $T$ , упругих напряжений и внешних электромагнитных полей (определяющих величину основных магнитных параметров  $I_s$ ,  $K$ ,  $\lambda$  и т. п.), а также от структурного состояния образца,

его формы и размеров. Современная теория ферромагнетизма не дает возможности определить термодинамический потенциал в общем случае. Она лишь может предсказать общий характер доменной структуры равновесного *квазиразмагниченного* состояния. Сложность решения общей задачи частично преодолевается с помощью последовательного решения *частных задач* по расчету отдельных «элементов» доменной структуры (граничных слоев между доменами, замыкающих областей вблизи дефектов и т. п.).

Тот факт, что в *естественном* термодинамическом равновесном состоянии ферромагнитный образец конечных размеров при  $H = 0$  практически всегда лишен результирующей намагниченности, объясняется тем, что, помимо обменного взаимодействия, стремящегося намагнитить тело, существуют магнитные силы, для которых наличие результирующего момента образца термодинамически невыгодно. Дело в том, что, как правило, при отливочной от нуля результирующей намагниченности в конечном образце на его наружной поверхности возникают поверхностные магнитные заряды ( $\text{Div } \mathbf{I}_s \neq 0$ ), связанные со скачком нормальной слагающей намагниченности. Эти заряды создают размагничивающее поле  $H_0$  с положительной энергией (23.28). Поэтому намагниченное состояние при  $H = 0$  оказывается неравновесным и возникает тенденция к процессу *саморазмагничивания* ферромагнитного образца, переводящего его из состояния максимальной результирующей намагниченности  $\mathbf{I}$ , которой можно достичь лишь в сильном магнитном внешнем поле, в *квазиразмагниченное* состояние с минимумом термодинамического потенциала. В ходе этого процесса саморазмагничивания действия обменного и магнитного взаимодействий противоположны. В результате «борьбы» этих противоположных тенденций устанавливается некоторое равновесное (компромиссное) состояние. Природа его определяется особенностями двух борющихся сил. Обменное взаимодействие оказывается более близкодействующим, чем магнитное. Именно поэтому в образце конечных размеров возникает такое равновесное пространственное распределение самопроизвольной намагниченности  $\mathbf{I}_s$ , когда во всем объеме тела, за исключением небольшой его части, практически сохраняется параллельность атомных магнитных моментов и вместе с тем удовлетворяется требование минимума магнитных взаимодействий ( $\text{Div } \mathbf{I}_s \approx 0, \text{div } \mathbf{I}_s \approx 0$ ). Интуитивно это и предсказал в 1907 г. в гипотезе доменов Вейсс [1]. Теоретическое обоснование эта гипотеза получила в работах Дорфмана [256], Френкеля и Дорфмана [257], Блоха [258] и, наконец, в фундаментальном исследовании Ландау и Лифшица [20].

Итак, мы видим, что любые нарушения однородности ферромагнитного образца (к ним относятся как внешняя граница, так и любые внутренние дефекты — чужеродные включения, неоднородности состава, дислокации, трещинки и пустоты, границы зерен в поликристаллах, блоки мозаики в монокристаллах, неоднородности внутренних напряжений и т. п.) вызывают тенденцию к образованию местных *замыканий магнитного потока* внутри образца, при котором на любой «поверхности» нормальная слагающая намагниченности в идеале должна исчезать ( $I_{sn} = 0$ ). В этом случае в подавляющей части объема выполнено требование минимума энергии обмена (однородность  $\mathbf{I}_s$ ), а также отсутствуют магнитные заряды ( $\text{Div } \mathbf{I}_s = 0, \text{div } \mathbf{I}_s = 0$ ). Однако при возникновении локальных замкнутых магнитных потоков, неизбежно появляются *границы раздела* между доменами. При этом появляется положительная энергия, связанная с существованием этих границ. Поскольку опыт показывает, что, несмотря на это обстоятельство, именно такое квазиразмагниченное состояние естественно для ферромагнитного образца, то отсюда напрашивается вывод, что поверхностная энергия границ между доменами меньше, чем объемная энергия размагничивающего поля (23.27). Лишь при намагничивании образца вдоль направления с нулевым размагничивающим фактором (однородный тор, намагниченный вдоль оси) можно ожидать



отсутствия доменов. В реальных кристаллах картина усложняется из-за наличия магнитной анизотропии, структурных и химических неоднородностей.

Френкель и Дорфман [257] рассчитали размеры доменов с учетом лишь конкуренции между обменными силами и размагничивающим действием поверхности. Было установлено, что линейные размеры доменов  $l$  зависят от размеров образца  $L$  по формуле

$$l \sim \sqrt{L}. \quad (23.40)$$

В частности, для тел средних размеров ( $L \approx 1 \text{ см}$ )  $l \approx 10^{-2} \text{ см}$ , т. е. вполне макроскопические размеры. Последнее оправдывает «классический» термодинамический подход к решению задачи об областях самопроизвольной намагниченности.

Строгую количественную теорию ферромагнитных доменов построили Ландау и Лифшиц [20, 27, 28], которые учли влияние энергии магнитной анизотропии. Намагниченность в доменах ориентируется вдоль осей легчайшего намагничивания. В случае однородного одноосного ферромагнитного кристалла (кобальт или любой материал, подвергнутый сильным односторонним напряжениям) домены, как правило, должны иметь форму плоскопараллельных слоев с поверхностями, параллельными оси легчайшего намагничивания. Равновесную толщину доменов  $d$  можно найти по формуле типа (23.40) и с коэффициентом, который определяется отношением энергии обмена к энергии магнитной анизотропии ( $\sim (A/Ka)^{1/4}$ )\*.

Вблизи поверхности форма доменов становится такой, чтобы уменьшить эффект размагничивания (рис. 23.11) даже ценой увеличения энергии анизотропии в поверхностных замыкающих областях, которые имеют форму трехгранных призм и где намагниченность направлена перпендикулярно оси легчайшего намагничивания, но параллельно поверхности образца. При плоской, но наклонной к легчайшей оси поверхности образца форма граничных замыкающих областей несколько усложняется. Таким образом, распределение самопроизвольной намагниченности, отвечающее минимуму свободной энергии, имеет характер распределения с *замкнутым магнитным потоком*. На рис. 23.12 приведена микрофотография, полученная с помощью так называемых полос Биттера — Акулова (см. ниже, § 8), которая наглядно доказывает существование подобной структуры доменов для случая монокристалла Fe — Si, поверхность которого совпадает с кристаллографической плоскостью (100). Одна из осей легкого намагничивания совпадает с нормалью к поверхности монокристалла, перпендикулярной к плоскости рисунка, а две другие лежат в плоскости рисунка (одна совпадает с направлением  $I_s$  в основных доменах, а другая — с направлением  $I_s$  в замыкающих областях). Если отказаться от трехгранных областей, замыкающих магнитный поток (рис. 23.11) (в одноосных кристаллах в этих областях вектор  $I_s$  совпадает с направлением труднейшего намагничивания), то на поверхности монокристалла появляются магнитные полюсы с переменным знаком:  $\text{Div } \mathbf{I} = \pm I_s$ . Эти полюсы будут создавать магнитное поле, обладающее энергией (23.33). Отношение энергии структуры с замкнутым потоком к энергии структуры

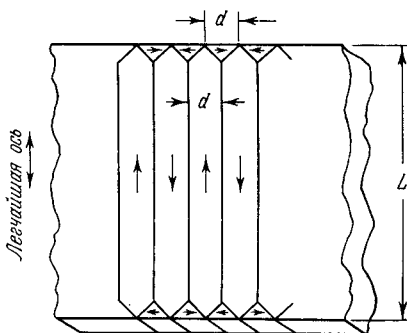


Рис. 23.11. Структура плоскопараллельных доменов в магнитном одноосном кристалле с трехгранными призматическими замыкающими областями у поверхности образца.

\*) Величина  $a$  имеет размерность длины и порядок постоянной кристаллической решетки, а  $K$  — константа эффективной магнитной анизотропии.

с разомкнутым потоком будет в основном определяться отношением константы магнитной анизотропии  $K$  к квадрату насыщения  $I_s^2$  ( $K$  определяет энергию замыкающих областей, а  $I_s^2$ , согласно (23.28), энергию размагничивающего поля). Таким образом, в случае, например, Со отношение  $K/I_s^2 \gg 1$ ,

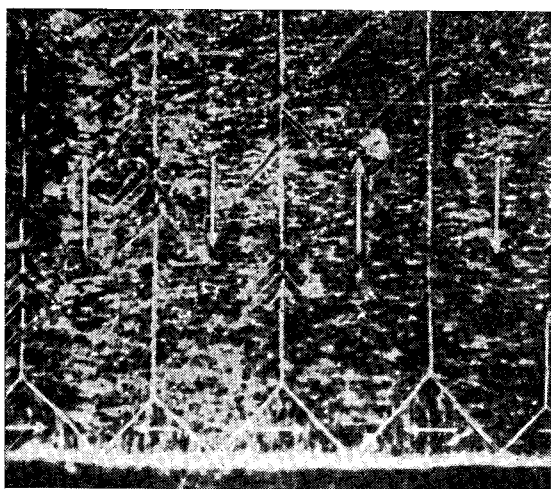


Рис. 23.12. Микрофотография полос Биттера—Акулова на поверхности монокристалла сплава Fe—Si. Наблюдаемая доменная структура находится в полном соответствии с теоретической схемой Ландау—Лифшица, показанной на рис. 23.11 (Вильямс, см. обзор [25]).

и поэтому энергия подобной структуры хотя и с разомкнутым потоком больше, чем с разомкнутым. В материалах же с  $K/I_s^2 < 1$  имеет место обратное соотношение. Более детальный расчет Лифшица [27, 28] показал, что по мере роста поверхностных трехграных замыкающих областей энергетически выгодным становится их расщепление с появлением клинообразных областей (рис. 23.13) и «магнитных» зарядов на поверхностях соприкосновения замыкающих областей между собой и с основными доменами (последнее нарушает условие полного исчезновения размагничивающего поля  $H_0 = 0$ ). По видимому, именно такая

структура реализуется в монокристаллах (см. ниже) (см. также [260]).

**2. Проблема граничного слоя между доменами.** Ландау и Лифшиц [20] определили также закон изменения ориентации намагниченности в блоховской границе\*), т. е. в граничном слое между доменами, эффективную толщину этого слоя  $\delta_{гр}$  и зависимость плотности поверхностной энергии  $\gamma_{гр}$  этого слоя от различных магнитных параметров. А именно, для толщины получена общая формула

$$\delta_{гр} \approx \left( \frac{A}{K_{эфф} a} \right)^{1/2} = \left( \frac{JS^2 \pi^2}{K_{эфф} a} \right)^{1/2}, \quad (23.41a)$$

где  $A$  (или  $J$ ) — параметр обмена,  $K_{эфф}$  — эффективная константа магнитной анизотропии. В случае Fe численная оценка при комнатной температуре дает для  $\delta_{гр}$  величину порядка 300 Å.

Из (23.41a) видно, что чем менее анизотропен материал, т. е. чем меньше  $K_{эфф}$ , тем толще граничный слой, а значит, менее резко оформлены отдельные домены. Кроме того, как указывалось выше, по мере роста температуры  $K_{эфф}$  сильно падает; это также приводит к тому, что граница теряет свою резкость по мере приближения к точке Кюри, где домены

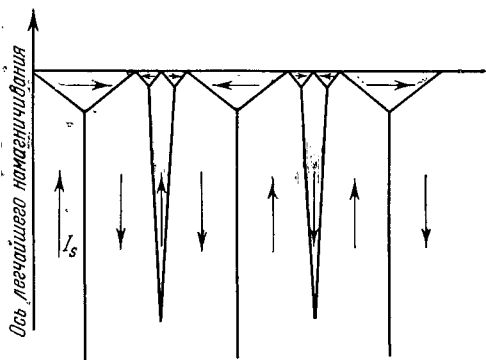


Рис. 23.13. Образование «клинообразных» замыкающих областей у поверхности магнитно-одноосного монокристалла (Лифшиц [27, 28]).

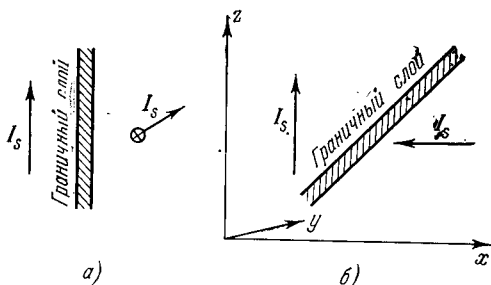
\*) Задача о граничном слое была решена Блохом [258], отсюда и общепринятый термин — *блоховская граница*.

вообще исчезают. Плотность свободной поверхностной энергии оказывается равной

$$\gamma_{\text{гр}} \approx 2 \left( \frac{AK_{\text{эфф}}}{a} \right)^{1/2} = 2\pi \left( \frac{JSK_{\text{эфф}}}{a} \right)^{1/2}. \quad (23.416)$$

Формулы (23.41а) и (23.41б) можно получить из простых энергетических оценок. Из выражения (23.2) видно, что энергия обмена соседних спинов в двух соседних плоскостях кристалла, самопроизвольные намагниченности которых «повернуты» на угол  $\varphi$ , пропорциональна  $A\varphi^2$ . Если через  $\vartheta$  обозначить угол между  $I_s$  в

атомной плоскости переходного слоя и легчайшей осью, то  $\varphi = a d\vartheta/dx$  ( $a$  — величина порядка параметра решетки, ось  $x$  направлена перпендикулярно границе). Если полный (на  $180^\circ$ ) поворот вектора  $I_s$  происходит на полной толщине слоя  $\delta_{\text{гр}}$  вдоль оси  $x$ , то  $d\vartheta/dx \approx \pi/\delta_{\text{гр}}$ . Число спинов на единицу площади



граничного слоя, участвующих в нарушении однородности намагниченности, пропорционально  $\delta_{\text{гр}}$ , а энергия  $\sim \varphi^2$ , приходящаяся на каждую пару спинов, будет обратно пропорциональна  $\delta_{\text{гр}}$ . Поэтому полная положительная энергия

обмена на единицу поверхности границы (в которой находится  $a^{-2}$  штук пар) пропорциональна  $A/a\delta_{\text{гр}}$ , т. е. в  $\delta_{\text{гр}}/a$  раз меньше, чем при резком повороте направления  $I_s$  на длине  $a$  на  $180^\circ$ , когда эта энергия была бы пропорциональна  $A/a^2$ . Отсюда видно, что обменные силы стремятся сделать граничный слой между доменами по возможности более плавным, увеличивая его толщину  $\delta_{\text{гр}}$ . Однако последнее невыгодно для энергии магнитной анизотропии, которая растет пропорционально толщине слоя  $\delta_{\text{гр}}$ , ибо векторы  $I_s$  в слое направлены не по легчайшей оси. Таким образом, полная плотность энергии  $\gamma_{\text{гр}}$  равна

$$\gamma_{\text{гр}} = \gamma_{\text{об}} + \gamma_{\text{аниз}} = \frac{\alpha}{\delta_{\text{гр}}} + \beta\delta_{\text{гр}}, \quad (23.42)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные, не зависящие от  $\delta_{\text{гр}}$  и соответственно пропорциональные параметру обмена  $A$  и эффективной константе анизотропии  $K_{\text{эфф}}$ . Из условия минимума выражения (23.42)

$$\frac{\partial \gamma_{\text{гр}}}{\partial \delta_{\text{гр}}} = -\frac{\alpha}{\delta_{\text{гр}}^2} + \beta = 0$$

легко находим оценочные формулы (23.41а) и (23.41б).

Из формулы (23.41б) видно, что чем менее анизотропен материал, тем меньше величина  $\gamma_{\text{гр}}$ . Численные оценки показывают, что, например, в случае Fe при комнатной температуре ( $K_2 \approx 4,6 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ ,  $A \approx \frac{k_B \Theta}{5} \approx 0,3 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$ ,  $S = 1$ ,  $a = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ) величина плотности энергии — порядка  $4,0 \text{ эрг/см}^2$  и  $\delta_{\text{гр}} \approx 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . Ниже мы увидим, что характер и величина неоднородностей энергии  $\gamma_{\text{гр}}$  в материале в основном и определяет процессы намагничивания в области слабых магнитных полей.

Расчет Ландау и Лифшица [20] обобщили Ширококов [259] и Холоденко [261], которые учли присутствие внешнего магнитного поля (см. также Неель [162]). Последняя задача была рассмотрена также

в работах Дёринга [262], Гемперле и Зелени [263] и Мицека [264]. Обобщение этого расчета на случай кристалла с несколькими осями легчайшего намагничивания произвели Ширококов [259], Лифшиц [27, 28], Неель [265],

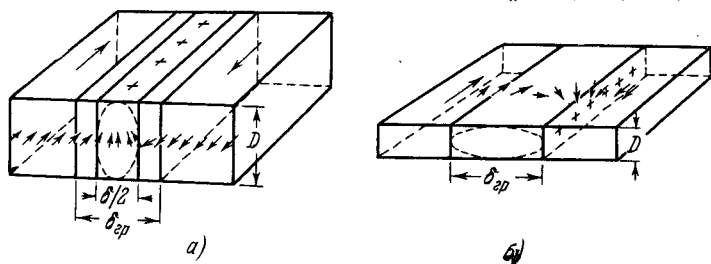


Рис. 23.15. Два основных типа граничных слоев между доменами в тонких пленках: а) блоховский, б) неселевский.  $\delta_{гр}$  — толщина слоя,  $D$  — толщина пленки.

Вонсовский [266] [см. также монографию Вонсовского и Шура (1948)], Киттель [24] и особенно Лилли [267] (см. также монографию Кнеллера (1962) и обзор Дёринга [41] и Кронмюллера [268]). В этом случае при некоторых условиях возникает возможность не только существования антипараллельных или  $180^\circ$ -соседств между доменами (рис. 23.12), но

и два типа соседств со взаимно перпендикулярной ориентацией намагниченности ( $90^\circ$ -соседства) (рис. 23.14). Как указал Лифшиц [27, 28], здесь необходимо учитывать не только энергию магнитной анизотропии, но и магнитоупругую энергию, так как из-за явления магнитоупругости равновесное распределение самопроизвольной намагниченности существенно зависит от упругих напряжений.

Более сложны соседства в случае кристаллов Ni, где оси легкого намагничивания совпадают с тригональными осями типа [111] и возможны три типа соседств с углами между  $I_s$  в соседних доменах:  $180^\circ$ ,  $109,47^\circ$  и  $70,53^\circ$ .

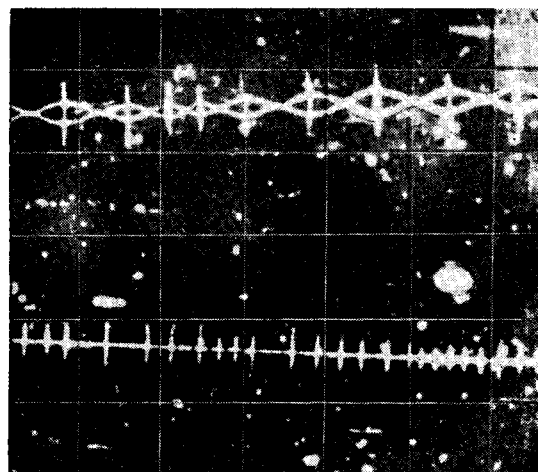


Рис. 23.16. Порошковые осадки типа «цепочки» (верхняя часть фотографии) и типа «тире» (нижняя часть) (Мун [291]).

Как было уже ясно из работы Ландау и Лифшица [20] и как это было установлено Неелем [265] и Вонсовским [266], характер изменения ориентации  $I_s$  в граничном слое различных типов должен удовлетворять условию  $\text{div } I_s = 0$  (или условию  $\text{Div } I_s = 0$  или  $nI_{s1} = nI_{s2}$ , где  $n$  — единичный вектор нормали к плоской границе, а  $I_{s1}$  и  $I_{s2}$  — самопроизвольные намагниченности соседних доменов). Однако возможны случаи, когда это условие нарушается, например в тонких ферромагнитных пленках (см. [284—287]), и, тогда мы имеем дело не с блоховским граничным слоем, а с неселевским слоем, в котором вращение вектора  $I_s$  происходит не в плоскостях, параллельных плоскости граничного слоя, а в перпендикулярной ему плоскости (рис. 23.15). При такой структуре слоя на участках поверхности кристалла, где выходят слои, магнитные заряды не образуются (ср. рис. 23.15, а и 23.15, б; см. также работы [300—303]).

Исследования порошковых осадков на тонких пленках (толщиной 100—300 Å) проводили Вильямс и Шервуд [288], Гардо и Унатогава [289],

Миддельхук [290]. На пленках с толщинами от 300 Å до 1000 Å наблюдались (см., например, работу Муна [291]) весьма своеобразные типы граничных слоев между доменами, изображенные на рис. 23.16, — типа цепочки («chain») и типа тире («cross-line»). Хубер и др. [292] и Метфессель и др. [293] предложили специальную модель для объяснения этих типов осадков, которая изображена в виде схем на рис. 23.17 \*).

Квантовомеханическая трактовка проблемы граничного слоя рассмотрена в работах Херринга [294], Огучи [295] и др. [296—299].

В реальных кристаллах из-за неизбежных структурных неоднородностей картина, конечно, значительно усложняется. Но во всяком случае можно сказать, что граница между доменами располагается так, чтобы вызванное ею увеличение свободной энергии ферромагнитного кристалла было минимальным. Поэтому в общем случае граница не обязательно будет плоской. В случае антипараллельных соседств границы располагаются, как правило, по местам с минимумом остаточных внутренних напряжений, где величина  $K_{эфф} \sim \alpha K + \beta \sigma$  минимальна, а следовательно, по (23.41б) минимальна и энергия  $\gamma_{гр}$ . В случае же 90°-соседств граница располагается в местах изменения знака внутренних напряжений (так как именно из-за изменения знака  $\sigma$  оси легчайшего намагничивания соседних областей различны \*\*).

3. Микромагнетизм (общая постановка проблемы). В работе Ландау и Лифшица [20] была впервые сформулирована общая программа теории ферромагнитных доменов и проведен расчет для частного случая одномерной задачи с простейшими граничными условиями. Уравнения этой задачи в наиболее общей постановке получил Броун [361, 362] (см. также его книги [156, 360], а также обзоры [365, 366] и обзоры Штрикмана и Тревеса [363] и Деринга [41]); в развитой им теории микромагнетизма (micromagnetics). В трактовке Бруна намагниченность определяется выражением  $I = I_s v$  ( $I_s$  — постоянная величина вектора  $I$ , а его направление определяется вектором  $v = v_x l_x + v_y l_y + v_z l_z$ , где  $l_x, l_y, l_z$  — единичные векторы вдоль осей  $x, y$  и  $z$ , а  $v_x(r), v_y(r)$  и  $v_z(r)$  — направляющие косинусы вектора  $v$  (относительно этих осей) изменяется непрерывно от точки к точке (в связи с этой задачей см. также [260]).

В статической задаче микромагнетизма домены вначале не должны постулироваться. Функция  $v(x, y, z)$  ищется как решение вариационной задачи путем минимизации суммарной потенциальной энергии системы  $W$ , равной сумме:

1) обменной энергии

$$F_{об} = C \int [(\nabla v_x)^2 + (\nabla v_y)^2 + (\nabla v_z)^2] d\tau,$$

где  $C$  — параметр обмена;

2) энергии эффективной магнитной анизотропии

$$F_{аниз} = \int \omega_A(r, v) d\tau,$$

где функция  $\omega_A$  обладает симметрией кристалла;

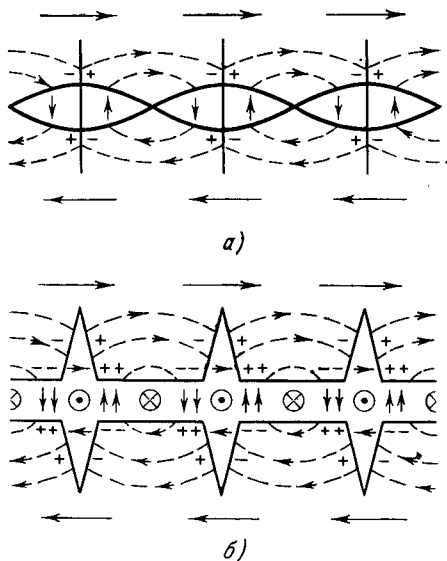


Рис. 23.17. Схема границ типа «цепочки» (а) и типа «тире» (б). Стрелки показывают направление намагниченности, а плюсы и минусы — знаки магнитных полюсов. Эта схема поясняет происхождение порошковых осадков, показанных на фотографиях рис. 23.16 (Метфессель и др. [293]).

\*) Подробнее о граничных слоях в пленках (например, о «двойных слоях» и т. п.) см. в книге Крейка и Теббла (1965), а также в работах [304—327].

\*\*) Обстоятельный обзор современного состояния вопроса о распределении намагниченности в доменных границах дали Деринг [41] и Кронмюллер [268] (см. также работы [328—359]).

3) собственной магнитной энергии (размагничивающих полей)

$$F_{\text{разм}} = -\frac{1}{2} \int I_s \mathbf{v} \mathbf{H}_\ominus d\tau = -\frac{1}{8\pi} \int H_\ominus^2 d\tau,$$

где  $\mathbf{H}_\ominus$  определяется из уравнения магнитостатики  $\text{div } \mathbf{H}_\ominus = -4\pi \text{div } (I_s \mathbf{v})$ ;  
4) энергии взаимодействия с внешними полями

$$F_H = - \int I_s \mathbf{v} \mathbf{H} d\tau.$$

Кроме того, необходимо еще добавить граничные условия (в общем случае следует учесть также поверхностную анизотропию). При обобщении задачи на динамический случай [364] необходимо также учесть инерционный член (кинетическую энергию) и диссипативные члены (затухание, релаксация границ и т. п.).

Вариационная процедура приводит к системе нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных (см. [361, 367, 156, 360, 41]), которые в векторной записи имеют вид

$$\left\{ \mathbf{v} \left[ 2C\nabla^2 \mathbf{v} - \frac{\partial \omega_A}{\partial \mathbf{v}} + I_s (\mathbf{H} + \mathbf{H}_\ominus) \right] \right\} = 0, \quad (23.43)$$

и к граничным условиям

$$\left[ \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{H}} \right] = 0, \quad (23.44)$$

где

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \rightarrow \frac{\partial}{\partial v_x} \mathbf{l}_x + \frac{\partial}{\partial v_y} \mathbf{l}_y + \frac{\partial}{\partial v_z} \mathbf{l}_z,$$

а  $\partial/\partial \mathbf{H}$  означает дифференцирование вдоль внешней нормали к поверхности образца. Поскольку уравнения Броуна (23.43) нелинейны, то их можно проинтегрировать лишь численно, либо если ставить задачу найти аналитическое решение, следует применить какую-нибудь процедуру линеаризации. Аналитическое решение можно получить также в случае идеального эллипсоида в однородном внешнем поле (Броун [367]), бесконечного кругового цилиндра (Аарони и Штрикман [368], Аарони [369], Штрикман и Тревес [370]). Эти задачи представляют особый интерес при расчете магнитного состояния малых ферромагнитных частиц, к рассмотрению которых мы и переходим.

## § 5. Малые (однодоменные) ферромагнитные частицы \*)

В связи с проблемой доменов получила большое развитие и проблема магнитных свойств малых ферромагнитных частиц и тонких пленок. Для того чтобы ясно представить себе значение этого вопроса, нужно уточнить, что мы должны понимать под *малыми* ферромагнитными частицами и *тонкими пленками*. Массивные ферромагнитные образцы, с которыми обычно имеют дело на практике, содержат очень большое число доменов \*\*). Если уменьшать размеры образца, например, дробя его в мелкий порошок, то размеры его частиц постепенно могут стать соизмеримыми с равновесными размерами домена. Основной причиной этого является то, что при уменьшении размеров частицы удельный вес поверхностной энергии граничных слоев между доменами возрастает, и она становится сравнимой или даже большей, чем объемная энергия собственного магнитного поля образца, лишенного структуры областей с замкнутым потоком. Таким образом, в результате дробления материала наступает такой момент, когда весь объем образца занимает один домен, а это означает, что возникает *однодоменное состояние*, т. е. частица превращается в миниатюрный постоянный магнит. На возможность этого явления впервые было указано в работе Френкеля и Дорфмана [257]. В настоящее время изучение этого явления приобрело актуальный интерес в связи с проблемой высококоэрцитивных сплавов (см. ниже).

\*) По этому вопросу имеется весьма обстоятельный обзор Кнеллера [371].

\*\*) В качестве исключения можно указать на случай замкнутых монокристаллических рамок (см. ниже), в которых размеры доменов соизмеримы с размерами образца.

В работе Френкеля и Дорфмана энергия граничного слоя была переоценена почти на два порядка величины, что, естественно, зависило и величину критического размера частиц, ниже которого наступает однодоменное состояние. Более точные расчеты были проделаны Киттелем [161], Неелем [372, 373], Стонером и Вольфартом [374, 158]. Строгое решение этой проблемы дано в работах Кондорского [375, 376], Броуна [367], а также Фрея и др. [377]. Кондорский установил «критерий абсолютной однодоменности» \*) и дал теорию магнитных свойств мелкодисперсных ферромагнетиков. Он указал, что в предшествующих работах при расчете критических размеров ферромагнитных частиц не рассматривались состояния, соответствующие минимуму энергии, и не определялось влияние магнитного поля на распределение намагниченности внутри частицы, из-за чего не учитывалась возможность нарушения «однодоменности» в процессе перемагничивания.

Условие однородности намагниченности в частице сводится к требованию, чтобы приращение свободной энергии  $\Delta F$  при любом нарушении однородности оказывалось положительным

$$\Delta F = \Delta F_{об} + \Delta F_{аниз} + \Delta F_{разм} + \Delta F_H > 0.$$

Здесь  $\Delta F_{об}$ ,  $\Delta F_{аниз}$ ,  $\Delta F_{разм}$  и  $\Delta F_H$  — соответственно приращения обменной энергии, энергии магнитной анизотропии, энергии собственного

поля магнитных зарядов частицы и энергии относительно внешнего магнитного поля, возникающие при нарушении распределения самопроизвольной намагниченности в частице с замкнутым магнитным полем. Например, для частиц в форме вытянутых цилиндров или эллипсоидов вращения, согласно Кондорскому, осуществляется такое распределение намагниченности, при котором слагающая  $I_z$  вдоль большой оси образца  $z$  остается однородной, а поперечная слагающая  $I_{\perp}$  вращается в плоскости, перпендикулярной оси  $z$  (рис. 23.18). (Возможны, конечно, и иные способы распределения намагниченности.) В плоскости, проходящей через ось  $z$  (рис. 23.18, б), направление  $I_s$  определяется постоянным углом  $\theta$ , который образует  $I_s$  с осью  $z$ , а само положение этой плоскости определяется азимутом  $\varphi$ , отсчитываемым от оси  $x$ , который является функцией только  $z$  и меняется в пределах от  $-\varphi_0$  до  $+\varphi_0$  \*\*).

Расчет критических размеров частицы, при котором она становится абсолютно «однодоменной», заключается в определении компонент вектора намагниченности  $I_x(x, y, z)$ ,  $I_y(x, y, z)$ ,  $I_z(x, y, z)$ , соответствующих минимуму полной свободной энергии  $F$  частицы.

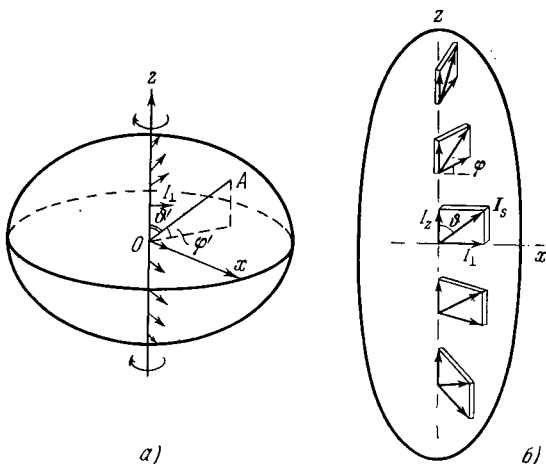


Рис. 23.18. Один из возможных типов распределения самопроизвольной намагниченности в малой «однодоменной» ферромагнитной частице эллипсоидальной формы. На схеме а) показано вращение компоненты  $I_{\perp}$  в плоскостях, перпендикулярных оси  $z$ .  $OA$  — направление легкой оси ( $\theta'$ ,  $\theta''$ ). На схеме б) то же для вектора  $I_s$  и его компонент  $I_z$  и  $I_{\perp}$  (Кондорский [376]).

\*) Термин «однодоменность» означает, что весь объем ферромагнитной частицы занят одним доменом.

\*\*\*) Это означает, что ось  $x$  выбрана так, что в среднем поперечном относительно  $z$  сечении образца она совпадает с  $I_{\perp}$  ( $\varphi = 0$ ); ось легкого намагничивания в общем случае не совпадает ни с осью  $z$ , ни с осью  $x$  и определяется углами  $\theta'$  и  $\theta''$  (см. рис. 23.18, а).

Задача определения распределения намагниченности, удовлетворяющего минимуму  $F$ , решается при условии постоянства величины самопроизвольной намагниченности  $I_s$  (исключается парапроцесс), постоянства константы магнитной анизотропии  $K$  и параметра обменной энергии  $A$ . Если задачу о распределении  $I(x, y, z)$  удастся решить, то следует попытаться также найти критический размер частицы.

Пусть частица имеет форму эллипсоида с большой полуосью  $L$  и малой полуосью  $R$ ; пусть ось  $L$  совпадает с единственной осью легкого намагничивания (случай одноосного кристалла) и вдоль нее направлено внешнее поле  $H$ . Тогда, по Кондорскому, частица будет абсолютно однодоменной, если

$$R \leq R_0 = \frac{0,95}{I_s} \sqrt{\frac{10cA}{a_0 N_R}}, \quad (23.45)$$

где  $N_R$  — размагничивающий фактор вдоль малой оси частицы,  $a_0$  — параметр решетки,  $c = 1/2; 1, 2$  соответственно для п. к., о. ц. к и г. ц. к. решетки.

Следует различать случай слабой и сильной анизотропии. В первом случае ширина граничного слоя  $\delta_{гр}$ , согласно (23.41а), велика и может значительно превосходить критические размеры частицы ( $\delta_{гр} \gg R_0$ ). Расчеты Броуна [367], Фрея и др. [377] приводят к формуле, подобной (23.45):

$$R_0 = \frac{c}{I_s} \sqrt{\frac{A}{N_R}}. \quad (23.46)$$

Постоянная  $c$  меняется от 2,60 (для цилиндра с  $N_R = 2\pi$ ) до 2,95 (для сферы с  $N_R = 4\pi/3$ ). Например, в случае сферической частицы Fe ( $A \approx 0,8 \cdot 10^{-6}$  эрг/см,  $I_s = 1700$  гс) имеем  $R_0 = 0,78 \cdot 10^{-6}$  см, а  $\delta_{гр} = 5 \cdot 10^{-6}$  см. В случае больших энергий анизотропии имеем обратное неравенство:  $R_0 \gg \delta_{гр}$ , и тогда расчет дает

$$R_0 = \frac{9\gamma_{гр}}{4\pi I_s^2}. \quad (23.47)$$

Например, в случае MnVi имеем  $\gamma_{гр} \approx 12$  эрг/см<sup>2</sup>,  $I_s = 600$  гс и  $R_0 \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$  см, в то время как  $\delta_{гр} \approx 10^{-6}$  см, т. е.  $R_0 \gg \delta_{гр}$ .

Опытное доказательство однородности намагниченности в мелких ферромагнитных порошинках дали впервые Антик и Кубышкина [378] в связи с изучением ферромагнитных амальгам ртути. Хауль и Шоон [379], Бейшер и Винкель [380], Винкель и Хауль [381] обнаружили однородности намагниченности в аэрозолях  $\delta = \text{Fe}_2\text{O}_3$  и Ni при средних размерах порядка 100—200 Å, что хорошо согласуется с теоретическими оценками. Элмор [382] и Хипс [383] обнаружили подобное явление на ферромагнитных коллоидах. Неель [384] исследовал вопрос о влиянии тепловых флуктуаций на намагниченность очень мелких ферромагнитных частиц и показал, что устойчивость намагниченности обеспечивается при размерах частиц не меньше чем 50 Å.

Киттель и др. [385] произвели весьма наглядный опыт, который показывает, что магнитные свойства тонких ферромагнитных порошков определяются свойствами одного домена. Можно рассчитать магнитные поля  $H_s$ , требуемые для насыщения ферромагнитного образца, состоящего из суспензии магнитных частиц, вкрапленных в немагнитную матрицу (когда степень растворения велика и магнитным взаимодействием между частицами можно пренебречь). Киттель установил, что в случае однодоменных частиц значение поля  $H_s$  будет значительно меньше, чем в случае многодоменных частиц. Наблюдения на никелевом порошке (размеры частиц порядка  $200 \pm 50$  Å) показали, что для однодоменных частиц  $H_s \approx 550 \pm 50$  э, а для многодоменных  $H_s \approx 2100 \pm 100$  э. Теория дает соот-



ветственно  $H_s = 2K/I_s \approx 150$  э (при слипании однодоменных частиц это значение может быть заниженным) и  $H_s = 4\pi I_s/3 \approx 2100$  э.

Может возникнуть вопрос о том, что произойдет со свойствами малых ферромагнитных частиц, если мы будем продолжать уменьшать размеры частиц значительно ниже критических размеров, определяемых формулой типа (23.46) или (23.47). Как показал Вонсовский [386] (см. также Вонсовский (1953)), в случае металлов или сплавов необходимо считается с квантовым характером кооперативного явления ферромагнетизма. Если линейные размеры ферромагнитного образца будут равны некоторой величине  $\delta_0$ , то, согласно соотношению неопределенностей квантовой механики, импульс  $p$  электрона (который свободно распространяется в этом объеме) обладает неопределенностью, определяемой из соотношений неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta p \approx \frac{\hbar}{\delta_0}. \quad (23.48)$$

Тогда энергия  $\Delta \epsilon_0$  электрона, обусловленная тем, что электрон как бы «чувствует» границы того объема, в который он заключен, станет равной

$$\Delta \epsilon_0 \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m\delta_0^2}. \quad (23.49)$$

Если в формулу (23.49) подставить  $\hbar^2 \approx 1,2 \cdot 10^{-54}$ ,  $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ , то получим

$$\Delta \epsilon_0 \approx \frac{10^{-27}}{\delta_0^2}. \quad (23.50)$$

Приравнивая эту «нулевую энергию» (23.50) энергии обмена  $A \approx k_B \Theta$ , которая является энергией магнитного упорядочения, можно легко определить критический линейный размер  $\delta_0$  ферромагнитного образца, при котором в силу разупорядочивающего действия нулевой энергии (аналогичного действию теплового движения) ферромагнетизм исчезает при всех температурах. Из этого сравнения мы видим, что для обычных ферромагнетиков с высокой точкой Кюри (порядка 500—1000° К) эти критические размеры составляют

$$\delta_0 \approx 10 \text{ \AA}, \quad (23.51)$$

т. е. порядка нескольких межатомных расстояний. Упомянутые выше опыты с аэрозолями, а также наблюдения Кёнига [387], который с помощью эффекта Фарадея показал, что ферромагнетизм в железе исчезает, когда размеры частиц просвечиваемой пленки не превышают 10—12 Å, подтверждают вышеприведенную теоретическую оценку. Более подробно с теорией магнитной структуры мелких частиц можно познакомиться в обзорах Пейна [388], Штрикмана и Тревеса [363], Кнеллера [371].

Шур и его сотрудники \*) методом порошковых фигур изучили доменную структуру малых частиц сплава Mn — V и обнаружили, что переход из многодоменного состояния (в сравнительно крупных частицах с диаметром 100 Å) в однодоменное состояние (в очень мелких частицах  $\leq 50$  Å) происходит через состояние с переходной магнитной структурой, которая наблюдается в частицах с размерами несколько больше критических. В состоянии с переходной магнитной структурой в пределах частицы есть только один основной домен и вблизи поверхности сохраняются лишь замыкающие области (рис. 23.19).

Весьма интересен вопрос о поведении отдельной однодоменной частицы, а также их совокупностей во внешнем магнитном поле. Нет оснований считать, что однодоменность не может быть нарушена в присутствии внешнего поля. Если же такого нарушения нет, то перемагничивание одно-

\*) Эти исследования описаны в обзорных статьях Шура [389, 390] и в его оригинальных работах с сотрудниками [391—408].

доменной частицы происходит путем только одного процесса вращения \*) (подробнее см. ниже § 11 и 13). В общем случае процесс перемангничивания будет определяться анизотропией формы частиц, кристаллографической и магнитной анизотропией (по этому вопросу см. работы [409—411]).

В случае совокупности однодоменных частиц, рассматривая процесс перемангничивания, весьма важно учитывать их магнитное взаимодействие.

Этот учет представляет собой очень сложную задачу. Расчеты обычно проводятся для упрощенных моделей (см. работы [373, 24, 369, 412—416]).

Влияние межчастичного взаимодействия учитывается введением коэффициента упаковки, определяемого средним расстоянием между центрами частиц и их средними размерами и формой. Следует иметь в виду, что взаимодействие в порошках однодоменных частиц может также изменить и условия для их критических размеров (23.45). На это впервые указал Кондорский [376] (см. также Аарони [369] и Уэрринг [418]). Опытное доказательство этого факта дано в работе Морриша и Уатта [417]).

При рассмотрении процесса вращения в однодоменной частице мы предполагали выше, что ее намагниченность остается однородной и после начала этого процесса во внешнем поле. Однако, как это следует из работ Кондорского [375, 376], а также Броуна, Морриша и др. [159, 366, 367, 377, 369, 371], при некотором поле, которое иногда называют полем зарождения (nucleation-field), намагниченность становится неоднородной, а вращение некогерентным. Однако пока еще нет достаточно убедительного и непосредственного сравнения теории с опытом. Дело в том что все теоретические расчеты проводятся для тел правильной формы (эллипсоид, цилиндр и т. п.), а опыты ведутся на частицах неправильной формы, например на «усах» и т. п. (см. работу Люборского и Морелока [419]).

Джекобс и Бин [212], Джекобс и Люборский [420] указали, что некогерентного вращения можно ожидать также в системе связанных в цепочки однодоменных частиц. Каждая из частиц намагничена однородно, а между частицами действуют дипольные магнитные силы, что и приводит к неоднородному вращению по цепочке в целом. На рис. 23.20 показаны различные типы процессов перемангничивания в отдельных частицах цилиндрической формы и их цепочек.

Достаточно убедительным опытным доказательством существования однодоменного состояния в ферромагнитных порошках может служить, например, наблюдаемая зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от средних размеров частиц порошка \*\*). На рис. 23.21 приведены данные [419] для этой зависимости для порошков Fe, Co, Mn — Вi и некоторых ферритов

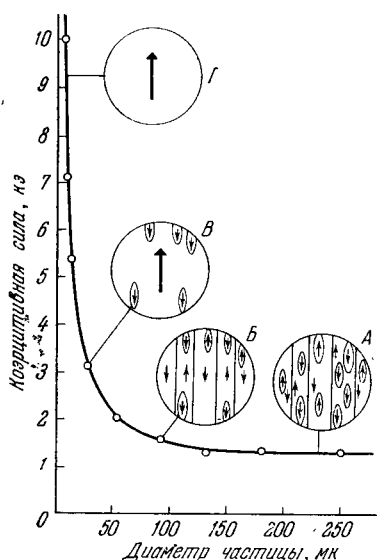


Рис. 23.19. Связь диаметра частиц сплава Mn — Вi с коэрцитивной силой и схемы доменных структур, А — многодоменная структура, В — многодоменная без поверхностных замыкающих областей, В — переходная структура, Г — однодоменное состояние (Шур [389]).

\*) Эту проблему подробно рассмотрели Стонер и Вольфарт [158]. См. также обзор Кнеллера [371].

\*\*\*) Другие эксперименты описаны в работах Киттеля и др. [421], Вейля [422], Морриша и Юю [423], (см. также [424—432]). В частности, в работе [423] с помощью очень чувствительной аппаратуры была снята прямозонная петля с отдельной малой частицы, что может служить непосредственным доказательством однодоменности. Однако при этом остается неясным вопрос о когерентности необратимого вращения.

(см. также рис. 23.19). Вначале с уменьшением средних размеров частиц порошка  $H_c$  начинает возрастать, достигает максимума (при размерах  $\geq 100 \text{ \AA}$ ), а затем падает, стремясь к нулю в области суперпарамагнитного состояния (см. ниже § 6). Заметим, что наблюдаемый максимум  $H_c$  заметно ниже предсказываемого теорией. Это расхождение, по-видимому,

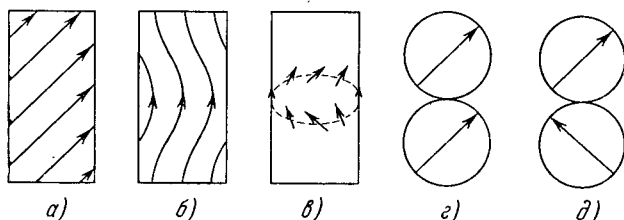


Рис. 23.20. Различные типы процессов перемагничивания в однодоменных частицах (а) однородное вращение, б) изгибание; в) завихрение) и в их цепочках (г) параллельное, д) веерообразное вращение).

связано с влиянием взаимодействия между частицами, а также с некогерентными процессами перемагничивания, обусловленными неоднородностью намагниченности частиц. Это же расхождение можно, наоборот,

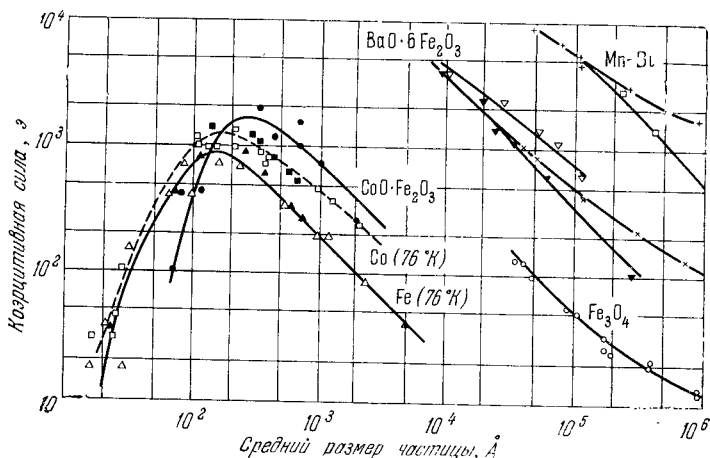


Рис. 23.21. Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от средних размеров частиц различных ферромагнитных порошков (в логарифмическом масштабе) (Люборский и Морелок [419]).

рассматривать как косвенное доказательство существования некогерентных процессов перемагничивания в ферромагнитных мелких частицах. Укажем еще некоторые работы по однодоменным частицам [433—455].

## § 6. Суперпарамагнетизм

**1. Мелкие ферромагнитные частицы.** При уменьшении размеров однодоменных частиц и при сохранении в них самопроизвольной намагниченности (если температура остается ниже точки Кюри) начинает расти вероятность тепловых флуктуаций в направлениях магнитного момента  $M$  частицы; на этот тип броуновского вращения момента впервые указал Неель [384], а для состояния таких частиц Бин [426] ввел термин *суперпарамагнетизм*. Момент  $M$  стремится ориентироваться вдоль направления легчайшего намагничивания, определяемого суммарной магнитной анизотропией частицы. Для поворота вектора  $M$  из этого направления необходимо преодолеть энергетический барьер величиной  $K_{эфф}V$ , где  $K_{эфф}$  — константа суммарной анизотропии, а  $V$  — объем частицы.

Энергия одноосной однородно намагниченной частицы равна

$$\mathcal{E} = VK_{\text{эфф}} \sin^2 \varphi - VMH \cos(\vartheta - \varphi),$$

где  $\varphi$  и  $\vartheta$  — углы между осью легчайшего намагничивания и соответствующими векторами  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{H}$ . В полях, меньших критического:  $H_k = 2K_{\text{эфф}}/I_s$  существуют две равновесные ориентации вектора  $\mathbf{M}$  в частице: с  $\varphi_1 = 0$  и  $\varphi_2 = \pi$ . Оба эти состояния разделяет энергетический барьер с  $\mathcal{E}_{\text{макс}}$ . Вероятность перехода из состояния с  $\varphi_1$  в состояние с  $\varphi_2$  дается формулой (см. работу Бруна [456])

$$w_{12} = f_{12} \exp [ - (\mathcal{E}_{\text{макс}} - \mathcal{E}_1) / k_B T ],$$

$$w_{21} = f_{21} \exp [ - (\mathcal{E}_{\text{макс}} - \mathcal{E}_2) / k_B T ].$$

Здесь  $f_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ) — слабо зависящий от  $T$  частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы в эффективном внешнем поле

$$f_{ij} \approx \frac{\gamma}{2\pi} H_{\text{эфф}} = f_0,$$

где  $\gamma/2\pi = 2,8 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1} \text{ э}^{-1}$  (при  $g = 2,00$ ). Отсюда для времени релаксации  $\tau_0$  находим

$$\tau_0 = (w_{12} + w_{21})^{-1}.$$

Для того чтобы частица вела себя как суперпарамагнитная, необходимо, чтобы отношение времени, необходимого для наблюдения  $t'$ , ко времени релаксации удовлетворяло условию  $t'/\tau_0 > 1$ . Из вышеприведенных формул этому условию можно придать форму:

$$1 \leq \ln(2t'f_0) \frac{2k_B T}{VI_s H_k}.$$

Отсюда видно, что если частица при данном объеме  $V$ , температуре  $T$  и времени  $t'$  (или частоте измерительного поля  $2\pi/t'$ ) находится в суперпарамагнитном состоянии, то при другой измерительной частоте (с меньшим  $t'$ ) она может вести себя как обычная однодоменная частица с моментом, не испытывавшим термических флуктуаций ориентаций. Поэтому можно ввести критический объем для суперпарамагнитного состояния

$$V_k = \frac{2k_B T \ln(2t'f_0)}{I_s H_k}$$

(см. Шуэле и др. [457]).

Тепловые флуктуации направлений момента  $\mathbf{M}$  становятся весьма вероятными, когда средняя тепловая энергия  $k_B T$  делается сравнимой или большей энергии анизотропии  $K_{\text{эфф}} V$  ( $k_B T \gtrsim K_{\text{эфф}} V$ ). В типичных ферро- или ферримагнитных веществах  $K_{\text{эфф}} \approx 10^7 - 10^3 \text{ эрг/см}^3$ , поэтому при  $T \approx 100^\circ \text{ К}$  ( $k_B \approx 10^{-16} \text{ эрг/град}$ ), когда  $k_B T \approx 10^{-14} \text{ эрг}$ , тепловые флуктуации становятся заметными в частицах, объем которых меньше чем  $10^{-21} - 10^{-17} \text{ см}^3$  или линейные размеры меньше чем  $10 - 100 \text{ \AA}$ . При этих условиях совокупности таких частиц ведут себя по отношению к воздействию внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  и температуры подобно парамагнитному газу молекул с той лишь разницей, что в газе в результате тепловых флуктуаций (столкновений) изменяют ориентацию сами молекулы вместе со своими магнитными моментами, а однодоменные частицы остаются неподвижными, меняется лишь ориентация их магнитного момента  $\mathbf{M}$  под действием тепловых флуктуаций. Несмотря на это различие, качественно эффект оказывается в обоих случаях одинаковым. Это и дало Бину [426] основание ввести особый термин *суперпарамагнетизм* для поведения систем однодоменных частиц в поле (при выполнении условия  $k_B T \gtrsim$

$\gg K_{\text{эфф}}V$  \*). В суперпарамагнетиках элементарными носителями магнетизма являются не отдельные молекулы, а их совокупности — макрочастицы, содержащие до  $10^3$ — $10^6$  атомов \*\*). Зависимость намагниченности суперпарамагнетика  $\bar{I}$  от температуры описывается формулой Ланжевена (см. гл. 9) (при условии  $K_{\text{эфф}}V \ll k_B T$ )

$$\bar{I} = nM \left[ \text{cth} \left( \frac{MH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{MH} \right], \quad (23.52)$$

где  $n$  — число суперпарамагнитных частиц в единице объема. Из (23.52) можно получить две приближенные формулы

$$\bar{I} \approx \frac{nM^2 H}{3k_B T}, \quad \left( \frac{MH}{k_B T} \ll 1 \right), \quad (23.53)$$

$$\bar{I} \approx nM \left( 1 - \frac{k_B T}{MH} \right), \quad \left( \frac{MH}{k_B T} \gg 1 \right). \quad (23.54)$$

Из (23.52) — (23.54) следует, что  $\bar{I}/M$  однозначная функция  $MH/T$ . Если принять, что объем суперпарамагнитных частиц  $V$  практически не зависит от температуры  $T$ , и поскольку магнитный момент частицы  $M$  зависит от  $T$  через самопроизвольную намагниченность  $I_s(T)$  вещества частиц:  $M(T) = VI_s(T)$ , то для температурной зависимости намагниченности суперпарамагнетика имеем, например, из (23.53)

$$\bar{I}(T) \approx \frac{nV^2}{3k_B} \frac{I_s^2(T)}{T} H. \quad (23.55)$$

Из-за больших значений  $M$  в суперпарамагнетике весь ход функции (23.52) можно найти в легко достижимых полях ( $\sim 10^3$  э) и не при очень низких температурах ( $\sim 50$ — $200^\circ$  К). Из измеренного начального наклона кривой (23.52), равного  $M/3k_B T$ , определяют  $M$ , а следовательно, и средний размер частиц. Можно также экспериментально найти времена релаксации результирующего магнитного момента системы.

Типичными примерами систем с супермагнетизмом являются малые частицы кобальта, выделяющиеся при распаде твердого раствора  $\text{Cu} - \text{Co}$  ( $\sim 2$  ат. %  $\text{Co}$ ) (см. Беккер [461]), мелкие выделения железа в  $\beta$ -латуни (с примесью 0,1 ат. %  $\text{Fe}$ ) (см. Берковитц и Шуэле [462]), суспензия тонких частиц  $\text{Fe}$  в ртути (Бин и Джекобс [463]) и др. Более подробные сведения можно почерпнуть из обзоров Бина и Ливингстона [464], Джекобса и Бина [212] и в особенности Кнеллера [371], где имеется большая библиография (см. также работы [465—472]). В работах [473—477] для исследования суперпарамагнетизма использовано измерение эффекта Мессбауэра.

**2. Мелкие антиферромагнитные частицы.** Неель [478—480] показал, что очень мелкие частицы антиферромагнетиков ( $\sim 50$  Å) также обладают особыми магнитными свойствами, похожими на суперпарамагнетизм, поскольку в них происходит нарушение полной компенсации моментов магнитных подрешеток и они ведут себя при этом как ферромагнитные частицы в состоянии суперпарамагнетизма. Кроме того, Неель указал еще на одно явление в не слишком мелких антиферромагнитных частицах ( $\sim 100$  Å), отличное от суперпарамагнетизма, которое проявляется

\*) Впервые суперпарамагнетизм на коллоидальной суспензии наблюдал Элмор [458, 382].

\*\*) Если мы имеем дело с суспензией однодоменных частиц, то в ней равновесное распределение частиц в жидкой матрице может быть достигнуто путем вращения самих частиц благодаря их броуновскому движению (Элмор [458, 382]). В этом случае время релаксации  $\tau$  должно существенно зависеть от вязкости жидкости. Наконец, возможны еще квантовомеханические изменения ориентации намагниченности частиц (туннельные переходы). Теоретических расчетов этого эффекта не производили. Опыт при низких температурах ( $\sim 4^\circ$  К) дает для  $\tau$  очень малые величины, как этого требует теория процессов термической активации (см. Вейль [459], Кнеллер и Люборский [460]).

в заметном увеличении их магнитной восприимчивости. В этих частицах еще не возникает нарушения полной компенсации моментов подрешеток, и их поверхность имеет вид хорошо развитых кристаллографических плоскостей. Если частица имеет поверхностные грани, у которых все узлы принадлежат к одной из подрешеток (ферромагнитная плоскость), то возникает любопытное свойство, зависящее от числа этих плоскостей в частице, параллельных этой грани. Если это число нечетное, то такие частицы будут суперпарамагнитными, как и очень мелкие частицы, упомянутые выше. Если же это число четное, то начальная антиферромагнитная восприимчивость (при  $H \rightarrow 0$ ) возрастает вдвое по сравнению с ее значением для массивного образца и стремится к нормальному значению с ростом внешнего поля. Это явление Неель назвал *суперантиферромагнетизмом*. Теоретические предсказания Нееля были подтверждены в опытах Коэна и др. [481] (для частиц антиферромагнетика NiO, имеющих размеры от 20 до 600 Å).

**3. Практические применения суперпарамагнетизма.** Суперпарамагнетизм интересен не только как специфическое магнитное явление и как способ независимых измерений магнитных параметров, например температурной зависимости самопроизвольной намагниченности  $I_s(T)$  (Бин и Джекобс [482]) или точки Кюри (Томас [483]), но он открывает новые возможности для тонких структурных исследований, например в дисперсионно-твердеющих сплавах, поскольку исследования суперпарамагнитных свойств позволяют разработать весьма чувствительные неразрушающие методы определения размеров, распределения размеров, формы, количества и состава частиц выпадающей магнитной фазы в начальных стадиях ее зарождения и роста\*). Суперпарамагнетизм находит также применение при изучении магнетизма горных пород (см. обзор [371]).

## § 7. Тонкие ферромагнитные пленки

**1. Общие замечания.** Наряду с исследованием мелких ферромагнитных частиц в последнее время уделяется очень большое внимание изучению тонких ферромагнитных пленок (ТФП\*\*). Этот интерес вызван двумя причинами. Во-первых, чисто научный, поскольку тонкая пленка — весьма любопытный объект физического исследования: самопроизвольная намагниченность и точка Кюри ТФП зависят от толщины; весьма специфична структура доменов в ТФП, граничные слои которых пронизывают всю толщину пленки, и характер их магнитной структуры отличен от такового в массивных образцах. Не менее интересна своеобразная магнитная (одноосная) анизотропия ТФП, и влияние на свойства ферромагнитной пленки ее неферромагнитной подложки (эпитаксиальные пленки). В последнее время большой интерес вызывает изучение свойств многослойных ТФП (см., например, [498]), и т. п. Во-вторых, повышенный интерес к ТФП вызывается большими и многообещающими перспективами их практического применения в качестве наиболее совершенных элементов памяти в вычислительных счетнорешающих устройствах, поскольку скорость перемагничивания, например, пермалловых ТФП на два-три порядка выше, чем в аналогичных элементах из ферритов, применяемых в настоящее время. Поэтому применение ТФП в счетно-решающих устройствах (электронных вычислительных машинах ЭВМ), возможно, приведет к значительному увеличению быстродействия математических машин.

\*) Знаменский и Факидов [223, 484, 485] обнаружили суперпарамагнитное состояние в закаленном сплаве Cu — Mn (22,8 ат.% Mn), а Ворончихин, Завадский и Факидов [486] — в аустенитных сталях.

\*\*) Под ТФП понимают пленки ферромагнитных металлов и сплавов с толщинами порядка 1000 Å и меньше. Детальный обзор теории и свойств ТФП дан в коллективной монографии Андре и др. (см. сборник, цитированный в [505]) в книгах Суху (1967), Праттона (1967).

Пока широкому внедрению ТФП мешает нестабильность их свойств во времени. По всей вероятности, они найдут свое применение в каких-то определенных типах ЭВМ наряду с ЭВМ, работающими на ферритах.

Имеются различные способы получения ТФП. Наиболее распространенным является метод напыления в вакууме. Изучению подвергались пленки чистых ферромагнитных элементов Fe, Co и Ni, а также различных двойных, тройных и более сложных сплавов. Пожалуй, наибольшее внимание было уделено бинарным сплавам Fe — Ni типа пермаллой (с 79—82% Ni). В этих сплавах очень мала магнитострикция, что делает их магнитные свойства мало чувствительными к внешним и внутренним напряжениям. Это имеет важное значение для технических применений пленок.

Здесь будут кратко перечислены лишь некоторые основные результаты теоретических и экспериментальных исследований ТФП. Детальную информацию по этому вопросу читатель может найти, например, в коллективных монографиях Нейгебауера и др. [499], в книгах Суху (1967) и Праттона (1967), сборнике указанном в [505], а также в обзорах Гудинафа и Смита [500], Джекобса и Бина [212] и Д. Смита [501].

**2. Основные положения теории.** Тонкую плоскую пленку можно рассматривать как трехмерное тело, у которого размер вдоль одного из измерений  $G_x$  (по нормали  $x$  к плоскости пленки) существенно меньше размеров по двум другим измерениям (лежащим в плоскости пленки)  $G_z$  и  $G_y$ , т. е.  $G_x \ll G_z, G_y$ . Клейн и Смит [502] обобщили теорию спиновых волн Холстейна — Примакова [503] на этот случай для простой кубической решетки, а для о. ц. к. и г. ц. к. решеток этот расчет проведен в работе Гласса и Клейна [504]. Конечные размеры пленки вдоль нормали к плоскости учитываются условием периодичности Борна — Кармана, а изменение числа соседних атомов на поверхности пленки не принималось в расчет. Характер кривой температурной зависимости намагниченности отличается от закона  $T^{3/2}$  для массивных образцов и носит характер линейной зависимости, по крайней мере в наиболее тонких пленках. Можно ожидать также падения точки Кюри с уменьшением толщины пленки. Для области высоких температур (вблизи точки Кюри) Валента [505] обобщил теорию молекулярного поля на случай ТФП, используя идею о магнитных подрешетках (см. гл. 22). Этот расчет дает зависимость  $I_s$  и  $\Theta$  от толщины пленки. Расчеты Клейна и Смита [502] уточнил Дёринг [506], который учел реальные граничные условия на поверхностях пленки (уменьшение числа соседей у краевых атомов). Его результаты близки к результатам Валенты. Дальнейшее развитие расчетов произвели Корчиовой [507] и Корчиовой и Гика [508], которые использовали метод Кирквуда [509].

Хотя, вначале и казалось, что результаты теории, по крайней мере качественно, подтверждаются опытом, однако более тщательные эксперименты Нейгебауера [510] и Гофмана [511] показали, что намагниченность ТФП существенно зависит, например, от их окисления воздухом. Было установлено, что если изготовление пленок и измерение на них производятся в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-9}$  мм ртутного столба и ниже), то в области температур до  $77^\circ$  К пленки толщиной до  $20 \text{ \AA}$  ведут себя в магнитном отношении как массивные материалы. Поэтому, если отличие этих свойств в ТФП от свойств массивных материалов и существует, то оно должно проявиться при еще меньших толщинах, что находится в противоречии с теорией Клейна и Смита [502], но согласуется с выводами Валенты [505] и Корчиовой [507]. Гелленталь [512] сделал попытку обобщить теорию на более реальный случай зернистых пленок (в предыдущих работах авторы рассматривали модель идеально однородных и геометрически правильных пленок). В его теории отдельные зерна трактуются как малые частицы в случае суперпарамагнетизма (см. выше § 6).

Большой интерес представляет проблема *магнитной анизотропии* в ТФП. Прежде всего в них возникает резкая анизотропия формы, обусловленная большой энергией размагничивания  $(23.28) \sim 4\pi I_s^2$  при намагничивании в направлении, нормальном к плоскости пленки. Благодаря этому намагниченность в ТФП имеет тенденцию лежать в ее плоскости, ибо в таком случае магнитостатическая энергия равна нулю. Если еще при этом пленка находится в однодоменном состоянии, то отсутствует и обменная энергия, связанная с неоднородностями намагниченности. Вместе с тем в самой плоскости ТФП может существовать также большая магнитная анизотропия. Прежде всего — это естественная магнитная кристаллографическая анизотропия. Ее можно наблюдать в монокристаллических ТФП, когда они отделены от подложек. Опыт показывает (подробнее см. Малек и Шюпель [513]), что, как правило, константы магнитной анизотропии ТФП практически не отличаются от значений для массивных образцов и не зависят от толщины пленки. Для пленок, скрепленных с подложкой, из-за сильных внутренних напряжений возникает связанная с ними наведенная магнитная анизотропия. Кроме того, в ТФП может быть создана наведенная магнитная анизотропия, если

в процессе их изготовления прикладывать в их плоскости внешнее магнитное поле. Однако одноосная анизотропия в ТФП наводится, по-видимому, не полем, а связана с самопроизвольной намагниченностью отдельных доменов в пленке (см. Андре и др. [514] или Смит [515]). Приложенное внешнее поле лишь образует и сохраняет однодоменную структуру во время роста пленки и создает, таким образом, одинаковую ориентацию легкой оси во всем объеме пленки. Наконец, следует еще упомянуть о специфической для ТФП анизотропии, обусловленной наклонным напылением пленки на подложку. Причина этой анизотропии при наклонном напылении пленки под малыми углами, по-видимому, лежит в возникновении упорядоченности кристаллов в виде цепочек,

перпендикулярных плоскости падения атомов на подложку, образование которых связано с тем, что при осаждении атомов кристаллиты затегают лежащее

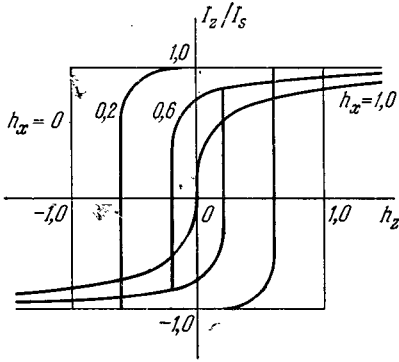


Рис. 23.22. Семейство петель гистерезиса тонкой ферромагнитной пленки. Компоненты намагниченности вдоль легкой оси  $I_z$  как функция продольного поля  $h_z = H_z/H_K$  (приложенного вдоль той же оси) при различных значениях поперечного поля  $h_x = H_x/H_K$  (по осям координат отложены относительные величины  $I_z/I_s$  и  $h_\alpha = H_\alpha/H_K$  ( $\alpha = x, z$ ), где  $H_K = 2K/I_s$  — поле анизотропии) (Гудинаф и Смит [500]).

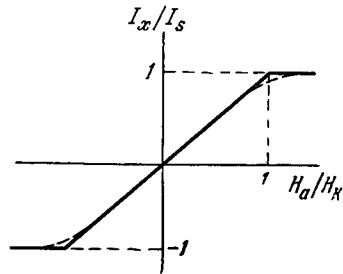


Рис. 23.23. Кривая намагничивания тонкой пленки [зависимость  $I_x/I_s = f(H_x/H_K)$ ] вдоль оси трудного намагничивания (см. рис. 23.22) (Гудинаф и Смит [500]).

за ними пространство (подробнее см. Смит и др. [515, 516], Кнорр и Гоффман [517]). Вторым механизмом анизотропии ТФП при больших углах напыления может быть образование удлинённых в плоскости падения игл или пор (подробнее см. Камберский и др. [518]). Вопрос о природе одноосной анизотропии ТФП рассмотрен также в интересных работах Шура и др. [519, 520]\*).

Для энергии одноосной магнитной анизотропии ТФП имеем

$$F_{\text{аниз}} = K \sin^2 \vartheta,$$

где  $\vartheta$  — угол между вектором намагниченности  $I$  и легкой осью  $z$ , лежащей в плоскости пленки. В общем случае к пленке прикладывают два независимых поля. Одно из них (продольное) направлено вдоль легкой оси  $H_z$ , а другое (поперечное) — вдоль нормали к плоскости пленки  $H_x$ . Энергия, связанная с этими полями,

$$F_H = -H_x I \sin \vartheta - H_z \cos \vartheta.$$

Минимум полной энергии  $F_{\text{аниз}} + F_H = F$  находим из условий  $\partial F/\partial \vartheta = 0$  и  $\partial^2 F/\partial \vartheta^2 > 0$ . Из первого условия имеем

$$\frac{1}{2} \sin 2\vartheta - h_x \cos \vartheta + h_z \sin \vartheta = 0.$$

Здесь введены обозначения

$$h_x = \frac{H_x}{H_K}, \quad h_z = \frac{H_z}{H_K}, \quad H_K = \frac{2K}{I_s}.$$

\* Шура и др. считают, что теория «ориентированной сверхструктуры» Нееля — Танигучи [169, 172] (см. § 3, п. 1), объясняющая, возникновение магнитной анизотропии в массивных образцах многокомпонентных сплавов при их термомагнитной обработке, неприменима в обычном виде к тонким ферромагнитным пленкам, поскольку анизотропия наблюдается и в однокомпонентных пленках. На основе своих измерений они пришли к выводу, что причиной одноосной анизотропии в тонких поликристаллических пленках является, по-видимому анизотропия формы однодоменных зерен, отделенных друг от друга менее магнитной межкристаллитной границей. Поперечник зерна при этом должен быть порядка сотен ангстрем и объем межкристаллитных границ соизмерим с объемом зерен. Отсюда авторы делают вывод, что наблюдаемая в пленках одноосная индуцированная анизотропия не связана с их малой толщиной и может наблюдаться в принципе и в массивных мелкозернистых образцах.



Из этой формулы видно, что в случае пленки, когда поле  $H_x$  обычно поддерживается постоянным, а поле  $H_z$  изменяется, угол  $\varphi$  между вектором результирующего поля  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_x + \mathbf{H}_z$  ( $H = [H_x^2 + H_z^2]^{1/2}$ ) и легкой осью меняется при намагничивании. При этих условиях, как показали Гуднаф и Смит [500], семейство петель гистерезиса для  $I(h_z)$  при различных значениях  $h_x$  приведено на рис. 23.22. Заметим, что критическое поле, при котором происходит необратимое (когерентное!) вращение намагниченности пленки, определено из условий  $\partial F/\partial \theta = \partial^2 F/\partial \theta^2 = 0$ , которое имеет вид

$$h_x^{2/3} + h_z^{2/3} = 1.$$

Кривая в трудном направлении  $I(H_x)$  при  $H_z = 0$  имеет вид безгистерезисной прямой (рис. 23.23). В реальных пленках наблюдаемая коэрцитивная сила обычно меньше теоретического значения для критического поля необратимого вращения (в большинстве пленок поле  $H_K$  порядка нескольких эрстед)  $H_c < H_K$ . Это, по-видимому, может быть связано с наличием зародышей перемагничивания и их необратимым ростом при полях  $H < H_K$ . Наблюдаются также случаи, когда  $H_c > H_K$ . Это, по всей вероятности, связано с тем, что в пленке направление легкой оси меняется от точки к точке и при перемагничивании возникает неоднородное необратимое вращение, требующее более высоких полей, чем  $H_K$  (критическое поле когерентного вращения).

Для практического использования пленок важно, чтобы время их перемагничивания было очень малым. Это возможно, если перемагничивание осуществляется путем необратимого вращения. Опыт показывает, что времена перемагничивания в реальных случаях порядка  $10^{-9}$  сек.

Интересная информация может быть получена при изучении структуры доменов и граничных слоев между доменами в ТФП (см. монографию Крейка и Теббла (1965), а также статью Шюцеля и Камберского [521]. См. также работы [523—553] и отчеты конференций [554—556]).

## § 8. Экспериментальные доказательства существования доменов

Основными опытным доказательствами существования доменов являются: 1) скачкообразный характер кривых намагничивания в области слабых полей (вблизи наиболее крутого подъема кривой), так называемый эффект Баркгаузена и 2) непосредственное определение неоднородности распределения намагниченности на поверхности и внутри ферромагнитного кристалла.

**1. Эффект Баркгаузена.** Как показали детальные исследования, кривые намагничивания ферромагнетика имеют ступенчатый характер (рис. 23.24). Вертикальные участки кривой соответствуют скачкообразному изменению намагниченности, которое происходит при постоянном внешнем магнитном поле из-за быстрого изменения ориентации намагниченности в части отдельных доменов, намагниченных первоначально не в направлении внешнего магнитного поля. Этот эффект открыл Баркгаузен [557]. Аркадьев [558] разработал очень простой акустический метод регистрации этих скачкообразных изменений намагниченности. Изучать скачки можно также с помощью осциллографа и определить при этом средний объем области, перемагничивающейся за один скачок [559—563]. Определенный таким способом объем согласуется с теоретической оценкой средних размеров домена. С помощью воздействий на материал (упругое растяжение и т. п.) можно произвольно увеличивать величину скачков, придавая петле гистерезиса в пределе резко выраженную прямоугольную форму (см. ниже). Не следует думать, что каждый отдельный скачок соответствует всегда перемагничиванию одного целого домена. Как правило, отдельные скачки соответствуют перемагничиванию лишь отдельных участков нескольких доменов. Из более поздних исследований эффекта Баркгаузена

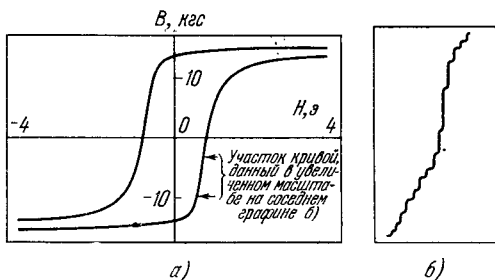


Рис. 23.24. Ступенчатый характер кривой намагничивания ферромагнетика (Хауорт 1985).

можно указать работы [564—577, 580—596] и книгу Кнеллера (1962). Вильямс и Шокли [597] наблюдали скачки Баркгаузена при внезапных смещениях границы между доменами в монокристалльной рамке. Скачкообразные изменения намагниченности возможны также и при необратимом вращении в однодоменных частицах.

**2. Визуальные наблюдения доменной структуры.** *а. Общие замечания.* Для теории магнитной доменной структуры ферромагнетиков, наряду с изучением эффекта Баркгаузена, большое значение приобретают разнообразные методы непосредственного наблюдения этой структуры при различных внешних условиях.

В настоящее время известно несколько таких методов. Конечной целью всех их является определение топографии пространственного распределения намагниченности  $I_s$  в ферромагнитном образце. В качестве активного агента в этих опытах используют магнитное поле, создаваемое самой доменной структурой. Различают два типа таких полей.

*Во-первых,* в силу существования самопроизвольной намагниченности  $I_s$  в ферромагнетике в каждом домене всегда существует сильное усредненное магнитное поле, равное магнитной индукции:  $B(r) = H(r) + 4\pi I_s(r)$  (здесь  $H(r) = H_e(r) + H_o(r)$  — результирующая напряженность магнитного поля, равная сумме внешнего  $H_e$  и размагничивающего  $H_o$  полей). Даже в том случае, когда магнитное поле  $H(r) = 0$ , индукция в доменах при  $T < \Theta$  отлична от нуля:  $B(r) = 4\pi I_s(r) \neq 0$ . В различных доменах ориентация  $I_s(r)$  может существенно различаться, что и может быть определено экспериментально с помощью подходящего индикатора.

*Во-вторых,* в ферромагнетике всегда существуют магнитные поля рассеяния, возникающие из-за несовершенства в замкнутости локальных магнитных потоков доменной структуры. Эти поля очень неоднородны и максимум их находится в местах «стыков» доменов друг с другом и с замыкающими областями вблизи поверхностей разрывов и других дефектов, а также на наружной поверхности образца. Определив с помощью какого-нибудь индикатора эти места, можно наглядно «окантовать» отдельные домены и замыкающие области и получить всю картину доменной структуры. Различные методы ее определения сводятся к различному выбору индикаторов, определяющих либо ориентации магнитного поля внутри областей, либо неоднородные поля рассеяния.

Известно, что магнитное поле оказывает пондермоторное действие на магнитный момент магнетика или на движущийся электрический заряд, а также может взаимодействовать с внешним электромагнитным полем (например, световым или радиочастотным). Эти взаимодействия и лежат в основе всех экспериментальных методов непосредственного определения магнитной доменной структуры. Остановимся кратко на перечислении таких методов, известных в настоящее время \*).

*б. Метод порошковых фигур.* Этот метод достаточно хорошо разработан и нашел уже широкое применение. Исторически первая работа, в которой он был применен, принадлежит Гамосу и Тиссену [602]. Однако фактически первое наблюдение доменной структуры произвел Биттер [603] и несколько позже независимо Акулов и Дехтяр [604], которые показали, что мелкий ферромагнитный порошок (например, магнетит), взвешенный в жидкости, при оседании на хорошо отполированную поверхность ферромагнитных кристаллов образует характерные фигуры (полосы). Была также показана зависимость расположения этих полос от магнитного состояния образца. После открытия метода порошковые фигуры на монокристаллах исследовали Акулов и Дехтяр [604] (Fe), Акулов и Раевский

\*) Более подробное описание можно найти в обзорах Киттеля [24], Киттеля и Галта [25], Стюарта [598], Вильямса и Шервуда [599], Крейка и Теббла (1965) и [600], Диллона [601]. См. также Сб. переводов под ред. Вонсовского [618, 618а].

[605] (Ni), Миллер и Штейнберг [606] ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Акулов и Базурина [607] (Co). Исследования порошковых осадков, проведенные позже Элмором [608, 458, 382, 609], показали не только качественное, но и количественное согласие с теоретическими оценками размеров доменов. На рис. 23.25 приведены примеры типичных порошковых фигур на поверхностях отдельных кристаллитов крупнозернистого образца кремнистого железа, в плоскости поверхности которых лежит тетрагональная ось. У границ зерен

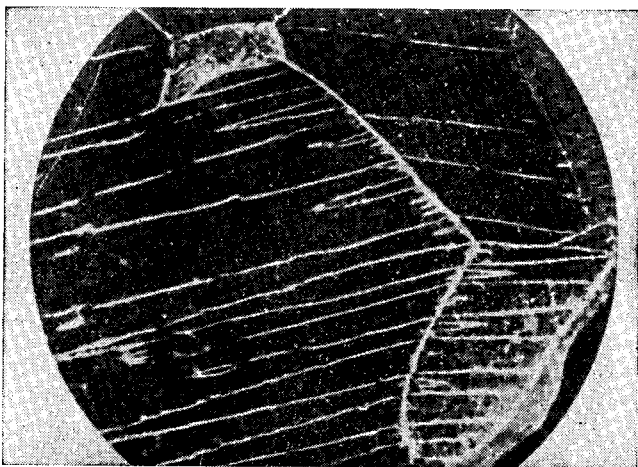


Рис. 23.25. Выявление доменной структуры в отдельных зернах поликристалла сплава Fe—Si (Вильямс — см. обзор Киттеля [24]).

видна вторичная структура осадка (рис. 23.25), связанная с возникновением клинообразных областей, предсказанных Лифшицем [28].

Наиболее детальный анализ порошковых фигур был произведен в экспериментальных исследованиях Вильямса и др. [610], Бейтса и др. [611, 612], Бозорта [613], Ямамото и Ивата [614], Шура и др. [389, 390, 615—617]. На рис. 23.26—23.33 приведено несколько типичных

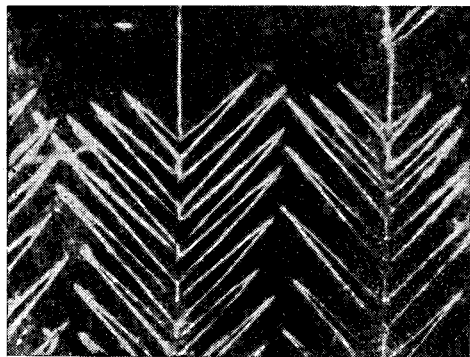


Рис. 23.26. Порошковые фигуры, выявляющие вторичную структуру типа «елочек».

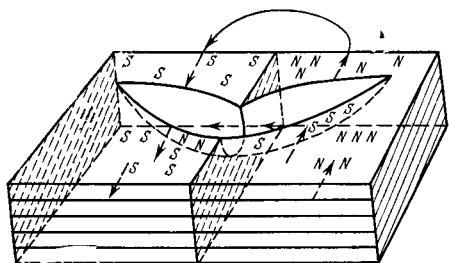


Рис. 23.27. К объяснению образования вторичной доменной структуры в виде «елочек» (см. рис. 23.26) (Вильямс и др. [610]).

картин порошковых фигур, полученных в различных работах. Если поверхность ферромагнитного кристалла, например сплава Fe—Si, слегка наклонена к плоскости (100), в которой лежат оси легчайшего намагничивания, то простая картина порошковых фигур (рис. 23.12 или рис. 23.25) усложняется. В этом случае около полюсов, разделяющих домены, начинают расти клинообразные отростки, и вся картина напоминает «елочки» (рис. 23.26). На рис. 23.27 показана схема распределения самопроизвольной намагниченности в основных доменах и в ветвях таких елочек. Как показали

расчеты Вильямса и др. [610], появление такой сложной структуры ведет к частичному замыканию магнитного потока и, следовательно, к уменьшению свободной энергии кристалла. С ростом угла наклона картина осадка еще заметно усложняется (явление «перекрытия» елочек).

На рис. 23.28 показано (по данным Шура и др. [615]) смещение  $180^\circ$ -границ между доменами монокристалла Fe — Si при его намагничивании вдоль направления [100] в плоскости рисунка при взаимодействии границы со встречающимися на ее пути смещения дефектами. Из рисунков

видно, что граница «зацепляется» за дефект через вторичную магнитную структуру. На рис. 23.29 показаны порошковые фигуры по данным Ямамото и Ивата [614] на поверхности, параллельной плоскости (011) монокристалла сплава Co — Ni (60 ат. % Co), в котором лежат четыре из восьми направлений легкого намагничивания [111]. Здесь же приведена схема расшифровки этих плоскостей и показаны углы между осями.

В работе Вильямса и др. [610] был предложен простой и наглядный метод определения направления намагниченности в доменах на поверх-

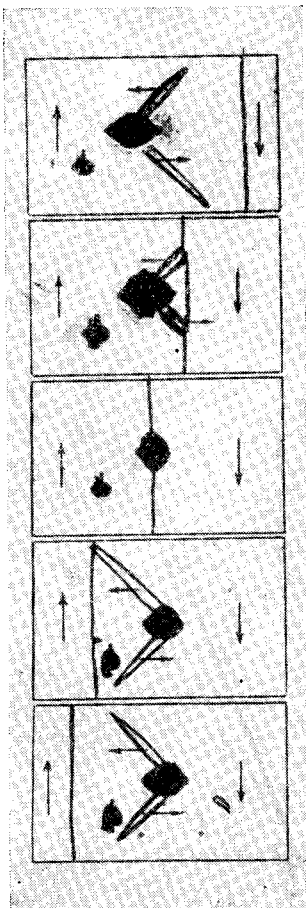


Рис. 23.28. Задержка дефектом структуры смещения границы доменов в ферромагнитном кристалле (стрелки указывают направление намагниченности).

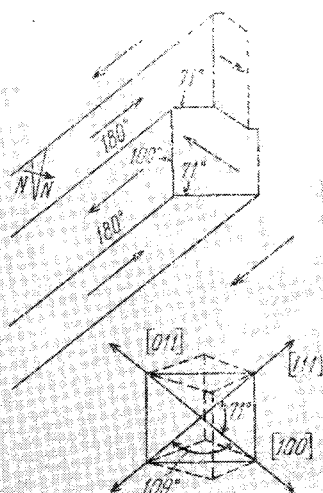


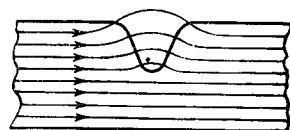
Рис. 23.29. Порошковые фигуры на поверхности [011] кубического монокристалла сплава Co — Ni (60 ат. % Co) с осями легкого намагничивания типа [111] и схема соответствующих доменов.

ности ферромагнетика: метод царапин (рис. 23.30—23.31). Суть метода заключается в том, что если царапина на поверхности проведена параллельно направлению намагниченности в кристалле, то из-за отсутствия нормальных слагающих намагниченности на поверхностях канавки царапины вблизи нее не возникает магнитных полей рассеяния и коллоидный осадок не собирается у ее краев. Если же царапина проведена под углом, отличным от  $0^\circ$  или  $180^\circ$  к направлению намагниченности, то на ее краях возникают магнитные заряды, что приводит к появлению полос коллоидальных осадков. На рис. 23.31 показаны порошковые фигуры типа елочек (см. рис. 23.26), причем на поверхности кристалла в вертикальном (относительно рисунка) направлении делительной машиной были нанесены

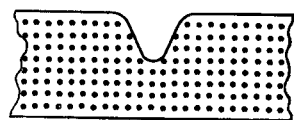
параллельные царапины. Внутри ветвей елочек эти царапины перпендикулярны к намагниченности, и поэтому они ясно проявляются коллоидальным осадком. На поверхности образца вне этих ветвей царапины параллельны намагниченности, а поэтому там нет продолжения полос с осадком. Очень важным является также опыт Вильямса и Шокли [597], который позволяет установить непосредственную связь между изменением намагниченности и перемещением границ между доменами (рис. 23.32). В этих же опытах была обнаружена тонкая структура доменов, возникающая вокруг пустот или включений в ферромагнитном материале (см. рис. 23.33, а также 23.28), предсказанная Нее-лем [619а] и Кондорским [619].

Дальнейшее развитие методики порошковых фигур (замена воды маслом в суспензиях, использование сухих порошков, наблюдение осадков с помощью электронного микроскопа и т. д.) связано с работами Андре [620], Крейка и др. [621—623].

Несмотря на большую наглядность и простоту метода порошковых фигур, ему присущ и ряд недостатков. *Во-первых*, с его помощью можно изучать доменную структуру лишь с поверхности образца, поэтому судить о доменной структуре всего объема образца можно лишь в случае достаточно тонких образцов, когда основные домены распространяются на всю их толщю. *Во-вторых*, этот метод имеет ограниченную разрешающую способность, определяемую размерами частиц порошка, а также механизмом образования самих порошковых фигур в местах полей рассеяния у поверхности образца. Теорию образования порошковых фигур разработал Киттель [24, 624] (см. также статью Бергмана [625]). Мы не всегда, например,



а)



б)

Рис. 23.30. Иллюстрация метода «царапин» для определения направления намагниченности в доменах с помощью порошковых фигур. Направление «царапин» перпендикулярно плоскости рисунка. а) Схематическое изображение магнитных силовых линий, когда намагниченность перпендикулярна царапине; б) то же в случае, когда намагниченность параллельна царапине (магнитные силовые линии перпендикулярны плоскости рисунка).

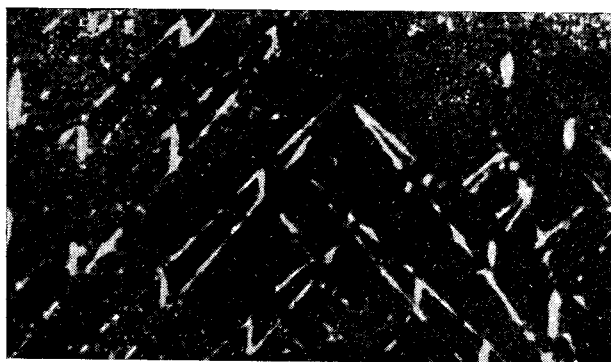


Рис. 23.31. Иллюстрация метода «царапин» — порошковые фигуры на поверхности монокристалла со структурой областей типа «елочка». Видны нанесенные делительной машиной царапины (вертикальные черточки на «ветвях» елочки).

можем установить связь между шириной порошкового осадка и эффективной шириной граничного слоя между доменами и т. п. Вообще с помощью порошковых фигур можно наблюдать доменные структуры лишь масштабов, заметно превышающих размеры частиц порошка. Наконец, *в-третьих*, этот метод применим лишь в сравнительно узком температурном интервале с нижней границей, определяемой температурой затвердевания суспензии, а верхней — температурой ее кипения. В связи с этим

весьма полезна техника сухих порошков и масляных суспензий (с более высокой точкой кипения, чем у воды). При наблюдении с помощью порошковых фигур динамики процессов перестройки доменной структуры в переменных магнитных полях, серьезным препятствием служит инерция порошка. Упомянем также о необходимости сложной специальной

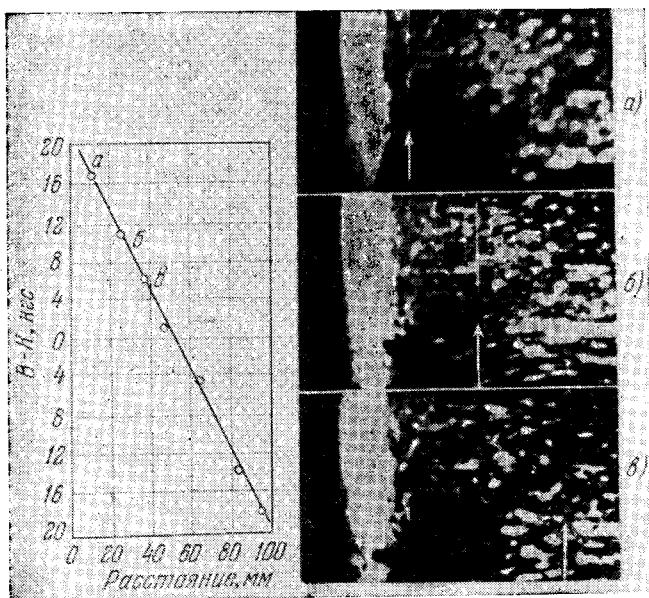


Рис. 23.32. Вычисление намагниченности ( $4\pi I = H - N$ ) монокристалльной рамки (см. рис. 23.43) при различных (а, б, в) положениях  $180^\circ$ -границы между доменами (Вильямс и Шокли [597]).

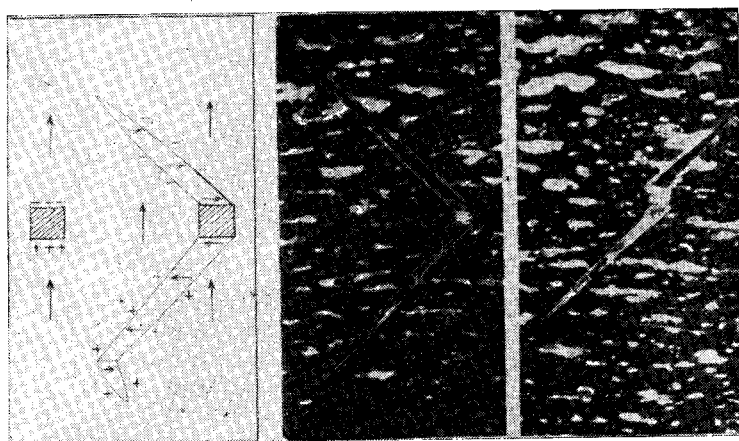


Рис. 23.33. Опытное обнаружение (Вильямс и Шокли [597]) тонкой структуры ферромагнитных областей около пустот и включений (Неэль [619а] и Кондорский [619]).

подготовки поверхности образцов перед получением порошковых фигур. Необходимо исключить появление всевозможных структурных искажений поверхности, могущих привести к искажению естественной доменной структуры.

в. *Магнетооптические методы.* Указанные недостатки метода порошковых фигур привели к разработке других методов наблюдения доменной структуры. В первую очередь упомянем о магнетооптических методах,

получивших уже заметное распространение. В основе этих методов лежит известное физическое явление вращения плоскости поляризации света при отражении от намагниченного ферромагнетика (эффект Керра) или при прохождении через толщу образца (эффект Фарадея) в прозрачном ферромагнетике (см. гл. 15 и 25). Поскольку в различных доменах направления  $I_s$  различны, углы вращения тоже будут различны, и поэтому,

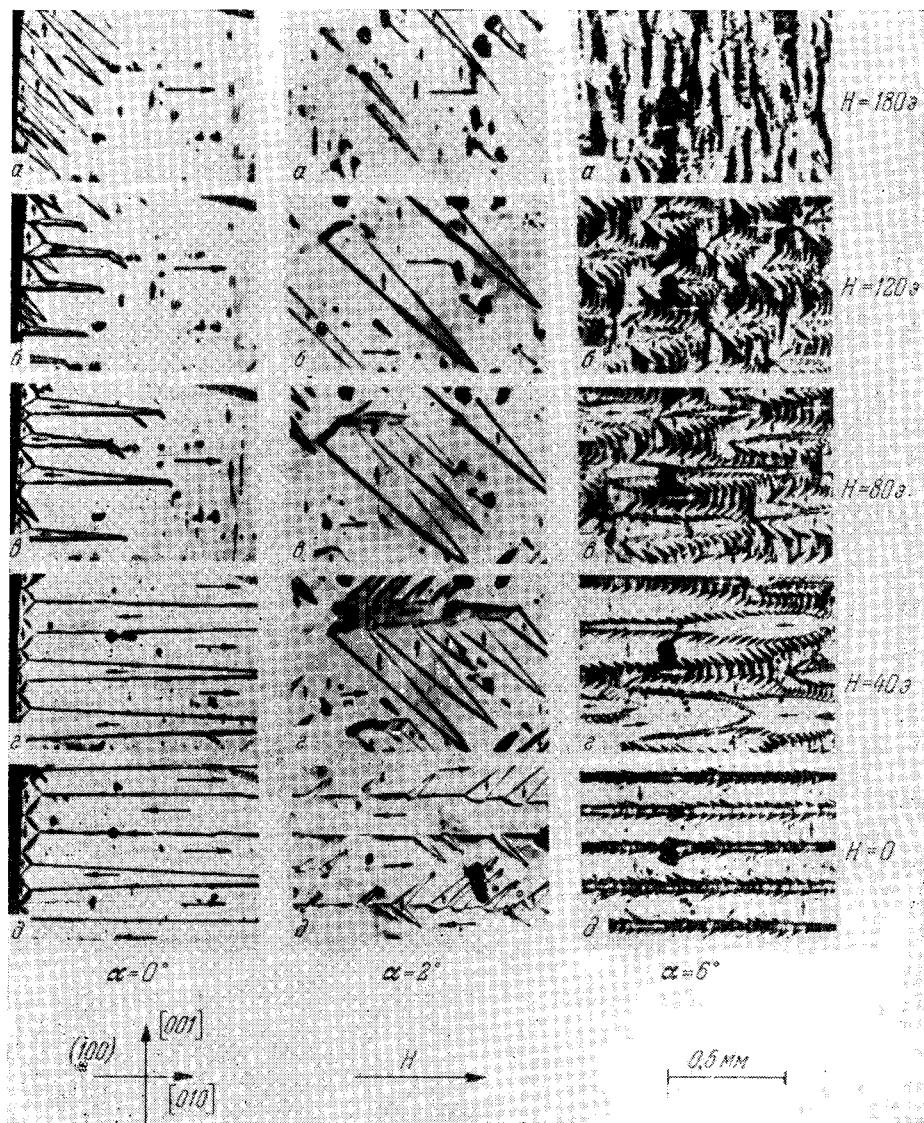


Рис. 23.34. Формирование доменной структуры. Порошковые фигуры на монокристаллах сплава  $Fe_4-Si_1$ , поверхности которых совпадают (серия фотографий  $\alpha = 0^\circ$ ) или близки (серии  $\alpha = 2^\circ$  и  $\alpha = 6^\circ$ ) кристаллографической плоскости (100), при уменьшении внешнего магнитного поля (направленного вдоль оси [010] вправо) от своего максимального значения в 180 э (верхние фотографии а) через промежуточные значения (фотографии б с  $H = 120$  э, фотографии в с  $H = 80$  э и фотографии г с  $H = 40$  э) до полного выключения ( $H = 0$  — фотография д). Стрелки указывают направление намагниченности в отдельных областях. Снизу показаны ориентации осей [001] и [010] кристалла, магнитного поля  $H$  и указан масштаб (Драгошанский и Шур [684]).

анализируя отраженный от ферромагнетика или прошедший через него поляризованный свет, можно получить «снимок» доменной структуры. Впервые эту технику (с использованием эффекта Керра) применили Вильямс и др. [626] на кристаллах  $Co$ . Методика эффекта Керра удобна

потому, что она применима в широкой области температур и внешних полей и может использоваться в динамических опытах. Недостатком этого метода является малая величина угла вращения Керра в большинстве ферромагнетиков. Однако здесь наметились пути искусственного усиления эффекта путем нанесения диэлектрического покрытия на ферромагнитное зеркало (эффект усиления открыл Носков [627], а практически использовал Крапц [628]).

*Эффект Фарадея* используется для изучения доменной структуры в прозрачных ферромагнитных диэлектриках (ферриты-гранаты и т. п.) или в очень тонких металлических пленках (см. Фаулер и Фрир [629], а также [659, 694]). Кроме того, Диллон [630] предложил метод наблюдения доменной структуры в проходящем свете с помощью *двойного лучепреломления*.

*г. Другие методы.* Для изучения доменной структуры используется также электронномикроскопическая техника, как на просвет (см. Фуллер и Халле [631]), так и на отражение от образца (Майер [632]). Спивак с сотрудниками [633—637] разработали оригинальный метод исследования доменной структуры с помощью вторичной электронной эмиссии. Еще в 1942 г. П. И. Лукирский высказал предположение [см. Вонсовский и Шур (1948)], что с помощью скользящих электронных пучков можно изучать магнитные поля рассеяния доменной структуры. Независимо эту идею реализовали Джермер [638] и Блэкман и Грюнбаум [639].

Кацер [640] предложил метод пермаллоевых зондов для измерения магнитных полей рассеяния доменной структуры у поверхности ферромагнитных образцов. Костышин и др. [641] разработали метод измерения этих полей с помощью холловского датчика. Мерц [642] наблюдал ферромагнитные домены в монокристалле феррита  $\text{Co}_{0,23}\text{Zn}_{0,04}\text{Fe}_{0,20}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,36}^{\text{III}}\text{O}_4$  с аномально большой магнитострикцией с помощью рентгеновской двухкристалльной дифрактометрической техники, поскольку из-за магнитострикции в доменах с разной ориентацией намагниченности существенно меняли параметр решетки. Используя более совершенную экспериментальную технику, Полкарова и Ланг [643] провели аналогичные измерения на материале с нормальной магнитострикцией (монокристалл сплава Fe — Si с 3,5 ат. % Si). Диллон и Ремейка [644] наблюдали дифракцию света на доменной структуре ионного ферромагнитного соединения  $\text{SrVg}_3$ . Наконец, Шур и Ширяева [645, 646а] установили связь между ферромагнитным резонансом и доменной структурой. Теоретически этот вопрос рассмотрен в работах Власова и Оноприенко [646] и Оноприенко, Ширяевой и Шура [647].

*д. Заключение.* В табл. 23.3 перечислены все известные методы изучения доменной структуры с указанием их преимуществ и ограничений (см. Диллон [601]).

Опытные исследования доменной структуры можно систематизировать по типам изучаемых магнитных веществ, а именно: 1) магнитно-одноосные материалы, 2) железо и железоподобные кристаллы, 3) никель и никелеподобные кристаллы, 4) сплавы и высококоэрцитивные материалы, 5) ферриты-шпинели и ферриты-гранаты, 6) тонкие пленки. Остановимся в качестве примера на кратком описании некоторых из них.

**Магнитно-одноосные материалы.** Одноосные материалы имеют простую доменную структуру, состоящую из двух магнитных фаз, намагниченных антипараллельно, и  $180^\circ$ -граничных слоев. Более сложна структура замыкающих областей у поверхности образца или отдельных кристаллитов (в поликристаллах). Из одноосных материалов изучались бариевый феррит [659, 663], магнетоплюмбит [656—658, 660—662, 664] и ортоферриты — материалы с низким значением магнитного насыщения, а также кобальт [611, 665—681] — материал с высоким значением насыщения. В ортоферритах и других ферромагнетиках был обнаружен новый тип доменов: *цилиндрические* (см. например [578, 579]).



Экспериментальные методы наблюдения доменной структуры ферромагнетиков  
 (Диллон [601])

Метод	Наблюдаемая физическая величина*)	Исследуемые ферромагнитные вещества	Образцы **)	Интервал температур	Литература
1. Порошковые фигуры: а) водный раствор б) коллоидный раствор в целлаколе (celacol) в) коллоидный раствор в лаке г) коллоидный раствор в масле д) сухой порошок	$\nabla H'$ » » » »	Все, кроме веществ с малой магнитной анизотропией	Плоская поверхность » Допустимы отклонения от плоской поверхности Плоская поверхность Отклонение от плоской поверхности нежелательно Плоская поверхность » » Плоская поверхность, покрытая пленкой из ZnS Без специальной обработки	0—50° C 0—100° C 0—100° C до 400° C Без ограничений То же » » До температура начала помутнения пленки ZnS Без ограничений То же » » » »	[25] [291] [621], [622] [623] [620] [648] [626], [649] [650] [628], [651] [652] [629], [653] [654], [655] [630]
2. Керр-эффект: а) уменьшение помех при фотографировании б) усиление эффекта диэлектрической пленкой в) детектирование с помощью модуляции света	$I$ »	Все » »	Плоская поверхность » »	То же » »	[626], [649] [650] [628], [651]
3. Эффект Фарадея (магнитное вращение): а) видимый свет б) инфракрасное излучение	Движущаяся граница $I_{\parallel}$ »	Все простые доменные структуры Прозрачные (включая металлические пленки) Некоторые образцы толщиной в несколько $\mu\text{м}$	Без специальной обработки Две полированные параллельные поверхности » »	Без ограничений То же » »	[652] [629], [653] [654], [655]
4. Магнитное двойное преломление	$I_{\perp}$	Прозрачные	То же	»	[630]

Метод	Наблюдаемая физическая величина *)	Исследуемые ферромагнитные вещества	Образцы **)	Интервал температур	Литература
5. Электронный микроскоп на просвет: а) без объектива	$V I_{\perp}$	Все	Пленки, толщиной 100—1000 Å	Температура, допускаемая для электронного микроскопа	[631a]
б) слабый объектив	»	»	То же	То же	[631a]
в) острие ножа в фокальной плоскости	$I_{\perp}$	»	»	»	[631б]
г) электростатическое усиление	$V I_{\perp}$	»	»	»	[631б]
6. Электронный микроскоп на отражение	$H'$	»	Гладкая, проводящая поверхность	»	[632]
7. Эмиссионный электронный микроскоп	»	»	Образец—катод	»	[633]
8. Электронный пучок	»	»	Острие ножа	Без ограничений	[638], [639]
9. Пермалловый датчик	»	»	Плоская поверхность	То же	[640]
10. Холловский датчик	»	»	»	»	[641]
11. Двойной кристаллический рентгеновский дифрактометр	Постоянная решетки	С большой магнитострикцией	Без специальной обработки	»	[642]
12. Дифракция света	Периодичность в $I_{\parallel}$	СтВгз	Толщина порядка 250 Å	»	[644]
13. Ферромагнитный резонанс	Радиочастотная магнитная проницаемость	Fe, Ni	Без специальной обработки	»	[645]

\*)  $H'$  — поле рассеяния;  $I_{\perp}$  — намагниченность;  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  — компоненты намагниченности соответственно параллельная и перпендикулярная пучку света.

\*\*) Все методы для надежных наблюдений требуют ненаклепанных полированных поверхностей. Фигуры травления всегда должны быть четкими.

В качестве примера укажем на работу [668], в которой исследовалась зависимость магнитной структуры монокристалла кобальта от его размера и было показано, что теоретическая формула, предсказывающая пропорциональность ширины домена корню квадратному из толщины кристалла, выполняется для образцов малых толщин ( $\leq 200 \mu$ ). При больших толщинах обнаружены некоторые отклонения от этой закономерности из-за сложной картины порошковых осадков на поверхности образца. Особый интерес представляют исследования поведения доменной структуры магнетоплюмбита и кобальта во внешнем магнитном поле и, в частности, возникновение и рост зародышей перемагничивания при различных ориентациях магнитного поля относительно гексагональной оси кристалла (см. [661, 669, 674, 675, 678, 682]). Шур и Глазер [683] с помощью магнетооптического эффекта Керра исследовали температурную зависимость доменной структуры монокристаллов Co в интервале температур  $+20$ — $+250^\circ \text{C}$  и сплава MnBi в интервале от  $+20$  до  $-180^\circ \text{C}$ . В обоих случаях намагниченность насыщения практически не меняется, а постоянная магнитной кристаллографической анизотропии резко уменьшается вплоть до нуля. Опыты показали, что равновесные размеры доменов увеличиваются (в Co при нагреве, в сплаве MnBi при охлаждении). Это объясняется тем, что с уменьшением константы анизотропии гораздо легче осуществляется замыкание магнитного потока на базисной плоскости магнитно-одноосных кристаллов, не требующее образования очень тонких доменов. О доменной структуре в кристалле Co см. также работы [697—699].

**Ж е л е з о и ж е л е з о п о д о б н ы е к р и с т а л л ы.** Остановимся здесь на некоторых работах по изучению доменной структуры в кристаллах сплава Fe — Si (с 3 ат. % Si) и на сверхчистых монокристаллах железа («усах» и пленках).

Драгошанский и Шур [684] детально исследовали с помощью порошковых осадков формирование доменной структуры в кристаллах Fe — Si при уменьшении напряженности внешнего магнитного поля, предварительно доводящего кристалл до магнитного насыщения. Опыты показали, что образованию доменов, намагниченность которых ориентирована обратно исходной магнитной фазе, всегда предшествует появление доменов с поперечной (к полю) ориентацией намагниченности (рис. 23.34), что соответствует требованию минимума энергии размагничивающего поля и энергии относительно внешнего поля. В другой работе (Шур, Драгошанский [685]) был детально изучен вид замыкающих областей монокристаллов Fe — Si, поверхности которых близки к поверхности типа (110). Изучение таких образцов, обладающих сквозной доменной структурой, позволило предложить обоснованную модель замыкающих областей для многоосного ферромагнетика. В работе Старцевой, Глазера и Шура [686] на образцах Fe — Si (3 ат. % Si) с помощью продольного магнетооптического эффекта Керра была исследована температурная зависимость доменной структуры. В экспериментальных работах Андре [687] и Кацера [688] эта зависимость оказалась гораздо меньше, чем предсказывала теория, а в работе Киренского и Дегтярева [689] она вообще не наблюдалась. Однако, Шур и Старцева [690] (см. также [696]) при циклическом изменении температуры обнаружили в кристаллах Fe — Si температурный гистерезис (см. ниже) доменной структуры. Поэтому можно было ожидать при исключении этого гистерезиса (приводя образец при каждой температуре в равновесное состояние), лучшего согласия теории с опытом. Это и было фактически показано в упомянутой работе [686].

Весьма интересным объектом для исследования простейших доменных структур являются наиболее чистые и совершенные по кристаллографической структуре монокристаллы железа, так называемые «усы», получаемые путем восстановления из некоторых галлоидных соединений Fe в атмосфере водорода при  $700$ — $800^\circ \text{C}$ . Таким способом можно получить монокристаллы длиной до 1 см и в поперечнике до нескольких сот микрон.

Эти кристаллы имеют также совершенную поверхность, которая обычно совпадает с одной из главных кристаллографических плоскостей, например (100). В размагниченном состоянии в таком монокристалле квадратного сечения с четырьмя боковыми поверхностями типа (100) обычно наблюдаются (Колеман и Скотт [691, 692]) два антипараллельно намагниченных домена, разделенные одной  $180^\circ$ -границей и с двумя замыкающими доменами на торцах (рис. 23.35, а). При приложении и снятии магнитного поля, перпендикулярного оси кристалла возникает структура, показанная на рис. 23.35, б. При включении продольного поля с ростом его напряженности объем поперечно намагниченного домена уменьшается, а  $180^\circ$ -граница смещается, как это показано на рис. 23.35, в — е. А при поле  $H \approx 200$  э доменная структура вообще исчезает (рис. 23.35, ж). На конце кристалла доменная структура более сложная. Схема такой структуры показана на рис. 23.36 (см. работу Фаулера и др. [693]). Исследования доменной структуры «усов» проводились также в работе [700].

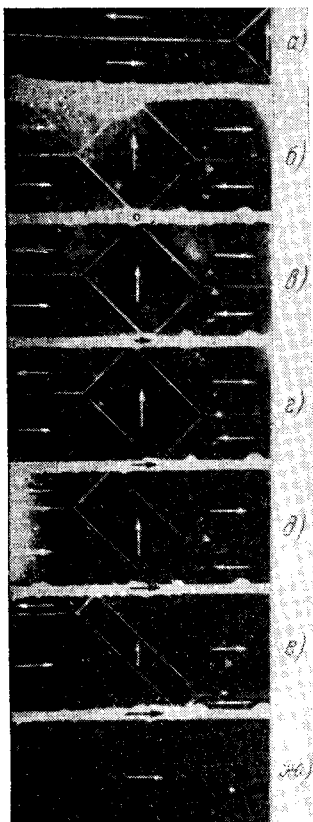


Рис. 23.35. Порошковые фигуры на поверхности, параллельной плоскости (100) монокристалла (типа «усов») Fe. а) Размагниченное состояние ( $H = 0$ ); б) с помощью приложения и затем выключения внешнего поля, нормального к оси кристалла, вблизи его центра создан домен кубической формы, образующий замкнутый магнитный поток. При приложении к этой структуре продольного внешнего магнитного поля вдоль оси кристалла в этой центральной его части происходят очень простые смещения границ доменов, поскольку они не связаны с граничными условиями на концах кристалла. В продольном поле 200 э (см. фотографию ж) в центральной области кристалла достигается насыщение. Фотографии в, д и е показывают промежуточные структуры при значениях продольного поля  $0 < H < 200$  э (Скотт и Колеман [692]).

Де Блуа провел весьма тонкие исследования по изучению доменной структуры не только «усов», но также и тонких монокристалльных пленок чистейшего Ni и его сплавов (Ni — Co, Ni — Fe) с почти совершенной кристаллической структурой [701—706]. Эти пленочки получались восстановлением в водороде из бромидов, хлоридов и т. п. и имели толщины в интервале от  $500 \text{ \AA}$  до  $10 \mu$  ( $10^5 \text{ \AA}$ ). Они имели обычно форму прямоугольников или прямоугольных треугольников (по двум другим измерениям), плоскости которых совпадали с плоскостями типа (001), ребра — с направлениями типа [100], а по линейным размерам эти ребра лежали в интервале от нескольких  $\mu$  до 3 мм. Совершенство их внутренней структуры, как и «усов», гладкость их поверхности и резкость их ребер и простота их геометрической формы делают эти пластинки идеальными образцами для изучения доменной структуры и процессов смещения граничных слоев в самых тонких деталях, а следовательно, и для почти количественной проверки теории ферромагнитных доменов и ее дальнейшего развития. Совершенство структуры этих образцов позволяет замечать обратимые смещения граничных слоев между доменами в полях, меньших  $10^{-2}$  э. Опыты с пленками позволили изучить структуру граничных слоев блоховского, неелевского и промежуточного типа, двойных граничных слоев, тонкую структуру областей на краях образцов (например, в их «углах»), взаимодействие граничных  $180^\circ$ -слоев с ребрами

образца, процесса насыщения и зарождения в «углах» образцов и т. п.

Особенно удобными для исследования оказались пластинки сплава Ni — Co (с составом от 4 до 18 ат.% Co), поскольку они имеют положитель-

ную константу магнитной анизотропии ( $K_2 > 0$ ) и поэтому более простую доменную структуру (подобную кристаллам Fe и Fe — Si), чем в чистом Ni. Очень интересными являются исследования доменной структуры в пермаллоевых пленках (см. [703]) (с 81 ат. % Ni) с нулевой магнитострикцией. Все эти исследования имеют большой принципиальный интерес для проблемы ТФП, поскольку такое детальное изучение доменной структуры в обычных пленках невозможно из-за их структурных несовершенств, а вместе с тем простота наблюдаемых доменных структур в монокристалльных пленках может дать очень многое для понимания структуры и поведения ТФП.

В качестве иллюстрации на рис. 23.37—23.39 показаны фотографии порошковых фигур [703] простейшей возможной доменной структуры с замкнутым магнитным потоком и ее изменения при наложении внешнего магнитного поля в прямоугольной пластинке ( $150 \times 120 \mu^2$ ) толщиной  $3000 \text{ \AA}$  сплава Ni — Co с  $K_2 > 0$  \*). Рис. 23.37, а, б дают две возможные структуры при  $H = 0$ . Эти структуры имеют минимум суммарной энергии  $F_{\text{аниз}} + F_H$ , поскольку векторы  $I_s$  лежат вдоль легчайших осей [100] и [010] и отсутствуют магнитные полюсы по краям образца, кроме мест выхода на поверхность граничных слоев, где на расстояние порядка  $1000 \text{ \AA}$  вектор  $I_s$  поворачивается из одного направления в другое (в соседних доменах). Несколько большая длина граничных слоев у структуры рис. 23.37, б по сравнению с рис. 23.37, а, по-видимому, в какой-то степени компенсируется соответствующим уменьшением магнитострикционной энергии. Появление той или иной из этих структур зависит от предварительной магнитной истории образца. В слабых внешних полях границы

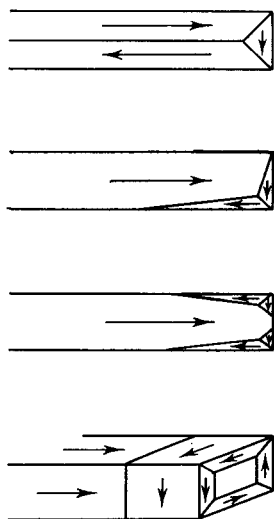


Рис. 23.36. Схемы доменной структуры в железных «усах» на поверхности, параллельной плоскости (100) и на торце кристалла (Фаялер и др. [693]).

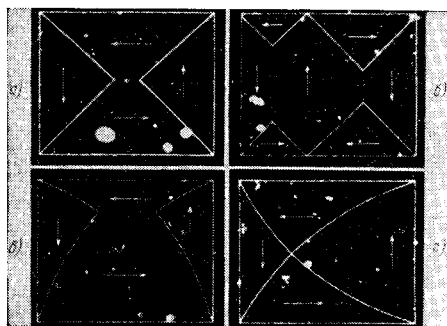


Рис. 23.37. Простая картина порошковых фигур на монокристалльной прямоугольной пленке сплава Ni — Co (размеры  $150 \times 120 \mu^2$  и  $3000 \text{ \AA}$ ) с  $K_2 > 0$ . Ребра пленки параллельны осям кристалла [100] и [010]. а) и б) Две альтернативные доменные структуры с замкнутым магнитным потоком в нулевом поле; в) изменение порошковых фигур структуры а после приложения внешнего магнитного поля  $H = 3,6 \text{ э}$ , ориентированного вдоль горизонтальных ребер вправо (между вершинами двух треугольных областей с основаниями на вертикальных ребрах имеется очень бледный осадок, разделяющий два антипараллельно намагниченных (вдоль горизонтальных ребер) домена); г) изменение порошковых фигур структуры а после приложения внешнего поля  $H = 3,9 \text{ э}$  вдоль вертикальных ребер вверх (де Блуа [703]).

смещаются обратимо. На рис. 23.37, в показано изменение структуры рис. 23.37, а при приложении поля  $H = 3,6 \text{ э}$  вправо, а на рис. 23.37, г — поля  $H = 3,9 \text{ э}$  вверх. Отметим при этом две особенности: доменные гра-

\* ) Гемперле [707] наблюдал такие структуры в пленках Fe.

ницы выходят на ребра только в «углах» пластинки и границы искривляются, образуя дуги окружностей (см. ниже). В поле  $H = 4,1$  э происходит необратимая перестройка доменной структуры (рис. 23.38). Любопытно, что в еще большем поле ( $H = 5,2$  э, рис. 23.39) происходит прижимание

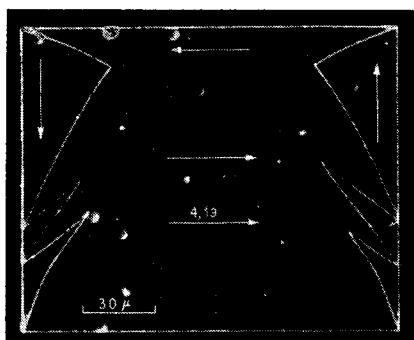


Рис. 23.38. Изменение порошковых фигур рис. 23.37, в после увеличения внешнего магнитного поля  $H$  до 4,1 э. Между вершинами треугольных областей имеется почти невидимый осадок на  $180^\circ$ -границе между антипараллельно намагниченными доменами (де Блуа [703]).

180°-границного слоя к краю образца. При снижении поля граничный слой «отлипает» от ребра и возвращается в прежнее положение внутри образца. Этот процесс имеет важное значение для понимания явления поверхностной анизотропии и зародышеобразования.

На рис. 23.40 приведена фотография порошковых фигур [703] у «угла» пленочки Ni в поле  $H = 10$  э, направленном вправо. А на рис. 23.41 и 23.42 показаны порошковые фигуры [702] еще одного образца пленки сплава Ni — Co, толщиной 5500 Å прямоугольной формы ( $112 \times 35 \mu^2$ ).

Из этих иллюстраций видно, какой прогресс уже достигнут в визуальных наблюдениях доменной структуры в совершенных по структуре ферромагнитных монокристаллах и в открываю-

щихся в связи с этим возможностях для количественной разработки доменной структуры.

**Высококоэрцитивные материалы.** Начиная с 1950 г. в ряде работ [389, 708—718] было показано, что в высококоэрцитивных сплавах (ВКС) типа альнико, а также в порошковых материалах для постоянных магнитов (с удлиненными однодоменными частицами, запрессованными в немагнитной матрице, см., например, Люборский и др. [719], а также ниже § 13) могут наблюдаться макроскопические домены, размер которых во много раз превышает размер структурных составляющих этих материалов, являющихся однодоменными. Эти однодоменные

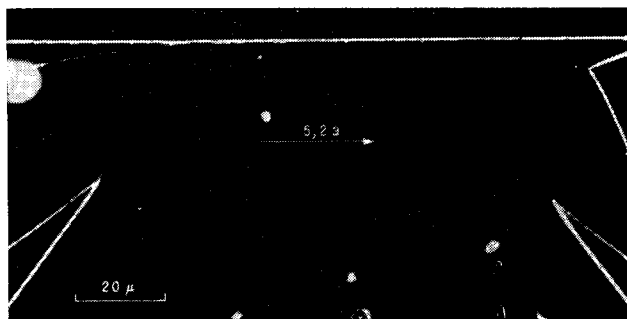


Рис. 23.39. Верхняя часть фотографии порошковых осадков на поверхности пленки (фотографии с которой приведены на рис. 23.37 и 23.38) в еще большем (чем на рис. 23.38) внешнем магнитном поле  $H = 5,2$  э, ориентированном вправо. Здесь  $180^\circ$ -граница между вершинами треугольных доменов из прямолинейной превратилась в дугу окружности и в средней части «прижалась» к ребру образца (де Блуа [703]).

образования вследствие анизотропии формы обладают магнитной одноосностью и разделены немагнитными прослойками. После термомагнитной обработки (охлаждение в присутствии внешнего однородного магнитного поля) в этих материалах может возникнуть магнитная текстура — длинные оси однодоменных образований частиц выстраиваются вдоль действующей

щего при охлаждении поля. Крейк и Исаак [714] высказали предположение, что наблюдаемые с помощью метода порошковых фигур крупные домены представляют собой области в объеме ВКС, в которых вследствие магнитного взаимодействия оказываются одинаково ориентированными

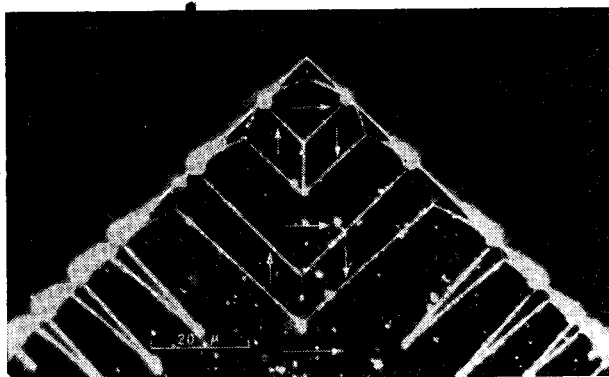


Рис. 23.40. Возможная структура замыкающих областей и зародышей в «углу» никелевой пленки во внешнем поле  $H = 10 \text{ э}$ , направленном по диагонали. Намагниченность в двух доменах в самом углу образца направлена влево, антипараллельно полю (де Блуа [703]).

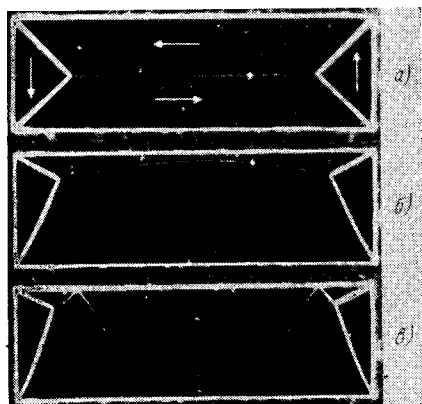


Рис. 23.41. Порошковые фигуры на поверхности прямоугольной ( $112 \times 35 \mu^2$ ) пленки сплава Ni—Co толщиной  $5500 \text{ \AA}$ . а) Замкнутый магнитный поток при магнитном поле  $H = 0$ ; б) фигуры при поле  $H = 5,1 \text{ э}$ , направленном вправо.  $180^\circ$ -граница имеет форму дуги окружности; в) фигуры после необратимого изменения структуры при поле  $H = 6,0 \text{ э}$  (де Блуа [702]).

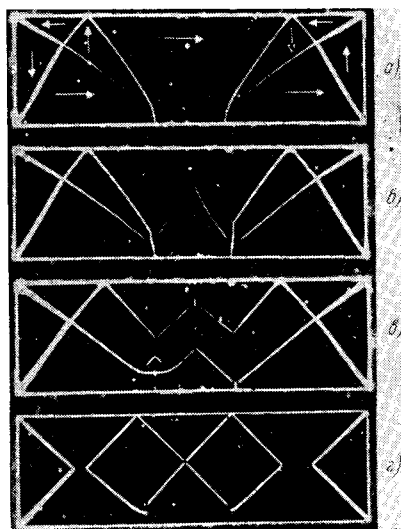


Рис. 23.42. Порошковые фигуры на поверхности прямоугольной ( $112 \times 35 \mu^2$ ) пленки сплава Ni—Co толщиной  $5500 \text{ \AA}$ . а) Фигуры (см. рис. 23.41) в поле, уменьшенном до значения  $H = 1,8 \text{ э}$ ; б) то же со вторичными иглообразными областями в поле  $H = 1,4 \text{ э}$ ; в) в поле  $H = 1,4 \text{ э}$  после «прорастания» игл; г) метастабильная картина порошковых фигур в нулевом поле (де Блуа [702]).

магнитные моменты однодоменных частиц \*). Граница между этими доменами ВКС, в отличие от обычной доменной границы в мягких материалах, резкая, поскольку в ее образовании не участвуют обменные силы. Эти

\*) Можно сказать, что эти домены в ВКС отличаются от доменов мягких ферромагнитных веществ тем, что в этих крупных доменах роль электронных спинов играют результирующие макроскопические магнитные моменты однодоменных частиц. Поэтому эти домены ВКС напоминают известные модели ферромагнетика Юинга [720] с магнитными стрелками.

домены принято называть доменами магнитного взаимодействия. Наиболее детальное исследование этих доменов в сплавах альнико и викалой проведено в работах Шура, Лужинской и др. [724—724], Ивата [725], а в сплаве Mn—Al в работе Шура, Кандауровой и Гусельниковой [726], к которым мы и отсылаем читателя.

### § 9. Процессы намагничивания

Сам факт существования доменов позволяет установить типы процессов намагничивания в ферромагнетиках. Как уже упоминалось, ферромагнитный образец в естественном состоянии, в отсутствие внешнего магнитного поля, не имеет результирующей намагниченности. Поэтому

$$\sum_i I_s v_i \cos \vartheta_i = 0,$$

где  $v_i$  — объем  $i$ -го домена,  $\vartheta_i$  — угол между вектором намагниченности  $i$ -го домена и любым зафиксированным направлением в образце. Если включить внешнее магнитное поле  $H$ , то образец начинает намагничиваться и вдоль направления  $H$  появляется отличный от нуля результирующий магнитный момент  $\delta I_H$  тела. Этот момент в общем случае складывается из двух частей:

$$\delta I_H = I_s \sum_i \cos \vartheta_i \delta v_i + I_s \sum_i v_i \delta (\cos \vartheta_i). \quad (23.56)$$

Первое слагаемое обусловлено ростом *объемов* доменов, векторы  $I_s$ , которых направлены относительно  $H$  энергетически более выгодно, за счет доменов, намагниченных энергетически менее выгодно. Эти процессы идут путем смещения границ между доменами и поэтому называются *процессами смещения*. Второе слагаемое правой части (23.56) обусловлено изменением *направления* вектора  $I_s$  в доменах. Эти процессы принято называть *процессами вращения*. Впервые эти представления сформулировали Акулов [12—16], Беккер [18, 727, 728], Гейзенберг [19], Блох [258], Сикстус и Тонкс [21, 22]. Идеи о существовании процессов смещения высказал в устной беседе Лангмюр в 1930 г. (см. замечание об этом в первой работе Сикстуса и Тонкса [21]). Таким образом, восприимчивость ферромагнетика можно представить в виде суммы восприимчивостей двух типов процессов — смещения и вращения:

$$\chi = \chi_{см} + \chi_{вр} = \left( \frac{dI}{dH} \right)_{см} + \left( \frac{dI}{dH} \right)_{вр}. \quad (23.57)$$

Анализ кривых намагничивания реальных материалов показывает, что в области слабых полей основную роль играют процессы смещения ( $\chi_{см} \gg \chi_{вр}$ ). В полях больших, чем поле, соответствующее максимуму на кривой  $\chi(H)$ , наоборот, основную роль играют процессы вращения ( $\chi_{вр} \gg \chi_{см}$ ).

Оба эти типа процессов в свою очередь могут быть обратимыми и необратимыми. Последний тип процессов определяет собой все явления магнитного гистерезиса (см. ниже § 13).

### § 10. Обратимые процессы смещения

**1. Общая теория.** Рассмотрим сначала обратимые процессы намагничивания и в первую очередь обратимые процессы смещения. Эти процессы обуславливают важные магнитные параметры — начальную и обратимую магнитную восприимчивость ферромагнетиков. Количественную теорию этих процессов впервые дал Блох [258] и в более развернутом виде Кондорский [729, 730] и Браун [731].



Вопрос о реальном существовании процессов смещения в настоящее время не вызывает сомнений. Однако при попытках построения количественной теории возникают существенные трудности. Строение граничных слоев между доменами и процессы их смещения зависят сложным образом от структурного состояния ферромагнитного кристалла. Отсутствие достаточных сведений об этом состоянии и его резко «индивидуальный» характер для каждого данного образца делают затруднительным построение количественной теории кривой намагничивания в слабых полях. Именно поэтому установление общих закономерностей, не зависящих от случайных свойств отдельного образца, представляет интерес для развития количественной теории.

Каждому стационарному (или метастабильному) состоянию ферромагнетика соответствует определенное распределение доменов. Расположение границ между ними определяется из условия минимума поверхностной энергии  $\gamma_{\text{гр}}$  [см. (23.41б)] этих границ, магнитоупругой энергии доменов и энергии внутренних магнитных полей рассеяния.

Смещение граничной зоны  $S_{kl}$  между соседними доменами или магнитными «фазами»  $k$  и  $l$  может произойти, если по разные стороны от границы плотность свободной энергии внешних сил  $F_e$  будет различна. Если на данном элементе  $dS_{kl}$  граничной поверхности смещение равно  $\delta n_{kl}$ , то полная работа внешнего давления по всей границе равна

$$\int_{(S_{kl})} [(F_e)_l - (F_e)_k] \delta n_{kl} dS_{kl}. \quad (23.58)$$

Часть работы идет на покрытие увеличения внутренней свободной энергии  $F_i$ , связанной с силами магнитоупругой анизотропии; это увеличение равно

$$\int_{(S_{kl})} [(F_i)_k - (F_i)_l] \delta n_{kl} dS_{kl}. \quad (23.59)$$

Другая часть работы (23.58) идет на компенсацию изменения поверхностной энергии между фазами

$$\delta \int_{(S_{kl})} \gamma_{kl} dS_{kl}. \quad (23.60)$$

В общем случае изменение (23.60) может происходить в силу следующих трех причин:

1) локальные изменения поверхностной энергии  $\gamma_{kl}$ , вызванные смещением граничного слоя в новые места кристалла

$$\int_{(S_{kl})} \frac{\partial \gamma_{kl}}{\partial n} \delta n_{kl} dS_{kl}; \quad (23.60a)$$

2) изменения величины площади поверхности  $S_{kl}$ , вызванные изменением ее кривизны при смещении

$$\int_{(S_{kl})} \gamma_{kl} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)_{kl} \delta n_{kl} dS_{kl}, \quad (23.60б)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — главные радиусы кривизны;

3) изменение величины площади поверхности, вызванное деформацией ограничивающего ее контура  $\Gamma_{kl}$ :

$$\oint_{\Gamma_{kl}} (\gamma_{kl})_{\Gamma_{kl}} (\delta n_{kl})_{\Gamma_{kl}} d\Gamma_{kl}. \quad (23.60в)$$

При обратимом смещении границ должно выполняться условие минимума полной свободной энергии тела  $F$ . Суммарное изменение  $\delta F$  при смещениях границ между всеми соседними магнитными фазами должно быть равно нулю (при произвольных  $\delta n_{kl}$ ). Решение этой вариационной задачи смешанного типа в общем виде весьма сложно. Однако ее можно значительно упростить, допустив, что структура доменов имеет такую «геометрию», при которой величина площади границ не меняется заметно в процессе смещения. В реальных условиях это может осуществляться, например, если домены имеют форму, близкую к плоскопараллельным слоям (см. рис. 23.37—23.42). В этом случае материал должен быть однородным по своей структуре и по возможности лишенным включений. При наличии включений границы между магнитными фазами при смещении принуждены «обтекать» включения и могут при этом заметно изменять величину своих поверхностей. Таким образом, в случае однородного материала процесс смещения границ между фазами практически полностью регулируется локальными изменениями плотности свободной энергии (23.59) и граничной энергии (23.60а) и (23.60б). Величиной (23.60в) при этом можно пренебречь. Наоборот, для гетерогенных материалов при наличии большого числа включений процесс смещения границ между магнитными фазами почти целиком определяется формулой (23.60в). Приближение для «однородного» случая можно назвать «теорией напряжений» (Кондорский [730], а для «гетерогенного» случая — «теорией включений» (Керстен [732]).

В случае однородных материалов по схеме теории напряжений [при последовательном пренебрежении величиной (23.60в)] минимум полной свободной энергии  $F$  достигается при условии

$$(F_e)_l - (F_e)_k = (F_i)_k - (F_i)_l + \frac{\partial \gamma_{kl}}{\partial n} + \gamma_{kl} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)_{kl}. \quad (23.61)$$

Равновесие границы будет устойчивым, если правая часть (23.61) возрастает с ростом внешних сил, в противном случае мы переходим в область необратимых смещений. Из (23.61) для полного изменения объема  $k$ -й магнитной фазы находим

$$\delta n_k = \sum_{l(\neq k)} \int_{(S_{kl})} C_{kl} \delta [(F_e)_l - (F_e)_k] dS_{kl}, \quad (23.62)$$

где величина, обратная  $C_{kl}$ , означает градиент внутренней энергии, т. е.

$$C_{kl}^{-1} = \frac{\partial}{\partial n} \left[ (F_i)_k - (F_i)_l + \frac{\partial \gamma_{kl}}{\partial n} + \gamma_{kl} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)_{kl} \right]. \quad (23.62a)$$

Формула (23.62) дает принципиальное решение всей задачи обратимого смещения границ в рамках теории напряжений и в пренебрежении магнитными полями рассеяния. Основная трудность применения формулы (23.62) к конкретным случаям заключается в определении градиентов (23.62а), которые зависят от структурного состояния образца. Если смещение границ между магнитными фазами вызвано внешним магнитным полем  $\mathbf{H}$ , то

$$\delta [(F_e)_l - (F_e)_k] = I_s (h_k - h_l) \delta H, \quad (23.63)$$

где  $h_k$  и  $h_l$  — косинусы углов векторов  $\mathbf{I}_s$  в фазах  $k$  и  $l$  с направлением вектора изменения магнитного поля  $\delta \mathbf{H}$  (которое в общем случае может и не совпадать с направлением вектора  $\mathbf{H}$ ).

При смещении границ между магнитными фазами, вызванном изменением однородного напряжения  $\delta \sigma$ , имеем

$$\delta [(F_e)_l - (F_e)_k] = \begin{cases} \frac{3}{2} \lambda_{[100]} (\beta_k^2 - \beta_l^2) \delta \sigma & \text{для оси легчайшего намагничивания типа [100],} \\ \frac{3}{2} \lambda_{[111]} (\beta_k^2 - \beta_l^2) \delta \sigma & \text{для оси легчайшего намагничивания типа [111].} \end{cases} \quad (23.64)$$

Здесь  $\beta_k$  и  $\beta_l$  — косинусы углов между направлением напряжения  $\delta\sigma$  и намагниченностями фаз  $k$  и  $l$ . При одновременном действии магнитного поля и напряжений обратимое изменение объема  $k$ -й магнитной фазы равно

$$\delta n_k = \sum_{l(\neq k)} \int_{(S_{kl})} C_{kl} \left[ I_s (h_k - h_l) \delta H + \frac{3}{2} \lambda_s (\beta_k^2 - \beta_l^2) \delta\sigma \right] dS_{kl}, \quad (23.65)$$

где  $\lambda_s = \lambda_{[100]}$  в случае Fe,  $\lambda_s = \lambda_{[111]}$  в случае Ni.

Из (23.65) видно, что при малых обратимых смещениях границ эффекты магнитного поля и напряжений аддитивны. Однако, как только начинают играть роль необратимые смещения, эта аддитивность исчезает. В частности, величины  $\delta n_k$  будут зависеть от последовательности включений поля и напряжений, от способа их включений и изменения и т. п. (см. ниже).

В настоящее время имеется очень большой опытный материал по визуальному и косвенному наблюдению смещения граничных слоев между доменами. В качестве иллюстрации непосредственного наблюдения можно указать результаты исследований порошковых фигур на монокристалльных пленочках Де Блуа [702, 703], представленные на рис. 23.37 — 23.39, 23.41 и 23.42. В частности отметим, что на рис. 23.37, *в*, *г* наблюдается искривление смещенных под действием внешнего поля границ. Согласно (23.60б) для результирующего поля, действующего на границу (принимая, что эта граница часть окружности радиуса  $R$ ), имеем

$$H = \frac{\gamma_{90^\circ}}{RI_s} \quad \text{или} \quad H = \frac{\gamma_{180^\circ}}{RI_s}$$

соответственно для  $90^\circ$ - или  $180^\circ$ -граничного слоя. Для  $R = 275 \text{ мк}$  (рис. 23.37, *в*) и в пренебрежении свободными магнитными полюсами на кривой границе, возникающими в силу нарушения условия  $\text{div } I_s = 0$ , получаем для полей соответственно  $H = 3,6$  и  $600 \text{ э}$ ,  $\gamma_{90^\circ} \approx 0,2 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $\gamma_{180^\circ} \approx 0,09 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Укажем некоторые работы по определению скорости смещения доменных границ в различных ферромагнитных веществах (в том числе и в таких пленках) [733—741].

**2. Обратимая восприимчивость.** На основе общего соотношения (23.65) Кондорский [730] получил формулы для обратимой восприимчивости  $\chi_r$ , обусловленной обратимыми процессами смещения границ между доменами. Эта величина складывается аддитивно из обратимых смещений  $180^\circ$ -границ  $\chi_{\parallel r}$  и  $90^\circ$ -границ  $\chi_{\perp r}$  \*); при этом

$$\chi_{\parallel r} = \kappa_1 \sum_i \left[ 1 - \frac{n_i - \bar{n}_i}{n_i + \bar{n}_i} \right] (n_i + \bar{n}_i)^2 h_i^2. \quad (23.66)$$

Если антипараллельно намагниченные области группируются в блоки, то (23.66) примет несколько иной вид:

$$\chi_{\parallel r} = \kappa_1 \sum_i \left[ 1 - \left( \frac{n_i - \bar{n}_i}{n_i + \bar{n}_i} \right)^2 \right] (n_i + \bar{n}_i) h_i^2. \quad (23.67)$$

Для  $\chi_{\perp r}$  имеем

$$\chi_{\perp r} = \kappa_2 \sum_i [(n_i + \bar{n}_i)(n_k + \bar{n}_k)(h_i^2 + h_k^2) - 2(n_i - \bar{n}_i)(n_k + \bar{n}_k)h_i h_k], \quad (23.68)$$

где множители  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  определяются через градиенты внутренних сил (23.62а) и, следовательно, зависят от структурных свойств материала,  $n_i$  — концентрация  $i$ -й магнитной фазы с положительным направлением намагниченности, а  $\bar{n}_i$  — то же для фазы с отрицательным направлением

\* Смещения  $90^\circ$ -границ впервые теоретически рассмотрел Беккер [727] [см. также книгу Беккера и Дёринга (1939)].

вектора  $I_g$ . Из (23.67) и (23.68) видно, что обратимая восприимчивость зависит 1) от структурных свойств решетки через постоянные  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ ; 2) от магнитной структуры, т. е. от соотношения концентрации  $n_i$  различных магнитных фаз \*); 3) от ориентации намагниченности в кристалле. Эта последняя зависимость приводит к *анизотропии*  $\chi_r$ , поскольку она становится зависимой от направляющих косинусов  $h_i$ .

Из теории Кондорского [730] следует, что при равномерном распределении магнитных фаз (все  $n_i$  одинаковы) анизотропия  $\chi_r$  отсутствует.

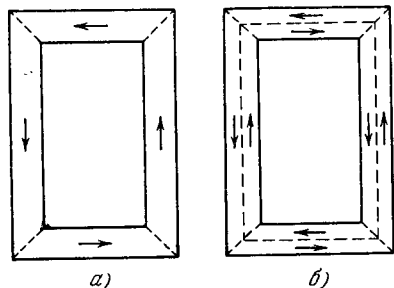


Рис. 23.43. Доменная структура при  $H \neq 0$  ферромагнитной монокристаллической рамки, стороны которой параллельны осям легчайшего намагничивания типа [100].

В случае же резко выраженной магнитной текстуры (концентрации  $n_i$  сильно отличаются друг от друга) можно ожидать значительной анизотропии  $\chi_r$ . В частности, Кондорский [730] на этой основе объяснил результаты опытов Вильямса [742], который нашел, что начальные магнитные восприимчивости в монокристаллах Fe — Si, имеющих форму замкнутых плоских рамок со сторонами, параллельными главным кристаллографическим осям [100], [110] и [111], относятся соответственно как  $\chi_{ar[100]} : \chi_{ar[110]} : \chi_{ar[111]} = 6 : 3 : 2$ . При этом надо лишь предположить, что в образцах в силу их плоской формы имеется резкая анизотропия

размагничивающего фактора, которая приводит к ярко выраженной магнитной текстуре. Изучение процессов смещения границ в образцах в форме рамок представляет принципиальный интерес, так как в данном случае эти процессы можно наблюдать непосредственно с помощью метода порошковых осадков. Дело в том, что в этих образцах размеры доменов соизмеримы с размерами образца (рис. 23.43) и границы между ними имеют прямолинейную форму. На рис. 23.32 показана картина осадка коллоидов на прямолинейной границе между доменами при различных ее положениях (а, б, в) в процессе намагничивания рамки. Опыты Вильямса и Шокли [743] показали, что измеренная намагниченность рамки при различных расположениях линий осадка в точности соответствует намагниченности, рассчитанной из соотношения объемов доменов, намагниченных вдоль и против поля (см. рис. 23.32). В связи с этими опытами обращаем внимание на работу Гольдмана, Дружинина и Януса [744], получивших иные результаты для анизотропии начальной восприимчивости, по-видимому, из-за иной магнитной текстуры в образцах.

Обобщая расчет Кондорского [730], Вонсовский [745] получил зависимость магнитной восприимчивости от внешних упругих напряжений, которая качественно подтверждается опытами Шура и Мишина [746], Мишина и Кудрявцева [747] и Морковского [748].

Из-за резкой структурной зависимости начальной проницаемости ( $\mu_{ar} = 4\pi\chi_{ar}$ ) теория в ее настоящем состоянии не может дать численных значений  $\chi_{ar}$ . В реальных материалах эти значения изменяются в широких пределах от нескольких единиц или десятков (например, у никеля  $\mu_{ar} \approx 30$ ) до десятков тысяч (например, сплав альсифер Al — Si — Fe имеет  $\mu_{ar} \approx 35\,000$ , Мазумото [749]). Из теории, однако, следует общее качественное утверждение, что чем материал менее магнитоанизотропен, чем он чище, и чем менее искажена его кристаллическая решетка, тем выше его начальная проницаемость. Далее из теории следует, что структурно чувствительные величины  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ , которые входят в выражения

\*) При резко неоднородном распределении этих концентраций мы имеем явление *магнитной текстуры*.

(23.66) — (23.68), изменяются соответственно обратно пропорционально неоднородностям граничной энергии  $\gamma$  [т. е.  $\kappa_{1\parallel} \sim (\nabla\gamma_p)^{-1}$ ] или произведению константы магнитострикции на среднюю амплитуду внутренних напряжений [ $\kappa_2 \sim (\lambda_s\sigma)^{-1}$ ]. Поэтому при прочих равных условиях для получения материала с максимальным значением  $\mu_{ar}$  необходимо добиваться уменьшения магнитострикционных деформаций. Например, этого можно добиться присадками к металлу или сплаву каких-либо добавочных

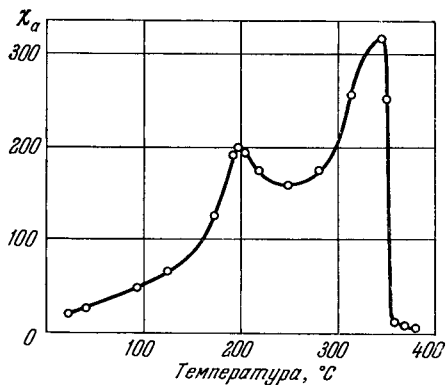


Рис. 23.44. Температурная зависимость начальной восприимчивости (эффект Гопкинсона).

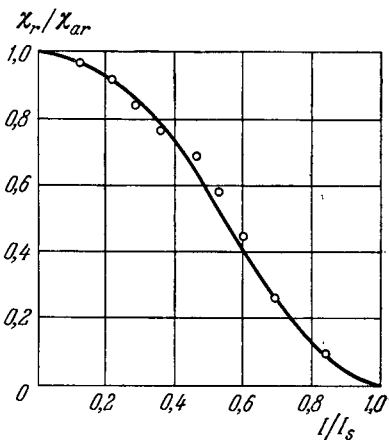


Рис. 23.45. Температурная зависимость обратимой восприимчивости по Гансу [763] для мягкого железа (сравнение теории с опытом).

элементов. Опыт показывает, что, действительно, такими свойствами обладают сплавы с малой магнитострикцией, например сплав 1040 из системы Fe — Ni — Cu — Mo (Ауверс и Нейман [750]) и сплав альсифер. Подробные исследования по влиянию величины магнитострикции на величину начальной восприимчивости производил Займовский [751]; см. также монографию Сноека (1949).

Весьма своеобразна температурная зависимость начальной восприимчивости. Вблизи точки Кюри кривая  $\chi_a$  имеет резкий максимум (рис. 23.44) — эффект Гопкинсона. Это явление тщательно исследовали многие авторы: Займовский [751], Хонда и Нишина [753], Дехтяр и Андришин [754], Киркхэм [755], Кахан [756], Тиссен [757], Дрожжина и Шур [758], Шур и Баранова [759]. Однако современное состояние теории технической кривой намагничивания не позволяет еще дать количественного объяснения этой зависимости. Дёрингу [760] удалось, используя теорию спиновых волн, дать качественное объяснение теоретически непонятному до сих пор температурному ходу начальной восприимчивости растянутого Ni [см. ниже формулу (23.75)].

Керстен [732], развивая упомянутую выше «теорию включений», также получил формулу для начальной восприимчивости, которая имеет вид

$$\chi_{ar}(T) = c \frac{I_s^2(T)}{[K_{эфф}(T)]^{1/2}} \quad (23.69)$$

Таким образом, температурная зависимость  $\chi_{ar}$  определяется лишь температурной зависимостью самопроизвольной намагниченности  $I_s$  и константы анизотропии  $K_{эфф}$ . Однако зависимость множителя  $c$  от температуры и его величина остаются в рамках этой теории пока совершенно неопределенными. Кондорский [619] подверг критике эту теорию Керстена [732]. Детальный теоретический и опытный анализ кривых  $\chi_{ar}(T)$  дали Кнеллер [761] и Керстен [762].

Как показал еще в начале века Ганс [763], обратимая восприимчивость  $\chi_r$  ферромагнетиков (которая определяется как предел отношения изменения намагниченности образца  $\Delta I$  к изменению магнитного поля  $\Delta H$

при его уменьшении ( $\Delta H < 0$ ) и при  $|\Delta H| \rightarrow 0$ ) во многих случаях оказывается универсальной функцией намагниченности \*). В параметрической форме эта зависимость имеет вид

$$\frac{\chi_r}{\chi_{ar}} = \frac{1}{x^2} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 x}, \quad \frac{I}{I_s} = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}. \quad (23.70)$$

На рис. 23.45 приведены теоретическая кривая (23.70) для мягкого железа и данные измерений. Однако были обнаружены и резкие отклонения от закона (23.70). Это наблюдали, например, Самуэль [764] для Co, Гольдшмит [765] и Шубина [см. цит. Вонсовский и Шур (1948), стр. 398] в Fe — Si. Общая теория Кондорского [766] позволяет понять природу этих отклонений, связанную с явлением магнитной текстуры. Броун [731] на основе выводов из теории Кондорского показал, что эмпирическое соотношение (23.70) может быть принципиально оправдано лишь при весьма специальных предположениях о характере внутренних напряжений в материале и его магнитной текстуре. Морковский [748] исследовал влияние внешних напряжений на обратимую восприимчивость.

Кондорский [767] впервые отметил, что начальная восприимчивость может не совпадать, как это считается обычно, с начальной *обратимой* восприимчивостью ( $\chi_a > \chi_{ar}$ ). Уже в сколь угодно слабом поле может наступать *необратимое* смещение границ. Исследуя намагничивание ферромагнетиков (сплав Fe — Ni с 15 ат.% Ni), подвергнутых натяжению, в зависимости от характера возрастания магнитного поля, Кондорский [767, 768] нашел, что неравенство  $\chi_a > \chi_{ar}$  имеет место в образцах, размагниченных без нагрузки, а затем подвергнутых натяжению и намагничиваемых при плавном увеличении поля. Это происходит потому, что здесь границы в исходном состоянии находятся в неустойчивом равновесии, и поэтому необратимое намагничивание начинается в более слабых полях, чем при размагничивании образца под нагрузкой, когда образуются домены, устойчивые при данных условиях.

Изменения начального участка кривой намагничивания можно ожидать во всех случаях, когда почему-либо произойдет изменение исходного, например, размагниченного распределения магнитных фаз.

В частности, как показал Дехтяр [769], начальная восприимчивость монокристаллов метеоритного железа существенно образом зависит от последовательности наложения упругих напряжений и включения магнитного поля, а также от условия размагничивания кристаллов. Дрожжина и Шур [770] провели всестороннее изучение влияния условий размагничивания, последовательности наложения и снятия упругой нагрузки и включения магнитного поля на начальный участок кривых намагничивания поликристаллических образцов Fe, Ni и сплава Fe — Si. Они отметили, что возрастание восприимчивости, вызванное «упругой волной» при нагрузке или разгрузке образца, имеет своим верхним пределом восприимчивость так называемой безгистерезисной (идеальной) кривой намагничивания.

Величина намагниченности в слабых магнитных полях существенно зависит от температурной предьстории образца и от способа включения магнитного поля. Этот эффект объясняется: 1) температурным гистерезисом структурных превращений в кристаллической решетке гетерогенных ферромагнитных материалов и 2) *температурным магнитным гистерезисом*, присущим самим процессам технического намагничивания.

Явление неоднозначной температурной зависимости намагниченности при заданной величине магнитного поля в начальном участке кривой  $I(H)$  уже давно используется, например, для так называемого температурного остаривания постоянных магнитов (последовательное нагревание и охлаждение остаточных намагниченных образцов) или при получении безгисте-

\*) См. Вонсовский и Шур (1948), § 31, п. 5 и § 56.

резисных (идеальных) кривых намагничивания. Однако начало современному изучению температурного магнитного гистерезиса положили работы Дрожжиной и Шура [758, 771], которые в качественной форме установили связь температурного магнитного гистерезиса с процессами технического намагничивания.

Дальнейшее развитие этих исследований в магнитно-мягких материалах дано в работах Шура и Барановой [759], Киренского, Лаптея, Дрокина и Смолина [772]. Шур, Баранова и Зайкова [773] обнаружили температурный магнитный гистерезис (ТМГ) в высококоэрцитивных сплавах альнико. В работе Барановой и Шура [774] было доказано на примере Ni, подвергаемого упругому растяжению, что ТМГ имеет место только при наличии процессов смещения. На примере сплава Fe — Si Шур и Старцева [690] показали, что ТМГ возникает вследствие происходящей при изменении температуры ферромагнетика перестройке доменной структуры. Шур и др. [775] обнаружили ТМГ в высококоэрцитивном сплаве Co — Pt. Авторы считают, что причиной ТМГ в этом случае являются необратимые процессы перестройки магнитной структуры этого сплава, происходящие при изменении температуры. В упорядоченном состоянии этот сплав имеет большую константу анизотропии и в нем атомные магнитные моменты ориентируются вдоль легких осей. В неупорядоченной фазе с малой анизотропией магнитные моменты будут отклоняться от легких осей, располагаясь таким образом, чтобы уменьшить плотность магнитных зарядов в ферромагнетике. При изменении температуры из-за сильной температурной зависимости постоянной анизотропии упорядоченной фазы и происходят необратимые изменения магнитной структуры, приводящие к ТМГ. См. также работы [776, 777].

## § 11. Обратимые процессы вращения \*)

**1. Общий расчет.** Завершение процессов смещения в ферромагнитных кристаллах должно приводить к техническому насыщению последних вдоль одной из осей легчайшего намагничивания, ближайших к направлению намагничивающего поля. Дальнейшее увеличение поля вызывает процесс вращения вектора  $I_s$ , который заканчивается, когда векторы  $I_s$  и  $H$  становятся параллельными друг другу. Такое резкое разбиение кривой намагничивания на два различных участка, отличающихся по своей природе, конечно, носит лишь относительный характер. Можно только утверждать, что, как уже указывалось, в области слабых полей  $\chi_{см} \gg \chi_{вр}$ , а в средних полях (от поля максимума на кривой  $\chi(H)$  и до насыщения)  $\chi_{вр} \gg \chi_{см}$ . В наиболее резком виде такое разграничение процессов намагничивания наблюдается на кривых намагничивания ферромагнитных монокристаллов (см. рис. 23.1—23.3).

Закон магнитной анизотропии Акулова [12] позволяет рассчитать теоретически кривую намагничивания для любого монокристалла и для любого направления в нем в области полей, где  $\chi_{вр} \gg \chi_{см}$ . Расчет этих кривых (Акулов [15, 16], Гейзенберг [19], Бекер [727, 728], Ганс и Черлинский [47]) сводится к определению минимума суммарной свободной энергии монокристалла, складывающейся из энергии магнитной анизотропии (23.15) и энергии относительно внешнего поля (23.37) \*\*). В качестве примера приведем расчет кривой намагничивания для монокристалла кубической симметрии, имеющего форму проволоки, ось которой совпадает с направлением [110] (диагональ грани куба), как показано

\*) Более подробно этот вопрос освещен, например, в книге Вонсовского и Шура (1948), Акулова (1939).

\*\*) Строго говоря, к энергии внешнего поля следует добавить энергию размагничивающего поля  $F_{разм}$ , определяемую формой образца (см., например, Шлехтгер [778]). Но для образцов в форме длинных проволок или замкнутых рамок энергия  $F_{разм}$  не является существенной.

на рис. 23.46. Согласно (23.15) и (23.37) плотность свободной энергии кристалла равна

$$F = K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 - H I_s \cos \vartheta. \quad (23.71)$$

В состоянии, соответствующем излому на кривой намагничивания, существуют всего лишь две магнитные фазы с намагниченностями  $I_s$ , параллельными осям [100] и [010], которые составляют одинаковый угол в  $45^\circ$  с осью проволоки и направлением поля  $H$ . Так как расположение  $I_s$  относительно  $H$  в обеих фазах совершенно одинаково, то весь расчет можно провести с одной фазой, положив условно, что вся намагниченность направлена вдоль оси [100]. Обозначим через  $\vartheta$  угол между  $I_s$  и  $H$  (см. рис. 23.46); тогда

$$\alpha_1 = \cos(45^\circ - \vartheta) = 2^{-1/2}(\cos \vartheta + \sin \vartheta),$$

$$\alpha_2 = \cos(45^\circ + \vartheta) = 2^{-1/2}(\cos \vartheta - \sin \vartheta),$$

$$\alpha_3 = 0,$$

и, вводя относительную намагниченность  $j = \cos \vartheta = I/I_s$  получаем из (23.71)

$$F(j) = \frac{1}{4} K_2 (2j^2 - 1)^2 - H I_s j.$$

Условие термодинамического равновесия  $\partial F / \partial j = 0$  дает

$$H = \frac{2K_2}{I_s} (2j^2 - 1) j. \quad (23.72)$$

Формула (23.72) и является уравнением кривой намагничивания, обусловленной процессами вращения

Рис. 23.46. К расчету процесса вращения в монокристаллической проволоке с осью вдоль направления [110].

векторов  $I_s$  в кубическом кристалле для оси [110]. Эта кривая изображена на рис. 23.47. При  $H = 0$  (если полностью исключить процессы смещения)  $j = 1/2$ , т. е. в точке излома на экспериментальной кривой намагниченность  $I$  должна равняться  $I_s/\sqrt{2}$ , что и наблюдается в действительности (см. рис. 23.1). Поле насыщения  $H_s [110] = 2K_2/I_s$ . Например, в случае железа ( $K_2 \approx 4 \cdot 10^5$ ,  $I_s \approx 1,7 \cdot 10^3$ )  $H_s [110] \approx 470$  э, что также соответствует опытным данным. Аналогичное соответствие между теорией и опытом наблюдается и в других случаях. Дальнейшее развитие методов расчета кривых намагничивания в монокристаллах дано в работах Нееля [162], Лаутона и Стюарта [779], Лаутона [780] (см. также работы [790] [791]), Туров и Ирхин [781], используя общую феноменологическую трактовку в теории спиновых волн произвели расчет зависимости намагниченности одноосного ферромагнитного кристалла от поля и температуры, когда вектор  $H$  лежит в плоскости, перпендикулярной легкой оси и при условии  $k_B \Theta \gg k_B T \gg \mu_B H$ ,  $\mu_B H_{\text{аниз}}$ ,  $4\pi \mu_B I_{s0}$ . При этом они нашли, что

$$\left. \begin{aligned} I_{\perp}(T, H) &= I_{os} \frac{H}{H_{\text{аниз}}} \left[ 1 + 0,06 \frac{\mu_B}{I_{os}} \left( \frac{k_B T}{A} \right)^{3/2} \right], \quad H < H_K^T \text{ (а)}, \\ I_{\perp}(T, H) &= I_{os} \left[ 1 - 0,06 \frac{\mu_B}{I_{os}} \left( \frac{k_B T}{A} \right)^{3/2} \right], \quad H > H_K^T \text{ (б)}, \\ H_K^T &= H_{\text{аниз}} \left[ 1 - 0,12 \frac{\mu_B}{I_{os}} \left( \frac{k_B T}{A} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \right\} \quad (23.73)$$

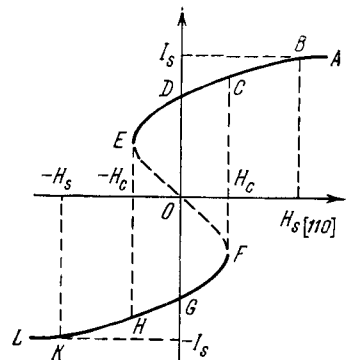


Рис. 23.47. Теоретическая кривая намагничивания ферромагнитного кубического кристалла вдоль оси [110], рассчитанная в предположении, что все намагничивание идет путем процесса вращения (Анулов [15]).



где  $I_{0s}$  — намагниченность насыщения при  $0^\circ \text{ K}$ ,  $A \sim k_B \Theta$  — параметр обменной связи,  $H_{\text{аниз}}$  — эффективное поле магнитной анизотропии (при  $0^\circ \text{ K}$ ). Поле анизотропии  $H_K^T$ , разделяющее случаи (а) и (б) в (23.73), зависит от  $T$ . Эта зависимость описывает изменение с температурой равновесного положения оси квантования вектора  $I$ , связанное с аналогичным изменением константы анизотропии. Подробнее об этом расчете см. работу [781], а также обзор [782] и книги Турова (1963) и Ахиезера, Барьяхтара и Пелетминского (1967).

Акулов [783] произвел расчет кривых намагничивания поликристаллов (для полей, где  $\chi_{\text{вр}} \gg \chi_{\text{см}}$ ), усредняя данные для монокристаллов при определенном распределении направлений осей отдельных кристаллитов поликристаллического образца. Теоретические расчеты Акулова были подтверждены опытами Жигадло и Сидельникова [784]. Однако эти расчеты не учитывают магнитное взаимодействие между отдельными кристаллитами (см. ниже), которое прежде всего «смазывает» резкий переход между участками кривой для процессов вращения и смещения (задержка завершения процессов смещения и одновременное «развязывание» интенсивного вращения векторов  $I_s$ ). Поэтому использование результатов расчета кривых  $I(H)$  для монокристаллов в случае поликристаллических образцов допустимо лишь при достаточно высоких полях, где процессы смещения практически отсутствуют (см. ниже, а также работу [792]).

**2. Измерение нормальной к полю компоненты намагниченности.** Для изучения ферромагнитных монокристаллов в области интенсивных процессов вращения удобно использовать нормальную (к полю) компоненту намагниченности  $I_{\perp}$ . Измерения  $I_{\perp}$ , проводимые обычно на монокристаллических дисках, в гораздо меньшей степени зависят от размагничивающего фактора образца, чем измерения кривых  $I_{\parallel}(H)$ . Поэтому эти измерения можно с успехом использовать для точного определения констант магнитной анизотропии.

При помещении монокристаллического диска во внешнее однородное поле  $H$  (рис. 23.48), параллельное его поверхности, на вектор намагниченности  $I_s$  (при закрепленном диске) со стороны внешнего поля будет действовать вращательный момент

$$t_H = -HI_s \sin \vartheta,$$

а в силу магнитной анизотропии возникает также вращательный момент

$$t_K = -\frac{dF_{\text{аниз}}}{d\varphi}.$$

В состоянии равновесия  $t_H = t_K$  и, следовательно, при ориентации диска, показанной на рис. 23.48, для нормальной компоненты намагниченности (в плоскости диска) будем иметь

$$I_{\perp} = I_s \sin(\varphi_1 - \varphi) = \frac{K_2}{2H} \sin 4\varphi.$$

Акулов [15, 16] впервые рассчитал кривые  $I_{\perp}(H, \varphi_1)$ . Метод измерения  $I_{\perp}$  или  $t_H$  для определения магнитной анизотропии нашел широкое практическое применение. Акулов и Брюхатов [785] разработали вращательный магнетометр для определения  $I_{\perp}$ , а также для определения по кривым  $t_H(\varphi, H)$  кристаллографической текстуры в дисках, вырезанных из поликристаллических образцов. Эти исследования привели к созданию особого практического метода магнитного контроля текстуры изделий (главным образом из листовых материалов), так называемого *магнитного*

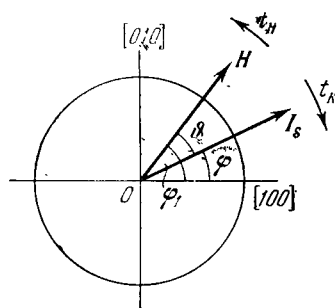


Рис. 23.48. К расчету нормальной составляющей намагниченности монокристаллического диска.

текстурного анализа. Развитие этого метода дано, например, в работах [785—789].

Более детальное исследование кривых  $I_{\perp}(H, \varphi)$  обнаружило наличие ряда отклонений от первоначально полученных формул. Однако, как показали анализ и измерения Тарасова [418], Бозорта и Вильямса [793], Киренского [794] и Шубиной [121], эти отклонения могут быть объяснены той же теорией Акулова [15, 16], если только принять во внимание влияние размагничивающего фактора диска и более точно учесть энергию магнитной анизотропии. Поэтому изучение кривых  $I_{\perp}$  и их практическое использование являются блестящим доказательством правильности теории магнитной анизотропии.

**3. Влияние напряжений.** Как уже указывалось, анизотропия ферромагнитных кристаллов зависит от внешних и внутренних напряжений. В частности, при очень сильных напряжениях ( $\lambda_s \sigma \gg K_2$ ) последние практически и определяют всю анизотропию кристалла. Поэтому кривые намагничивания в области процесса вращения также весьма чувствительны к напряжениям. Акулов [795], Ганс [796] и другие (см. [797]) произвели расчет кривых для монокристаллов с учетом внешних напряжений. Акулов и Киренский [798] рассчитали кривые намагничивания поликристаллов вблизи насыщения для диффузного распределения напряжений при одноосной упругой деформации. Эти расчеты дают возможность определить константы магнитострикции и магнитной анизотропии, а также величину внутренних напряжений из измерений над поликристаллами. Аналогичную работу проделал Яншин [799].

В качестве иллюстрации рассмотрим на основе работы Беккера и Керстена [797] расчет кривых намагничивания в области процесса вращения при очень сильных напряжениях ( $\lambda_s \sigma \gg K_2$ ). В этом случае свободная энергия кристалла в силу (23.20) и (23.37) равна

$$F = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \vartheta - H I_s \cos \vartheta, \quad (23.74)$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами  $H$  и  $I_s$ . Напряжения при этом одно-сторонние и параллельны вектору  $H$ . Из условия термодинамического равновесия  $\partial F / \partial \vartheta = 0$  находим по (23.74)

$$I = I_s \cos \vartheta = -\frac{I_s^2}{3\lambda_s \sigma} H$$

и, следовательно \*),

$$\chi = -\frac{I_s^2}{3\lambda_s \sigma}. \quad (23.75)$$

Из (23.75) следует, что при очень сильных растяжениях ( $\sigma > 0$ ) в материалах с отрицательной ( $\lambda_s < 0$ ) магнитострикцией (например, Ni) кривые намагничивания имеют вид прямых, наклон которых зависит от  $I_s$ ,  $\lambda_s$  и  $\sigma$  и определяется по (23.75). Соответствующие измерения на Ni производили Беккер и Керстен [797]. Эти измерения (рис. 23.49) показали полную справедливость формулы (23.75). Грабовский [800] исследовал кривые намагничивания растянутого Ni при низких температурах с целью определения хода этих кривых при резком возрастании констант кристаллографической магнитной анизотропии. При этом оказалось, что в отличие от комнатных температур при  $-183^\circ \text{C}$  прямолинейные кривые намагничивания сильно растянутого Ni ( $\sigma \approx 17 \text{ кг/мм}^2$ ) имеют в начальном участке заметный излом. Это соответствует тому, что при низких температурах условие  $\lambda_s \sigma \gg K_2$  нарушается и в слабых полях наряду с процессами вращения начинают играть заметную роль процессы смещения.

\*) Как уже упоминалось выше, эта формула была уточнена Дёрингом [262] на основе теории спиновых волн.

Горелик и др. [801, 802] и Любина [803] исследовали влияние напряжений на кривые намагничивания в области процесса вращения при наложении двух взаимно перпендикулярных магнитных полей. Эти исследования имеют существенное значение для практического применения (при конструировании высокочувствительных магнетометров).

Помимо рассмотренных случаев намагничивания ферромагнетиков путем процесса вращения, упомянем еще один случай такого процесса, который может иметь место в материалах, обладающих сильными внутренними напряжениями  $\sigma_i$  с беспорядочным распределением их ориентаций (например, стали, закаленные на мартенсит). Можно допустить, что в небольших объемах внутри образца напряжения  $\sigma_i$  однородны, но по границам этих объемов (где может происходить изменение ориентации  $\sigma_i$ ) имеются «пики» напряжений или «сетка» включений, что, по-видимому, имеет место в высокоэрицтивных сплавах (см. ниже). Эти нарушения однородности создают очень высокий потенциальный барьер, задерживающий процессы смещения при намагничивании материала. Если средние размеры отдельных объемов с однородными напряжениями соизмеримы с равновесными размерами доменов, то естественно предположить, что в каждом таком объеме поместится один домен. В силу этого, заметного развития достигают только процессы вращения, а процессы смещения и в области слабых полей практически полностью затормаживаются. Поэтому в таких материалах начальная восприимчивость будет целиком определяться процессами вращения, а не смещения, как это имеет место в мягких материалах. Как уже упоминалось выше, общее решение задачи вычисления кривой намагничивания при таких условиях дали Беккер [727] и Акулов и Киренский [798]. В настоящее время сведения о величине и распределении внутренних напряжений в реальных материалах достаточно скудны. Поэтому магнитные измерения на материалах с сильными внутренними напряжениями могут принести некоторую пользу для определения величины и дисперсности внутренних напряжений. Наиболее удобной величиной для этого определения является начальная восприимчивость, которая связана с  $\sigma_i$  формулой

$$\chi_a = \frac{I_s^2}{\alpha \lambda_s} \left( \frac{1}{\sigma_i} \right), \quad (23.76)$$

где  $\alpha$  — численный фактор порядка единицы, а  $(\overline{\sigma_i^{-1}})$  — среднее значение обратной величины амплитуды внутренних напряжений в поликристаллическом материале. Формула (23.76) и лежит в основе магнитного метода определения внутренних напряжений. Экспериментальное определение  $\sigma_i$  по магнитным измерениям было предметом ряда работ [804, 805, 757] (см. также книгу Акулова (1939)).

Теоретическое обоснование этого практически важного метода требует дальнейшего уточнения путем учета магнитного взаимодействия между доменами, неизбежной «примеси» процессов смещения и влияния магнитной текстуры. Обращаем внимание на работу Кестера [806], в которой дается анализ величины «внутренних напряжений», входящей в теорию ферромагнетизма (см. также работы [761, 807, 808] и обзоры [268, 809]).

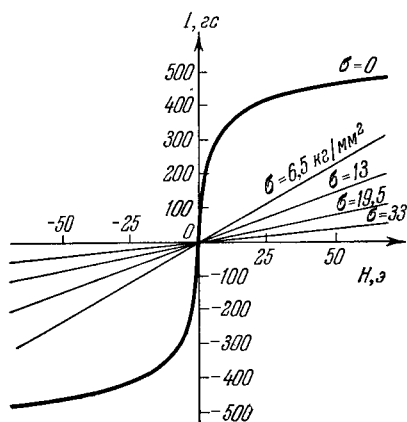


Рис. 23.49. Влияние одностороннего упругого растяжения  $\sigma$  на кривые намагничивания поликристаллического Ni (Беккер и Керстен [797]).

## § 12. Приближение к насыщению \*)

При построении теории технической кривой намагничивания очень трудно учесть существенное влияние структуры материала на процессы намагничивания, заключающееся в том, что это влияние носит индивидуальный характер от образца к образцу, тогда как теория стремится прежде всего установить некоторые универсальные закономерности явления. С этой точки зрения интересно исследовать ход кривой намагничивания ферромагнетиков в предельном случае очень сильных полей \*\*), где намагниченность можно представить в универсальной форме («закон приближения к насыщению»):

$$I = I_s \left( 1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} - \frac{a_3}{H^3} - \dots \right). \quad (23.77)$$

Работа Акулова [16] дает начало современной теории закона приближения к насыщению. Если допустить, что в области очень высоких полей намагничивание осуществляется лишь с помощью процесса вращения, то член с  $a_2$  в (23.77) целиком определяется энергией кристаллографической анизотропии  $F_{\text{аниз}}$  и энергией упругих напряжений  $F_{\sigma}$ . Как показано в работе [16],

$$a_2 = \frac{1}{2I_s^2} \overline{[V(F_{\text{аниз}} + F_{\sigma})]_{\phi \rightarrow 0}^2}, \quad (23.78)$$

где черта означает среднее значение квадрата градиента энергии  $F_{\text{аниз}} + F_{\sigma}$  по объему образца, а индекс  $\phi \rightarrow 0$  указывает, что расчет ведется в сильных полях, когда угол между векторами  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{I}_s$  по всему объему образца можно считать малой величиной. Из (23.78) можно получить связь между величиной  $a_2$ , определяемой из опыта, и константами магнитной анизотропии и магнитострикции. Эта связь лежит в основе упомянутого выше метода определения констант магнитной анизотропии. Многочисленные экспериментальные исследования [см., например, Вонсовский и Шур (1948)] показали справедливость теории Акулова, так как определенные таким образом (из измерений над поликристаллами) константы анизотропии совпадают с константами, измеренными в опытах с монокристаллами. Холстейн и Примаков [810], а также Неель [811, 812] уточнили формулу для  $a_2$ , учтя в общем виде магнитное взаимодействие между кристаллитами поликристалла. Это еще добавочно улучшило совпадение между теорией и опытом.

Член с  $a_1$  \*\*\*) в (23.77), как показано в работе Беккера и Полли [816], определяется пластическими деформациями кристалла. Браун [361, 362, 817] развил теорию для этого случая. Он показал, что нарушения идеальности кристалла типа дислокаций вносят возмущение в однородное распределение электронных спинов в гораздо большем объеме, чем занимают сами эти искажения, что и позволяет заметить отклонения намагниченности от насыщения, вызванные этой причиной. Формула Брауна, в отличие от (23.77), имеет вид

$$I = I_s \left[ 1 - \frac{a'_1}{H^{1/2}} - \frac{a''_1}{H} - \frac{a'''_1}{H^{3/2}} - \frac{a_2}{H^2} - \frac{a_3}{H^3} - \dots \right], \quad (23.79)$$

где член с  $a'_1$  соответствует точечной локализации напряжений,  $a''_1$  — линейной,  $a'''_1$  — поверхностной. Парфенов и др. [818—822] исследовали закон приближения к насыщению в большом числе магнитных материалов как мягких, так и жестких и обнаружили, что закон (23.79) и, в частности, члены с  $a'_1$  и  $a''_1$  имеют смысл. Дальнейшие уточнения теории получила в работах Зеегера и Кронмюллера [808, 823, 268] (см. также обзор [809]). Акулов и Мирясов [825] исследовали закон приближения к насыщению в поликристаллическом Ni и указали способ определения знака констант магнитной анизотропии. Киренский и Слободской [826] произвели расчет величин  $a_2$  и  $a_3$  в формуле (23.79) с учетом второй константы анизотропии в выражении для свободной энергии (23.8) и показали, что выбор ограничений в числе членов ряда формулы (23.79) существенно зависит не только от величины магнитного поля  $H$ , но и от значения констант анизотропии, величина которых зависит от температуры. Поэтому, например, в случае Ni член  $a_3/H^3$  должен играть существенную роль в области низких температур из-за сильного роста постоянной  $K_2$  в (23.8). Киренский и Слободской [827] исследовали также влияние упругих диффузных напряжений на закон приближения к насыщению (23.79) при учете члена  $a_3/H^3$ . Эти же авторы в работе [828] учли влияние направленных напряжений на ход кривой намагничивания в сильных полях. Акулов и Большова [829] исследовали закон приближения к насыщению в мартенсите, а Большова [830] — в ряде сплавов на основе Fe.

\*) См. Вонсовский, Шур (1948), Кнеллер (1962), а также [268, 809].

\*\*\*) Для частного случая монокристаллов эту задачу теоретически рассмотрели Акулов [16], Ганс [46] и Беккер и Дёринг (1939). Формулу с одним квадратичным членом предложил впервые в 1910 г. Вейсс [813]. Первые исследования проведены в работах Штейнхауза и Гумлиха [814], Вейсса и Форрера [815].

\*\*\*\*) Величину  $a_1$  иногда называют коэффициентом магнитной жесткости.

Неель [811] считает, что одной из возможных причин появления члена  $a''/H$  в (23.79) является наличие в реальных ферромагнитных материалах пустот или немагнитных включений. В связи с законом приближения к насыщению обращаем внимание также на работы [832—844].

### § 13. Магнитный гистерезис

**1. Общие замечания.** Необратимые изменения намагниченности ферромагнетиков при их намагничивании и перемагничивании приводит к явлению магнитного гистерезиса, т. е. к неоднозначной зависимости (отставанию) намагниченности ферромагнетиков от внешнего поля.

В самом общем случае физические причины этого явления можно объяснить следующим образом. Характер магнитной доменной структуры ферромагнетика зависит как от внутренних его свойств, так и от внешних условий и в первую очередь от внешнего магнитного поля. В очень сильных полях \*) любой ферромагнитный образец стремится перейти в абсолютно устойчивое термодинамически равновесное состояние с минимумом соответствующего термодинамического потенциала. В этом состоянии образец ферромагнетика обладает однородной намагниченностью, направленной вдоль внешнего магнитного поля. В отсутствие же внешнего поля или в случае слабых и средних полей существует, как правило, много равновесных (метастабильных) состояний, обладающих различными значениями термодинамического потенциала (соответствующего его относительным минимумам). Переход между состояниями условных минимумов затруднен наличием энергетических барьеров (т. е. максимумов термодинамического потенциала, разделяющих относительные минимумы между собой). Высота этих потенциальных барьеров при не очень высоких температурах обычно заметно больше средней тепловой энергии атомных масштабов, т. е.  $\sim k_B T$ . Поэтому тепловые флуктуации не могут вызвать спонтанных переходов системы между различными метастабильными состояниями и перевести систему в состояние абсолютного равновесия. Такие переходы становятся сколько-нибудь вероятными, когда в силу изменения внешних условий начальное распределение намагниченности становится абсолютно неустойчивым (т. е. система попадает на максимум термодинамического потенциала). Тогда осуществляется переход в другие равновесные состояния (не обязательно абсолютно равновесные), которым соответствует меньшая энергия. Эти переходы, как правило, являются необратимыми, ибо при восстановлении исходных внешних условий система не возвращается в свое первоначальное состояние. В этом и заключается основная общая причина магнитного гистерезиса ферромагнитных веществ.

Можно указать три основных механизма гистерезиса \*\*):

- 1) гистерезис, обусловленный необратимыми процессами вращения (в отсутствие зародышей перемагничивания);
- 2) гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания;
- 3) гистерезис, обусловленный задержкой смещения границ между доменами.

Рассмотрим подробнее эти три механизма гистерезиса с теоретической и экспериментальной точек зрения.

**2. Необратимые процессы вращения.** Если в ферромагнитном материале исключена возможность возникновения зародышей перемагничивания (т. е. объемов с самопроизвольной намагниченностью обратного направления по отношению к основной ориентации намагниченности насыщения образца), то в нем вообще исключены про-

\*) Под сильными полями в данном случае следует понимать поля, по величине сравнимые или превышающие все внутренние эффективные поля  $H_K$ ,  $H_C$  и т. д.

\*\*) Акулов (1939), Беккер и Дёринг (1939), Вонсовский и Шур (1948), Кнеллер (1962), Бозорт (1956), Чикадзumi (1964), Морриш (1965). См. также обзоры [268, 809].

цессы смещения и перемагничивание может осуществляться лишь с помощью процесса вращения векторов  $I_s^*$ ). Такое перемагничивание ферромагнетика впервые теоретически рассмотрел Акулов [783, 845]. Его теория может быть наглядно проиллюстрирована уже рассмотренным выше случаем намагничивания монокристаллической проволоки с осью, параллельной кристаллографической оси [110]. Уравнение кривой намагничивания дается формулой (23.72). На рис. 23.47, на котором дан график этой кривой, видно, что участок  $EOF$  термодинамически неустойчив  $\partial^2 (F_{\text{аниз}} + F_H)/\partial j^2 < 0$ ; участки  $EDC$  и  $HGF$  устойчивы и соответствуют двум минимумам свободной энергии  $(F_{\text{аниз}} + F_H)$ , разделенным потенциальным барьером. Поля, соответствующие границам этого двузначного участка, при котором энергетический барьер исчезает вместе с одним из минимумов  $(F_{\text{аниз}} + F_H)$ , определяются из условия  $dH/dj = 0$ . В силу (23.72) это дает для коэрцитивной силы выражение

$$H_{c[110]} = \pm \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{K_2}{I_s}.$$

В общем случае при произвольной ориентации поля для поликристаллических образцов и при наложении внешних напряжений  $K_{\text{эфф}} \sim K_2 + \alpha \lambda_s \sigma$  выражение для  $H_c$  дается по порядку величины формулой

$$H_c \sim \frac{K_{\text{эфф}}}{I_s}. \quad (23.80)$$

Если анизотропия напряжений мала по сравнению с естественной кристаллографической анизотропией ( $\alpha \lambda_s \sigma \ll K_2$ ), то, например, для чистого железа ( $K_2 \sim 5 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \sim 1,7 \cdot 10^3 \text{ эс}$ )  $H_c \approx 500 \text{ э}$ , для Ni ( $K_2 \sim 4 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \sim 500 \text{ эс}$ )  $H_c \approx 150 \text{ э}$ , а для Co ( $K_1 \sim 4 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \sim 10^3 \text{ эс}$ )  $H_c \approx 6000 \text{ э}$ . Уже из этой оценки видно, что коэрцитивные силы реальных мягких материалов, для которых опыт дает величины, не превышающие 10 э, не связаны с этим механизмом гистерезиса.

Коэрцитивная сила за счет одной лишь анизотропии напряжений равна по порядку величины

$$H_c \sim \alpha \frac{\lambda_s \sigma}{I_s}, \quad (23.81)$$

где численный коэффициент  $\alpha \approx 3$ . Если напряжения малы ( $\sigma \ll K$ ), то коэрцитивная сила тоже мала. Однако в ферромагнитных веществах, имеющих доменную структуру, процессы перемагничивания осуществляются гораздо легче (см. ниже) путем процессов смещения границ между доменами и роста зародышей перемагничивания. В случае же высококоэрцитивных сплавов с  $H_c \gtrsim 500 \text{ э}$ , согласно (23.81), необходимо допустить очень большие внутренние напряжения  $\sigma \gtrsim 200 \text{ кг/мм}^2$ .

Если в образце магнитная анизотропия исчезающе мала ( $K + \alpha \lambda_s \sigma \approx 0$ ) и в то же время исключена возможность появления зародышей перемагничивания, то процесс вращения будет определяться анизотропией размагничивающего фактора. Например, в случае образца в форме удлиненного эллипсоида вращения, у которого вдоль оси вращения размагничивающий фактор равен  $N_1$ , а вдоль любого направления в плоскости, перпендикулярной этой оси, равен  $N_2$  (причем  $N_1 \ll N_2$ ), коэрцитивная сила оказывается равной \*\*).

$$H_c = |N_2 - N_1| I_s \quad (23.82)$$

В случае очень длинного образца  $N_1 \sim 0$ ,  $N_2 \sim 2\pi$ , и, следовательно, для Fe, Co и Ni соответственно получаем  $H_c = 10\ 700, 8800$  и  $3150 \text{ э}$  (см. ниже). Реальные случаи, в которых гистерезис может быть обусловлен необратимым вращением векторов  $I_s$ , суть следующие: 1) высококоэрцитивные гетерофазные ферромагнитные сплавы, 2) тонкие ферромагнитные пленки и порошки, 3) коллоидные ферромагнитные микропримеси внутри неферромагнитной матрицы. Во всех такого рода материалах коэрцитивная сила действительно имеет аномально большие значения (сотни, а иногда и тысячи эрстед). Опытные данные и теоретические исследования последних лет дают уже много доказательств того, что в этих материалах перемагничивание осуществляется, по-видимому, с помощью процесса вращения.

Гистерезис, обусловленный необратимыми процессами вращения вектора  $I_s$  в последнее время начал усиленно изучаться в связи с проблемой создания высококоэрцитивных порошковых ферромагнитных материалов [см. Вольфарт [847, 848], Пейн [388] и книгу Кнеллера (1962)]. Как уже отмечалось выше, процесс перемагничивания частиц в однодоменном состоянии может происходить не только путем когерентного вращения векторов  $I_s$  во всем объеме частицы (Стонер и Вольфарт [158, 374]), но также и с помощью более сложного процесса некогерентного вращения (см. работы Джекобса и Бина [212], Брауна [367], Кондорского [376], Фрея и др. [377] и обзоры Вольфарта [430, 847, 848] и Пейна [388]). Необходимо также учитывать возможность: 1) переходной

\*) Этот тип гистерезиса частично рассмотрен выше, когда речь шла о перемагничивании однодоменных частиц (см. § 5).

\*\*) Это впервые отметил Ваард [846].

доменной структуры (Шур [389]), т. е. возникновение замыкающих доменов у поверхности частицы, 2) поверхностной анизотропии (Неель [166, 169], см. также обзор Джексона и Бина [212]) и, наконец, 3) обменной анизотропии (Майклдзон и Бин [208]). Зависимость коэрцитивной силы частиц сплава Mn—Bi от размеров и доменной структуры частиц наглядно иллюстрируется кривой рис. 23.19 (по Шуру [389]). В случае большой совокушности однодоменных ферромагнитных частиц магнитные свойства зависят не только от свойств отдельных частиц, но также от их взаимных расстояний и расположения (см. Неель [373], Кондорский [849, 376], а также книгу Кнеллера (1962); см. также работы [852, 853]). Создание магнитной текстуры в конгломерате однодоменных частиц, когда оси легчайшего намагничивания частиц выстроены вдоль одного направления (оси текстуры) приводит к резкому возрастанию коэрцитивной силы и остаточной намагниченности материала (см., например, работы Шура и др. [850, 393—396, 400, 403, 404, 851]).

**3. Задержка роста зародышей перемагничивания.** Второй механизм гистерезиса, обусловленный задержкой роста зародышей, имеет место в той или иной степени во всех ферромагнетиках, и реальность его существования с несомненностью доказана опытом. В чистом виде этот механизм гистерезиса легко исследовать (и сознательно управлять им) в образцах с так называемой прямоугольной петлей гистерезиса. Такие образцы можно искусственно приготовить, например, из поликристаллического материала (обычно в форме проволоки) с высоким пределом текучести, подвергая его очень сильным односторонним растяжениям  $\sigma$  (Прейзах [854]). В этом случае ( $\lambda_s \sigma > K$ ) вся магнитная анизотропия образца практически определяется напряжениями и ось растягиваемой проволоки становится (при  $\lambda_s > 0$ ) единственной осью легчайшего намагничивания. На рис. 23.50 в качестве примера приведены петли гистерезиса для проволоки из сплава Fe—Ni при отсутствии растяжения и при  $\sigma = 92 \text{ кг/мм}^2$ , иллюстрирующие процесс образования прямоугольной петли гистерезиса.

Кроме того, прямоугольную петлю можно получить с помощью терромагнитной обработки некоторых сплавов (например, в пермаллоев-65 [855] или в кольце из перминвара (43 ат. % Ni, 34 ат. % Fe, 23 ат. % Co) [856]). Бозорт и Диллинджер [857] наблюдали также прямоугольные петли в тонкой проволоке из чистого железа, в которой одноосность определялась формой образца. В монокристалльных рамках большой скачок Баркгаузена наблюдали Стюарт [858], Вильямс и др. [859] (в Fe—Si), Бозорт [108] в Fe, Галт и др. [860, 861] в ферритах.

При прямоугольной форме петли процесс перемагничивания осуществляется одним-единственным скачком\*), механизм которого заключается в том, что в каком-то месте образца создается зародыш перемагничивания, который при некоторой величине магнитного поля (*поле старта*  $H_s$ ) начинает с конечной скоростью расти и в конце концов поглощает весь объем образца. Механизм этих больших скачков перемагничивания тщательно изучен многими исследователями [854, 21, 22, 863, 864—870]. Важность этих исследований заключается в том, что они, во-первых, дали непосредственное доказательство реального существования процессов смещения границ между доменами (в особенности необратимых смещений) и, во-вторых, позволили проследить в деталях кинетику процесса перемагничивания. В этих опытах было обнаружено существование двух

\*) Впервые такие скачки наблюдал Форрер [862] на сложным образом деформированных проволоках Ni.

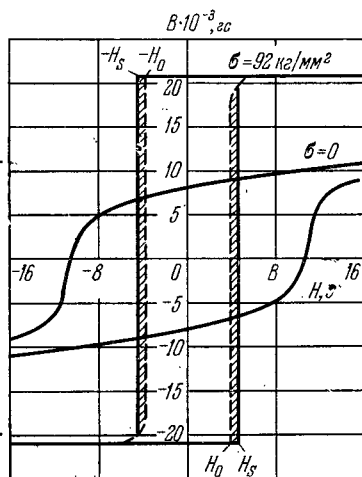


Рис. 23.50. Образование прямоугольной петли гистерезиса при растяжении проволоки из сплава Fe—Ni (14% Ni) (Прейзах [854])

характерных значений магнитного поля, определяющих кинетику перемагничивания. Одно из этих значений — «поле старта»  $H_s$  — определяет собой начало процесса перемагничивания; оно нужно для создания в какой-то небольшой области образца зародыша перемагничивания в размерах, которые делают его дальнейший рост энергетически более выгодным, чем его исчезновение («испарение»!). Однако после того, как однажды поле старта  $H_s$  было достигнуто и зародыш начал расти с конечной скоростью, этот рост может продолжаться при более слабом критическом поле  $H_0$  ( $< H_s$ ). Это поле нужно поддерживать для того, чтобы граница перемагничивающейся области при своем движении преодолевала все потенциальные барьеры, возникающие из-за неоднородностей материала образца.

Теорию поля старта подробно разработал Дёринг [866, 871], который, исходя из общих представлений о процессах технического намагничивания, получил теоретически условия роста зародышей перемагничивания. В частности, он получил формулу для поля старта

$$H_s = H_0 + a \frac{\gamma_{гр}}{I_s} \frac{1}{d}, \quad (23.83)$$

где  $a$  — численная постоянная порядка единицы,  $\gamma_{гр}$  — плотность свободной энергии граничного слоя, окружающего зародыш перемагничивания,  $d$  — диаметр поперечного сечения зародыша в сантиметрах (предполагается, что зародыш имеет форму удлиненного эллипсоида вращения). В опытах с большими скачками перемагничивания удалось «замораживать» зародыши в процессе их роста и затем с помощью травления проволок извлекать их из толщи материала и определять магнетометрически направление их магнитного момента, получая тем самым непосредственное доказательство их реального существования и возможность количественной проверки теории. Формула (23.83) имеет особенно существенное значение потому, что она дает способ наиболее простого определения величины граничной энергии  $\gamma_{гр}$ . Действительно, величины  $H_s$ ,  $H_0$ ,  $I_s$  и  $d$  определяются из опыта, поэтому величина  $\gamma_{гр}$  и может быть найдена с точностью до численного множителя  $a$  порядка единицы и сравнена с теоретической формулой (23.41б) по теории Ландау и Лифшица [20]. Так, например, из (23.83) для проволоки сплава Fe — Ni получаем  $\gamma_{гр} \approx 2,7 \text{ эрг/см}^2$ , а из формулы (23.41б)  $\gamma_{гр} \approx 2,1 \text{ эрг/см}^2$ . Принимая во внимание оценочный характер этих соотношений, совпадение получается очень хорошее.

Кинетику роста зародышей в деталях исследовали Мирошниченко [864], Хааке [868] и Грейнер [870], и опыт полностью подтвердил предсказания теории.

Во всей теории поля старта остается неясным один весьма важный вопрос — как происходит само зарождение области перемагничивания до начала ее роста. Здесь, *во-первых*, может оказаться, что в ферромагнетике даже при насыщении остаются небольшие участки прежних доменов с направлением  $I_s$ , противоположным направлению магнитного поля, вызывающего перемагничивание. При этом надо предположить, что критическое поле  $H_0$  таких участков превышает величину поля, доводящего предварительно образец до насыщения \*). *Во-вторых*, на процесс образования зародышей может оказать существенное влияние намагничивающее поле, создаваемое внутренними неоднородностями образца, постоянными включениями в металле или пустотами и, наконец, его внешней поверхностью. Эти поля могут сделать внутреннее поле в небольших объемах образца вблизи таких искажений обратным по отношению к внешнему полю \*\*). Наконец, *в-третьих*, причиной возникновения зародышей

\*) На эту возможность впервые обратил внимание Браун [872], а также Вонсовский и Шур (1948).

\*\*) Этот механизм аналогичен влиянию частиц пыли или ионов на конденсацию перенасыщенного пара.



перемагничивания могут явиться тепловые флуктуации. Однако расчет вероятности этого процесса для создания зародыша критического размера (обладающего способностью к дальнейшему росту) показывает, что эта причина вряд ли может играть очень существенную роль \*) (см. Экштейн и Джильтберт [873], Аарони [874], Дёринг [41], а также Дикстра [875]).

Теория образования зародышей еще весьма несовершенна. Для своего возникновения зародыш требует затраты определенной энергии  $\Delta F_s$ , идущей на создание граничного слоя между зародышем и окружающей его средой, в котором намагниченность изменяет свое направление на обратное. Эта энергия пропорциональна квадрату линейного размера зародыша:  $\Delta F_s \approx \alpha r_0^2$ , константа  $\alpha$  определяется свойствами ферромагнетика и формой зародыша. Энергия  $\Delta F_s$  должна компенсироваться уменьшением магнитной объемной энергии относительно внешнего поля  $\Delta F_H$ , благодаря чему и возникают зародыши перемагничивания. Эта энергия пропорциональна кубу линейного размера:  $\Delta F_H \approx \beta r_0^3$ ;  $\beta$  — постоянная, определяемая также свойствами образца и формой зародыша. При выполнении неравенства  $|\Delta F_H| \gg |\Delta F_s|$  появляется возможность роста зародыша, т. е. процесса перемагничивания, путем смещения границ между зародышем и его окружением. Из неравенства следует, что рост возможен при  $r_0 \geq \alpha/\beta$ . Следовательно, отношение  $\alpha/\beta$  и определяет минимальные размеры зародыша (а также поле старта  $H_s$ ), очень чувствительные к ничтожным вариациям внутренних свойств образца и формы зародыша. Поэтому размеры зародышей меняются в больших пределах от долей микрона до нескольких миллиметров. Кроме Сикстуса и Тонкса [21], изучавших большие скачки Баркгаузена, процесс зарождения и роста зародышей перемагничивания в материалах с многодоменной магнитной структурой, наблюдали с помощью метода порошковых фигур Бозорт [613], Вильямс и Гертц [856], Бейтс и Мартин [876], Шур и Абельс [616], Грейнер [877], де Блуа [878], Шур и Кандоурова [660], Шур и Драгошанский [674] и др. [879—881]. См., например, рис. 23.34, где показано образование зародышей перемагничивания у поверхности образца (монокристалл Fe — Si). Проблему возникновения зародышей теоретически рассматривал Гудинаф [882], который пришел к выводу, что местами возникновения зародышей являются главным образом границы зерен и всякие «пластинчатые» выделения в кристалле [см. также книгу Вонсовского и Шура (1948)]. Этот вопрос в более точной математической, но более упрощенной физически модели рассматривали Штрикман и Тревес [883], Браун [884], Аарони [874, 836], Кэрри и Исаак [885], Аарони и Неэман [886], Абрагам [887], Мицек [888]. Ратенау и др. [889] [см. также Вонсовский и Шур (1948)] высказали мысль, что зародыши могут возникать в тех местах ферромагнитного образца, где понижена энергия анизотропии. Эту идею количественно разработал (для упрощенной модели) Аарони [369, 890, 874] (см. также [891]). Однако в этих расчетах поле для образования способного к росту зародыша перемагничивания хотя и меньше поля начала необратимого вращения ( $\sim 0,092K/I_s$ ), но все еще на один-два порядка выше наблюдаемых значений коэрцитивных сил в типичных ферромагнетиках. Это указывает на грубость модели, положенной в основу теоретического расчета.

\*) Третья причина (тепловые флуктуации) может оказаться существенной в малых частицах и для процессов магнитной вязкости (см. гл. 24), а также для всех типов материалов при высоких температурах, близких к точке Кюри. При комнатных температурах, например, в веществах типа Fe оценка Дёринга [41] дает для энергии спонтанного образования зародыша перемагничивания во внешнем поле  $H \approx 1$  э величину порядка  $2 \cdot 10^{-3}$  эрг, т. е. в  $10^{10}$  раз большую, чем средняя тепловая энергия  $k_B T$  при  $T \approx 300^\circ$  К. По оценке Дёринга энергия образования зародыша пропорциональна  $H^{-5/2}$ . Поэтому лишь в полях  $H \geq 1000$  э можно было бы ожидать спонтанного образования зародыша. Однако уже при более низких полях однородная намагниченность образца Fe становится абсолютно неустойчивой и процесс перемагничивания осуществляется, например, путем необратимого вращения.

Как уже отмечалось выше, вблизи неферромагнитных включений и пустот возникает вторичная тонкая структура замыкающих областей (см., например, рис. 23.33), которые впервые наблюдал с помощью порошковых фигур Вильямс [892]. Поэтому можно говорить о двух различных критических полях образования зародышей: первое (меньшее) критическое поле, при достижении которого возникают замыкающие области вблизи «дефекта», снижающие энергию локального намагничивающего поля, существующего при однородной намагниченности вокруг дефекта (поскольку нарушается условие  $\text{Div } I_s = 0$ ); второе критическое поле

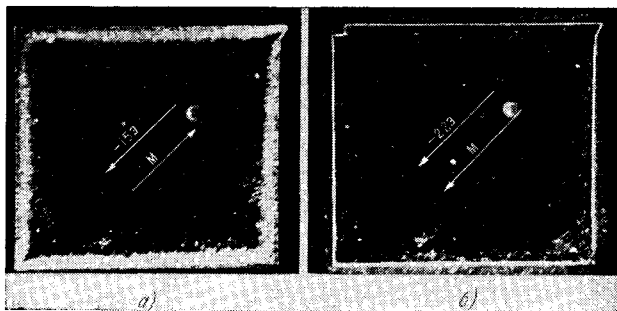


Рис. 23.51. Порошковые фигуры однодоменной прямоугольной пленки Ni (толщиной  $1100 \text{ \AA}$  и размерами  $106 \times 117 \mu^2$ ). а) Состояние насыщения (стрелка  $M$ ) в обратном поле  $H = -15 \text{ э}$ , направленном по диагонали образца влево вниз; б) картина фигур после перемагничивания (стрелка  $M$ ) в поле  $H = -22 \text{ э}$  (де Блуа [703]).

соответствует дальнейшему росту одной из замыкающих областей и превращению ее в зародыш нового домена.

Различные варианты расчета рассмотрены в работах Гудинафа [882] [см. также работы Филиппова [894] и Мюллера [895]].

Ввиду важности проблемы зародышеобразования остановимся более подробно на описании очень тонких экспериментов де Блуа [704], в которых с помощью порошковых фигур наблюдался процесс зародышеобразования на углах и ребрах прямоугольных пленок Ni и Ni — Co, Ni — Fe сплавов. Основным предположением существующей теории ферромагнитных зародышей является предположение о полном магнитном насыщении образца в исходном состоянии [872, 874]. Однако остается интригующим вопрос, все ли зародыши обратной намагниченности уничтожаются в каждом из экспериментов. Так, например, Фоулер и др. [693] наблюдали сохранившиеся в усах с резкими углами в намагничивающих полях до  $6000 \text{ э}$ , т. е. в поле, заметно превышающем то значение, при котором обычно считается, что образец намагничен до насыщения. Точно так же в ряде других работ были обнаружены такие изменения в доменной структуре после приложения сильных намагничивающих полей, которые дают косвенные указания на то, что при этом не все зародыши были уничтожены (см., например, работы [398, 675, 699, 716, 879—881]). На рис. 23.51, а приведена фотография прямоугольной пленки Ni (с размерами  $106 \times 117 \mu^2$  и толщиной  $1100 \text{ \AA}$ ) в поле  $H = 15 \text{ э}$ , направленном по диагонали пленки влево вниз. Предварительно образец намагничивался в поле  $H = 240 \text{ э}$  по диагонали вправо вверх, а затем поле уменьшалось до нуля и увеличивалось в обратном направлении до  $H = -15 \text{ э}$ . Намагниченность при этом сохраняла свое направление вдоль диагонали вверх вправо. Осадок порошка на углах указывает на сильное изменение направления намагниченности, которая стремится повернуться так, чтобы быть параллельной ребрам в углах, оставаясь антипараллельной полю внутри образца. При поле  $H = -22 \text{ э}$

(рис. 23.51, б) возникают зародыши (возможно, в правом нижнем углу, поскольку видны остатки доменной структуры в противоположном верхнем левом углу) и образец перемагничивается. На рис. 23.52 показано увеличенное изображение угла этой же пленки с образованным у угла

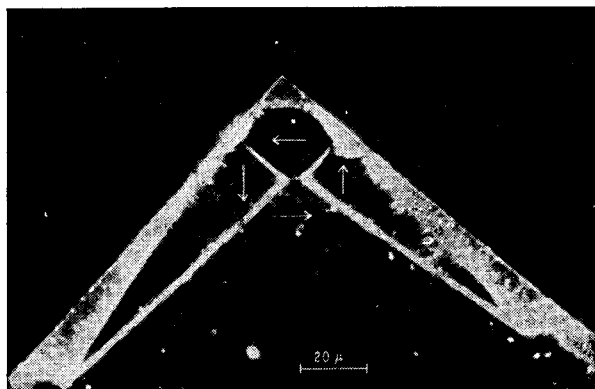


Рис. 23.52. Порошковые фигуры доменной структуры у угла прямоугольной пленки Ni толщиной 1100 Å в поле  $H = 3$  э, направленного вправо. Пленочка насыщалась полем в 240 э, поле образования зародышей перемагничивания  $H = -22$  э (де Блуа [703]).

зародышем обратной намагниченности, окруженным структурой, которая образовалась после возникновения зародыша. Рис. 23.53 дает некоторую информацию о процессе зарождения доменов на ребре пленки Ni, а также влияние зародышей, возникших у ребра, на уменьшение магнитостатической энергии поверхностных зарядов. На рис. 23.53, а поле

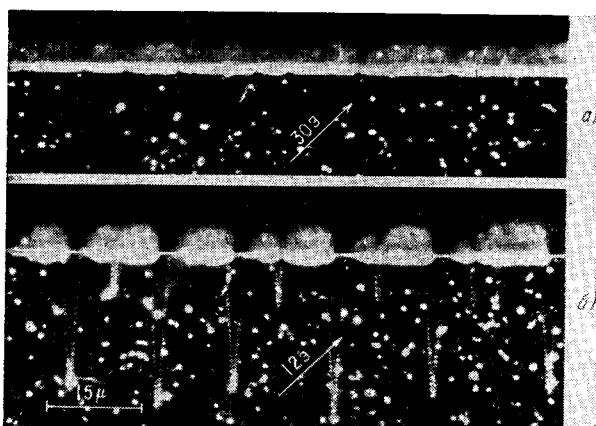


Рис. 23.53. Порошковые фигуры у ребра пленки Ni. а) В уменьшенном поле  $H = 30$  э, направленном вдоль легкой оси [110]; б) картина фигур при дальнейшем уменьшении поля до  $H = 12$  э. Виден рост зародышей (от ребра вниз в виде «кинжалов»), а также «вмятины» в осадке порошка на ребре образца у оснований «кинжалов» (де Блуа [703]).

$H = 30$  э направлено по легкой оси [110] под углом  $45^\circ$  к ребру вдоль оси [100]. Предварительно поле доводилось до значения  $H = 60$  э, когда зародыши у ребра не наблюдались (или были невидимы). На рис. 23.53, а видно, что у оснований зародышей на ребре имеются утоньшения в жирной полосе осадка. На рис. 23.53, б видны порошковые фигуры при поле,

уменьшенном до  $H = 12 \text{ э}$ , когда картина фигур зародышей становится очень четкой и более ясным становится уменьшение интенсивности магнитных полюсов на ребре образца.

Кондорский [768] показал, что площадь петли гистерезиса и величина коэрцитивной силы могут зависеть от формы образца, если гистерезис частично обусловлен задержкой в росте зародышей или необратимым вращением. Если этой зависимости нет, то прямоугольная петля обусловлена в основном задержкой процессов смещения границ. Независимость коэрцитивной силы от формы у большинства поликристаллических ферромагнетиков Кондорский объясняет либо только что упомянутой причиной, либо тем, что вследствие структурных неоднородностей и различия направления осей легкого намагничивания в отдельных участках образца коэрцитивная сила зависит уже не от формы ферромагнетика, а от формы отдельных участков, достаточно однородных и с одним направлением легчайшего намагничивания.

4. Теория напряжений и включений. Общая формула для критического поля  $H_0$  может быть получена из условий максимума разности свободных энергий (23.61). В случае  $180^\circ$ -смещений  $(F_i)_h - (F_i)_l \approx 0$  и если учесть, что кривизна границ между доменами мала ( $R_1^{-1} + R_2^{-1} \approx 0$ ), то, согласно Кондорскому [729],  $H_0$  по порядку величины, в силу (23.61) и (23.63), равно

$$H_0 = \frac{1}{2I_s} \left( \frac{\partial \overline{\gamma_{\text{ГР}}}}{\partial n} \right)_{\text{макс}}, \quad (23.84)$$

где черта означает среднее значение  $(\partial \overline{\gamma_{\text{ГР}}}/\partial n)_{\text{макс}}$  по граничной поверхности. Если, кроме локальных изменений энергии  $\gamma_{\text{ГР}}$ , при смещении границ имеет место заметное увеличение площади их поверхности (например, при росте зародышей или при обтекании препятствий), то в (23.84) вместо  $\gamma_{\text{ГР}}$  надо подставить произведение  $\gamma_{\text{ГР}} \overline{S}$ , где  $\overline{S}$  — средняя величина площади граничной поверхности, и все выражение поделить на  $\overline{S}$ . Таким образом, критическое поле по теории включений (при относительно слабых локальных неоднородностях  $\partial \overline{\gamma_{\text{ГР}}}/\partial n$ ) дается формулой (Керстен [732])

$$H_0 = \frac{\gamma_{\text{ГР}}}{2I_s \overline{S}} \left( \frac{\partial \overline{S}}{\partial n} \right)_{\text{макс}}. \quad (23.85)$$

Кондорский [729] показал, что в случаях, когда  $(\partial \overline{S}/\partial n)_{\text{макс}} \ll \ll (\partial \overline{\gamma_{\text{ГР}}}/\partial n)_{\text{макс}}$ , величина  $H_0$  определяется в основном градиентами внутренних напряжений. Действительно, из формулы (23.416) для  $\gamma_{\text{ГР}}$  следует, что

$$\frac{\partial \gamma_{\text{ГР}}}{\partial n} \sim \lambda_s \delta_{\text{ГР}} \frac{\partial \sigma}{\partial n},$$

и поэтому

$$H_0 \sim \frac{\lambda_s \delta_{\text{ГР}}}{I_s} \left( \frac{\partial \overline{\sigma}}{\partial n} \right)_{\text{макс}}. \quad (23.86)$$

В более общем случае формула (23.86) может быть по Керстену [893] записана в форме

$$H_0 = p_0 \frac{\lambda_s \overline{\Delta \sigma}}{I_s}, \quad (23.87)$$

где  $\overline{\Delta \sigma}$  — среднее значение флуктуаций внутренних напряжений, а множитель  $p_0$  зависит от отношения толщины  $\delta_{\text{ГР}}$  граничного слоя между ферромагнитными областями к средней длине «волны» внутренних напряжений  $l_\sigma$ ; в случае  $l_\sigma \gg \delta_{\text{ГР}}$  имеем  $p_0 \approx \delta_{\text{ГР}}/l_\sigma$ , а при  $l_\sigma \ll \delta_{\text{ГР}}$  соответственно  $p_0 \approx l_\sigma/\delta_{\text{ГР}}$ , поэтому наибольшего значения  $H_0$  надо ожидать при  $l_\sigma \approx \delta_{\text{ГР}}$ .

Таким образом, из теории напряжений Кондорского для критического поля мягких материалов, лишенных заметных включений, следует два важных вывода: 1) критическое поле растет пропорционально увеличению средней амплитуды внутренних напряжений  $\Delta\sigma$  и 2)  $H_0$  имеет наибольшее значение, когда дисперсность этих напряжений сравнима с толщиной граничных слоев между доменами ( $l_\sigma \approx \delta_{гр}$ ). Огромное количество опытного материала целиком подтверждает эти два основных качественных вывода теории. Количественное сравнение теории с опытом, к сожалению, невозможно из-за резкой структурной чувствительности явления магнитного гистерезиса.

Для материалов с большим числом включений справедлива формула (23.85). Эта формула для частного случая правильного распределения шарообразных включений примерно одинакового размера (например, для зернистого цемента в углеродистой стали) принимает вид (Керстен [893])

$$H_0 = p_1 \frac{K_{эфф}}{I_s} \beta^n, \quad (23.88)$$

где  $K_{эфф}$  — эффективная постоянная магнитной анизотропии,  $\beta$  — концентрация примесей,  $n$  — показатель степени, равный 1, 2/3, 4/3 и т. п., множитель  $p_1$  зависит от отношения толщины граничного слоя  $\delta_{гр}$  и диаметра включений  $d$ : при  $\delta_{гр} \ll d$  имеем  $p_1 \approx \delta_{гр}/d$ , а при  $\delta_{гр} \gg d$  имеем  $p_1 \approx d/\delta_{гр}$ . Таким образом,  $H_0$  растет с ростом концентрации включений и имеет наибольшее значение при

определенной их дисперсности (когда  $\delta_{гр} \approx d$ ). Из (23.88) следует, что температурная зависимость  $H_0$  определяется в основном зависимостью для  $K_{эфф}$  и  $I_s$  (в  $p_1$  анизотропия  $K_{эфф}$  входит через  $\delta_{гр}$ ), что может быть использовано при проверке теории с помощью измерений температурной зависимости коэрцитивной силы в таких материалах. Детальные расчеты по теории включений проведены в работах Дикстра и Верта [894а].

Несмотря на простоту изложенных выше теорий напряжений и включений и некоторую согласованность их с опытом, обе эти теории, особенно вторая, обладают тем существенным недостатком, что в них совершенно не учитывается магнитное взаимодействие. При всех расчетах молчаливо предполагается, что магнитные заряды полностью отсутствуют ( $\text{div } \mathbf{I} = \text{Div } \mathbf{I} = 0$ ). Вместе с тем из расчетов Керстена [893] прямо следует, что на поверхности включений должны появиться магнитные заряды ( $\text{Div } \mathbf{I} = 0$ ) и связанное с ними магнитное поле рассеяния (рис. 23.54). Это обстоятельство отметил Неель [265, 619а] и независимо от него Кондорский [619, 413] и Вонсовский [см. в книге Вонсовского и Шура (1948), стр. 396].

Кондорский [619] дал более точное решение этой задачи, на котором мы сейчас и остановимся. Прежде всего он отметил, что формулы, полученные Керстеном [893], строго говоря, справедливы лишь для ограниченного числа специальных случаев, когда включения имеют вид «игл», вытянутых вдоль направления поля, или когда линейные размеры включений  $d < \delta_{гр}$ , где  $\delta_{гр}$  ширина граничного слоя между ферромагнитными фазами. В большинстве же случаев необходимо учитывать энергию размагничивающего поля, вызванного существованием включений произвольной формы и величины. Еще в своих прежних работах по теории гистерезиса Кондорский [768] считал, что наиболее вероятными местами нахождения зародышей новых магнитных фаз при перемагничивании

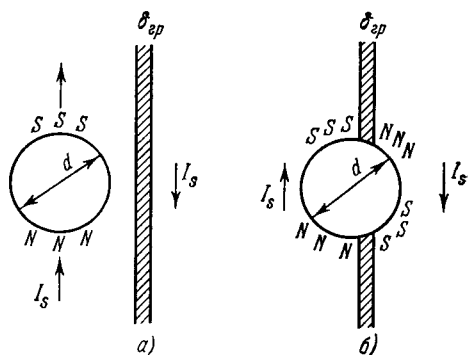


Рис. 23.54. Возникновение магнитных зарядов на поверхности немагнитных включений или пустот. а) Сферическое включение диаметра  $d$  не касается граничного слоя  $\delta_{гр}$  между доменами; б) включение пересекается граничным слоем.

являются места пустот и включений в ферромагнитном материале (см. выше). При полях больше поля старта зародыш может прекратить свой рост, если его граница наткнется на включения, линейные размеры  $d$  которых меньше критических размеров  $d_s$  зародыша. При «прохождении» через включения должно произойти изменение свободной энергии, во-первых, для увеличения поверхности граничной зоны на величину  $\Delta S \approx \pi d^2/4$  и, во-вторых, для перераспределения магнитных зарядов на поверхности включения. Эти свободные энергии, согласно оценке Кондорского [619], соответственно равны

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &\approx \frac{\pi}{4} d^2 \gamma_{\text{ГР}}, \\ \mathcal{E}_2 &\approx \frac{c}{2} N I_s^2 \frac{\pi}{6} d^3 \quad (\text{при } d \gg \delta_{\text{ГР}}), \\ \mathcal{E}_2 &\approx 0 \quad (\text{при } d \ll \delta_{\text{ГР}}), \end{aligned}$$

где  $c$  — численные коэффициенты порядка единицы, а  $N$  — размагничивающий фактор включения. Таким образом, при  $d \gg \delta_{\text{ГР}}$  [см., например, выражение для  $\gamma_{\text{ГР}}$  в формуле (23.41б)] имеем

$$\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \approx \frac{\gamma_{\text{ГР}}}{N I_s^2 d} \approx \frac{K_{\text{эфф}}}{N I_s^2} \frac{\delta_{\text{ГР}}}{d}. \quad (23.89)$$

Из (23.89) следует, что при  $d \gg \delta_{\text{ГР}}$  имеем  $\mathcal{E}_2 \gg \mathcal{E}_1$ , и лишь при  $\delta_{\text{ГР}} \approx d$  значения  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  могут быть одного порядка величины. Таким образом, из (23.89) видно, что при  $d > \delta_{\text{ГР}}$  главной причиной задержки граничного слоя на включениях является не уменьшение величины поверхности границы, а уменьшение энергии магнитного поля самого включения.

Сравнение свободной энергии  $\mathcal{E}_2$  с энергией относительно внешнего поля позволяет определить порядок величины критического поля, вызванного магнитным действием включения при условии  $\delta_{\text{ГР}} < d < d_s$ , т. е. при условии, что на пути растущего зародыша встречаются лишь включения с размерами, меньшими критических размеров зародышей ( $d_s$ ), способных к росту. Величина этого критического поля

$$H_{\text{кр}1} \approx \frac{N I_s}{4} (v')^{2/3}, \quad (23.90)$$

где  $v'$  — объемная концентрация включений при  $\delta_{\text{ГР}} < d < d_s$ .

Сравнение формулы (23.90) с опытом показывает, что в мягких сталях достаточно малыми размерами обладает лишь незначительная часть примесей, т. е. что  $v' \ll v$  (где  $v$  — полная объемная концентрация примесей). Так, например, в случае сплава Fe — Si (4 ат. % Si), содержащего углерод (1 ат. % C) в виде графита ( $v \approx 0,036$ ), из (23.90), принимая  $N \approx 4$ ,  $I_s \approx \approx 1600$ , получаем

$$H_{\text{кр}1} \approx 180 \left( \frac{v'}{v} \right)^{2/3}. \quad (23.91)$$

Следовательно, при  $v' \approx v$  поле  $H_{\text{кр},1}$  должно было бы равняться 180 э. Но при этом размеры почти всех включений должны быть меньше  $d_s$  ( $v' \approx v$ ). Величину  $d_s$  можно оценить: при  $H \approx 180$  э имеем  $d_s \approx \approx 0,2 \cdot 10^{-5}$  см.

В действительности опыт дает в несколько раз большую величину, соответствующую  $H_s \approx 10$  э. Таким образом, в рассматриваемом случае уже при полях порядка 10 э большинство включений является центрами роста зародышей и, следовательно, объемная концентрация включений с  $d < d_s$  будет мала, т. е.  $v' \ll v$ . Полагая в (23.91)  $H_{\text{кр}1} \approx 10$  э, получаем  $v'/v \approx 10^{-2}$ . Таким образом, вопрос о дисперсности примесей в этой теории играет весьма существенную роль.

Далее Кондорский приводит выражения для критического поля: 1) в ферромагнетике с мелкими примесями и 2) для мягких сталей с круп-

ными включениями. В первом случае (дисперсная структура,  $v' \approx v$ )

$$H_{кр1} \approx \frac{NI_s}{4} (v)^{2/3} < H_s(\bar{d}) \approx \frac{\gamma_{гр}}{I_s \bar{d}}, \quad (23.92)$$

где  $\bar{d}$  — средний диаметр основной массы включений. Величина  $H_{кр1}$  в этом случае может быть весьма значительной (максимум достигается при  $\bar{d} \approx \delta_{гр}$  и может превосходить критическое поле чистого вращения, т. е. величину  $\approx NI_s$ ). Температурная зависимость коэрцитивной силы в этом случае такая же, как и температурная зависимость намагниченности насыщения. Во втором случае  $H_s(\bar{d}) \ll NI_s v^{2/3}/4$  и  $v' \ll v$ . При  $H < H_s(\bar{d})$  включения задерживают рост зародышей, возникших на включениях с  $d > \bar{d}$ . Если поле достигает величины  $H_s(\bar{d}) + H_0(\sigma)$  (здесь  $H_0(\sigma)$  — часть критического поля, зависящая от неоднородностей материнской ферромагнитной фазы), то начинается рост зародышей от большинства включений и происходит перемагничивание. Таким образом,

$$H_{кр2} = H_s(\bar{d}) + H_0(\sigma) \approx \frac{\gamma_{гр}}{I_s \bar{d}} + H_0(\sigma). \quad (23.93)$$

Температурная зависимость коэрцитивной силы в этом случае обусловлена магнитной анизотропией и пропорциональна  $K_{эф}^{1/2}$  (см., например, [896]).

В связи с расчетом Кондорского [619] возникает задача более детального исследования распределения намагниченности  $I_s$  вблизи включений.

В частности, при  $\bar{d} > d_s$  можно представить себе такое распределение намагниченности у поверхности включения, при котором достаточно точно выполняются условия  $\text{Div } I_s = 0$ , т. е. практически нет магнитных зарядов.

Эта задача, как указывалось выше, была решена в работах Нееля [619а] и Кондорского [413]. Как следует из опытов Вильямса и Шокли [597] (см. рис. 23.28, 23.33), в кристаллах с тремя осями легкого намагничивания вокруг включений образуется структура «кинжалообразных» доменов. Граница между доменами, перемещаясь в процессе намагничивания образца, может переходить через включения и вызывать образование вторичных структур доменов типа «шлейфа» (см. рис. 23.23). Если граница не может перейти через включение, то перемагничивание осуществляется путем роста зародышей внутри домена, ограниченного такими включениями, и, следовательно, коэрцитивная сила определяется в основном полем старта  $H_s$  [см. формулу (23.83)]. В том случае, когда граница может перейти через включения, коэрцитивная сила определяется критическим полем  $H_0$ . Кондорский [413] рассматривает два типичных случая: 1) ферромагнетик с одной осью легчайшего намагничивания и 2) ферромагнетик с тремя осями легчайшего намагничивания, причем в обоих случаях существуют относительно крупные включения. В случае 1) (одна легчайшая ось) вокруг включений возникают структуры, изображенные на рис. 23.55. При переходе от структуры а) к структуре б) критическое поле  $H_{кр}^{(6)}$  равно

$$H_{кр}^{(6)} \approx \frac{\gamma_{гр}}{I_s \bar{d}} \frac{l}{d} v^{2/3}, \quad (23.94)$$

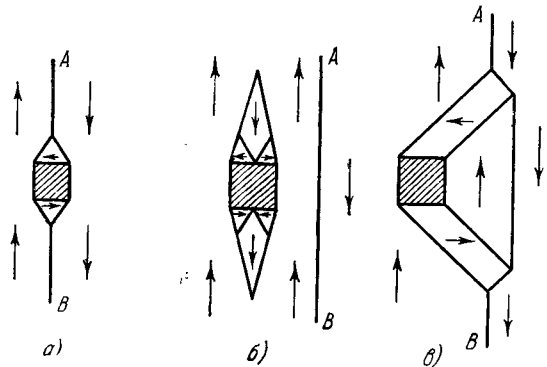


Рис. 23.55. Вторичная структура ферромагнитных доменов вблизи включения (заштрихованная область). а) Включение пересекается 180°-граничным слоем АВ между доменами; б) включение вис граничного слоя АВ; в) «прилипание» граничного слоя АВ к включению.

где  $l$  и  $d$  — полудлина и диаметр поперечного сечения области со вторичной структурой доменов типа  $\delta$ ), а  $v$  — объемная концентрация включений. При переходе от структуры  $a$ ) к структуре  $e$ ) имеем

$$H_{кр}^{(e)} \approx \frac{K_{эфф}}{I_s} v^{2/3}. \quad (23.95)$$

Значение поля старта находим по формуле (23.83). В случае  $Co$  ( $K_{эфф} \approx 8 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>) или в случае магнитно-одноосных образцов  $Ni$  или сплавов  $Fe - Ni$  (когда величина энергии внешних напряжений, создающих эту магнитную анизотропию, порядка энергии естественной кристаллографической анизотропии, т. е.  $3\lambda_s\sigma/2 \approx K_{эфф}$ ) при  $\gamma_{гр} \approx 1$  эрг/см<sup>2</sup> и  $v > v_0 \approx 10^{-4}$ , имеем

$$H_{кр}^{(e)} > H_{кр}^{(b)} > H_s.$$

Следовательно, в таких одноосных материалах включения задерживают смещения границ и величина коэрцитивной силы определяется суммой поля старта и критического поля, созданного напряжениями [см. (23.86)]. Неель [619а] показал, что в случае очень малых включений ( $d < \delta_{гр}$ ) переход граничных слоев через эти включения возможен, и тогда критическое поле убывает с уменьшением размеров включений.

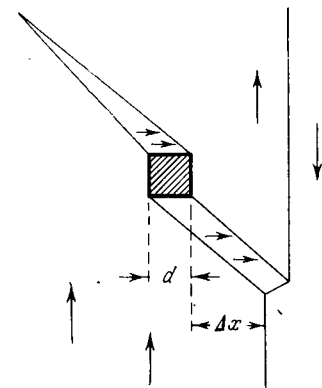


Рис. 23.56. Образование структуры шлейфа при смещении границ между доменами (по Неелю — Кондорскому).

В случае 2) (три легчайших оси) при переходе границы через включения образуются кинжалообразные домены (рис. 23.28 и 23.56). Перемещение граничного слоя на  $\Delta x$  увеличивает магнитную энергию на величину

$$\Delta F_{разм} = -2I_s H_s^2 \Delta x.$$

Увеличение поверхностной энергии

$$\Delta F_{пов} = \gamma_{гр} d \cdot \Delta x.$$

Самопроизвольное перемещение границы (т. е. необратимый скачок) начинается еще до ее отрыва от шлейфа при поле

$$H > H_k = \frac{\gamma_{гр}}{2I_s d} v^{2/3}. \quad (23.96)$$

Формула (23.96) совпадает с формулой теории «включений» (23.88), полученной без учета структуры шлейфа у включений. Из сравнения (23.96) и (23.83) находим, что при  $v < v_0 \approx 0,5$  имеем  $H_k < H_s$ . В случае мягких сталей  $v \ll 0,5$ , поэтому их коэрцитивная сила определяется по (23.96) и, следовательно, результаты теории включений, полученные даже в пренебрежении магнитными полями рассеяния, сохраняют свое значение.

В ряде работ Висена [896а] развил эти расчеты, учтя эффект упругих и пластических напряжений. Этот вопрос также рассмотрен в работах [897—907]. Укажем также на работы Гудинафа [882], Керстена [908] и Пфедфера [909], в которых теоретически исследуется вопрос о коэрцитивной силе.

Кондорский [910] построил также теорию кривых намагничивания и петель гистерезиса для поликристаллических материалов. Основная трудность при построении такой теории связана с учетом магнитного взаимодействия внутри ферромагнитного образца. Тем не менее рассматривая предельные случаи, поддающиеся расчету (поликристалл с вытянутыми зернами и поликристалл с плоскопараллельными зернами), он дал теоретические асимптотические формулы для нулевых кривых намагничивания, для максимальных петель гистерезиса и для петель частных циклов в случае идеальных кривых намагничивания. Он же впервые получил формулу зависимости потерь от амплитуды поля и формулу,



связывающую кривые намагничивания и перемагничивания поликристалла; см. также работу Шура и др. [522] по доменной структуре в переменном поле в связи с проблемой электромагнитных потерь.

5. Гистерезис в слабых полях (релеевская область). Теория Кондорского [910] углубила и значительно развила более ранние теоретические трактовки кривых намагничивания и петель гистерезиса изотропных ферромагнитных веществ. Общую теорию этих явлений для случая слабых намагничивающих полей впервые еще в 1887 г. предложил Релей [911]. Он установил следующие универсальные формулы для начального участка кривой намагничивания  $OA$  (рис. 23.57):

$$I = \chi_a H \pm bH^2$$

(знак плюс соответствует  $H > 0$ , а минус —  $H < 0$ ), для нисходящей ветви петли гистерезиса ( $ABA'$  на рис. 23.57);

$$I = (\chi_a + bH_m) H - \frac{b}{2} (H^2 - H_m^2)$$

и для восходящей ветви ( $A'B'A$  рис. 23.57):

$$I = (\chi_a + bH_m) H + \frac{b}{2} (H^2 - H_m^2),$$

где  $H_m$  — максимальное значение поля, соответствующее насыщению. Для остаточной намагниченности имеем

$$I_R = \frac{b}{2} H_m^2$$

и для гистерезисных потерь (за цикл)

$$w_h = \frac{1}{4\pi} \oint H dI = \frac{b}{3\pi} H_m^3.$$

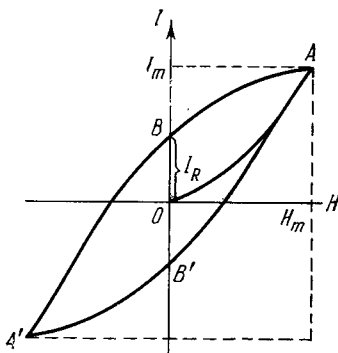


Рис. 23.57. Кривая намагничивания и петля гистерезиса в области слабых полей (по Релею).

Элвуд [912] показал, что эти «законы Релея» удовлетворяются для большого числа материалов, а Кахан [756] — что для Fe, Ni, Co и сплава Fe — Al эти законы справедливы при всех температурах вплоть до точки Кюри. Упомянем также и другие экспериментальные работы по изучению релеевской области [913—918].

Первая попытка теоретически объяснить формулы Релея на основании современных представлений о механизме технического намагничивания принадлежит Прейзаху [919]. Для объяснения квадратичного члена  $bH^2$  в формулах Релея он предположил, что каждый  $j$ -й домен ферромагнетика в необратимой части своего намагничивания характеризуется прямоугольной петлей гистерезиса, которая определяется значением критического поля  $H_{0j}$  и поля смещения  $H_{bj}$  (рис. 23.58). Это смещение вызвано неоднородностями внутреннего поля в ферромагнетике, что в свою очередь является следствием магнитного взаимодействия между доменами. Система доменов, т. е. магнитная структура ферромагнетика определяется распределением значений параметров  $H_{0j}$  и  $H_{bj}$ . Расчеты, основанные на такой модели, позволили Кондорскому [920] (а также Неелю [921]) вывести законы Релея. См. также работы [922—925].

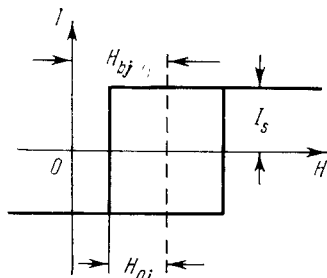


Рис. 23.58. К теоретическому объяснению закона Релея (Прейзах 1919).

Неель [926] предложил в развитие этих расчетов модель двух взаимодействующих доменов с прямоугольными петлями. При этом он предсказал два новых явления. Одно из них назвали «качанием»<sup>\*</sup>. Оно заключается в положительном или отрицательном изменении намагниченности в поле  $H_A$ , вызванном многократным периодическим изменением поля в интервале от  $H_A$  до  $H_B$  и обратно. Второе явление называется «ползучестью»<sup>\*\*</sup>. Оно заключается в постепенном смещении петли гистерезиса при возрастании числа циклов перемагничивания (в интервале от  $H_A$  до  $H_B$ ). В работе Нгуэ Ван Данга [926а] эти эффекты были обнаружены на опыте (см. также гл. 24).

6. Анизотропия магнитного гистерезиса. Явление магнитного гистерезиса обнаруживает сильную анизотропию [см. Вонсовский и Шур (1948), Кнеллер (1962)]. Тщательное опытное исследование этого вопроса

<sup>\*</sup> По английски tilting, по французски bascule.

<sup>\*\*</sup> По английски creep, по французски reptation.

на монокристаллических дисках кремнистого железа, проведенное Шуром [927], показало, что величина коэрцитивной силы монокристалла зависит от кристаллографических направлений. Минимальные значения  $H_c$  получаются для тех направлений в плоскости диска, для которых значение энергии магнитной анизотропии минимально. Теоретический анализ этих опытов, данных Вонсовским [928], показал, что наблюдаемая анизотропия  $H_c$  в монокристаллах ферромагнетиков определяется в основном влиянием формы образца (размагничивающим действием поверхностей основания дисков). Учет влияния процессов вращения в доменах на угловую зависимость коэрцитивной силы в магнитно-одноосных ферромагнитных монокристаллах проведен в работе Шура, Кандауровой, Оноприенко [929]. См. также работы [930—935] и особенно Дунаева и Иващенко [934].

**7. Температурная зависимость гистерезиса.** Магнитный гистерезис ферромагнитных тел существенно зависит от температуры. С ростом температуры коэрцитивная сила, как правило, уменьшается. Потери на гистерезис также уменьшаются с температурой. Современная теория может дать лишь качественное объяснение этому уменьшению с ростом температуры значений магнитных параметров, характеризующих гистерезис ферромагнетиков \*).

В гл. 5 и 18 мы рассмотрели обратимые процессы выделения и поглощения тепла, связанные с процессами намагничивания веществ. В области слабых полей, когда в ферромагнетиках протекают необратимые процессы смещения границ между доменами, на обратимый магнетокалорический эффект накладываются необратимое выделение тепла. Границы доменов, смещаясь с конечной скоростью, создают вихревые токи, которые ведут к выделению необратимого джоулева тепла в ферромагнитном металле.

Этот эффект впервые в 1881 г. наблюдал Варбург [936], который установил, что количество выделенного тепла за цикл перемагничивания равно магнитной работе  $Q_{irr} = - \oint H dI$ . Затем, начиная с работы Адельсбергера [937], было проведено множество опытных исследований по определению  $Q_{irr}$ , главным образом Бейтса с сотрудниками (см., например, [938—942]).

**8. Остаточная намагниченность.** Теория весьма интересного метастабильного состояния остаточной намагниченности ферромагнетиков находится еще в далеко неразработанном виде. Ганс [46] впервые вычислил для идеально изотропных поликристаллических материалов величину относительной остаточной намагниченности  $j_R = I_R/I_s$ , предполагая, что участок ветви петли гистерезиса от насыщения  $I_s$  до  $I_R$  определяется исключительно процессами вращения. Для кубических кристаллов с легчайшими осями типа [100] (Fe) величина  $j_R = 0,83$ ; в случае, если легчайшими являются оси типа [111] (Ni), то  $j_R = 0,86$ ; в случае одноосных кристаллов (Co):  $j_R = 0,50$ . Однако фактически наблюдаемые значения  $j_R$  могут заметно отличаться от этих теоретических предсказаний. Причиной этих расхождений может быть не только анизотропия (текстура) реальных поликристаллов, но также магнитное взаимодействие между кристаллитами, а также процессами смещения границ между доменами, возникновением структуры замыкающих областей у поверхности кристаллитов, около дефектов и т. п. Обращаем внимание на работу Гримеса [960] и в особенности на исследования устойчивости остаточной намагниченности и непосредственного наблюдения в этом состоянии доменной структуры, проведенные Шуром и Старцевой [961, 962], см. также работы [399, 966—972].

---

\*) За подробностями отсылаем к книгам Вонсовского и Шура (1948), Кнеллера (1962), Чикацуми (1964) и обзору Трейбла [809] (см. также оригинальные работы [943—959]).

## § 14. Магнитные материалы

Остановимся кратко на описании технических ферромагнитных материалов. Эти материалы играют в современной технике необычайно важную роль. Они составляют существенный элемент в конструкциях множества машин и приборов, используемых в промышленности, на транспорте и в бытовых целях. Магнитные материалы обеспечили современное широчайшее развитие электротехники, радиоэлектроники, измерительных приборов, счетно-решающих машин и т. п. Ежегодно во всем мире производится много миллионов тонн электротехнической стали и других магнитных материалов. Наибольшего развития производство магнитных материалов достигло за последние 20—30 лет. Над проблемами производства высококачественных магнитных материалов работают металлурги, металловеды и физики во всем мире.

При классификации магнитных материалов следует исходить из двух основных требований, которые предъявляются к ним со стороны техники. Необходимо иметь материалы, с помощью которых можно создавать максимальный магнитный поток при минимальном внешнем магнитном поле и при минимальных потерях энергии (это возможно при условии, что намагниченность в материале «легко следует» за всеми изменениями внешнего поля), а также материалы, которые без участия внешних подмагничивающих источников сами являются источниками сильного и стабильного (по отношению к внешним полям, температуре и т. п.) магнитного потока. Такие материалы предварительно намагничиваются с помощью внешних источников поля, а затем используются в состоянии остаточной намагниченности, т. е. в качестве постоянных магнитов.

Первому требованию удовлетворяют *мягкие магнитные материалы*, а второму — *жесткие*, или *высококоэрцитивные*.

**1. Мягкие магнитные материалы.** *Мягкий магнитный материал* должен иметь кривую намагничивания с большой проницаемостью (характеризующую крутизну подъема кривой), достигаемой в очень слабых полях, и очень узкую петлю гистерезиса с ничтожно малой коэрцитивной силой. Желательно также, чтобы эти материалы обладали высоким насыщением, высокой точкой Кюри и были плохими проводниками электрического тока, что обеспечивает малость потерь на токи Фуко при перемагничивании. В качестве примера предельного по «мягкости» материала может служить сплав супермаллой (сплав Fe — Ni с добавками Mo с начальной проницаемостью  $\mu_a \approx 10^6$  гс/э, максимальной проницаемостью  $\mu_{\max} \approx 10^6$  гс/э и коэрцитивной силой  $H_c \approx 0,002$  э.

Важнейшее значение мягких магнитных материалов в экономике страны видно, например, из той роли, которую играют в ней трансформаторное и динамное листовое железо. Количество этих материалов и их качество определяют возможности энергооборужения страны, а следовательно, и ее экономическую мощь в целом. Годовое производство этих материалов во всем мире исчисляется многими миллионами тонн. Отсюда вытекает огромная важность задачи создания электротехнических магнитных материалов самого высокого качества. Чтобы подчеркнуть государственное значение проблемы улучшения свойств этих магнитных материалов, достаточно вспомнить, что при многокаскадной передаче электроэнергии от электростанций к потребителю в генераторах, моторах, электродвигателях и трансформаторах теряется много энергии на перемагничивание и токи Фуко. Следует помнить, что эта передача связана с многокаскадным трансформированием. Повышение качества электротехнического материала не только дает экономию за счет снижения потерь, но также позволяет значительно уменьшить габариты машин и трансформаторов, что влечет за собой большую экономию цветных металлов и других дефицитных материалов. Таким образом, проблема улучшения качества даже только трансформаторного и динамного листового железа,

особенно в связи с планами стремительного роста энергетики, будет приобретать все большую актуальность. Не случайно, что над этой проблемой работают весьма интенсивно в сотнях лабораторий мира.

Кроме листовых электротехнических магнитных материалов, промышленность всех стран с каждым годом потребляет все больше других высококачественных мягких магнитных материалов, в основном железоникелевых сплавов типа пермаллой. Следует особо отметить важнейшие мягкие магнитные материалы полупроводникового класса — ферриты, которые благодаря своему высокому электрическому сопротивлению являются незаменимыми материалами для СВЧ техники. Ферриты играют также важнейшую роль в технике электронных вычислительных машин (ЭВМ), поскольку из ферритов делают магнитные запоминающие устройства. Последнее время большое внимание уделяется разработке новых магнитных материалов — тонких ферромагнитных пленок (толщиной порядка  $1000 \text{ \AA}$ ), в основном из пермаллой, которые сулят большие перспективы для дальнейшего улучшения работы ЭВМ, поскольку скорости их перемагничивания на 2—3 порядка больше, чем у ферритовых тороидов. Это в принципе делает возможным настолько же увеличить быстродействие ЭВМ (при условии достижения таких же скоростей в других немагнитных узлах машины).

По своему химическому составу, технологическим методам изготовления и областям применения мягкие магнитные материалы разделяются на группы.

1) Технически чистое Fe (*армко-железо*) — самый простой и дешевый материал, к нему же можно присоединить его заменители — низкоуглеродистые стали (содержащие не более 0,04 вес. % С). Основные магнитные характеристики технического Fe такие [Бозорт (1956)] (при  $20^\circ \text{C}$ ):  $I_s = 1714 \text{ гс}$ ,  $B_s = 4\pi I_s = 21\,580 \text{ гс}$ ; типичные значения максимальной проницаемости  $\mu_{\text{макс}} = 5000$ , наивысшее значение  $\mu_{\text{макс}} = 350\,000 \text{ гс/э}$ , коэрцитивная сила рядовых образцов  $H_c = 0,9 \text{ э}$ , наименьшее значение  $H_c = 0,01 \text{ э}$ . Области применения: в магнитопроводах электромагнитных приборов и аппаратов постоянного тока (реле, электромагниты, полюсные наконечники и т. п.). В переменноточной аппаратуре не используется из-за высокой электропроводности (большие потери на вихревые токи). Из термообработок, резко улучшающих свойства технического Fe, упомянем рафинирующий отжиг при  $T \approx 1500^\circ \text{C}$  в атмосфере H [Бозорт 1956]. При нагреве образцов технического Fe до температур порядка  $450^\circ \text{C}$  наблюдается явление магнитного старения, приводящего к уменьшению проницаемости. Это явление связано с выпадением небольших количеств карбидов и нитридов при нагреве (см., например, [973]).

2) Листовое электротехническое кремнистое железо с добавками Si от 0,5 до 5% обладает повышенным значением электросопротивления по сравнению с Fe, что значительно снижает потери на вихревые токи, правда при некотором небольшом снижении величины насыщения ( $I_s = 1590 \text{ гс}$  при 3% Si). Эти сплавы используются как материал для изготовления статоров и роторов электрических машин, сердечников трансформаторов, мембран телефонов, деталей реле и т. п. Их можно использовать и в переменноточной технике не только обычных промышленных частот (порядка  $50 \text{ гц}$ ), но и для частот порядка нескольких десятков *кГц*. За последнее время горячекатаное кремнистое железо начинает вытесняться холоднокатаным и, в частности, текстурованным листовым материалом [см. Бозорт (1956)].

3) Сплавы высокой проницаемости (Fe — Ni — *пермаллой* от 36 до 85% Ni; Fe — Ni — Co — *перминвары*). Наиболее высокие значения проницаемости имеют пермаллой состава с 50—85% Ni (пермаллой с 36—50% Ni уступают высоконикелевым пермаллоям по величине  $\mu$ , но имеют большие значения  $I_s$ ). Они относятся к классу упорядочивающихся сплавов и имеют наилучшие характеристики как мягкие магнитные мате-

риалы после закалки от 600° С (пермаллоевая обработка), приводящей к разупорядоченному состоянию. В чистых Fe — Ni сплавах наилучшим по магнитным свойствам является сплав с 78,5% Ni (78,5-пермаллой); у него начальная проницаемость  $\mu_a \approx 8000$  гс/э, максимальная проницаемость  $\mu_{\text{макс}} = 100\,000$  гс/э и коэрцитивная сила  $H_c = 0,05$  э. Недостатком чистых пермаллоев является низкое значение их удельного электросопротивления  $\rho$ , что ограничивает область их применения только для постоянноточных приборов. Повышения  $\rho$  добиваются легированием пермаллоев добавками Mo, Cr, Cu и т. п. Среди них особенно выдающимися свойствами обладает *супермаллой* (см. табл. 23.4). Пермаллой широко

Таблица 23.4

Некоторые свойства типичных мягких магнитных материалов

Материал	Химический состав, вес. %	$\mu_a$ , гс/э	$\mu_{\text{макс}}$ , гс/э	$H_c$ , э	$4\pi I_s$ , гс	$\rho \cdot 10^6$ , ом·см	$\theta$ , °С
Fe техническое	0,2 (примеси)	200	6 000	0,9	21 600	10	770
Fe чистое	0,05 (примеси)	25 000	350 000	0,01	21 600	10	770
Кремнистое железо	96Fe; 4Si	650	7 000	0,5	19 700	60	690
Кремнистое железо (текстурованное)	96,7Fe; 3,3Si	1 500	40 000	0,1	20 000	47	740
45-пермаллой	55Fe; 45Ni	2 500	25 000	0,3	16 000	45	440
Гайперник	50Fe; 50Ni	4 000	100 000	0,05	16 000	35	500
78-пермаллой	21,5Fe; 78,5Ni	8 000	100 000	0,05	10 800	16	580
Mo-пермаллой	17Fe; 79Ni; 4Mo	20 000	100 000	0,05	8 700	55	420
Cr-пермаллой	18Fe; 78,2Ni; 3,8Cr	12 000	62 000	0,05	8 000	65	420
Муметалл	17Fe; 76Ni; 5Cu; 2Cr	20 000	100 000	0,05	8 000	62	430
Сплав 1040	11Fe; 72Ni; 14Cu; 3Mo	40 000	100 000	0,02	6 000	56	290
Супермаллой	16Fe; 79Ni; 5Mo	100 000	1 000 000	0,002	7 900	60	400
Пермендюр	50Fe; 50Co	800	5 000	0,2	24 600	7	980
Пермендюр ванадиевый	49Fe; 49Ni; 2V	800	4 500	1,6—2,0	24 000	26	950
Перминвар (ТМО)	34Fe; 43Ni; 23Co	2 500	427 000	0,03	15 500	19	715
Альсифер	85Fe; 10Si; 5Al	30 000	120 000	0,05	10 000	60	500
Ni — Zn-феррит	48,5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 35,5ZnO; 16NiO	5 000	7 560	0,05	1 965	10 <sup>8</sup>	130
Mg — Mn-феррит	37,8Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 28,1MgO; 34,1MnO	4,8	500	1,4	1 900	10 <sup>12</sup>	130

используются в магнитных усилителях, в слаботочных трансформаторах и катушках индуктивности в различной аппаратуре техники связи и автоматики, в трансформаторах тока и т. п.

*Перминвары* (после длительного отжига при  $T \approx 450^\circ \text{C}$  с последующим медленным охлаждением) обладают постоянной (не зависящей от поля) магнитной проницаемостью в слабых полях и петлей гистерезиса, стянутой у начала координат. Их магнитная проницаемость возрастает и петля гистерезиса становится прямоугольной (с отношением  $B_R/B_s \rightarrow 1$ ) после охлаждения в присутствии магнитного поля (термомагнитной

обработки) (см. рис. 23.59). Так например, перминвар состава 34% Fe, 43% Ni, 23% Co имеет такие свойства:  $H_c = 0,03 \text{ э}$ ,  $\mu_{\text{макс}} = 427\,000 \text{ эс/э}$  и  $B_R/B_s = 0,995$ . Перминвары используются в радиоэлектронике и технике связи для изготовления магнитопроводов. Ленточные сердечники из тонкого листового перминвара (с толщиной ленты менее  $10 \mu$ ), прошедшие термомагнитную обработку, используются как элементы памяти ЭВМ.

4) Сплавы Fe — Co (с 35—50% Co) с высоким магнитным насыщением — перминдюры. Эти сплавы обладают самым большим значением

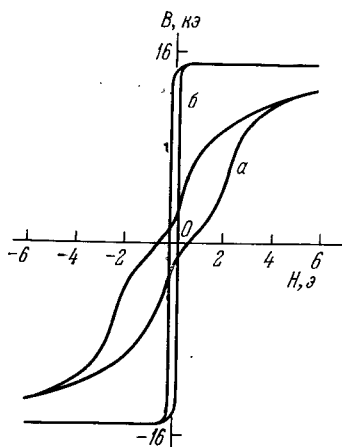


Рис. 23.59. Петли гистерезиса сплава перминвара. а) После отжига при  $1000^\circ \text{C}$  (без магнитного поля) — «перетянутая» петля; б) после отжига в магнитном поле — прямоугольная петля с  $B_R/B_s \rightarrow 1$  (Вильямс и Герц [856]).

намагниченности (индукции) насыщения  $I_s$  среди всех мягких магнитных материалов. Чистые перминдюры очень мало пластичны, поэтому их используют почти исключительно в магнитных цепях электромагнитов. Небольшие добавки (порядка 2%) V, Mo, W и Ti улучшают пластические свойства перминдюра. Эти легированные сплавы используются для магнитопроводов электрических машин и приборов, работающих при высоких значениях индукции, а также для телефонных мембран.

5) Порошковые магнитно-мягкие материалы — из карбонильного железа, молибденистого пермаллоя и сплава альсифер (5% Al, 10% Si и 85% Fe) с успехом используются в технике СВЧ (о их свойствах см. табл. 23.4).

6) Полупроводниковые мягкие ферромагнитные материалы — ферриты — нашли широчайшее применение в современной ВЧ и СВЧ-технике. (О их составах и свойствах см. табл. 23.4, а также обзор [974].)

7) Магнитно-мягкие материалы со специальными свойствами — к их числу относятся магнитоотрицательные материалы (см. обзор [975]), термомагнитные сплавы и т. п.

Подробные сведения о химическом составе, способах обработки и свойствах магнитно-мягких материалов можно найти, например, в книгах Кнеллера (1962), Чикацуми (1964), Бозорта (1956), Вонсовского и Шура (1948), Займовского и Чудновской (1957), Поливанова (1957), Рабкина (1960).

В табл. 23.4 в качестве иллюстрации приведены основные характеристики некоторых важнейших магнитно-мягких материалов.

**2. Высококоэрцитивные материалы.** Жесткий магнитный материал для выполнения своего назначения стабильного источника сильного магнитного поля должен обладать максимально широкой петлей гистерезиса, т. е. максимальными коэрцитивной силой и остаточной индукцией. Основное применение этих материалов — постоянные магниты. Они широко используются в самых разнообразных областях техники и особенно в приборостроении: в электроизмерительных приборах, репродукторах, звукозаписи, телефонах, электрических генераторах, магнитных линзах электронных микроскопов, электронных осциллографах, магнитных компасах и т. д. Основные магнитные свойства, определяющие качество постоянного магнита, характеризуются размагничивающим участком петли гистерезиса (рис. 23.60), описывающим ход индукции в размагничивающем поле от состояния остаточной индукции  $B_R$  до нулевой ( $B = 0$ ) при обратном поле, равном коэрцитивной силе  $H = -H_c$ . Фактически остаточная индукция формы  $B_d$  (так называемая рабочая точка открытой магнитной цепи) меньше, чем  $B_R$ ; ее величина определяется точкой пересечения кривой размагничивания с прямой сдвига  $B = (1 - 4\pi N^{-1}) H$ , тангенс угла наклона которой по отношению к оси  $B$  ( $\text{tg } \alpha$  на рис. 23.60)

равен размагничивающему фактору  $N/4\pi$  магнита. При заданном  $N$ , очевидно, тот материал будет наилучшим, который будет иметь не только наибольшие значения  $B_R$  и  $B_H C$ , но и наиболее близкую к прямоугольной форму размагничивающей петли (кривая 3 на рис. 23.60).

Качество материала для постоянного магнита лучше всего характеризуется кривой магнитной энергии  $B \cdot H = f(B)$ , вычисляемой для различных точек размагничивающей кривой (см. рис. 23.60). Из этих кривых магнитной энергии видно, что наилучшие условия работы будут достигнуты в том случае, если прямая «сдвига» пересечет кривую  $B(H)$  в точке, которая одновременно соответствует  $(BH)_{\max}$ .

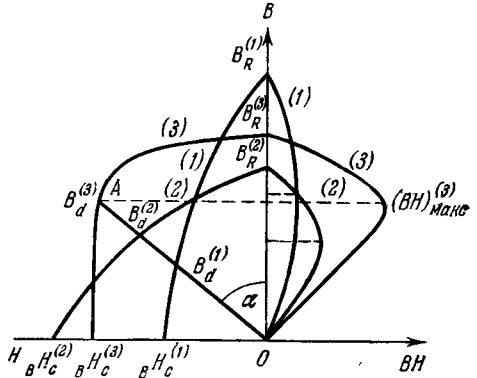


Рис. 23.60. Типичные кривые «размагничивания» жестких магнитных материалов (слева от оси  $B$  вдоль отрицательной оси абсцисс отложены значения магнитного поля  $H$  и кривые магнитной энергии (справа от оси  $B$  вдоль положительной оси абсцисс отложены значения магнитной энергии  $BH$ ). Кривые (1) относятся к материалу с большой остаточной индукцией  $B_R^{(1)}$  и малой коэрцитивной силой  $B_H C^{(1)}$ . Кривые (2) — к материалам с меньшей  $B_R^{(2)}$ , но большей  $B_H C^{(2)}$ . Кривые (3) относятся к материалу с «промежуточными» значениями  $B_R^{(3)}$  и  $B_H C^{(3)}$  по отношению к материалам (1) и (2), но с более «выгодной» формой кривой  $B(H)$ , что приводит к росту энергии  $(BH)_{\max}$ . Прямая сдвига  $OA$ , идущая под углом  $\alpha$  к оси  $B$ , определяет эффект размагничивания в открытой магнитной цепи. Ее пересечение с кривыми  $B(H)$  дает «рабочие точки» магнита:  $B_d^{(1)}$ ,  $B_d^{(2)}$  и  $B_d^{(3)}$ .

Магниты служат обычно для создания поля в воздушном зазоре между полюсами. При этом надо иметь в виду, что поле, созданное постоянным магнитом внутри него самого, направлено противоположно вектору его намагниченности и поэтому размагничивает его, снижая остаточную индукцию до  $B_d$  величины, определяемой пересечением размагничивающей ветви с прямой сдвига. Чем больше зазор, тем сильнее этот эффект размагничивания и, следовательно, меньше индукция магнита. Этот эффект иллюстрируется рис. 23.61 (см. [982]) для магнитов из сплава альнико5 для разных отношений длины магнита к диаметру его поперечного сечения  $l/d$ . Рабочая точка открытой цепи ( $B_d$ ) уменьшается почти от значения  $B_R$  для очень длинного магнита почти до нулевого значения для очень коротких магнитов. Поэтому выбор магнита должен быть строго согласован с его формой. На рис. 23.62 приведены размагничивающие участки нисходящей ветви петель гистерезиса некоторых ВКС; там же приведены кривые энергии размагничивания  $BH = f(B)$ . На рис. 23.63 показаны эквивалентные объемы постоянных магнитов из пяти разных ВКС при их работе в точках с максимальной энергией. Из этого сравнения видно, как можно уменьшить габариты аппаратуры за счет уменьшения объема магнитной цепи, используя ВКС материалы с большим значением  $(BH)_{\max}$ . Такое сравнение размеров постоянных магнитов станет еще разительнее, если они используются в виде дисков (т. е. для наименее выгодной в смысле размагничивания формы).

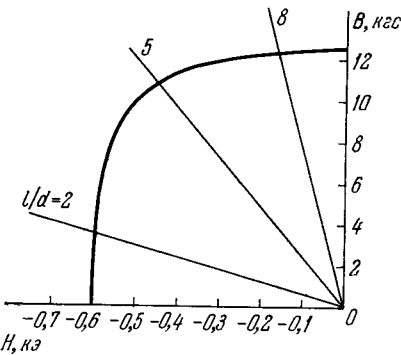


Рис. 23.61. К нахождению рабочих точек (определяемых точками пересечения кривой  $B(H)$  с прямыми сдвига) магнитов из альнико 5. Прямые соответствуют трем различным значениям отношения длины магнита  $l$  к диаметру его поперечного сечения  $d$ :  $l/d = 2; 5; 8$ , которым отвечают размагничивающие факторы  $N/4\pi = 0,143; 0,041; 0,013$  (см. табл. 23.2) (Беккер и др. [982]).

Если, например, сравнить сплав  $Co - Pt$  и кобальтовую сталь, то из-за высокой коэрцитивной силы сплава  $Co - Pt$  диск из этого материала

диаметром 2 мм и толщиной 0,05 мм производит тот же магнитный эффект, что и диск из кобальтовой стали диаметром 16 мм и толщиной

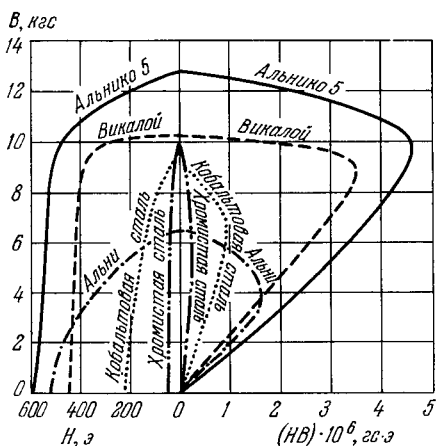


Рис. 23.62. Кривые намагничивания  $B(H)$  и магнитной энергии  $NB = f(H)$  некоторых типичных высококоэрцитивных материалов.

0,4 мм. Таким образом, различие в объемах достигает 550. Отсюда видно, что улучшение качества высококоэрцитивных материалов в ряде случаев может резко способствовать прогрессу техники, когда необходимо создавать миниатюрные технические устройства, например при использовании магнитов в радиоэлектронных устройствах, в космической технике и т. п. Перед физикой высококоэрцитивных материалов стоят большие и трудные задачи по созданию новых материалов с энергией размагничивания  $(NB)_{\max} > 10^7$  Гс·э и с  $H_c > 5000$  э, в состав которых не входили бы дефицитные материалы, подобные Pt \*).

Развитие производства ВКС определялось созданием материалов со все большим значением коэрцитивной силы. И если первый материал для постоянных магнитов (из которых изготовлялись, например, магнитные компасы) — высокоуглеродистая сталь обладала весьма скромными магнитными характеристиками:  $BH_c = 40$  э,  $B_R = 9000$  Гс и  $(NB)_{\max} = 0,15 \cdot 10^6$  Гс·э, то один из лучших современных ВКС — сплав альинико 5—7 имеет  $B_R = 13\,000$  Гс, сплав CoPt имеет  $BH_c = 4500$  э, сплав  $Co_5Sm$  —  $BH_c = 5130$  э и монокристалл сплава альинико 8 имеет  $(NB)_{\max} = 13 \cdot 10^6$  Гс·э. Отсюда видно, что остаточная индукция возросла примерно в 1,5 раза, а магнитная энергия и коэрцитивная сила — больше чем в 100 раз.

Основной причиной, определяющей столь высокие значения  $BH_c$ , как мы видели выше, является задержка процессов смещения, однодоменное состояние, высокая кристаллографическая магнитная анизотропия и анизотропия формы (анизотропия размагничивающего

\* В работе [976] указано, что в сплаве  $Co_5Sm$  получено рекордное значение  $(NB)_{\max} = 20 \cdot 10^6$  Гс·э (см. также [963—965]).



фактора). Две последние причины дают следующие оценочные формулы для коэрцитивной силы  $(H_c^{выч})_{аниз}$  и  $(H_c^{выч})_{форм}$ :

$$(H_c^{выч})_{аниз} = \frac{\alpha K_{эфф}}{I_s} \quad (23.97)$$

( $\alpha$  — численный коэффициент порядка от 0,5 до 2, зависящий от структуры кристалла и формы частиц),

$$(H_c^{выч})_{форм} = \beta \pi I_s, \quad (23.98)$$

где  $\beta$  — тоже численный коэффициент порядка от 0,5 до 1,0. Последняя формула справедлива, если в частице перемагничивание осуществляется путем однородного вращения. Для неоднородного вращения имеет место более сложная формула (см. Штрикман и Тревес [363], Люборский и Морелок [419]). На рис. 23.64 сравниваются рассчитанные по формуле (23.97) и обнаруженные экспериментально максимальные значения коэрцитивной силы (предполагается, что основной причиной высоких значений последней является кристаллографическая анизотропия). Хотя точного соответствия между расчетом и экспериментом нет, но качественное соответствие безусловно наблюдается. Имеется ряд причин, которые приводят к тому, что наблюдаемые значения  $H_c$  меньше вычисленных по формуле (23.97). Это могут быть различные неоднородности материала, приводящие к некогерентному вращению векторов  $I_s$  в частицах. Наличие отрицательных вкладов в величину от анизотропии другой природы, флуктуации состава, приводящие к флуктуациям величин  $K_{эфф}$  и  $I_s$ , дефекты кристаллической структуры, вызывающие местные изменения величины константы анизотропии. Наконец, это может объясняться различием в структуре или химическом составе вещества мелких частиц и массивного материала.

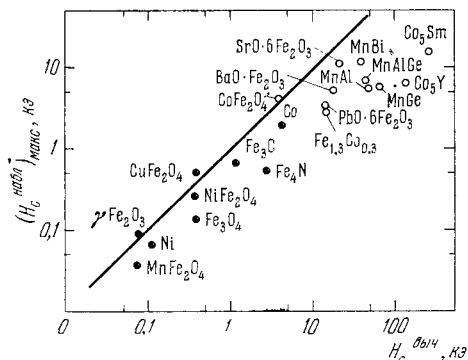


Рис. 23.64. Сравнение рассчитанных значений коэрцитивных сил  $H_c^{выч}$  по формуле (23.97) с максимальными наблюдаемыми значениями ( $H_c^{набл}$ ) различных материалов (в виде однодоменных частиц). Черные точки соответствуют измеренным и рассчитанным значениям для нетекстурованных частиц, а белые кружки — для текстурованных частиц. Прямая линия соответствует точному совпадению  $H_c^{выч} = H_c^{набл}$  (Беккер и др. [1982]).

Жесткие магнитные материалы можно условно разбить на семь групп:

1) стали, закаливаемые на мартенсит (углеродистые легированные стали);

2) диффузно твердеющие жесткие магнитные сплавы (упорядочивающиеся сплавы со смешанной структурой) на основе тройной системы Fe — Ni — Al с добавкой Co, Cu, Ti и др. Среди этой группы особо выделяется подгруппа анизотропных сплавов, подвергающихся термомагнитной обработке;

3) дисперсионно твердеющие жесткие магнитные сплавы, подвергающиеся холодной или горячей механической обработке давлением (системы Fe — Co — Mo, Fe — Ni — Cu, Fe — Co — V);

4) прессованные магниты из порошков, металлокерамические и спеченные сплавы;

5) жесткие магнитные сплавы с участием благородных металлов типа Co — Pt, Fe — Pt, Ag — Mn — Al, MnBi;

6) высококоэрцитивные ферриты (кобальтовые, бариевые);

7) высококоэрцитивные сплавы *d*- и *f*-металлов (например,  $\text{Co}_5\text{Re}$  и т. п.).

В табл. 23.5 приведены основные характеристики некоторых важнейших магнитно-жестких материалов.

Таблица 23.5

Некоторые свойства типичных высококоэрцитивных материалов  
А. С п л а в ы

Материал	Химический состав, вес.% (остальное Fe)	$B_R$ , эс	$B_{H_c}$ , эс	$(BH)_{\text{макс}} \times 10^6$ , эс·э
Углеродистая сталь	0,65C; 0,85Mn и др.	10 000	42	0,18
»	1,00C; 0,50Mn и др.	9 500	51	0,20
Вольфрамовая сталь	0,7C; 6W; 0,3Cr; 0,3Mn и др.	10 500	65	0,30
Хромистая сталь	0,9C; 3,5Cr; 0,4Mn и др.	9 800	70	0,285
Кобальтовая сталь	35Co; 0,9C; 5—6W; 6—3Cr	10 000	250	1,0
Альни	12Al; 25Ni	7 000	500	1,40
Альнико 2	12Al; 18Ni; 13Co; 6Cu	7 300	560	1,70
Магнико	8Al; 13,5Ni; 24Co; 3Cu	13 300	580	4,50
Альнико 5	8Al; 14Ni; 24Co; 3Cu; 0,3Ti	12 700	650	5,50
Тиконал 20	7Al; 15Ni; 34Co; 3Cu; 5Ti	11 800	1315	11,0
Кунифе 1	20Ni; 60Cu	5 400	550	1,5
Кунико 2	24Ni; 41Co; 35Cu	5 300	450	1,0
Викаллой 2	52Co; 13V	10 400	570	4,2
Железо—платина	77,8Pt	5 830	1570	3,07
»	40 Pt	6 000	1900	3,3
Кобальт—платина	23,3Co; 76,7Pt	4 500	2700	4,0
Платинакс 2	50Co; 50Pt	6 400	4800	9,2
MnBi	—	4 300	3400	4,3
SmCo <sub>5</sub>	—	5 780	5130	20,0

Б. Ферриты и прессованные порошки

Материал	Химический состав	$B_R$ , эс	$B_{H_c}$ , эс	$(BH)_{\text{макс}} \times 10^6$ , эс·э
Кобальтовый феррит	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	4 000	500	0,95
Бариевый феррит (изотропный)	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	2 200	1 850	1,00
Стронциевый феррит текстурованный	$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	4 000	2 200	3,70
Порошок железа	Fe	5 700	770	1,60
Порошок железо—кобальт	70Fe; 30Co	10 800	980	6,50

Более подробно с изготовлением, свойствами и применениями мягких и жестких магнитных материалов читатель может познакомиться в специальных монографиях и обзорах \*).

\*) Беккер и Дёрият (1939), Вонсовский и Шур (1948), Займовский и Чудновская (1957), Бозорт (1956), Лившиц (1946), Поливанов (1957), Вольфарт [848], Ситадзе и Сато (1964), Рабкин (1960), Рейнбот [977] и [847, 978—986].

В современной технике используются самые разнообразные магнитные материалы с различными физическими свойствами. Это вполне естественно, так как весьма разнообразны и задачи, которые решаются в технике с помощью магнитных материалов. В качестве иллюстрации этого разнообразия можно, во-первых, указать на то, что диапазон коэрцитивных сил в уже используемых техникой магнитных материалах распространяется от  $10^{-3}$  до  $10^4$  э, а максимальных проницаемостей — от 1 до  $5 \cdot 10^6$  гс/э. Вторым ярким примером может служить сравнение миниатюрных магнитных узлов ЭВМ и гигантского магнитопровода ускорителя элементарных частиц на энергии в 1000 Мэв.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 23

1. P. Weiss, J. phys. rad. 6, 661 (1907).
2. P. Weiss, J. phys. rad. 3, 194 (1904); 4, 469, 829 (1905); Arch. Sci. Phys. Nat. 19, 213, 937 (1905).
3. K. Bek, Zürich Natur-Forsch. Ges. 63, 116 (1918).
4. W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. A107, 496 (1925); A109, 250, 570 (1925).
5. K. Honda, S. Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 15, 721 (1926).
6. K. Honda, Y. Masiyama, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 15, 755 (1926).
7. W. Gerlach, Zs. Phys. 38, 828 (1926); 39, 327 (1926); 64, 502 (1930).
8. W. Sucksmith, H. H. Potter, Nature 118, 730 (1926).
9. W. Sucksmith, H. H. Potter, L. Broadway, Proc. Roy. Soc. A117, 471 (1928).
10. S. Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 17, 639 (1928).
11. S. Kaya, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 17, 1157 (1928).
12. H. C. Акулов, Zs. Phys. 52, 389 (1928).
13. H. C. Акулов, Zs. Phys. 54, 582 (1929).
14. H. C. Акулов, Zs. Phys. 59, 254 (1930).
15. H. C. Акулов, Zs. Phys. 67, 794 (1931).
16. H. C. Акулов, Zs. Phys. 69, 278, 822 (1931).
17. G. Mahajani, Trans. Roy. Soc. A228, 63 (1929).
18. R. Веcker, Zs. Phys. 62, 253 (1930).
19. W. Heisenberg, Zs. Phys. 69, 287 (1931).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. UdSSR 8, 153 (1935).
21. K. J. Sixtus, L. Tonks, Phys. Rev. 37, 930 (1931).
22. K. J. Sixtus, L. Tonks, Phys. Rev. 42, 419 (1932).
23. K. J. Sixtus, Phys. Rev. 44, 46 (1933).
24. Ch. Kittel, Rev. Mod. Phys. 21, 541 (1949) (перевод см. сб. [618]).
25. Ch. Kittel, J. Galt, Solid State Phys., vol. 3, N.Y. 1956, p. 437 (перевод части статьи см. сб. [618a]).
26. W. Heisenberg, Zs. Phys. 49, 619 (1928).
27. Е. М. Лифшиц, J. Phys. USSR 8, 337 (1944).
28. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 15, 97 (1945).
29. C. Herring, Ch. Kittel, Phys. Rev. 81, 869 (1951).
30. J. H. Van Vleck, Rev. Mod. Phys. 17, 27 (1945).
31. J. H. Van Vleck, Ann. de Inst. H. Poincaré 10, 57 (1947).
32. P. Weiss, Phys. Rev. 74, 1493 (1948).
33. H. A. Brown, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 100, 685 (1955).
34. C. Möller, Zs. Phys. 82, 559 (1933).
35. M. Fallo, Ann. de phys. 6, 305 (1936).
36. M. Seavey, P. E. Tannenwald, J. Appl. Phys. 30, 227S (1959).
37. R. Kimura, H. Nosé, J. Phys. Soc. Japan 17, B-1, 604 (1962).
38. Z. Frait, M. Ondris, Phys. stat. sol. 2, 185 (1962).
39. P. E. Tannenwald, R. Weber, Phys. Rev. 121, 715 (1961).
40. Z. Frait, Phys. stat. sol. 2, 1417 (1962).
41. W. Döring, Hand. d. Phys., B. XVIII/2, Springer-Verlag, Berlin, 1966, p. 341.
42. S. Methfessel, S. Middelhoek, H. Thomas, J. Phys. Soc. Japan 17, B-1, 607 (1962).
43. J. Kaczér, R. Gemperle, M. Zelený, J. Pačes, P. Šuda, Z. Frait, M. Ondris, J. Phys. Soc. Japan 17, B-1, 530 (1962).
44. А. С. Виглин, ФТТ 2, 331 (1960).
45. Е. А. Туров, А. И. Мицек, ЖЭТФ 37, 1127 (1959).
46. R. Gans, Ann. der Phys. 15, 28 (1932); Phys. Zs. 33, 929 (1932).
47. R. Gans, E. Czerninsky, Ann. der Phys. 16, 625 (1933).
48. R. Kimura, K. Ohno, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 23, 359 (1934).
49. R. M. Bozorth, W. P. Mason, H. J. Mc Skimin, J. G. Walner, Phys. Rev. 75, 1954 (1949).

50. Е. А. Туров, А. И. Мицек, ЖЭТФ 38, 1847 (1960).
51. F. Bloch, G. Gentile, Zs. Phys. 70, 395 (1931).
52. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 8, 1104 (1938).
53. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 52, 1178 (1937).
54. W. F. Van Peure, Physica 5, 465 (1938).
55. H. Brooks, Phys. Rev. 58, 909 (1940).
56. W. J. Carr, Phys. Rev. 108, 1158 (1957); 109, 1971 (1958).
57. J. R. Tessman, Phys. Rev. 96, 1192 (1954).
58. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 100, 197 (1936).
59. C. Zener, Phys. Rev. 96, 1335 (1954).
60. С. В. Тябликов, ЖЭТФ 20, 661 (1950).
61. С. В. Тябликов, А. А. Гусев, ФММ 2, 385 (1956).
62. L. Pal, Acta Phys. Ac. Hung. Sci. 3, 287 (1954).
63. F. Keffer, Phys. Rev. 100, 1692 (1955).
64. Т. Касуя, J. Phys. Soc. Japan 11, 944 (1956).
65. R. Brenner, Phys. Rev. 107, 1539 (1957); Zs. angew. Phys. 12, 107 (1960); Zs. Naturforsch. 17a, 150 (1962).
66. F. Keffer, T. Oguchi, Phys. Rev. 117, 718 (1960).
67. Н. А. Потапов, ДАН СССР 118, 269 (1958).
68. E. R. Callen, J. Appl. Phys. 31, 149S (1960).
69. P. ter Haar, M. E. Lines, Phil. Trans. Roy Soc. A254, № 1046, 1 (1962).
70. В. Рыбарска, ДАН СССР 166, 333 (1966).
71. J. H. Van Vleck, J. phys. rad. 20, 124 (1959).
72. J. Канамори, Сб. «Magnetism», (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. I, Acad. Press, N.Y. 1963, p. 127.
73. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 10, 762 (1940); С. В. Вонсовский, К. В. Власов, Е. А. Туров, ЖЭТФ 29, 37 (1955).
74. K. Yosida, J. Appl. Phys. 39, 511 (1968).
75. W. P. Wolf, Phys. Rev. 108, 1152 (1957).
76. P. J. Wojtowicz, J. Appl. Phys. 33, 4121S (1962).
77. K. Adachi, J. Phys. Soc. Japan 16, 2187 (1961); J. phys. rad. 24, 725 (1963).
78. K. Adachi, K. Sato, J. Appl. Phys. 39, 1343 (1968).
79. Ch. Kittel, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 118, 1231 (1960).
80. Н. В. Callen, E. R. Callen, J. Phys. Chem. Sol. 27, 1271 (1966).
81. С. А. Пикин, ФТТ 10, 1735 (1968).
82. W. J. Carr, J. Appl. Phys. 29, 436 (1958); 31, 69 (1960).
83. E. R. Callen, H. В. Callen, J. Phys. Chem. Sol. 16, 310 (1960).
84. Н. В. Callen, E. R. Callen, Phys. Rev. 129, 578 (1963); 132, 99 (1963).
85. С. H. Chagra, J. Phys. Chem. Sol. 20, 345 (1961).
86. А. И. Дрокин, Л. И. Слободской, ЖЭТФ 51, 1023 (1966).
87. Н. Р. Klein, E. Kneller, Phys. Rev. 144, 372 (1966).
88. И. М. Пузей, В. И. Гоманьков, ФММ 23, 636 (1967).
89. А. И. Беляева, В. Н. Павлов, А. В. Антонов, ФТТ 10, 683 (1968).
90. Б. Е. Рубинштейн, ФТТ 10, 1715 (1968).
91. R. R. Birss, P. M. Wallis, J. Appl. Phys. 39, 1347 (1968).
92. H. Gengnagel, U. Hofmann, Phys. stat. sol. 29, 91 (1968).
93. А. И. Мицек, ФТТ 5, 1800 (1963).
94. C. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys. 31, 150S (1960).
95. H. Sato, B. S. Chandrasekhar, J. Phys. Chem. Sol. 1, 228 (1957).
96. D. S. Rodbell, J. Phys. Soc. Japan 17, B-1, 313S (1962).
97. D. S. Rodbell, J. Appl. Phys. 33, 1126 (1962); Physics 1, 279 (1965).
98. R. M. Vozorth, Phys. Rev. 96, 311 (1954).
99. C. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys. 34, 1341S (1963).
100. J. F. Dillon, Jr., J. Appl. Phys. 33, 1191S (1962).
101. H. J. Williams, R. C. Sherwood, O. L. Boothby, J. Appl. Phys. 28, S445 (1957).
102. R. M. Vozorth, E. F. Tilden, H. J. Williams, Phys. Rev. 99, 1788 (1955).
103. J. K. Galt, W. A. Yager, J. P. Remeika, F. R. Merrit, Phys. Rev., 81, 470 (1951).
104. W. A. Yager, J. K. Galt, F. R. Merrit, E. A. Wood, Phys. Rev. 79, 391 (1950).
105. T. Okamura, Y. Kojima, Phys. Rev. 86, 1040 (1952).
106. G. T. Rado, V. J. Folen, W. H. Emerson, Proc. IEE, № 2188S (1956).
107. Л. В. Киренский, ЖЭТФ 7, 879 (1937).
108. R. M. Vozorth, J. Appl. Phys. 8, 575 (1937).
109. Е. Ф. Титов, Phys. Zs. Ud. SSR 10, 337 (1936).
110. C. D. Graham, Jr., Phys. Rev. 112, 1117 (1958).
111. C. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys. 30, 317, 391 (1959); Сб. «Магнитные свойства металлов и сплавов» (перевод с англ., ред. С. В. Вонсовский), ИЛ. М., 1961.
112. Н. А. Брюхатов, Л. В. Киренский, ЖЭТФ 8, 198 (1938).

113. H. J. Williams, R. M. Bozorth, Phys. Rev. 56, 837 (1939).  
 114. K. H. Reich, Phys. Rev. 101, 1647 (1956).  
 115. И. М. Пузей, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1088 (1957).  
 116. K. Honda, H. Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 20, 323 (1931).  
 117. W. Sucksmith, J. E. Thompson, Proc. Roy. Soc. A225, 362 (1954).  
 118. L. P. Tarasov, Phys. Rev. 56, 1245 (1939).  
 119. R. C. Hall, J. Appl. Phys. 30, 816 (1959); 31, 157S (1960).  
 120. S. Arais, H. Chessin, D. S. Miller, J. Appl. Phys. 32, 857 (1961).  
 121. Л. А. Шубина, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 527 (1947); ДАН СССР 57, 455 (1947).  
 122. А. С. Займовский, Качественная сталь, № 6, 35 (1935).  
 123. О. Н. Альтгаузен, ЖЭТФ 8, 1014 (1938).  
 124. Н. С. Акулов, И. М. Пузей, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 533 (1947).  
 125. Л. В. Киренский, ДАН СССР 64, 53, 191 (1949); 74, 209 (1950).  
 126. И. М. Пузей, J. Phys. Soc. Japan 17, B-1, 317S (1962); ЖТФ 19, 653 (1949).  
 127. И. М. Пузей, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 549 (1952); 21, 1094 (1957); ФММ 9, 279 (1960); 11, 525, 686; 12, 453 (1961); 15, 29; 16, 179 (1963); Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1469 (1963).  
 128. J. J. Becker, E. M. Symes, J. Appl. Phys. 36, 1000 (1965).  
 129. A. Blanchard, V. Turavan, Compt. rend. 261, 2852 (1965).  
 130. K. Aogagi, Japan J. Appl. Phys. 4, 551 (1965).  
 131. Y. Tawara, J. Phys. Soc. Japan 21, 237 (1966).  
 132. А. Д. Скоков, ФММ 24, 240 (1967).  
 133. K. A. Blom, O. Beckman, M. Richardson, Sol. State Comm. 5, 977 (1967).  
 134. U. Hofmann, Zs. angew. Phys. 22, 106 (1967).  
 135. А. Д. Скоков, Г. В. Пшеченкова, ФММ 26, 560 (1968).  
 136. G. Auberger, J. Appl. Phys. 39, 504 (1968).  
 137. O. Vogt, B. R. Cooper, J. Appl. Phys. 39, 1202 (1968).  
 138. Ch. Guillaud, Diss. Strassburg (1943); Ann. de phys. 4, 671 (1949).  
 139. P. Novák, Czech. J. Phys. 16, 723 (1966).  
 140. T. Iizuka, Sh. Iida, J. Phys. Soc. Japan 21, 222 (1966).  
 141. G. Elbinger, Phys. stat. sol. 21, 303 (1967).  
 142. J. A. White, Proc. Phys. Soc. 90, 1095 (1967).  
 143. Н. Л. Брюхатов, Н. Л. Пахомова, В. А. Козлов, ФТТ 10, 1878 (1968).  
 144. Ю. А. Мамалуй, Ю. А. Николенко, ФММ 25, 449 (1968).  
 145. T. Tsushima, Y. Kino, S. Funahashi, J. Appl. Phys. 39, 626 (1968).  
 146. G. A. Sawatsky, F. vander Wonde, A. H. Morrish, J. Appl. Phys. 39, 1204 (1968).  
 147. R. F. Pearson, A. D. Annis, J. Appl. Phys. 39, 1338 (1968).  
 148. R. E. Michel, F. W. Chapman, R. P. Poplawsky, J. Appl. Phys. 39, 1603 (1968).  
 149. P. H. Bly, W. D. Corner, K. N. Taylor, M. I. Darly, J. Appl. Phys. 39, 1336 (1968).  
 150. N. Miyata, B. E. Argyle, Phys. Rev. 157, 448 (1967).  
 151. M. C. Franzblau, G. E. Everett, A. W. Lawson, Phys. Rev. 164, 716 (1967).  
 152. R. F. Brown, A. W. Lawson, G. E. Everett, Phys. Rev. 172, 559 (1968).  
 153. L. Holms, M. Schieber, J. Appl. Phys. 39, 1200 (1968).  
 154. G. P. Rodriguez, H. Meyer, R. V. Jones, J. Appl. Phys. 31, 376S (1960).  
 155. P. Rohdes, G. Rowlands, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. 6, 191 (1954).  
 156. W. F. Brown, Jr., Magnetostatic Principles in Ferromagnetism, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1963.  
 157. E. C. Stoner, Phil. Mag. 36, 803 (1945).  
 158. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A240, 599 (1948).  
 159. W. F. Brown, Jr., A. H. Morrish, Phys. Rev. 105, 1198 (1957).  
 160. F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 32, 171S (1961).  
 161. Ch. Kittel, Phys. Rev. 70, 965 (1946).  
 162. L. Néel, J. phys. rad. 5, 241 (1944).  
 163. L. Néel, J. phys. rad. 5, 265 (1944).  
 164. J. Kaczer, R. Gemperle, Czech. J. Phys. B11, 510 (1961).  
 165. W. Shockley, Phys. Rev. 73, 1246 (1948).  
 166. L. Néel, Compt. rend. 237, 1468 (1953).  
 167. L. Néel, Compt. rend. 237, 1613 (1953).  
 168. L. Néel, Compt. rend. 238, 305 (1954).  
 169. L. Néel, J. phys. rad. 15, 225 (1954).  
 170. S. Taniguchi, Y. Yamamoto, Sci. Rep. Tôhoku Univ. A6, 330 (1954).  
 171. S. Taniguchi, Sci. Rep. Tôhoku Univ. A7, 269 (1955).  
 172. S. Taniguchi, Sci. Rep. Tôhoku Univ. A8, 173 (1956).  
 173. S. Chikazumi, T. Oomura, J. Phys. Soc. Japan 10, 842 (1955).

174. J. C. Slonczewski, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. III, Acad. Press, N. Y., 1963, p. 205.
175. Я. С. Шур, А. А. Глазер, ФММ 5, 355 (1957).
176. А. А. Глазер, Я. С. Шур, ФММ 6, 52 (1958).
177. В. А. Зайкова, Я. С. Шур, ФММ 23, 642 (1967).
178. И. Е. Старцева, Я. С. Шур, ФММ 23, 849 (1967).
179. D. A. Oliver, J. W. Shedden, Nature 142, 209 (1938).
180. L. Néel, Compt. rend. 225, 109 (1947).
181. Л. А. Шубина, Я. С. Шур, ЖТФ 19, 88 (1949).
182. Ch. Kittel, E. A. Nesbitt, W. Shockley, Phys. Rev. 77, 839 (1950).
183. H. Fahlenbrach, Naturwiss. 42, 64 (1955).
184. H. J. Zijlstra, Zs. angew. Phys. 14, 251 (1962).
185. А. С. Ермоленко, Я. С. Шур, ФММ 14, 348 (1962).
186. А. С. Ермоленко, Э. Н. Мелкишева, Я. С. Шур, ФММ 18, 540 (1964).
187. T. Nishina, Sci. Rep. Tôhoku Univ. 28, 225 (1939).
188. Я. С. Шур, А. С. Хохлов, ЖЭТФ 10, 1113 (1940); 16, 1011 (1946).
189. Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 570 (1947).
190. Я. С. Шур, Ф. Н. Дунаев, ДАН СССР 72, 293 (1950); Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 640 (1952); Труды Ин-та физики металлов АН СССР, вып. 15, 29 (1954).
191. Я. С. Шур, М. Г. Лужинская, Л. А. Шубина, ФММ 4, 60 (1957).
192. М. Г. Лужинская, Я. С. Шур, ФММ 4, 239 (1957).
193. М. Г. Лужинская, Я. С. Шур, Н. Н. Яговкина, ФММ 8, 531 (1959).
194. W. Six, J. L. Snoek, W. G. Burgers, Ingenieur 49, E195 (1934).
195. H. W. Conradt, O. Dahl, K. I. Sixtus, Zs. Metallkde 32, 231 (1940).
196. G. W. Rathenau, J. L. Snoek, Physica 8, 555 (1941).
197. S. Chikazumi, J. Appl. Phys. 29, 346 (1958); 31, 158S (1960).
198. S. Chikazumi, K. Suzuki, Phys. Rev. 98, 1130 (1955).
199. S. Chikazumi, K. Suzuki, H. Iwata, J. Phys. Soc. Japan 12, 1259 (1957); 15, 250 (1960).
200. H. J. Bunge, H. G. Müller, Wiss. Z. Hochschule Vert. Dresden 5, 327 (1957).
201. H. J. Bunge, Zs. Metallkde 49, 40 (1958).
202. T. Mitui, J. Phys. Soc. Japan 15, 929 (1960).
203. T. Mitui, M. Satô, T. Sambongi, J. Phys. Soc. Japan 17, 639 (1962).
204. N. Tamagawa, Y. Nakagawa, S. Chikazumi, J. Phys. Soc. Japan 17, 1256 (1962).
205. R. D. Enoch, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1519 (1965).
206. T. Mitui, M. Satô, J. Phys. Soc. Japan 18, 740 (1963).
207. A. R. von Neida, G. Y. Chin, A. T. English, J. Appl. Phys. 38, 997 (1967); 39, 610 (1968).
208. W. H. Meikelejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 102, 1413 (1956).
209. W. H. Meikelejohn, C. P. Bean, Phys. Rev. 105, 904 (1957).
210. W. H. Meikelejohn, J. Appl. Phys. 29, 454S (1958).
211. W. H. Meikelejohn, J. Appl. Phys. 32, 274S (1961).
212. I. S. Jacobs, C. P. Bean, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. III, Acad. Press, N. Y., 1963, p. 271; Phys. Rev. 100, 1060 (1955).
213. W. H. Meikelejohn, J. Appl. Phys. 33, 1328S (1962).
214. J. S. Kouvel, J. Phys. Chem. Sol. 24, 795 (1963).
215. К. Б. Власов, А. И. Мицек, ФММ 14, 487, 998 (1962).
216. К. Б. Власов, Н. В. Волкенштейн, С. В. Вонсовский, А. И. Мицек, М. И. Турчинская, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 423 (1964).
217. А. И. Мицек, В. К. Звездин, ФТТ 7, 1057 (1965).
218. J. S. Kouvel, C. D. Graham, J. Appl. Phys. 28, 340 (1957); 30, 312S (1959); J. Phys. Chem. Sol. 11, 220 (1959).
219. Н. В. Волкенштейн, М. И. Турчинская, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1505 (1963).
220. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина, М. И. Турчинская, Г. В. Федоров, Ю. Н. Цювкин, Укр. физ. журн. 8, 306 (1963).
221. М. И. Турчинская, С. Л. Фридман, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 994 (1966).
- 221a. А. С. Ермоленко, М. И. Турчинская, ФММ 21, 305 (1966).
222. J. S. Kouvel, J. Appl. Phys. 30, 313S (1959); 31, 142S (1960); J. Phys. Chem. Sol. 21, 57 (1961).
- 222a. J. S. Kouvel, C. D. Graham, I. S. Jacobs, J. phys. rad. 20, 198 (1959).
223. Б. В. Знаменский, И. Г. Факидов, ФММ 21 281 (1966).
224. R. H. Pry, J. S. Kouvel, E. Mikseh, J. Appl. Phys. 31, 162S (1960).
225. J. S. Kouvel, J. Phys. Chem. Sol. 16, 107 (1960).
226. J. S. Kouvel, J. Phys. Chem. Sol. 16, 152 (1960).
227. I. S. Jacobs, J. S. Kouvel, Phys. Rev. 122, 412 (1961).
228. C. W. Verghout, J. Phys. Chem. Sol. 24, 507 (1963).
229. L. W. Roth, F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 35, 966 (1964).
230. S. K. Vanerjee, W. O' Relly, Phys. Lett. 15, 25 (1965).
231. T. Iizuka, Sh. Iida, J. Phys. Soc. Japan 21, 810 (1966).

232. H. S enno, Y. Tawara, Japan J. Appl. Phys. 6, 509 (1967).  
 233. J. S. Kouvel, J. Appl. Phys. 36, 980 (1965).  
 234. A. E. Berkowitz, J. H. Greiner, J. Appl. Phys. 36, 3330 (1965).  
 235. А. А. Глазер, А. П. Потапов, Р. И. Тагиров, Л. Д. Уряшева, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 735 (1967).  
 236. W. D. Doyle, J. E. Rudisill, S. Shtrikman, J. Appl. Phys. 33, 1162S (1962).  
 237. O. Massenet, R. Montmory, Compt. rend. 258, 1752 (1964).  
 238. А. А. Глазер, А. П. Потапов, Р. И. Тагиров, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 1059 (1966).  
 239. А. А. Глазер, А. П. Потапов, Р. И. Тагиров, Я. С. Шур, ФТТ 8, 3022 (1966). Phys. stat. sol. 16, 745 (1966).  
 240. R. W. Sharp, P. C. Archibald, J. Appl. Phys. 37, 1462 (1966).  
 241. J. H. Greiner, J. Appl. Phys. 37, 1474 (1966).  
 242. А. А. Глазер, Р. И. Тагиров, А. П. Потапов, Я. С. Шур, ФММ 26, 289 (1968).  
 243. N. Sakamoto, J. Phys. Soc. Japan 17, 99 (1962).  
 244. R. F. Soohoo, J. Appl. Phys. 35, 927 (1964).  
 245. J. C. Matthews, N. Morton, Proc. Phys. Soc. 85, 343 (1965).  
 246. D. Passard, C. Schlenker, O. Massenet, R. Montmory, A. Yelon, Phys. stat. sol. 16, 307 (1966).  
 247. F. B. Hagedorn, J. Appl. Phys. 38, 3641 (1967).  
 248. C. Schlenker, D. Passard, J. de phys. 28, 611 (1967).  
 249. Y. Nakamura, N. Miyata, J. Phys. Soc. Japan 23, 223 (1967).  
 250. P. W. Bellarby, J. Crangle, J. Appl. Phys. 39, 463 (1968).  
 251. C. Schlenker, Phys. stat. sol. 20, 507 (1968).  
 252. Ch. Kittel, Phys. Rev. 110, 1295 (1958).  
 253. R. F. Soohoo, J. Appl. Phys. 32, 148S (1961).  
 254. R. F. Soohoo, Phys. Rev. 131, 594 (1963); J. Appl. Phys. 34, 1149 (1963).  
 255. Б. Н. Филиппов, ФММ 21, 809 (1966).  
 256. Я. Г. Дорфман, Nature, 119, 353 (1927).  
 257. Я. И. Френкель, Я. Г. Дорфман, Nature, 126, 274 (1930).  
 258. F. Bloch, Zs. Phys. 74, 295 (1932).  
 259. М. Я. Ширококов, ДАН СССР 24, 426 (1939); ЖЭТФ 15, 57 (1945); 16, 61 (1946).  
 260. И. А. Привороцкий, ЖЭТФ 56, 2129 (1969).  
 261. Л. П. Холоденко, ЖЭТФ 17, 698 (1947).  
 262. W. Döring, Zs. Naturforsch. 3a, 373 (1948).  
 263. R. Gemperle, M. Zeleny, Phys. stat. sol. 6, 839 (1964).  
 264. А. И. Мицек, ФТТ 7, 1979 (1965); ФММ 20, 653 (1965); Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 947 (1966).  
 265. L. Néel, Cahiers phys. № 25, 1 (1944).  
 266. С. В. Вонсовский, УФН 26, 64 (1944).  
 267. В. A. Lilley, Phil. Mag. 41, 792 (1950).  
 268. Н. Kronmüller, «Modern Probleme der Metallphysik», Bd. 2, Chemische Bindung in Kristallen und Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin, 1966, p. 24.  
 269. Ю. П. Ирхин, В. В. Дружинин, А. А. Казаков, ЖЭТФ 54, 1183 (1968).  
 270. P. M. Levy, Phys. Rev. 147, 320 (1966).  
 271. B. R. Cooper, Phys. Lett. 22, 244 (1966).  
 272. W. D. Cornner, W. C. Rое, K. N. R. Taylor, Proc. Phys. Soc. 80, 927 (1962).  
 273. К. П. Белов, Ю. В. Ергин, Р. З. Левицин, А. В. Педько, ЖЭТФ 47, 2080 (1964).  
 274. К. П. Белов, Ю. В. Ергин, ЖЭТФ 50, 560 (1966).  
 275. C. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys. 38, 1375 (1967).  
 276. J. J. Rhynne A. E. Clark, J. Appl. Phys. 38, 1379 (1967).  
 277. R. M. Bozorth, R. J. Gambino, A. E. Clark, J. Appl. Phys. 39, 883 (1968).  
 278. M. Schieber, S. Foner, R. Dосло, E. J. McNiff, Jr., J. Appl. Phys. 39, 885 (1968).  
 279. J. J. Rhynne, S. Foner, E. J. McNiff, Jr., J. Appl. Phys. 39, 892 (1968).  
 280. R. Lemaire, D. Passard, R. Pauthenet, J. Schweizer, J. Appl. Phys. 39, 1092 (1968).  
 281. G. Busch, P. Schwob, O. Vogt, Phys. Lett. 23, 636 (1966).  
 282. G. Hoffer, K. Stranat, J. Appl. Phys. 38, 1377 (1967).  
 283. Н. Katsuraki, S. Yoshii, J. Phys. Soc. Japan 24, 1171 (1968).  
 284. L. Néel, Compt. rend. 241, 533 (1955).  
 285. J. Kазer, Czech. J. Phys. 7, 557 (1957).  
 286. H. Stephani, Wiss. Zs. Schiller Univ. Jena 7, 373 (1957/1958).  
 287. H. D. Dietze, H. Thomas, Zs. Phys. 163, 523 (1961).  
 288. H. Williams, R. Sherwood, J. Appl. Phys. 28, 548 (1957) (см. [618a]).  
 289. Y. Gardo, Z. F. Unatogawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 1126 (1960).

290. S. Middelhoek, Thesis, Univ. Amsterdam, 1961.
291. R. M. Moon, J. Appl. Phys. 30, 82S (1959).
292. E. E. Huber, D. O. Smith, J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 29, 294 (1958).
293. S. Methfessel, S. Middelhoek, H. Thomas, IBM J. Res. Develop. 4, 96 (1960); J. Appl. Phys. 31, 302S (1960).
294. C. Herring, Phys. Rev. 85, 1003 (1952); 87, 60 (1952).
295. T. Oguchi, Prog. Theor. Phys. 9, 7 (1953).
296. M. W. Muller, S. Dawson, J. Math. Phys. 3, 800 (1962).
297. W. Ziętek, Acta phys. Polon. 21, 175 (1962); 22, 37, 127 (1962); 25, 117 (1964); Bull. Acad. Polon. (Phys.) 11, 27, 187 (1963); 10, 451 (1962); Postępy fiz. 14, 407 (1963).
298. J. F. Janak, Phys. Rev. 134, A411 (1964); Appl. Phys. Lett. 9, 225 (1966); J. Appl. Phys. 38, 1789 (1967).
299. A. Pawlikowski, Acta phys. Polon. 27, 545 (1965).
300. H. Weik, P. M. Hemenger, Phys. Lett. 13, 210 (1964).
301. E. Torok, A. L. Olson, H. N. Oredson, J. Appl. Phys. 36, 1394 (1965).
302. A. L. Olson, H. N. Oredson, E. J. Torok, J. Appl. Phys. 38, 1349 (1967).
303. R. Kirchner, W. Döring, J. Appl. Phys. 39, 855 (1968).
304. J. Kaczer, J. Appl. Phys. 29, 569 (1958).
305. R. E. Behringer, J. Appl. Phys. 29, 1380 (1958).
306. H. Rubinstein, R. J. Spain, J. Appl. Phys. 31, 306S (1960).
307. M. Prutton, Phil. Mag. 5, 625 (1960).
308. Y. Gomi, Y. Odani, J. Phys. Soc. Japan, 15, 535 (1960).
309. Y. Gondo, Z. Funatogawa, J. Phys. Soc. Japan 15, 1126 (1960).
310. S. Middelhoek, IBNJ 6, 140 (1962); 10, 351 (1966); J. Appl. Phys. 37, 1276 (1966).
311. J. B. Puchalska, R. J. Spain, Compt. rend. 254, 2937 (1962).
312. M. Prutton, K. D. Leaver, Phys. Lett. 6, 15 (1963).
313. E. Feldtkeller, E. Fuchs, Zs. angew. Phys. 18, 1 (1964).
314. В. А. Буравихин, В. И. Попов, ДАН СССР 164, 1028 (1965).
315. W. F. Brown, Jr., A. E. La Vonte, J. Appl. Phys. 36, 1380 (1965).
316. L. Reimer, Zs. angew. Phys. 18, 373 (1965).
317. А. Г. Шишков, В. А. Буравихин, В. Г. Казаков, ФММ 22, 361 (1966).
318. J. C. Sloczewski, J. Appl. Phys. 37, 1268 (1966).
319. R. P. Hunt, A. A. Jaesklin, J. Appl. Phys. 37, 1272 (1966).
320. A. Aharoni, J. Appl. Phys. 37, 3271 (1966).
321. Р. В. Телесниц, Е. Н. Ильичева, Н. Г. Канавина, А. Г. Шишков, Phys. stat. sol. 14, 363 (1966).
322. F. Biragnet, J. Devenyi et al., Phys. stat. sol. 16, 569 (1966).
323. S. Middelhoek, D. Wild, Nature 211, 1169 (1966).
324. J. C. Sloczewski, IBM J. Res. Developm. 10, 377 (1967).
325. N. Pišútová, Zs. angew. Phys. 24, 86 (1967).
326. Г. М. Родичев, П. Д. Ким, Л. А. Богатырева, ФММ 25, 240, 767 (1968).
327. L. Dobrosaklevic, Compt. rend. 266, B-42 (1968).
328. С. Р. Веан, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1183 (1957).
329. C. D. Graham, Jr., J. Appl. Phys. 29, 1451 (1958).
330. J. Kaczer, Чехосл. физ. журн. 8, 278 (1958).
331. Л. В. Киренский, В. В. Ветер, ДАН СССР 125, 526 (1959); Изв. вузов, физика, № 4, 183 (1960).
332. L. T. Bates, P. F. Davis, Proc. Phys. Soc. 74, 170 (1959).
333. G. Rieder, Zs. Naturforschg 14a, 96 (1959).
334. T. Harada, E. Tatumoto, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, 23, 195 (1959).
335. M. Paulus, Compt. rend. 250, 1213 (1960).
336. L. Spráček, Ann. der Phys. 5, 217 (1960).
337. J. Kaczer, M. Zebný, ЧС Физ. журн. 10, 561 (1960).
338. J. Kaczer, R. Gemperele, Чехосл. физ. журн. 11, 157 (1961).
339. W. F. Brown, Jr., S. Shtrikman, Phys. Rev. 125, 825 (1962).
340. R. Aléonard, P. Brissonneau, Compt. rend. 254, 2933 (1962).
341. Л. Н. Булаевский, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 45, 772 (1963).
342. М. К. Савченко, В. И. Синегубов, ФММ 15, 339 (1963).
343. В. В. Молотилон, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1464 (1963).
344. R. Aléonard, P. Brissonneau, L. Néel, J. Appl. Phys. 34, 1321 (1963).
345. Е. Kratochvilová, Phys. stat. sol. 3, K397. (1963).
346. А. И. Дрокин, В. И. Синегубов, ЖЭТФ 49, 713 (1965).
347. J. Klamut, W. Ziętek, Proc. Phys. Soc. 82, 264 (1963).
348. R. Carry, E. D. Isaac, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1513 (1965); 17, 279 (1966).
349. J. Klamut, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. phys. 14, 563 (1966).
350. A. Wachniewski, Acta phys. Polon. 29, 437 (1966); 30, 647 (1966); 33, 923 (1968).



351. J. A. Baldwin, Jr., J. Appl. Phys. 38, 501 (1967).
352. E. O. Schuber, Du Bois, J. Appl. Phys. 38, 2948 (1967).
353. A. Aharoni, J. Appl. Phys. 38, 3196 (1967); 39, 861 (1968).
354. G. Bonnet, J. de phys. 28, 919 (1967).
355. M. Maflak, A. Wachniewski, Acta phys. Polon. 32, 959 (1967).
356. F. F. Y. Wang, J. Appl. Phys. 39, 864 (1968).
357. В. А. Игнатченко, Ю. В. Сахаров, J. Appl. Phys. 39, 867 (1968).
358. G. L. Houze, Jr., J. Appl. Phys. 39, 1089 (1968).
359. A. Wachniewski, W. J. Ziętek, Acta phys. Polon. 33, 581 (1968).
360. W. F. Brown, Jr., «Micromagnetics», ed. R. E. Marshak, J. Wiley et Sons, N. Y., 1963.
361. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 58, 736 (1940).
362. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 60, 139 (1941).
363. S. Shtrikman, D. Treves, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. III, Acad. Press, N. Y., 1963, p. 395.
364. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 75, 1959 (1949).
365. W. F. Brown, Jr., J. phys. rad. 20, 101 (1949).
366. W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 30, 62S (1959).
367. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 105, 1479 (1957).
368. A. Aharoni, S. Shtrikman, Phys. Rev. 109, 1522 (1958).
369. A. Aharoni, J. Appl. Phys. 30, 70S (1959).
370. S. Shtrikman, D. Treves, J. phys. rad. 20, 286 (1959); J. Appl. Phys. 31, 58S (1960).
371. E. Kneller, Hand. d. Phys. B. XVIII/2, Springer, Berlin, 1966, p. 438.
372. L. Néel, Compt. rend. 224, 1488 (1947).
373. L. Néel, Compt. rend. 224, 1550 (1947).
374. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Nature 160, 650 (1947).
375. Е. А. Кондорский, ДАН СССР 70, 215 (1950); 74, 213 (1950).
376. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 80, 197 (1951); 82, 365 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 398 (1952).
377. E. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, Phys. Rev. 106, 446 (1957); J. Appl. Phys. 30, 443 (1959).
378. И. Антик, Т. Кубышкина, Уч. записки МГУ 2, 143 (1934).
379. R. Haul, Th. Schoon, Zs. Elektrochem. 45, 663 (1939).
380. D. Beischer, A. Winkel, Naturwiss. 25, 420 (1937).
381. A. Winkel, R. Haul, Zs. Elektrochem. 44, 823 (1938).
382. W. C. Elmore, Phys. Rev. 54, 1092 (1938).
383. C. W. Hears, Phys. Rev. 57, 528 (1940).
384. L. Néel, Compt. rend. 228, 664 (1949); Ann. géophys. 5, 99 (1949).
385. Ch. Kittel, J. K. Galt, W. E. Campbell, Phys. Rev. 77 725 (1950).
386. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 387 (1952).
387. H. König, Naturwiss. 33, 71 (1946).
388. Т. Пейн, Сб. «Магнитные свойства металлов и сплаво перевод с англ., ИЛ, М., 1961, стр. 198.
389. Я. С. Шур, Труды Ин-та физики металлов, АН СССР, вып. 20, 111 (1958).
390. Я. С. Шур, J. phys. rad. 20, 413 (1959).
391. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, Е. В. Штольц, Л. В. Булатова, ФММ 3, 191 (1956).
392. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, Г. С. Кандаурова, Л. В. Булатова, ФММ 5, 234 (1957).
393. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, Г. С. Кандаурова, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1215 (1957).
394. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, Г. С. Кандаурова, ФММ 5, 421 (1957).
395. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, Г. С. Кандаурова, ФММ 6, 420 (1958).
396. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, Г. С. Кандаурова, Л. В. Реднева, ФММ 8, 678 (1959).
397. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, А. А. Глазер, ФММ 8, 685 (1959).
398. Я. С. Шур, Е. В. Штольц, В. И. Марголина, ЖЭТФ 38, 46 (1960).
399. Я. С. Шур, А. А. Глазер, Е. В. Штольц, ФММ 14, 523 (1962).
400. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, Е. В. Штольц, ФММ 6, 229 (1958).
401. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, ФММ 10, 37 (1960).
402. А. А. Глазер, Е. В. Штольц, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 266 (1962).
403. Е. В. Штольц, Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, ФММ 5, 412 (1957).
404. Е. В. Штольц, Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1269 (1958).
405. Е. В. Штольц, А. А. Глазер, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 1445 (1961).
406. Е. В. Штольц, Я. С. Шур, ФММ 13, 359 (1962).
407. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, Л. М. Магат, Н. Н. Быханов, ФММ 22, 39 (1966).

408. Е. В. Штольц, М. Я. Ген, И. В. Еремина, Е. А. Федорова, А. В. Дерягин, ФММ 24, 220 (1967).
409. E. P. Wohlfarth, D. G. Tonge, Phil. Mag. 2, 1333 (1957).
410. C. E. Johnson, W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 30, 320 (1959).
411. C. E. Johnson, J. Appl. Phys. 33, 2515 (1962).
412. L. Néel, Appl. Sci. Res. B-4, 13 (1954).
413. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 68, 37 (1949).
414. E. P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. A232, 208 (1955).
415. E. H. Carman, Brit. J. Appl. Phys. 6, 426 (1955).
416. F. E. Luborsky, L. I. Mendelsohn, T. O. Paine, J. Appl. Phys. 28, 344 (1957).
417. A. H. Morrish, L. A. Watt, Phys. Rev. 105, 1476 (1957).
418. R. K. Warring, Jr., J. Appl. Phys. 38, 1005 (1967).
419. F. E. Luborsky, C. R. Morelock, J. Appl. Phys. 35, 2055 (1964).
420. I. S. Jacobs, F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 28, 467 (1957).
421. Ch. Kittel, J. K. Galt, W. E. Campbell, Phys. Rev. 25, 302 (1950).
422. L. Weil, J. phys. rad. 12, 437 (1951).
423. A. H. Morrish, S. P. Yu, J. Appl. Phys. 26, 1049 (1955); Phys. Rev. 102, 670 (1956).
424. W. H. Meiklejohn, Rev. Mod. Phys. 25, 302 (1953).
425. T. O. Paine, L. I. Mendelsohn, F. E. Luborsky, Phys. Rev. 100, 1055 (1955).
426. C. P. Bean, J. Appl. Phys. 26, 1381 (1955).
427. Г. С. Кандаурова, ФММ 4, 548 (1957).
428. A. H. Morrish, L. A. Watt, J. Appl. Phys. 29, 1029 (1958).
429. K. Torkar, O. Scheickl, H. Egghart, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 139 (1958).
430. E. P. Wohlfarth, J. Appl. Phys. 30, 1465 (1959).
431. F. E. Luborsky, T. O. Paine, J. Appl. Phys. 31, 68S (1960).
432. H. J. Baner, O. Ruczka, Zs. angew. Phys. 21, 18 (1966).
433. C. J. Johnson, W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 29, 313 (1958).
434. F. E. Luborsky, E. F. Fullam, D. S. Hallgren, J. Appl. Phys. 29, 989 (1958).
435. A. Knappwost, Naturwiss. 46, 65 (1965); Zs. Elektrochem. 69, 965 (1965).
436. F. E. Luborsky, T. O. Paine, J. Appl. Phys. 31, 66S (1960).
437. L. A. K. Watt, A. H. Morrish, J. Appl. Phys. 31, 71S (1960).
438. S. Shtrikman, D. Treves, J. Appl. Phys. 31, 72S (1960).
439. W. F. Brown, Jr., Am. J. Phys. 28, 542 (1960).
440. P. J. Flanders, S. Shtrikman, J. Appl. Phys. 33, 216 (1962).
441. F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 33, 1909 (1962).
442. C. D. Мее, J. C. Jeschke, J. Appl. Phys. 34, 1271 (1963).
443. A. Aharoni, Phys. Rev. 135, A447 (1964).
444. И. А. Дерюгин, М. А. Сигал, ФММ 21, 510 (1966); 22, 335, 529 (1966); 25, 555 (1968).
445. J. L. Neuringer, Phys. Rev. 145, 64 (1966).
446. E. Kneller, F. J. Friedlaender, W. Puschert, J. Appl. Phys. 37, 1162 (1966).
447. E. W. Lee, J. E. L. Bishop, Proc. Phys. Soc. 89, 661 (1966).
448. D. J. Craik, R. Lane, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1269 (1967).
449. R. Abbel, Zs. angew. Phys. 22, 296 (1967).
450. T. Tanaka, N. Tamagawa, Japan J. Appl. Phys. 6, 1096 (1967).
451. J. A. Baldwin, Jr., J. Appl. Phys. 39, 217 (1968).
452. R. J. Towner, D. M. Pavlovic, K. Detert, A. S. Bufferd, J. Appl. Phys. 39, 601 (1968).
453. D. J. Craik, D. A. McIntyre, J. Appl. Phys. 39, 871 (1968).
454. W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 39, 993 (1968).
455. A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, P. J. Flanders, J. Appl. Phys. 39, 1261 (1968).
456. W. F. Brown, Jr., Trans. Soc. Rheology 9 (1), 357 (1965).
457. W. J. Schuele, S. Shtrikman, D. Treves, J. Appl. Phys. 36, 1010 (1965).
458. W. C. Elmore, Phys. Rev. 54, 982 (1938).
459. L. Weil, Rev. Mod. Phys. 25, 324 (1953); J. Chem. Phys. 51, 715 (1954).
460. E. Kneller, F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 34 656 (1963).
461. J. J. Becker, Trans. Am. Inst. Mining. Met. Petrol. Enghs. 209, 59 (1957).
462. A. E. Berkowitz, W. Schuele, J. Appl. Phys. 30, 134S (1959).
463. C. P. Bean, I. S. Jacobs, J. Appl. Phys. 27, 1448 (1956).
464. C. P. Bean, J. D. Livingston, J. Appl. Phys. 30, 120S (1959).
465. A. Hahn, Phys. Kondens. Materie 4, 20, 25 (1965).
466. E. Kneller, Zs. angew. Phys. 21, 16 (1966).
467. E. Kneller, G. Trippel, J. Appl. Phys. 38, 993 (1967).
468. W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 38, 1017 (1967).

469. G. P. Wirtz, M. E. Fine, J. Appl. Phys. 38, 3729 (1967).  
 470. A. A. von den Giessen, J. Phys. Chem. Sol. 28, 343 (1967).  
 471. H. Danan, H. Gengnagel, J. Appl. Phys. 39, 678 (1968).  
 472. K. Krop, J. Mizia, Acta phys. Polon. 34, 347 (1968).  
 473. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist, Phys. Rev. 142, 327 (1966).  
 474. J. F. Boas, B. Window, Austr. J. Phys. 19, 573 (1966).  
 475. M. Eibschütz, S. Shtrikman, J. Appl. Phys. 39, 997 (1968).  
 476. R. H. Lindquist, G. Constabaris, W. Kündis, A. M. Portis, J. Appl. Phys. 39, 1001 (1968).  
 477. U. Gonser, H. Wiedersich, R. W. Grant, J. Appl. Phys. 39, 1004 (1968).  
 478. L. Néel, Compt. rend. 252, 4045 (1961); 253, 9, 203, 1286 (1961).  
 479. L. Néel, Compt. rend. 254, 598 (1962).  
 480. L. Néel, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 672 (1962).  
 481. J. Cohen, K. M. Creer, R. Pauthenet, K. Srivastava, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 685 (1962).  
 482. C. P. Bean, I. S. Jacobs, J. Appl. Phys. 30, 127S (1959).  
 483. H. Thomas, Zs. angew. Phys. 15, 201 (1966).  
 484. Б. В. Знаменский, И. Г. Факидов, ФММ 14, 391 (1962); 23, 767 (1967).  
 485. Б. В. Знаменский, И. Г. Факидов, Укр. физ. журн. 8, 320 (1963).  
 486. Л. Д. Ворончихин, Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, ФММ 20, 792 (1965).  
 487. A. H. Cooke, D. T. Edmonds, C. B. P. Finn, W. P. Wolf, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 481 (1962).  
 488. W. P. Wolf, M. J. M. Leask, B. Mangum, A. F. Wyatt, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 487 (1962).  
 489. P. M. Levy, D. P. Lanau, J. Appl. Phys. 39, 1128 (1968).  
 490. W. P. Wolf, H. Meissner, C. A. Catanese, J. Appl. Phys. 39, 1134 (1968).  
 491. J. A. Sauer, Phys. Rev. 57, 142 (1940).  
 492. J. M. Luttinger, L. Tisza, Phys. Rev. 70, 954 (1946); 72, 257 (1947).  
 493. Ch. Kittel, Phys. Rev. 82, 965 (1951).  
 494. B. J. Hiley, G. S. Joyce, Proc. Phys. Soc. 85, 493 (1965).  
 495. P. M. Levy, Phys. Rev. 170, 595 (1968).  
 496. H. Horner, Phys. Rev. 172, 535 (1968).  
 497. R. B. Griffiths, Phys. Rev. 176, 655 (1968).  
 498. J. C. Bruyere, J. Devenyi, O. Massenet, R. Montmory, L. Néel, Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham (1964), 1965, p. 789.  
 499. C. A. Neugebauer, J. B. Newkirk, D. A. Vermilyea, Structure and properties of thin films, N. Y., 1959.  
 500. Дж. Гудинаф, Д. Смит, Сб. «Магнитные свойства металлов и сплавов», перевод с англ., ИЛ, М., 1961, стр. 153.  
 501. D. O. Smith, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. III, Acad. Press, N. Y., 1963, p. 485.  
 502. M. J. Klein, R. S. Smith, Phys. Rev. 81, 378 (1951).  
 503. T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 (1940).  
 504. S. J. Glass, M. J. Klein, Phys. Rev. 109, 288 (1958).  
 505. L. Valenta, Czech. J. Phys. 7, 127, 136 (1957); Phys. stat. sol. 2, 112 (1962); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 879 (1957); Сб. «Тонкие ферромагнитные пленки», перевод с нем. под ред. Р. В. Телеснина, изд-во «Мир», М., 1964, стр. 27.  
 506. W. Döring, Zs. Naturforsch. 16a, 566 (1961).  
 507. A. Corciovei, Czech. J. Phys. B10, 568, 917 (1960); Acta phys. Polon. 24, 91 (1963); Phys. Rev. 130, 2223 (1963).  
 508. A. Corciovei, G. Ghika, Czech. J. Phys. B12, 278 (1962).  
 509. J. C. Kirkwood, J. Chem. Phys. 6, 70 (1938).  
 510. C. A. Neugebauer, Phys. Rev. 116, 1441 (1959); J. Appl. Phys. 31, 152S (1960); Zs. angew. Phys. 14, 182 (1962).  
 511. H. Hoffmann, Zs. angew. Phys. 13, 149 (1961).  
 512. W. Hellenenthal, Zs. angew. Phys. 13, 147 (1961).  
 513. З. Малек, В. Шюппель, Сб. «Тонкие ферромагнитные пленки», перевод с нем. под ред. Р. В. Телеснина, изд-во «Мир», М., 1964, стр. 61.  
 514. W. Andrã, Z. Málek, W. Schürpel, O. Stemme, J. Appl. Phys. 31, 442 (1960).  
 515. D. O. Smith, J. Appl. Phys. 32, 70S (1961).  
 516. D. O. Smith, M. S. Cohen, J. Appl. Phys. 31, 1755 (1960).  
 517. I. G. Knorr, K. W. Hoffman, Phys. Rev. 113, 1039 (1959).  
 518. V. Kambersky, Z. Málek, Z. Froit, M. Ondris, Czech. J. Phys. B11, 171 (1961).  
 519. Я. С. Шур, А. А. Глазер, Р. И. Тагиров, А. П. Потапов, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 706 (1965).

520. Я. С. Шур, Р. И. Тагиров, А. А. Глазер, А. П. Потапов, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 729 (1967).
521. В. Шюппель, В. Камберский, Сб. «Тонкие ферромагнитные пленки», перевод с нем. под ред. Р. В. Телеснина, изд-во «Мир», М., 1964, стр. 105.
522. Я. С. Шур, В. А. Зайкова, Е. Б. Хан, ФММ 29, 770 (1970); 31, 286, 538 (1971).
523. В. Г. Казаков, П. И. Круковер, Л. В. Ущановский, ФММ 23, 953 (1967).
524. Ю. М. Солнцева, ФММ 24, 234 (1967).
525. Р. В. Телеснин, ФММ 24, 882 (1967).
526. C. Reale, Phys. Lett. 25, A358 (1967).
527. A. Corciovei, G. Costache, Phys. Lett. 25, A458 (1967).
528. T. Susuki, C. H. Wilts, J. Appl. Phys. 38, 1356 (1967); 39, 1151 (1968).
529. F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 38, 1445 (1967); IEEE, Mag-4, № 1, 19 (1968).
530. L. Néel, Ann. de phys. 2, 61 (1967); Compt. rend. 264, 1002 (1967).
531. А. Л. Фрумкин, ФММ 25, 1021 (1968).
532. Л. С. Палатник, Л. И. Лукашенко, ФММ 26, 55 (1968).
533. Ю. М. Солнцева, В. Э. Осуховский, ФММ 26, 257 (1968).
534. В. Ф. Удалов, А. И. Игнатов, Ю. М. Суслов, ФММ 26, 473 (1968).
535. С. Г. Русова, В. Г. Пынько, А. А. Пецелуйко, ФММ 26, 562 (1968).
536. В. П. Дзекановская, Н. А. Ерохов, Г. В. Давыдов, ФММ 26, 729 (1968).
537. В. Г. Клепарский, В. П. Дзекановская, Н. А. Ерохов, ФММ 26, 737 (1968).
538. Л. В. Киренский, Г. П. Пынько, В. Г. Пынько, J. Appl. Phys. 39, 745 (1968).
539. F. E. Luborsky, W. D. Burber, J. Appl. Phys. 39, 746 (1968).
540. K. J. Harte, D. O. Smith, R. M. Anderson, R. C. Johnston, J. Appl. Phys. 39, 749 (1968).
541. E. Kneller, J. Appl. Phys. 39, 945 (1968).
542. M. Prutton, J. Appl. Phys. 39, 1153 (1968).
543. E. Feldtkeller, J. Appl. Phys. 39, 1181 (1968).
544. C. H. Wilts, F. B. Humphrey, J. Appl. Phys. 39, 1191 (1968).
545. A. Corciovei, D. Vamanu, J. Appl. Phys. 39, 1381 (1968).
546. K. J. Harte, J. Appl. Phys. 39, 1503 (1968).
547. A. Corciovei, IEEE, Mag-4, № 1, 6 (1968).
548. J. C. Slonczewski, IEEE, Mag-4, № 1, 15 (1968).
549. H. Hoffmann, IEEE, Mag-4, № 1, 32 (1968).
550. L. Valenta, W. Hanbenreisser, W. Brodkorb, Phys. stat. sol. 26, 191 (1968).
551. L. Wojtczak, Bull. Acad. Polon Sci, ser. math., astr., phys. 16, 535 (1968).
552. Y. Murayama, J. Phys. Soc. Japan, 23, 510 (1968).
553. L. N. Liebermann, D. R. Fredkin, H. B. Shore, Phys. Rev. Lett. 22, 539 (1969).
554. Отчет конференции по тонким ферромагнитным пленкам. Иена, ГДР, 25—28.04, 1966, Phys. stat. sol. 16, № 2 (1966).
555. Отчет конференции InterMag—1967, IEEE, Mag-3, № 3, 1967.
556. Тезисы международной конференции по тонким ферромагнитным пленкам, Иркутск, 1968.
557. H. Barkhausen, Phys. Zs. 20, 401 (1919).
558. В. К. Аркадьев, Электричество, 8, 255 (1927); ДАН СССР, стр. 277 (1927).
559. E. P. Tundall, Phys. Rev. 24, 439 (1924).
560. R. M. Vozorth, Phys. Rev. 34, 772 (1929).
561. R. M. Vozorth, J. F. Dillinger, Phys. Rev. 35, 733 (1930).
562. K. Murakawa, Proc. Phys. Math. Soc. Japan 19, 715 (1937).
563. F. Förster, H. Wetzel, Zs. Metallkde 33, 115 (1941).
564. Б. Ф. Цомакион, В. Ф. Ивлев, ДАН СССР 76, 205 (1951).
565. В. Ф. Ивлев, В. Л. Ильюшенко, Л. И. Асеева, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1250 (1957).
566. H. D. Bush, R. S. Tebble, Proc. Phys. Soc. 60, 370 (1948).
567. R. S. Tebble, I. C. Skidmore, W. D. Corner, Proc. Phys. Soc. A63, 739 (1950).
568. R. S. Tebble, Proc. Phys. Soc. B68, 1017 (1955).
569. Th. Hofbauer, K. M. Koch, Zs. Phys. 130, 409 (1951).
570. H. Sawada, J. Phys. Soc. Japan 7, 564, 571, 575 (1952).
571. D. I. Gordon, Rev. Mod. Phys. 25, 56 (1953).
572. K. Wotruba, Чехосл. физ. журн. 4, 375, 377 (1954); 6, 468 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1246 (1957).
573. Ф. Д. Бункин, ЖТФ 26, 1782, 1790 (1956); Рад. Электрон. 4, 1913 (1959).
574. K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
575. А. М. Родичев, В. А. Игнатченко, ФММ 9, 903 (1960).
576. P. Mazzetti, G. Montalenti, J. Appl. Phys. 34, 3223 (1963).

577. L. Storm, C. Heiden, Zs. angew. Phys. 17, 161 (1964).
578. A. H. Bobeck, Bell Syst. Tech. J. 46, 1901 (1967).
579. A. A. Thiele, J. Appl. Phys. 41, 1139 (1970); Bell Syst. Techn. J. 48, 3287 (1969).
580. Е. П. Дзаганя, ФММ 20, 204 (1965).
581. А. Л. Лозутко, А. М. Родичев, Н. М. Саланский, Р. П. Смолин, ФММ 20, 306 (1965).
582. В. М. Рудяк, ДАН СССР 164, 782 (1965).
583. A. Ferro, R. Mazzetti, G. Montalenti, Appl. Phys. Lett. 7, 118 (1965); Nuov. cim. 56, B111 (1968).
584. K. Stierstadt, W. Boeckh, Zs. Phys. 186, 154 (1965).
585. E. Pfenger, K. Stierstadt, Zs. Naturforsch. 20a, 492 (1965); Zs. angew. Phys. 23, 20 (1967).
586. S. K. Srinivasan, Nuov. cim. 41, 101 (1966).
587. А. А. Грачев, ДАН СССР 85, 741 (1952).
588. Y. Tawara, H. Sennō, Japan. J. Appl. Phys. 5, 747 (1966).
589. A. Marais, M. Porte, Compt. rend. 265, B12 (1967).
590. K. Stierstadt, E. Prens, Zs. Phys. 199, 456 (1967).
591. K. Stierstadt, J. G. Kohl, Zs. angew. Phys. 22, 486 (1967).
592. A. Koller, Zs. angew. Phys. 24, 164 (1968).
593. Б. В. Васильев, А. П. Горелов, Письма ЖЭТФ 4, 412 (1966).
594. В. М. Рудяк, Ю. Н. Харитонов, ДАН СССР 178, 331 (1968).
595. P. Y. Argués, J. phys. 29, 369 (1968).
596. A. Zentko, V. Hajko, Czech. J. Phys. 18, 1026 (1968).
597. H. J. Williams, W. Shockley, Phys. Rev. 75, 178 (1949) (см. [618]).
598. K. H. Stewart, Ferromagnetic domain, Cambridge Univ. Press, London, 1954.
599. H. J. Williams, R. C. Sherwood, Сб. переводов «Магнитные свойства металлов и сплавов» ИЛ, М., 1961, стр. 61.
600. D. J. Craik, R. S. Tebble, Repts. Prog. Phys. 24, 116 (1961).
601. J. F. Dillon, Jr., «Magnetism», (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. III, Acad. Press, N.Y., 1963, p. 413.
602. L. Hámos, P. A. Thiessen, Zs. Phys. 71, 442 (1931).
603. F. Bitter, Phys. Rev. 38, 1903 (1931).
604. Н. С. Акулов, М. В. Дехтяр, Ann. der Phys. 15, 750 (1932).
605. Н. С. Акулов, С. Раевский, Ann. der Phys. 20, 113 (1934).
606. Н. И. Миллер, Д. С. Штейнберг, Tech. Phys. USSR 1, 205 (1934).
607. Н. С. Акулов, И. А. Базурин, ЖЭТФ 8, 745 (1935).
608. W. C. Elmore, Phys. Rev. 51, 982 (1937).
609. W. C. Elmore, Phys. Rev. 62, 486 (1942).
610. H. J. Williams, R. Bozorth, W. Shockley, Phys. Rev. 75, 155 (1949).
611. L. F. Bates, J. phys. rad. 12, 322 (1951).
612. L. F. Bates, F. E. Neal, Physica 15, 220 (1949); Proc. Phys. Soc. 63, 374 (1950).
613. R. M. Bozorth, J. phys. rad. 12, 308 (1951).
614. M. J. Yamamoto, T. Iwata, Phys. Rev. 81, 807 (1951).
615. Я. С. Шур, В. Р. Абельс, ДАН СССР 102, 499; 104, 209; 105, 469 (1955); ФММ 6, 556 (1958).
616. Я. С. Шур, В. Р. Абельс, ФММ 1, 11 (1955).
617. Я. С. Шур, В. Р. Абельс, В. А. Зайкова, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1162 (1957).
618. Сб. переводов «Физика ферромагнитных областей», переводы с англ. и франц. под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, М., 1951.
- 618a. Сб. переводов «Магнитная структура ферромагнетиков», перевод с англ. и нем., под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, М., 1959.
619. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 63, 507 (1948).
- 619a. L. Néel, Cahiers phys. № 25, 21 (1944); Ann. Univ. Grenoble, Sect. Sci. Math. Phys. 22, 299 (1946); J. phys. rad. 12, 437 (1951).
620. W. Andrá, Ann. der Phys. 3, 334 (1959).
621. D. J. Craik, Proc. Phys. Soc. B69, 647 (1956).
622. D. J. Craik, P. M. Griffiths, Brit. J. Appl. Phys. 9, 279 (1958).
623. W. Schwartze, Ann. der Phys. 19, 322 (1957).
624. Ch. Kittel, Phys. Rev. 70, 1527 (1949).
625. W. Bergmann, Zs. angew. Phys. 8, 559 (1956).
626. H. J. Williams, F. G. Foster, E. A. Wood, Phys. Rev. 82, 119 (1951).
627. М. М. Носков, ЖЭТФ 17, 964 (1947).
628. J. Kranz, Naturwissenschaft. 43, 370 (1956).
629. C. A. Fowler, E. M. Fryer, Phys. Rev. 104, 552 (1956).
630. J. F. Dillon, J. Appl. Phys. 29, 1286 (1958).
631. H. W. Fuller, M. E. Hale, J. Appl. Phys., 31, 238, 1699 (1960).
632. L. Mauger, J. Appl. Phys. 28, 975 (1957).
633. Г. В. Спивак, Н. Г. Канавина, Н. С. Сбитникова, Т. Н. Домбровская, ДАН СССР 105, 706 (1955).
634. Г. В. Спивак, И. Н. Прилежаева, В. К. Азовцев, ДАН СССР 105, 965 (1955).

635. Г. В. Спивак, Н. Г. Канавина, И. С. Сбитникова, И. Н. Прилежаева, Т. Н. Домбровская, В. К. Азовцев, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1177 (1957).
636. Г. В. Спивак, И. А. Прямова, Э. Итрис, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 729 (1959).
637. И. С. Сбитникова, Г. В. Спивак, И. М. Сараева, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 734 (1959).
638. L. H. Germer, Phys. Rev. 62, 295 (1942).
639. M. Blackman, E. Grünbaum, Proc. Roy. Soc. A241, 508 (1957); A245, 408 (1958).
640. J. Kaszner, Czech. J. Phys. 5, 239 (1955).
641. B. Kostyshyn, J. E. Brophy, I. Oi, D. D. Roshon, Jr., J. Appl. Phys. 31, 772 (1960).
642. K. M. Merz, J. Appl. Phys. 31, 147 (1960).
643. M. Polcarova, A. R. Lang, Appl. Phys. Lett. 1, 13 (1962).
644. J. F. Dillon, Jr., J. P. Remeika, J. Appl. Phys. 34, 637 (1963).
645. Я. С. Шур, О. И. Ширяева, ЖЭТФ 39, 1596 (1960).
646. К. Б. Власов, Л. Г. Оноприенко, ФММ 15, 45 (1963).
- 646а. Я. С. Шур, О. И. Ширяева, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 1012 (1966); ЖЭТФ 51, 1001 (1966).
647. Л. Г. Оноприенко, О. И. Ширяева, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 504 (1964).
648. W. Andrá, E. Schwabe, Ann. der Phys. 17, 55 (1955).
649. C. A. Fowler, Jr., E. M. Fryer, Phys. Rev. 86, 426 (1952).
650. C. A. Fowler, Jr., E. M. Fryer, Phys. Rev. 94, 52 (1954); J. Opt. Soc. Am. 44, 256 (1954).
651. M. Prutton, Phil. Mag. 4, 1063 (1959).
652. E. W. Lee, D. R. Callaby, A. C. Lynch, Proc. Phys. Soc. 72, 233 (1958).
653. J. F. Dillon, Jr., Bull. Am. Phys. Soc. 2, 238 (1957).
654. С. Кооу, Philips Tech. Rev. 19, 286 (1958).
655. H. J. Williams, B. C. Sherwood, J. P. Remeika, J. Appl. Phys. 29, 1772 (1958).
656. L. F. Bates, D. I. Craik, P. M. Griffiths, E. D. Isaac, Proc. Roy. Soc. A253, 1 (1959).
657. E. D. Isaac, Proc. Phys. Soc. 74, 786 (1959).
658. M. Paulus, Compt. rend. 250, 2332 (1960).
659. Н. Кожима, К. Гото, J. Phys. Soc. Japan 16, 1483 (1961); 17, 584 (1962).
660. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, ФММ 16, 158 (1963).
661. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, ФММ 16, 310 (1963).
662. R. Gemperle, E. V. Shtoltz, M. Zelený, Phys. stat. sol. 3, 2015 (1963).
663. M. Rosenberg, C. Tánásoiu, Phys. stat. sol. 3, 1790 (1963); 10, 613 (1965).
664. Г. С. Кандаурова, ФТТ 10, 2311 (1968).
665. W. Andrá, Ann. der Phys. 15, 135 (1954); 17, 233 (1956).
666. E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. B70, 254 (1957).
667. K. H. von Klitzing, A. Pietzcker, Ann. der Phys. 4, 50 (1959); Zs. angew. Phys. 17, 164 (1964).
668. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, Ф. В. Масленникова, ЖЭТФ 38, 60 (1960).
669. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, ФММ 15, 839 (1963).
670. R. Gemperle, A. Gemperle, I. Bursuc, Phys. Stat. Sol. 3, 2101 (1963).
671. B. Wysocki, Phys. stat. sol. 3, 1333 (1963); Acta phys. Polon. 34, 327 (1968).
672. P. J. Grundy, R. S. Tebble, J. Appl. Phys. 35, 923 (1964).
673. J. Klamut, Acta Phys. Polon. 25, 711 (1964).
674. Я. С. Шур, Ю. Н. Драгошанский, ФММ 19, 536 (1965).
675. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, ФММ 20, 673 (1965); Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 1030 (1966).
676. J. P. Jakubovics, Phil. Mag. 14, 881 (1966).
677. P. J. Grundy, Phil. Mag. 14, 901 (1966).
678. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, ФММ 23, 627 (1967).
679. Ю. Н. Драгошанский, В. А. Зайкова, Я. С. Шур, ФММ 25, 289 (1968).
680. A. Hubert, J. Appl. Phys. 39, 444 (1968).
681. C. A. Fowler, Jr., E. M. Fryer, Phys. Rev. 95, 564 (1954).
682. Г. С. Кандаурова, Я. С. Шур, Н. И. Гусельникова, ФММ 18, 530 (1964).
683. Я. С. Шур, А. А. Глазер, ФММ 14, 632 (1962).
684. Ю. Н. Драгошанский, Я. С. Шур, ФММ 21, 678 (1966).
685. Я. С. Шур, Ю. Н. Драгошанский, ФММ 22, 702 (1966).
686. И. Е. Старцева, А. А. Глазер, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 26, 262 (1962).

687. W. Andrä, Ann. der Phys. 17, 78 (1956).  
688. Я. Кацер, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1170 (1957).  
689. Л. В. Киренский, И. Ф. Дегтярев, ЖЭТФ 35, 584 (1958).  
690. Я. С. Шур, И. Е. Старцева, ЖЭТФ 39, 566 (1960).  
691. R. Coleman, G. Scott, Phys. Rev. 107, 1276 (1957); J. Appl. Phys. 29, 526 (1958).  
692. G. G. Scott, R. V. Coleman, J. Appl. Phys. 28, 1512 (1957).  
693. C. A. Fowler, E. M. Fryer, D. Treves, J. Appl. Phys. 31, 2267 (1960); 32, 296S (1961).  
694. R. C. Sherwood, J. P. Remeika, H. J. Williams, J. Appl. Phys. 30, 217 (1959).  
695. M. Lambbeck, Zs. Phys. 179, 161 (1964).  
696. И. Е. Старцева, Я. С. Шур, ФММ 25, 298 (1968).  
697. B. Wyslocki, W. J. Zięten, Acta phys. Polon. 35, 117 (1969).  
698. B. Wyslocki, Acta phys. Polon. 35, 179 (1969).  
699. Z. Jiráček, M. Zelený, Czech. J. Phys. 19, B44 (1969).  
700. R. W. de Blois, C. D. Graham, J. Appl. Phys. 29, 528, 931 (1958).  
701. R. W. de Blois, J. Appl. Phys. 36, 1647 (1965).  
702. R. W. de Blois, J. Vac. Sci. Tech. 3, 146 (1966).  
703. R. W. de Blois, Final report. AFCRL-67-0107, Bedford, Mass., March 1967.  
704. R. W. de Blois, Techn. Inform. Series, General Electric, Schenectady, N.Y. 67-C-326, August 1967.  
705. R. W. de Blois, Final report AFCRL-68-0414, Bedford, Mass. Sept. 1968.  
706. R. W. de Blois, J. Appl. Phys. 39, 442 (1968).  
707. R. Gemperle, Phys. stat. sol. 14, 121 (1966); Czech. J. Phys B2, 89 (1971).  
708. E. A. Nesbitt, H. J. Williams, Phys. Rev. 80, 112 (1950).  
709. L. F. Bates, D. H. Martin, Proc. Phys. Soc. B68, 537 (1955).  
710. A. Kusmann, J. H. Wollenberger, Zs. angew. Phys. 8, 213 (1956).  
711. W. Andrä, Ann. der Phys. 19, 10 (1956).  
712. Y. Kimura, R. R. Hasiguti, Metal. Phys. 3, 36 (1957).  
713. K. J. Kronenberg, R. Tenzer, J. Appl. Phys. 29, 299 (1958).  
714. B. J. Craik, E. D. Isaac, Proc. Phys. Soc. 76, 100 (1960).  
715. L. F. Bates, D. J. Craik, E. D. Isaac, Proc. Phys. Soc. 79, 970 (1962).  
716. Я. С. Шур, Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 776.  
717. М. Г. Лужинская, Я. С. Шур, ЖЭТФ 48, 814 (1965).  
718. К. J. Kronenberg, J. Appl. Phys. 33, 1326S (1962).  
719. F. E. Luborsky, T. O. Paine, L. I. Mendelsohn, Powder Metallurgy 4, 57 (1959).  
720. J. A. Ewing, Magnetic Induction in Iron and other Metals, Electrician, 3d ed., London, 1900.  
721. Я. С. Шур, М. Г. Лужинская, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 1022 (1966).  
722. Н. Н. Яговкина, М. Г. Лужинская, Я. С. Шур, ФММ 23, 487 (1967); 25, 439 (1968).  
723. М. Г. Лужинская, Т. З. Пузанова, Я. С. Шур, ФММ 23, 495 (1967); 25, 191 (1968).  
724. М. Г. Лужинская, Т. З. Пузанова, А. А. Кралина, Я. С. Шур, ФММ 25, 278 (1968).  
725. Y. Iwata, Trans. Japan Inst. Metal 9, 273 (1968).  
726. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, Н. И. Гусельникова, ФММ 22, 132 (1966).  
727. R. Becker, Phys. Zs. 33, 905 (1932); Wiss. Veröff. Siemenswerke 11, 10 (1932).  
728. R. Becker, Magnetismus, Leipzig, 1933, p. 82.  
729. Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 7, 1117 (1937).  
730. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 19, 397, 401 (1938).  
731. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 55, 568 (1939).  
732. M. Kersten, Phys. Zs. 44, 63 (1943).  
733. R. W. de Blois, J. Appl. Phys. 29, 459 (1958).  
734. N. S. Ford, J. Appl. Phys. 31, 300S (1960).  
735. U.ENZ, Helv. Phys. Acta 37, 245 (1964).  
736. W. V. Hatfield, J. Appl. Phys. 37, 1934 (1966).  
737. D. J. Craik, M. J. Wood, Phys. stat. sol. 16, 321 (1966).  
738. П. Д. Ким, Г. М. Родичев, ФММ 23, 935 (1967).  
739. Di Chen, J. Appl. Phys. 38, 1309 (1967).  
740. G. Asti, M. Colombo, M. Giudici, J. Appl. Phys. 38, 2195 (1967).  
741. E. Feldtkeller, Phys. stat. sol. 27, 161 (1968).  
742. H. J. Williams, Phys. Rev. 52, 747, 1004 (1937).  
743. H. J. Williams, W. Shockley, Phys. Rev. 78, 341 (1950).  
744. А. Л. Гольдман, В. В. Дружинин, Р. И. Янус, ЖТФ 20, 571 (1950).  
745. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 17, 1094 (1947).  
746. Я. С. Шур, Д. Д. Мишин, ДАН СССР 87, 543 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 634 (1952).

747. Д. Д. Мишин, И. П. Кудрявцев, ФММ 3, 439 (1956).  
 748. J. Morkowski, Acta phys. Polon. 17, 435 (1958).  
 749. H. Masumoto, Sci. Rep. Tôhoku Univ. K. Honda Annivers vol., 1936, p. 388.  
 750. O. V. Auwers, H. Neumann, Wiss. Veröff. Siemenswerke, 14, 93 (1935).  
 751. А. С. Займовский, Бюлл. ВЭИ, № 2, 1 (1941).  
 752. J. Norrkingson, Trans. Roy. Soc. A176, 455 (1885).  
 753. K. Honda, H. Nishina, Zs. Phys. 103, 728 (1936).  
 754. М. В. Дехтяр, Н. Андрушин, ЖЭТФ 10, 1402 (1940).  
 755. D. Kirkham, Phys. Rev. 52, 1162 (1937).  
 756. T. Kahan, Ann. de phys. 9, 105 (1938).  
 757. G. Thiesen, Ann. der Phys. 38, 153 (1940).  
 758. В. И. Дрожжина, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 539 (1947).  
 759. Я. С. Шур, Н. А. Баранова, ЖЭТФ 20, 183 (1950).  
 760. W. Döring, Zs. Phys. 124, 501 (1947).  
 761. E. Kneller, В сб. «Beitrag zur Theory des Ferromagnetismus und des Magnetisierungskurve», Berlin, 1956, p. 82.  
 762. M. Kersten, Zs. angew. Phys. 8, 382 (1956).  
 763. R. Gans, Ann. der Phys. 27, 1 (1908); 29, 301 (1909); Phys. Zs. 11, 988 (1910); 12, 1053 (1910).  
 764. M. Samuel, Ann. der Phys. 86, 798 (1928).  
 765. R. Goldschmidt, Phys. Zs. 31, 1059 (1930).  
 766. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 18, 325 (1938).  
 767. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 20, 117 (1938).  
 768. Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 10, 420 (1940).  
 769. М. В. Дехтяр, ЖЭТФ 9, 438 (1939); 8, 1124 (1938).  
 770. В. И. Дрожжина, Я. С. Шур, ЖЭТФ 11, 116 (1941).  
 771. Я. С. Шур, В. И. Дрожжина, ЖЭТФ 17, 607 (1947).  
 772. Л. В. Киренский, Д. А. Лаптей, А. И. Дрокин, Р. П. Смолин, ФММ 5, 337 (1960).  
 773. Я. С. Шур, Н. А. Баранова, В. А. Зайкова, ДАН СССР 81, 557 (1951).  
 774. Н. А. Баранова, Я. С. Шур, ДАН СССР 94, 825 (1954).  
 775. Я. С. Шур, Д. Д. Мишин, Ф. Н. Дунаев, В. Г. Плещеев, ФММ 20, 939 (1965).  
 776. O. Yamada, Compt. rend. 251, 662 (1960).  
 777. N. Andreescu, E. Lábušá, Rev. Roman Phys. 10, 297 (1965).  
 778. H. Schlichtweg, Ann. der Phys., 27, 573 (1936).  
 779. H. Lawton, R. H. Stewart, Proc. Roy. Soc. A193, 72 (1948).  
 780. H. Lawton, Proc. Camb. Phil. Soc. 45, 145 (1949).  
 781. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1168 (1958).  
 782. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН 71, 533; 72, 3 (1960).  
 783. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 64, 817 (1930).  
 784. А. Жигадло, С. Сидельников, Уч. записки МГУ, вып. 2 (1934).  
 785. Н. С. Акулов, Н. Л. Брюхатов, Ann. der Phys. 15, 741 (1932).  
 786. Г. М. Аksenov, К. В. Григоров, Качественная сталь, № 2, 19 (1938); № 10, 44 (1935).  
 787. Е. Титов, ЖТФ 7, 2084 (1937); ЖЭТФ 5, 817 (1935).  
 788. Д. И. Волков, ЖЭТФ 5, 952 (1935).  
 789. H. Kussmann, H. Schlichtweg, Ann. der Phys. 32, 290 (1938).  
 790. Л. Г. Оноприенко, ФММ 13, 149 (1962).  
 791. L. Néel, R. Pauthenet, G. Rimet, V. S. Girou, J. Appl. Phys. 31, 27S (1960).  
 792. J. Rospiech, Acta phys. Polon. 33, 171 (1968).  
 793. R. M. Vozorth, H. J. Williams, Phys. Rev. 59, 827 (1941).  
 794. Л. В. Киренский, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, 327 (1948).  
 795. Н. С. Акулов, А. Гельфенбейн, Н. Бычков, Zs. Phys. 78, 808 (1932).  
 796. R. Gans, Ann. der Phys. 24, 680 (1935).  
 797. R. Vecker, M. Kersten, Zs. Phys. 69, 660 (1930).  
 798. Н. С. Акулов, Л. В. Киренский, ЖЭТФ 9, 1145 (1939).  
 799. И. Яншин, ЖЭТФ 10, 786 (1940).  
 800. М. А. Грабовский, ЖЭТФ 9, 180 (1939); Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 553 (1947).  
 801. Г. С. Горелик, Изв. АН СССР, сер. физ. 8, 172 (1944).  
 802. Г. С. Горелик, К. А. Горонина, И. С. Жукова, ДАН СССР, 44, 257 (1944).  
 803. А. Г. Любина, Кондидатская диссертация, Горький, 1946.  
 804. M. Kersten, Zs. Phys. 71, 553 (1931); 76, 505 (1932); 82, 723 (1933); 85, 708 (1933); Zs. Metallkde 27, 100 (1935).  
 805. F. Förster, K. Stambke, Zs. Metallkde 33, 97 (1941).  
 806. W. Köster, Zs. Phys. 124, 455 (1948).



807. L. Reimer, Zs. angew. Phys. 7, 282, 332 (1955).
808. A. Seeger, H. Kronmüller, J. Phys. Chem. Sol. 12, 298 (1960).
809. H. Träuble, Modern Probleme der Metallphysik, «Bd. II, Chemische Bindung in Kristallen und Ferromagnetismus, Spinger, Berlin, 1966, p. 157.
810. T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. 59, 388 (1941).
811. L. Néel, J. phys. rad. 9, 184 (1948).
812. L. Néel, J. phys. rad. 9, 193 (1948).
813. P. Weiss, J. phys. rad. 9, 373 (1910).
814. W. Steinhäus, E. Gumlich, Verhand. deutsch physik. Gesellschaft, 17, 271 (1915).
815. P. Weiss, R. Forrer, Ann. de phys. 12, 279 (1929).
816. R. Becker, H. Polley, Ann. der Phys. 37, 534 (1940).
817. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 82, 94 (1951).
818. В. В. Парфенов, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 601 (1952); ДАН СССР, 93, 435 (1953); 121, 1327 (1957); ФММ 16, 827 (1963).
819. В. В. Парфенов, Н. В. Шумков, ФММ 1, 427 (1955).
820. В. В. Парфенов, В. П. Ворошилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1334 (1957); ФММ 13, 340, 502 (1961).
821. В. В. Парфенов, Ю. А. Лобастов, ФММ 14, 503 (1962); 16, 334 (1963).
822. В. В. Парфенов, Ю. А. Лобастов, Л. В. Шимолин, ФММ 14, 503 (1962).
823. H. Kronmüller, A. Seeger, J. Phys. Chem. Sol. 18, 93 (1961).
824. H. Kronmüller, Zs. Phys. 157, 574 (1959).
825. Н. С. Акулов, Н. З. Мирясов, ДАН СССР 66, 28 (1949).
826. Л. В. Киренский, Л. И. Слободской, ДАН СССР 69, 639 (1949).
827. Л. В. Киренский, Л. И. Слободской, ДАН СССР 70, 809 (1950).
828. Л. В. Киренский, Л. В. Слободской, ДАН СССР 74, 457 (1950).
829. Н. С. Акулов, К. М. Большова, ДАН СССР 71, 633 (1950); Вестник МГУ № 9, 79 (1950).
830. К. М. Большова, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 590 (1952); ЖЭТФ 23, 349 (1952).
831. S. T. Pan, Acta Sci. Sinica 1, 133 (1952).
832. S. T. Pan, Acta Sci. Sinica 9, 15 (1953).
833. H. Dahan, Compt. rend. 246, 73, 401, 1822 (1958).
834. W. Andrä, H. Dahan, Compt. rend. 254, 1225 (1962).
835. Н. З. Мирясов, ФММ 16, 146 (1963).
836. A. Aharoni, Phys. Rev. 131, 1478; 132, 105 (1963); J. Appl. Phys. 34, 2434; 35, 913 (1964).
837. L. Pal, T. Tarnoczi, Acta Phys. Hung. 6, 225 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1055 (1957).
838. G. Foëx, Compt. rend. 242, 748 (1956).
839. G. H. Dietrich, E. Kneller, Zs. Metallkde 47, 672 (1956).
840. R. Perthel, Monatsberichte deut. Acad. Wiss. Berlin, 7, 348 (1965).
841. Б. П. Хромов, ФММ 22, 833 (1966).
842. R. Vergne, Phys. stat. sol. 14, 143 (1966); J. phys. 27, 309 (1966).
843. H. Gessinger, E. Köster, H. Kronmüller, J. Appl. Phys. 39, 986 (1968).
844. A. Holz, H. Kronmüller, Phys. stat. sol. 28, 755 (1968).
845. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 81, 790 (1933).
846. R. H. de Waard, Phil. Mag. 4, 641 (1927).
847. E. P. Wohlfarth, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. III, Acad. Press, N.Y., 1963, p. 351.
848. Э. П. Вольфарт, Магнитно-твердые материалы, Перевод с англ., Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
849. Е. И. Кондорский, Сб. «Проблемы ферромагнетизма и магнетодинамики», Изд. АН СССР, М., 1946.
850. Е. В. Штольц, Я. С. Шур, ДАН СССР 45, 781 (1954).
851. О. А. Иванов, Я. С. Шур, Е. В. Штольц, ФТТ 9, 1098 (1967).
852. M. Sato, T. Mitui, J. Phys. Soc. Japan 19, 5 (1964).
853. R. K. Tenzer, J. Appl. Phys. 34, 1267 (1963).
854. F. Preisach, Ann. der Phys. 3, 739 (1929); Phys. Zs. 33, 913 (1932).
855. R. M. Vozorth, J. F. Dillinger, G. A. Kelsall, Phys. Rev. 45, 742 (1934).
856. H. J. Williams, M. Goertz, J. Appl. Phys. 23, 316 (1952).
857. R. M. Vozorth, J. F. Dillinger, Nature 127, 777 (1931).
858. K. H. Stewart, Proc. Phys. Soc. A63, 761 (1950); J. phys. rad. 12, 325 (1951).
859. H. J. Williams, W. Shockley, Ch. Kittel, Phys. Rev. 80, 1090 (1950).
860. J. K. Galt, Phys. Rev. 83, 208 (1951); 85, 664 (1952); Bell Syst. Techn. J. 33, 1023 (1954); 34, 439 (1955).
861. J. K. Galt, J. Andrus, H. G. Horner, Rev. Mod. Phys. 25, 93 (1953).
862. R. Forrer, J. phys. rad. 7, 109 (1926).
863. Д. С. Штейнберг, Phys. Zs. UdSSR 2, 227 (1932); 7, 155 (1935).

864. Ф. Д. Мирошниченко, Phys. Zs. UdSSR 10, 540 (1940).  
865. К. Сикстус, УФН 22, 631 (1939).  
866. В. Деринг, УФН 22, 78 (1939).  
867. W. Döring, H. Naake, Phys. Zs. 39, 865 (1938).  
868. H. Naake, Zs. Phys. 143, 218 (1939).  
869. S. O g a w a, Sci. Rep. Tôhoku Univ. A1, 53 (1949).  
870. Ch. Greiner, Ann. der Phys. 12, 89 (1953).  
871. W. Döring, Zs. Phys. 108, 137 (1938).  
872. W. F. Brown, Jr., Rev. Mod. Phys. 17, 15 (1945).  
873. H. Ekstein, T. Gilbert, Phys. Rev. 79, 214 (1950).  
874. A. Aharoni, Rev. Mod. Phys. 34, 227 (1962); J. Appl. Phys. 33, 1324S (1962).  
875. L. J. Dijkstra, Thermodynamics in Physical Metallurgy, Cleveland, 1950, p. 271.  
876. L. F. Bates, D. H. Martin, Proc. Phys. Soc. A66, 162 (1953).  
877. Ch. Greiner, Ann. der Phys. 16, 176 (1955).  
878. R. W. de Blois, J. Appl. Phys. 32, 1561 (1961).  
879. Ch. Guillaud, J. phys. rad. 12, 492 (1951).  
880. Я. С. Шур, А. А. Глазер, Ю. Н. Драгошанский, В. А. Зайкова, Г. С. Кандаурова, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 553 (1964).  
881. H. Kojima, K. Goto, Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, Sept., 1964, Inst. Phys. and Phys. Soc., London (1965), p. 727.  
882. J. Goodenough, Phys. Rev. 95, 917 (1954) (перевод в сб. «Магнитная структура ферромагнетиков», ИЛ, М., 1959, стр. 19).  
883. S. Shtrikman, D. Treves, J. Appl. Phys. 31, 147S (1960).  
884. W. F. Brown, Jr. Phys. Rev. 124, 1348 (1961); J. Appl. Phys. 33, 3022, 3026 (1962); 35, 2102 (1964).  
885. R. Carry, E. D. Isaac, Brit. J. Appl. Phys. 15, 551 (1964).  
886. A. Aharoni, E. Neeman, Phys. Lett. 6, 241 (1963).  
887. C. Abraham, Phys. Rev. 135, A1269 (1964); 140, A144, A480 (1965).  
888. А. И. Мицек, ФММ 22, 481 (1966).  
889. G. W. Rathenau, J. Smit, A. L. Stuyts, Zs. Phys. 133, 250 (1952).  
890. A. Aharoni, Phys. Rev. 119, 127 (1960); J. Appl. Phys. 32, 245S (1961).  
891. C. Abraham, A. Aharoni, Phys. Rev. 120, 1576 (1960); Rev. Mod. Phys. 34, 227 (1962).  
892. H. J. Williams, Phys. Rev. 71, 646 (1947).  
893. M. Kersten, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Leipzig, 1944; Zs. Phys. 124, 714 (1948).  
894. Б. Н. Филиппов, ФММ, 22, 343 (1966).  
894a. L. J. Dijkstra, C. Wert, Phys. Rev. 79, 979 (1950); 81, 312 (1951).  
895. M. W. Muller, J. Appl. Phys. 38, 2413 (1967).  
896. Б. К. Вайнштейн, Б. Г. Лифшиц, ЖТФ 19, 871 (1949).  
896a. F. Viscna, Чехосл. физ. журн. 4, 110, 419 (1954); 5, 11, 480 (1955).  
897. Z. Málek, Чехосл. физ. журн. 7, 335 (1957).  
898. K. Wotruba, Чехосл. физ. журн. 7, 568 (1957).  
899. И. Я. Дехтяр, Э. Г. Мадатова, УФЖ 3, 659 (1958).  
900. И. Я. Дехтяр, Д. А. Левина, ФММ 12, 30 (1961).  
901. Е. Г. Кривоносова, Б. Г. Лифшиц, ФММ 15, 497 (1963).  
902. Z. Sigut, Чехосл. физ. журн. 14, 717 (1964).  
903. В. Ф. Новиков, Д. Д. Мишин, ФММ 19, 796 (1965).  
904. Д. Д. Мишин, Р. М. Гречишкин, В. Г. Плещев, ФММ 22, 140 (1966).  
905. Д. Д. Мишин, В. Ф. Новиков, В. Г. Курдюмов, ФММ 24, 175 (1967).  
906. В. Ф. Новиков, ФММ 26, 732 (1968).  
907. R. H. Geiss, J. Silcox, J. Appl. Phys. 39, 982 (1968).  
908. M. Kersten, Zs. angew. Phys. 7, 397 (1955); 8, 496 (1956).  
909. К. Н. Pfeffer, Phys. stat. sol. 21, 857 (1967).  
910. Е. И. Кондорский, ДАН СССР 30, 598 (1944).  
911. J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (5) 23, 225 (1887).  
912. W. V. Ellwood, Physics 6, 295 (1935).  
913. O. Yamada, Compt. rend. 250, 4313 (1960); 253, 403 (1961); 255, 70 (1962).  
914. L. Brugel, Compt. rend. 255, 3135 (1962).  
915. W. Hampe, Zs. angew. Phys. 14, 498 (1962).  
916. O. Yamada, T. Nagashima, Compt. rend. 257, 2423 (1963).  
917. O. Yamada, T. Katayama, Compt. rend. 263, 889B (1966).  
918. A. Koller, E. Pfrenger, K. Stierstadt, J. Appl. Phys. 39, 869 (1968).  
919. F. Preisach, Zs. Phys. 94, 277 (1935).  
920. Е. И. Кондорский, J. Phys. USSR 6, 93 (1942).  
921. L. Néel, Cahiers Phys. 12, 1 (1942); 13, 18 (1943).  
922. G. Biorci, D. Peschetti, Nuov. cim. 7, 829 (1958).  
923. J. Bounefous, Compt. rend. 256, 5069 (1963).  
924. R. Straubel, D. Robaschik, Phys. stat. sol. 16, 237 (1966).  
925. D. Widmann, Zs. angew. Phys. 20, 516 (1966).

926. L. Néel, *Compt. rend.* **246**, 2313 (1958); *J. phys. rad.* **20**, 215 (1959).  
 926a. N. g u e n v a n D a n g, *J. phys. rad.* **20**, 222 (1959).  
 927. Я. С. Шур, *ЖТФ* **8**, 1817 (1938).  
 928. С. В. Вонсовский, *ЖТФ* **8**, 1805 (1938); **9**, 1151 (1939).  
 929. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, Л. Г. Онопренко, *ЖЭТФ* **48**, 442 (1965).  
 930. В. В. Дружинин, Р. И. Янус, *ЖТФ* **22**, 848 (1952).  
 931. Ф. Н. Дунаев, С. Н. Иващенко, *ФММ* **31**, 836 (1971).  
 932. В. Р. Абельс, *ФММ* **10**, 305 (1960).  
 933. В. Р. Абельс, Е. Л. Николаева, *ФММ* **11**, 851 (1961).  
 934. Е. Г. Кривоносова, Б. Г. Лифшиц, *ФММ* **14**, 930 (1962).  
 935. J. Rospiech, *Acta phys. Polon.* **34**, 111 (1968).  
 936. K. Warburg, *Ann. der Phys.* **13**, 141 (1881).  
 937. U. Adelsberger, *Ann. der Phys.* **83**, 184 (1927).  
 938. L. F. Bates, J. C. Weston, *Proc. Phys. Soc.* **53**, 5 (1941).  
 939. L. F. Bates, D. R. Healey, *Proc. Phys. Soc.* **55**, 188 (1943).  
 940. L. F. Bates, G. Marshall, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 17 (1953).  
 941. L. F. Bates, N. P. R. Sherry, *Proc. Phys. Soc.* **B68**, 642 (1955).  
 942. L. F. Bates, H. C. Low, *J. phys. rad.* **20**, 93 (1959).  
 943. Я. С. Шур, В. Я. Барановский, А. И. Попов, *ЖЭТФ* **9**, 1512 (1939).  
 944. Я. С. Шур, *ЖЭТФ* **17**, 238 (1947).  
 945. Я. С. Шур, К. Б. Власов, *ДАН СССР* **69**, 551, 647 (1949).  
 946. К. Б. Власов, Я. С. Шур, *ДАН СССР* **66**, 1081 (1949); *ЖЭТФ* **21**, 39 (1951).  
 947. К. Б. Власов, В. А. Коршунов, *ЖТФ* **23**, 441 (1953).  
 948. M. Rosenberg, *Studi si Cercetări de Fizică* **8**, 321 (1957).  
 949. C. W. Chen, *J. Appl. Phys.* **29**, 1337 (1958).  
 950. A. von Kienlin, *Arch. Eisenhüttenwes.* **29**, 661 (1958).  
 951. В. Н. Зитка, *Чехосл. физ. журн.* **8**, 375 (1958).  
 952. W. Hellenthal, *Zs. Naturforschg.* **14a**, 722 (1959); *Zs. Phys.* **177**, 215 (1964).  
 953. В. В. Дружинин, Н. И. Мокрушина, *ФММ* **9**, 498 (1960).  
 954. D. Krause, *Zs. Phys.* **168**, 239 (1962).  
 955. L. F. Bates, A. J. Rasey, *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 1391 (1964).  
 956. J. P. Hanton, A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **36**, 1007 (1965).  
 957. H. Bilger, H. Trauble, *Phys. stat. sol.* **10**, 755 (1965).  
 958. H. Bilger, *Phys. stat. sol.* **13**, 207 (1966).  
 959. A. T. English, *Acta Metal.* **15**, 1573 (1967).  
 960. D. M. Grimes, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 141 (1957).  
 961. Я. С. Шур, И. Е. Старцева, *ФММ* **2**, 568 (1956); **6**, 614 (1958); *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 1240 (1957).  
 962. И. Е. Старцева, Я. С. Шур, *Труды ИФМ АН СССР, вып. 20*, 125 (1958); *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1189 (1958).  
 963. E. Tatumoto et al., *J. phys.* **32**, C-1, 550 (1971).  
 964. K. Strnat et al., *J. phys.* **32**, C-1, 552 (1971).  
 965. A. E. Ray et al. *J. phys.* **32**, C-1, 554 (1971).  
 966. A. Haraoni, *Phys. Rev.* **123**, 732 (1961).  
 967. R. M. Vozorth, *Zs. Phys.* **124**, 519 (1948).  
 968. M. Kornetzki, *Zs. angew. Phys.* **14**, 164 (1962).  
 969. O. Henkel, *Phys. stat. sol.* **6**, 365 (1964).  
 970. И. С. Любутин, *ФТТ* **7**, 1397 (1965).  
 971. D. Pavlovic, K. Foster, *J. Appl. Phys.* **36**, 1237 (1965).  
 972. R. S. Carmichael, *Japan J. Appl. Phys.* **7**, 1247 (1968).  
 973. M. Asanuma, S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 955 (1957).  
 974. F. R. Soohoo, *IEEE Mag.*-4, 118 (1968).  
 975. Y. Kikuchi, *IEEE Mag.*-4, 107 (1968).  
 976. D. K. Das, *Intermag. Conf.*, Amsterdam, 15-18, April 1968.  
 977. H. Reinboth, *Technologie und Anwendung Magn. Werkstoffe*, Berlin, 1958.  
 978. А. Л. Микаэлян, *Теория и применение ферритов на СВЧ, ГЭИ*, М. 1963.  
 979. R. J. Parker, R. J. Studere, *Permanent Magnets and their Applications*, Wiley, N.Y. 1962.  
 980. D. Hadfield, *Permanent Magnets and Magnetism*, Wiley, N.Y., 1962.  
 981. F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.* **37**, 1091 (1966).  
 982. J. J. Becker, F. E. Luborsky, D. L. Martin, *IEEE Mag.*-4, 84 (1968).  
 983. H. Williams, M. Goertz, R. Vozorth, *Phys. Rev.* **91**, 1107 (1953).  
 984. К. П. Белов, Р. З. Левитин, Б. К. Пономарев, *J. Appl. Phys.* **39**, 3285 (1968).  
 985. H. Hawthorth, *Bell Labor. Record* **9**, 167 (1930).  
 986. G. Hoffer, K. Strnat, *IEEE Trans. Magnetics, Mag-2*, 487 (1966).  
 987. K. J. Strnat, *Cobalt*, **36**, 133, Sept. 1967.  
 988. W. A. J. Velge, K. H. Ruschov, *Conf. Magn. Materials and Their Applications*, London, Sept. 26-28, 1967.  
 989. K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertgard, J. Becker, *J. Appl. Phys.* **38**, 1001 (1967).

**МАГНИТНО-УПОРЯДОЧЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА  
В ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ  
И ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ**

Магнитные свойства ферромагнетиков существенно зависят от времени. Эта зависимость проявляется как при квазистатическом намагничивании, так и при намагничивании с конечной скоростью в переменных полях. Исследование временной зависимости магнитных свойств имеет большое практическое значение в связи с широким применением ферромагнитных материалов. Важна также стабильность магнитных свойств во времени. Теоретическое изучение временной зависимости магнитных характеристик имеет и принципиальный интерес, позволяя глубже раскрыть физический механизм процессов намагничивания.

Среди разнообразных временных явлений в ферромагнетиках можно выделить в качестве основных следующие: а) дисперсия магнитной проницаемости, б) ферромагнитный резонанс и в) магнитное последствие и старение, возникающие в ферромагнетиках в переменных полях различной частоты и связанные с изменениями их магнитной и кристаллической структуры в результате структурных и химических превращений. Все эти эффекты в той или иной степени наблюдаются также в ферри- и антиферромагнетиках.

**§ 1. Дисперсия магнитной проницаемости  
(феноменологическая трактовка)**

**1. Учет магнитной вязкости и скин-эффекта.** Необратимые процессы намагничивания в ферромагнетиках вызывают отставание изменений намагниченности от изменений магнитного поля (магнитный гистерезис), даже если эти изменения бесконечно медленные (квазистатические). С увеличением скорости изменений поля (периодических и аperiodических) сдвиг фаз между намагниченностью  $I$  и магнитным полем  $H$  возрастает, и запаздывание намагниченности  $I$  обуславливается не только «статическим» гистерезисом, но и конечностью скорости изменения поля  $H$ . Это добавочное запаздывание называют *магнитной вязкостью*. В релеевской области очень слабых полей (см. гл. 23, § 13, п. 5) при их квазистатическом изменении ферромагнитную среду можно феноменологически описывать с помощью обычной электродинамики с постоянными магнитной ( $\mu$ ) и диэлектрической ( $\epsilon$ ) проницаемостями. Однако с увеличением скорости изменений поля  $H$  такое описание делается слишком грубым, и обычная система уравнений электродинамики требует обобщений, учитывающих магнитную вязкость.

Такое обобщение для вязких ферромагнитных сред впервые дал Аркадьев [1, 2] \*), предложивший обобщенный закон электромагнитной индукции. В дифференциальной форме (для синусоидально изменяющихся величин) это обобщение имеет вид

$$-\operatorname{rot} E = \rho H + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (24.1)$$

\*) См. также двухтомную монографию Аркадьева (1934, 1936) и сборники под его редакцией [3—5].

где  $\rho$  — магнитная проводимость, характеризующая влияние магнитной вязкости на э. д. с. индукции в ферромагнетике. Если векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  записать в комплексной форме

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E}_0 \exp [i(\omega t + \delta_1)] \text{ и } \mathbf{H}^* = \mathbf{H}_0 \exp [i(\omega t + \delta_2)],$$

то

$$\mathbf{H}^* = -\frac{i}{\omega} \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial t} = -i \frac{T}{2\pi} \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial t}, \quad (24.2)$$

где  $\omega$  — циклическая частота, а  $T = 2\pi/\omega$  — период электромагнитных колебаний. Подстановка (24.2) в (24.1) дает

$$-\text{rot } \mathbf{E}^* = \frac{\mu - 2i\rho T}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{H}^*}{\partial t}. \quad (24.3)$$

Введем сокращенные обозначения:

$$2\rho T = \rho', \quad (24.4)$$

$$\mu - i\rho' = \mu', \quad (24.5)$$

где  $\mu'$  — комплексная проницаемость. Если  $\mu$  и  $\rho'$  не зависят от времени, то (24.3) можно записать в виде

$$-\text{rot } \mathbf{E}^* = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial (\mu' \mathbf{H}^*)}{\partial t} \quad (24.6)$$

и определить комплексную магнитную индукцию

$$\mathbf{B}^* = \mu' \mathbf{H}^*, \quad (24.7)$$

где

$$\mathbf{B}^* = \mathbf{B}_0 \exp [i(\omega t + \delta_3)]. \quad (24.8)$$

Из сравнения (24.5), (24.8) и (24.7) находим выражение для сдвига фаз между полем и индукцией и связь между амплитудами индукции и поля

$$\text{tg}(\delta_3 - \delta_2) = \frac{\rho'}{\mu'}, \quad B_0 = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} H_0. \quad (24.9)$$

Аркадьев (1936) величину  $\mu$  называет *упругой проницаемостью*; она определяет запас обратимой магнитной энергии ферромагнетика

$$W_H = \mu \frac{H^2}{8\pi}, \quad (24.10)$$

которая возвращается при его размагничивании; величина  $\rho'$  именуется *вязкой проницаемостью* и определяет величину необратимых потерь на гистерезис,

$$W_{\text{гист}} = \rho' \frac{H_0^2}{4}; \quad (24.11)$$

наконец, величину

$$r_m = \frac{B_0}{H_0} = (\mu^2 + \rho'^2)^{1/2} \quad (24.12)$$

называют *полной* или *амплитудной проницаемостью*. Эта феноменологическая теория получила дальнейшее развитие в работах Аркадьева (1936), Розовского [6], Тихонова [7], Беккера [8], Хинце [9] и др. Была учтена зависимость проницаемостей  $\mu$ ,  $\rho'$  от напряженности магнитного поля. Например, в случае слабых изменений поля можно по Релею (см. гл. 23) ввести

$$\mu = \mu_a + \varepsilon' H \text{ и } \rho' = bH. \quad (24.13)$$

Введенский [10], учитывая эффект вихревых токов, но не рассматривая магнитной вязкости, решил задачу о намагничивании ферромагнитного цилиндра в периодическом и аperiodическом магнитном поле.

Эффект вихревых токов в проводящих ферромагнитных веществах представляет собой одну из основных причин, обуславливающих сдвиг фаз между намагниченностью и внешним переменным магнитным полем. По закону индукции Фарадея всякое изменение магнитного потока в проводящей среде создает в ней э. д. с., которая в свою очередь создает электрические вихревые токи (токи Фуко). По правилу Ленца магнитное поле этих токов направлено против вызвавшего их внешнего поля. Поэтому токи Фуко оказывают экранирующее действие и амплитуда внешнего переменного поля (и соответствующая намагниченность) быстро затухает с удалением от поверхности внутрь металлического образца (скин-эффект). Можно ввести некоторую характерную длину, так называемую глубину скин-слоя  $\delta_{\text{скин}}$ , на которой амплитуда поля уменьшается в  $e$  раз. В случае бесконечной плоскопараллельной пластины при частоте поля  $\omega$  и постоянной проницаемости вещества  $\mu$  для глубины скин-слоя получаем

$$\delta_{\text{скин}} = \left( \frac{\rho}{2\mu\omega} \right)^{1/2}.$$

В предельном случае низких частот ( $\delta_{\text{скин}} \gg 1$ ,  $d$  — толщина пластинки) потери на токи Фуко можно вычислить интегрированием величины  $\rho j^2$  по объему пластины ( $j$  — плотность тока):

$$W_e = aB_0^2\omega,$$

где  $a = \pi d^2/3\rho$  и  $B_0 = \mu H_0$ .

Если учесть формулы (24.13) и (24.14), то для полных потерь  $W_{\text{полн}}$  находим

$$\frac{W_{\text{полн}}}{B_0^2} = \frac{b}{4\mu^3} B_0 + a\omega + c;$$

здесь  $c$  — не зависящая от  $B_0$  и  $\omega$  величина. Это полуфеноменологическое уравнение довольно хорошо описывает потери в проводящих ферромагнетиках (см., например, [11]).

Исследования Введенского [10] дополнил Тихонов [7], который учел влияние магнитной вязкости. Дивильковский и Филиппов [12, 13] произвели расчет эффекта вихревых токов для ферромагнитного шара. Они дали также новый метод определения проницаемости в переменных полях с помощью измерения нагревания ферромагнитного шарика под действием вихревых токов (и отчасти гистерезиса), возникающих при помещении шарика в переменное поле. Рытов [14] разработал новый способ приближенного расчета поверхностного эффекта по методу малых возмущений. Маш и Енушков [15] и Маш [16] использовали метод Дивильковского для измерений проницаемости железа в переменных полях с длиной волны  $\lambda$  от 4 до 20 м и обнаружили монотонный рост  $\mu$  с увеличением  $\lambda$ . Снук [17] учел влияние размагничивающего действия поверхности ферромагнитного образца на возникающие в нем при намагничивании вихревые токи.

**2. Частотная зависимость магнитной проницаемости.** Опыт показывает, что проницаемость ферромагнетиков падает с увеличением частоты намагничивающего поля. В области частот видимого и инфракрасного света (для длин волн  $\lambda \approx 30 \mu$  или частот  $\nu = 10^7 \text{ Мгц} = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ), как показали Хаген и Рубенс [18], ферромагнетики теряют свои характерные магнитные свойства и их восприимчивость оказывается при этих частотах такой же, как и у обычных металлов, т. е.  $\mu \approx 1$ . Из опыта также известно, что в области низких частот (до  $\nu \approx 10^2 \text{ Мгц} = 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ) проницаемость ферромагнетиков меняется сравнительно мало. Таким образом, основной спад проницаемости происходит в интервале частот от  $10^2$  до  $10^7 \text{ Мгц}$ . На неизбежность существования такого спада впервые указал Аркадьев [19]. Опыты Аркадьева и его школы [20—23], а также работы [24—27] по измерению магнитной проницаемости большого числа ферро-

магнетиков в широком интервале частот внешнего поля полностью подтвердили теоретические предположения Аркадьева о дисперсии магнитной проницаемости \*). На рис. 24.1 приведена общая схематическая картина магнитного спектра ферромагнетиков по Аркадьеву [5]. Из этой схемы видно, что со стороны длинных волн (низких частот) на кривой упругой проницаемости  $\mu(\nu)$  имеются «ступеньки» и соответствующие им размытые максимумы на кривой вязкой проницаемости  $\rho'(\nu)$ , отвечающие полосам поглощения. Согласно Аркадьеву [5], причиной этого поглощения могут являться вихревые токи и магнитная вязкость. Со стороны коротких волн (высоких частот) наблюдается магнитный резонанс: аномальная дисперсия на кривой  $\mu(\nu)$  и резкий максимум на кривой  $\rho'(\nu)$ . Аркадьев [5] дал феноменологическое описание наблюдаемых на опыте магнитных спектров. Эти работы получили дальнейшее развитие в исследованиях Кирко [28], Каткова и Поливанова [29], Фоменко [30].

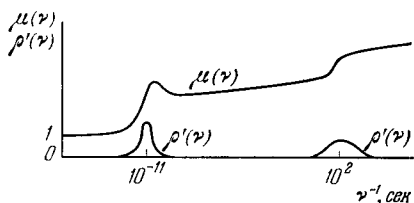


Рис. 24.1. Общая схема магнитного спектра ферромагнетика: на частотных кривых «упругой» ( $\mu$ ) и «вязкой» ( $\rho'$ ) проницаемостей показано распределение полос магнитной дисперсии (Аркадьев [5]).

## § 2. Влияние доменной структуры на дисперсию магнитной проницаемости

### 1. Случай идеального кристалла (без учета потерь на гистерезис).

Аркадьев [31] первый указал, что причиной дисперсии магнитной проницаемости могут явиться «микроскопические» вихревые токи, вызванные перемагничиванием доменов. Позже [32] он качественно разработал эту идею.

Ландау и Лифшиц [33] впервые дали количественный расчет дисперсии магнитной проницаемости на основе современных представлений о механизме процессов намагничивания, для простейшего случая магнитно-одноосного идеального кристалла (лишенного гистерезиса). В случае изолированного элементарного магнитного момента его поведение при намагничивании определяется только внешним магнитным полем. В ферромагнетике имеется сильная связь между атомными магнитными моментами. Приблизительно эту связь можно описать «эффективным полем»:

$$f = \frac{A}{aI_s^2} I_s'' + \frac{2K}{I^2} I_{sz}n + H, \quad (24.14)$$

где  $A$  — интеграл обмена,  $a$  — постоянная кристаллической решетки,  $I_s''$  — вторая производная намагниченности насыщения,  $I_{sz}$  —  $z$ -компонента намагниченности (внешнее поле  $H \parallel Oz$ ),  $K$  — константа магнитной анизотропии,  $n$  — единичный вектор в направлении оси  $z$ . Поле  $f$  не может вызвать поворота вектора  $I_s$ , вызывая лишь его прецессию вокруг направления  $f$  согласно уравнению

$$\frac{1}{g'} I_s' = [f I_s],$$

где  $g' = e/mc$  [см. (2.6)]. Поворот вектора  $I_s$  к направлению  $f$  может быть вызван лишь магнитным взаимодействием. Последнее мало по сравнению с электрической обменной связью, поэтому в первом приближении уравнение движения для  $I_s$  будет иметь вид

$$\frac{1}{g'} I_s' = [f I_s] + \varepsilon_m \left( f - \frac{f \cdot I_s}{I_s^2} I_s \right). \quad (24.15)$$

\*) Относительно специфических особенностей оптических свойств упорядоченных веществ в микроволновой, инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой области см. гл. 25.

Второй член в правой части (24.15) является вектором, направленным от  $I_s$  к  $f$ . Коэффициент  $\varepsilon_m$  — малый параметр, определяющий величину слабых (релятивистских) магнитных сил, имеет размерность намагниченности ( $\varepsilon_m \ll I_s$ ). Решение уравнения (24.15) для случая граничного слоя двух плоскопараллельных доменов ( $180^\circ$ -соседство) дает [33] для скорости смещения слоя  $v$  выражение

$$v = \frac{g'(I_s^2 + \varepsilon_m^2)}{\varepsilon_m I_s} \left(\frac{A}{K}\right)^{1/2} H. \quad (24.16)$$

При этом для комплексной проницаемости при намагничивании вдоль легкой оси найдено

$$\mu_{||}' = 1 - i \frac{4\pi g' I_s^2}{\omega \varepsilon_m \delta_{\text{гр}} d}, \quad (24.17)$$

где  $\delta_{\text{гр}}$  — эффективная толщина граничного слоя между доменами,  $d$  — средний линейный размер образца,  $\omega$  — круговая частота внешнего магнитного поля. При такой ориентации намагничивающего поля резонанса нет, и мы имеем чистое затухание. Из (24.17) и (24.5) находим, что  $\mu = 1$  и  $\rho' \sim \omega^{-1}$ ; тогда при  $\omega \rightarrow 0$   $\rho' \rightarrow \infty$ . Это безграничное возрастание вязкой проницаемости объясняется тем, что при выводе (24.17) не учтен магнитный гистерезис и вихревые токи.

Когда поле перпендикулярно оси легчайшего намагничивания, теория [33] дает

$$\mu_{\perp}' = 1 + 4\pi \frac{\omega_0^2 + i\omega\gamma}{\beta(\omega_0^2 + \omega^2 - 2i\omega\gamma)}, \quad (24.18)$$

где

$$\omega_0 = g' \frac{K}{I_s} \quad (24.19)$$

— «собственная» круговая частота смещающихся границ между доменами,  $\gamma = g' K \varepsilon_m / I_s^2$  — декремент затухания этих смещений. Если принять  $K \approx 5 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>, а  $I_s \approx 10^3$  гс и  $g' = |e|/mc \approx 5 \cdot 10^7$ , то получим  $\nu_0 = \omega_0/2\pi = 1,5 \cdot 10^4$  Мгц и  $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0 \approx 12,6$  см; вблизи частоты  $\omega_0$  наблюдается аномальная дисперсия (резонанс) на кривой  $\mu'(\omega)$ , как это ранее показал Аркадьев (1934). При малых частотах ( $\omega \ll \omega_0$ ) формула (24.18) в пределе дает статическую проницаемость  $\mu_{\perp} = 1 + 4\pi I_s^2/K$  (см. гл. 23), а при очень больших частотах ( $\omega \gg \omega_0$ ) проницаемость  $\mu_{\perp} \rightarrow 1$ .

**2. Учет магнитных неоднородностей и потерь.** Р. Беккер [34, 35] (см. также [36—40]), используя идею Аркадьева, рассчитал зависимость проницаемости от частоты по той же схеме, что и Ландау и Лифшиц [33], но для более простой модели (без учета деталей распределения спонтанной намагниченности  $I_s$  в граничном слое). Однако Беккер учитывал неоднородности в материале (конечность  $\mu_{||}'$  при  $\omega = 0$ ) и необратимые смещения границ. Этот учет приводит к тому, что в выражении для  $\mu_{||}'$  появляется собственная частота

$$\omega_{0||} \approx \frac{c^2}{\sigma \chi_a d}, \quad (24.20)$$

где  $\sigma$  — удельная электропроводность,  $d$  — линейные размеры доменов,  $c$  — скорость света,  $\chi_a$  — статическая начальная восприимчивость, которая у Ландау и Лифшица принимается равной бесконечности. Эта частота  $\omega_{0||}$  определяет собой начало заметного спада проницаемости с частотой. Оценка  $\omega_{0||}/2\pi$  по формуле (24.20) дает величину  $2 \cdot 10^9$  гц ( $\lambda_{0||} \approx 15$  см), т. е. такого же порядка, как и для  $\omega_0$  в (24.19). Величины  $\omega_0$  и  $\omega_{0||}$  зависят от размеров доменов ( $d$ ), а следовательно, в силу (23.40) могут зависеть и от размеров образцов.

Беккер определил также вторую критическую частоту  $\omega'_{0||}$ , связанную с  $\omega_{0||}$  соотношением

$$\omega'_{0||} \approx 0,01 \omega_{0||}.$$



Частота  $\omega'_{0||}$  обусловлена необратимыми смещениями и связана с началом интенсивного «исключения» необратимых процессов смещений. Таким образом, надо ожидать, что необратимые процессы начинают затухать при более низких частотах. Этот вывод теории находится в хорошем согласии с опытом.

Дёринг [41] в несколько иной форме повторил вычисления [33—35] и ввел понятие эффективной массы  $m_{\text{гр}}$  граничного слоя:

$$m_{\text{гр}} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{mc}{e} \right)^2 \frac{\gamma_0}{Aa^{2n} \sin^2 \vartheta}, \quad (24.21)$$

где  $n$  — число элементарных магнитных моментов в единице объема,  $\gamma_0$  — плотность энергии неподвижного граничного слоя между доменами, а  $\vartheta$  — угол половинного раствора конуса, образованного векторами  $I_s$  граничного слоя. Численная оценка дает  $m_{\text{гр}} \approx 6 \cdot 10^{-11}$  г/см<sup>2</sup>. Для резонансной частоты  $\omega_{0||}$  смещения границ Дёринг получил несколько иное выражение, чем Беккер, а именно:

$$\omega_{0||} = I_s^2 (\chi_a m_{\text{гр}} d)^{-1/2}, \quad (24.22)$$

которое дает значение  $\omega_{0||}/2\pi = 3,5 \cdot 10^9$  гц. Существенное отличие (24.22) от (24.20) заключается в том, что в формулу (24.22) не входит удельная электропроводность. Эти же результаты более простым и наглядным способом получил Беккер [36, 37] \*).

Радо и др. [45, 46], производя измерения на магниевом феррите, сумели выделить проницаемость, обусловленную одними процессами смещения [ $\chi_{\text{см}}$ , см. формулу (23.57)]. Благодаря малости эффектов затухания в этом материале им удалось наблюдать инерциальный член в  $\chi_{\text{см}}$ , обусловленный эффективной массой. Вопросы динамики смещения доменных границ детально рассмотрены в обзоре Киттеля и Галта [47]. Там же можно найти более полную библиографию до 1956 г.

Поливанов [48, 49, 5] показал, что наблюдаемые изменения магнитной проницаемости не всегда являются истинными характеристиками вещества. Макроскопическая неоднородность намагниченности или магнитная вязкость могут привести к кажущейся зависимости проницаемости от частоты внешнего поля. Истинная зависимость  $\mu(\omega)$  может быть вызвана лишь существованием доменов. Поливанов подробно исследовал простую модель ферромагнетика с плоскопараллельными доменами и получил кривые  $\mu(\omega)$  и  $\rho'(\omega)$ , качественно полностью согласующиеся с опытными данными \*\*). Он также указал, что при расчете кривой  $\mu(\omega)$  надо принимать во внимание не только «микроскопические» вихревые токи (которые учитывал Беккер), но и обычные макроскопические.

Аналогичные расчеты провел также Киттель [55]. При частотах выше 100 Мгц глубины проникновения переменного поля в толщу ферромагнитного металла в общем случае меньше, чем равновесные линейные размеры доменов ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  см). Поэтому при таких частотах обычные представления о квазистатическом механизме намагничивания неприменимы, так как приложенное переменное магнитное поле не в состоянии действовать на весь объем домена. В связи с этим Киттель [55], следуя

\*) Перекалина и др. [42] рассчитали эффективную массу и резонансные частоты доменной границы в феррите по методу Дёринга [41], который пользовался приближением  $K/2\pi I_s \ll 1$ , а в [42] рассмотрен противоположный случай:  $K/2\pi I_s \gg 1$ . Результаты различаются лишь численными коэффициентами. Эффективная масса и резонансные частоты получены в работе Уинтера [43], посвященной проблеме ЯМР в доменной границе (см. гл. 26). В диссертации Оноприенко [44] показано, что результат [43] совпадает с результатами Дёринга и Беккера. Спектр частот колебаний намагниченности ферромагнетика с периодической доменной структурой (модель Широкова) приведен в [590].

\*\*\*) Аналогичные расчеты провели Неель [50] и Брувер [51]. Опытная проверка теории проведена в работах [52—54].

Аркадьеву (1936) и повторяя более упрощенный расчет Поливанова [48], вычислил эффективную магнитную проницаемость. Обычное определение проницаемости как отношения индукции к полю не соответствует при высоких частотах величинам, наблюдаемым на опыте. В области магнитной дисперсии это отношение может изменяться от точки к точке внутри образца как по амплитуде, так и по фазе. Детальное определение этого своеобразного «поля проницаемости», даже если бы это было возможно, практически было бы менее полезно, чем введение эффективной проницаемости. Один из приемов введения эффективной проницаемости заключается в том, что с помощью уравнений электромагнитного поля вычисляется комплексная величина полного сопротивления образца переменному току (импеданс)

$$Z_{\text{теор}}(\mu, \omega) = R_{\text{теор}}(\mu, \omega) + iX_{\text{теор}}(\mu, \omega) \quad (24.23)$$

при заданных значениях частоты внешнего поля  $\omega$  и проницаемости  $\mu$ . Предположим, что опыт дает

$$Z_{\text{эксп}}(\omega) = R_{\text{эксп}}(\omega) + iX_{\text{эксп}}(\omega). \quad (24.24)$$

Тогда эффективная проницаемость  $\mu_{\text{эфф}}$  определяется из условия

$$Z_{\text{теор}}(\mu_{\text{эфф}}, \omega) = Z_{\text{эксп}}(\omega). \quad (24.25)$$

Из (24.25) находим  $\mu_{\text{эфф}}$  в виде комплексной функции частоты  $\omega$ . Таким образом, для определения  $\mu_{\text{эфф}}$  требуется измерить как омическую ( $R$ ), так и индуктивную ( $X$ ) часть импеданса. Вещественную эффективную проницаемость  $\mu_R$  можно также определить из уравнения

$$R_{\text{теор}}(\mu_R, \omega) = R_{\text{эксп}}(\omega) \quad (24.26)$$

и аналогично проницаемость  $\mu_L(\omega)$  из уравнения

$$X_{\text{теор}}(\mu_L, \omega) = X_{\text{эксп}}(\omega). \quad (24.27)$$

Отсюда видно, что между  $\mu_{\text{эфф}}$  и  $\mu_R$  с  $\mu_L$  не существует простой связи. Киттель [55] провел расчет для простой модели доменов в тонком ферромагнитном образце и получил удовлетворительное качественное согласие между своими вычислениями и общим ходом опытных кривых

для  $\mu_R(\omega)$  и  $\mu_L(\omega)$  по данным различных авторов [56—62]. Результаты этого сравнения для случая образцов Fe приведены на рис. 24.2. Существенно, что теория предсказывает, что кривая  $\mu_L(\omega)$  должна идти ниже кривой  $\mu_R(\omega)$ . Такой же ход кривых теоретически впервые предсказал Аркадьев [1, 2] и обнаружил его на опыте [см. также Аркадьев (1936)].

На дисперсию проницаемости, кроме вихревых токов, оказывает заметное влияние форма образцов (размагничивающий фактор) и энергия магнитной анизотропии, а также форма доменов.

**3. Случай ферромагнитных полупроводников.** Частотную зависимость начальной проницаемости проще всего изучать в ферромагнитных полупроводниках — ферритах, ибо в них из-за малости удельной электропроводности можно пренебречь влиянием вихревых токов даже в микроскопическом смысле. Согласно (23.57) полная восприимчивость складывается из восприимчивости, обусловленной процессами вращения ( $\chi_{\text{вр}}$ ) и процессами смещения ( $\chi_{\text{см}}$ ). В общем случае для квазистатического

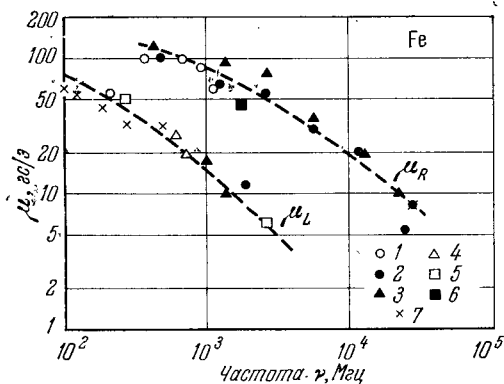


Рис. 24.2. Сравнение теоретических кривых для проницаемостей  $\mu_R(\nu)$  и  $\mu_L(\nu)$  (соответственно определенных через омическую и индуктивные слагаемые импеданса) с опытными данными для Fe, 1—[56], 2—[57], 3—[58], 4—[59], 5—[60], 6—[61], 7—[62] (Киттель [55]).

намагничивания поликристаллического материала

$$\chi_{\text{вп}}^0 \approx \frac{I_s^2}{3K}, \quad (24.28)$$

где  $K$  — константа магнитной анизотропии. Частотная зависимость может быть получена из формулы Ландау и Лифшица [33] (24.15). Согласно Киттелю [63], если пренебречь эффектом размагничивания поверхности образца, то решение уравнения (24.15) имеет вид

$$\frac{\chi_{\text{вп}}(\omega)}{\chi_{\text{вп}}^0} = \frac{\omega_0^2 + \frac{\varepsilon_m}{g' \chi_{\text{вп}}^0} \left( i\omega + \frac{2}{g' \chi_{\text{вп}}^0} \right)}{\omega_0^2 + \left( i\omega + \frac{\varepsilon_m}{g' \chi_{\text{вп}}^0} \right)^2} \quad (24.29)$$

и резонансная частота

$$\omega_0 = g' \frac{2K}{I_s} = \frac{2g'I_s}{3\chi_{\text{вп}}^0} \quad (24.30)$$

определяется по формуле (24.19). В предельном случае  $\varepsilon_m \ll I_s$  имеет место резонанс

$$\frac{\chi_{\text{вп}}(\omega)}{\chi_{\text{вп}}^0} \approx \frac{1}{1 - \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2},$$

а при  $\varepsilon_m \gg I_s$  релаксация

$$\frac{\chi_{\text{вп}}(\omega)}{\chi_{\text{вп}}^0} \approx \frac{1}{1 + i \frac{\chi_{\text{вп}}^0}{eg'} \omega}.$$

Снук [64] исследовал дисперсию проницаемости и поглощения в ферритах в той же области частот. Результаты своих опытов он объясняет по теории Ландау и Лифшица как особый тип резонанса при процессах намагничивания в виде чистого вращения. Он получил также формулу для величины критической частоты  $\omega_0$ , совпадающую с (24.30).

Для вычисления восприимчивости смещения  $\chi_{\text{см}}$  заметим, что в квазистатическом режиме при намагничивании магнитно-одноосного кристалла вдоль легкой оси смещение граничного слоя  $\Delta x$ , вызванное изменением поля  $\Delta H$ , равно

$$\Delta x = \frac{2I_s}{\gamma_2} \Delta H,$$

где  $\gamma_2$  — «квазиупругий коэффициент» граничной энергии слоя [подробнее см. Вонсовский и Шур (1948)] и, следовательно,

$$\chi_{\text{см}}^0 = \frac{4I_s^2}{\gamma_2} S, \quad (24.31)$$

где  $S$  — величина поверхности границ между доменами в единице объема ферромагнетика. Используя формулу (24.16), можно получить результирующее уравнение для смещения границы в переменном поле

$$\Delta H = \frac{\gamma_2 \Delta x}{2I_s} + i \frac{\omega \Delta x}{vH^{-1}}. \quad (24.32)$$

Отсюда по аналогии с (24.31) получаем

$$\frac{\chi_{\text{см}}}{\chi_{\text{см}}^0} = \frac{1}{1 + i\omega \frac{\chi_{\text{см}}^0 H}{2I_s S v}}. \quad (24.33)$$

Таким образом, зависимость восприимчивости процессов смещения от частоты (для одноосного кристалла!) носит релаксационный характер

с частотой релаксации

$$\omega_{\text{рел}} = \frac{2I_s S v}{\chi_{\text{см}}^0 H}; \quad (24.34)$$

численная оценка  $\omega_{\text{рел}}$  по Киттелю [63] (при  $I_s \sim 10^3$  гс,  $S \sim 10^3$  см<sup>2</sup>,  $\chi_{\text{см}}^0 \sim 10^2$  гс·э<sup>-1</sup> и  $vH^{-1} \sim 10^3$  см·сек<sup>-1</sup>) дает величину  $\omega/2\pi \approx 10^7$  гц. В материалах с очень высокой проникаемостью  $\chi_{\text{см}}^0$  частота релаксации  $\omega_{\text{рел}}$  может быть и меньше  $10^6$  гц. Измерение частотной зависимости

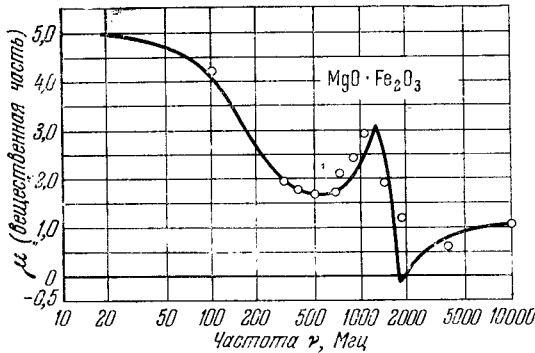


Рис. 24.3. Зависимость магнитной проницаемости  $\mu$  (вещественной части) от частоты  $\nu$  внешнего магнитного поля для магниевого феррита (Уелч и др. [65]).

электромагнитного поля электронной системы веществ, связанного с квантовыми переходами в этой системе между дискретными зеемановскими уровнями энергии, возникающими в присутствии магнитного поля. Там же был рассмотрен случай электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Здесь мы рассмотрим аналогичное явление в ферро- и антиферромагнетиках: электронный ферромагнитный резонанс (ЭФР) и электронный антиферромагнитный резонанс (ЭАФР).

При изучении ЭФР, так же как и в случае ЭПР, используется следующая методика: с помощью постоянного магнитного поля ферромагнитный образец намагничивается до насыщения и исследуется намагниченность, создаваемая наложенным радиочастотным микроволновым переменным полем, обычно с небольшой амплитудой. Впервые идею о ферромагнитном резонансе высказал в 1911 г. Аркадьев (см. [1, 2, 3]), развивший классическую теорию этого явления. Теоретическому и опычному исследованию ЭФР посвящены последующие работы Аркадьева [74, 75], а также работа Дорфмана [76]. Акулов [77] впервые рассмотрел вопрос о влиянии параллельного и перпендикулярного подмагничивающего полей на магнитные спектры ферромагнетиков. Начало современной теории явления ферромагнитного резонанса с учетом структуры доменов было положено работой Ландау и Лифшица [33]. В настоящее время ферромагнитный резонанс является предметом детальных теоретических и экспериментальных исследований. Завойский [78] получил резонансные кривые на Ni, сплавах Fe — Si и альни. На рис. 24.4 приведена типичная кривая резонанса, снятая для Ni. По оси ординат отложена производная  $\partial Q/\partial H$  — поглощения (наблюдаемого на опыте) по переменному полю (с длиной волны  $\lambda = 8,62$  см), а по оси абсцисс — величина постоянного поляризуемого магнитного поля  $H$ . Аналогичные резонансные пики наблюдал также Гриффитс [79]. Снук [64] обнаружил ферромагнитный резонанс в ферритах.

\*) См. обзоры Радо [66], Уокера [67], Фонера [68], Деймона [69], Хааса и Каллена [70], Кеффера [71] и книгу Ахизера, Барьяхтара и Пелетминского (1967) и сб. «Ферромагнитный резонанс» [72].

Особенности резонансных явлений в ферро- и антиферромагнетике определяются прежде всего тем, что в этих веществах имеют дело не с изолированными атомами или со сравнительно слабо взаимодействующими ионными моментами обычных парамагнитных тел, а со сложной системой сильно взаимодействующих электронов. Обменный характер этой связи приводит к возникновению в кристаллической решетке ферро- или антиферромагнитного атомного порядка. Хотя само обменное (электростатическое) взаимодействие при условии однородной намагниченности кристалла и не оказывает непосредственного влияния на резонанс, но оно создает большую результирующую намагниченность (или намагниченность подрешеток), а с ней и большое внутреннее магнитное поле. При изменениях величины и ориентации намагниченности  $I$  всего кристалла или в подрешетках могут возникнуть такие ситуации, которые способны существенно изменить условия резонанса (13.57). В простейшем случае учет влияния внутренних взаимодействий сводится к замене в формуле (13.57) внешнего поля  $H_0$  некоторым эффективным полем  $H_{эфф}$  [см. (13.57a)]. При этом уже нельзя определить фактор  $\gamma$  по формуле (13.57) через внешнее поле  $H_0$  и частоту  $\omega_{рез}$ , поскольку величина эффективного поля  $H_{эфф}$  заранее может быть неизвестна (в тех случаях, когда вообще можно ввести  $H_{эфф}$ ).

## 2. Классическая теория ферромагнитного резонанса\*). Формула (13.57)

носит классический характер, поэтому и задачу магнитного спинового резонанса в первом приближении можно рассматривать классически, как задачу об «опрокидывании» магнитного волчка, для которого магнитный и механический моменты связаны классическим уравнением движения

$$\frac{dI}{dt} = -\gamma [I \cdot H] \quad (H = H_{\sim} + H_0) \quad (24.35)$$

под действием высокочастотного магнитного поля  $H_{\sim}$ , перпендикулярного оси прецессии (т. е. к постоянному полю  $H_0$ ). Это опрокидывание происходит, когда частота  $\omega$  поля  $H_{\sim}$  совпадает с частотой ларморовской прецессии  $\omega_0$ , определяемой формулой (13.57). Вблизи этой частоты магнитная восприимчивость магнетика должна зависеть от частоты переменного поля (дисперсия), а также должен наблюдаться максимум поглощения энергии. Если ограничиться случаем слабых переменных полей  $H_{\sim} \ll H_0$ , то легко показать, что намагниченность, созданная переменным полем, будет линейно расти с увеличением амплитуды этого поля (линейное приближение).

Считая эффект переменного поля слабым, можно принять

$$I = I_0 + m(t), \quad |m(t)| \ll I_0.$$

Статическая намагниченность  $I_0$  параллельна подмагничивающему полю  $H_0$ , а вектор высокочастотной (ВЧ) намагниченности  $m$  — малая гармонически изменяющаяся величина. Тогда из (24.35) в первом приближении (по  $m$  и  $H_{\sim}$ ) находим

$$\frac{dm}{dt} = -\gamma [I_0 H_{\sim}] - \gamma [m H_0].$$

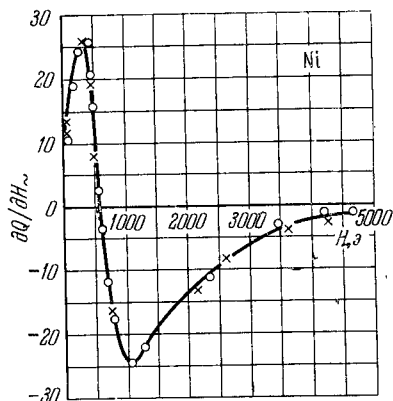


Рис. 24.4. Резонансная кривая для Ni зависимости  $\frac{dQ}{dH_{\sim}}$  — производной поглощения  $Q$  по переменному полю  $H_{\sim}$  от величины постоянного поляризующего поля  $H$  (Завойский [78]).

\*) См. Скродцкий и Курбатов [121].

Решение этого уравнения относительно  $m$  имеет вид

$$m = \chi H_{\sim} - i [GH_{\sim}], \quad (24.35a)$$

или

$$m_x = \chi (H_{\sim})_x + iG (H_{\sim})_y, \quad m_y = iG (H_{\sim})_x + \chi (H_{\sim})_y, \quad m_z = 0, \quad (24.35b)$$

где динамическая восприимчивость  $\chi$  и вектор гирации  $G$  (см. гл. 15) определяются соотношениями

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - (\omega/\omega_0)^2}; \quad G = \frac{\chi_0 \gamma (\omega/\omega_0^2) H_0}{1 - (\omega/\omega_0)^2}; \quad \chi_0 = \frac{I_0}{H_0}; \quad \omega_0 = \gamma H_0, \quad (24.36)$$

где  $\chi_0$  — восприимчивость в постоянном поле  $H_0$  (при  $H_{\sim} = 0$ ). Следовательно, в скрещенных постоянном  $H_0$  и переменном  $H_{\sim}$  магнитных полях изотропный ферромагнетик становится гиротропным. Из (24.35b) видно, что вектор ВЧ намагниченности  $m$  вращается в плоскости  $xy$ , нормальной к полю  $H_0$  (рис. 24.5). Опытное доказательство этого вывода впервые получил Бельжерс [80]. Обращение  $\chi$  в бесконечность при резонансе ( $\omega = \omega_0$ ) означает лишь, что не учтены процессы затухания (релаксации), связанные с внутренними взаимодействиями магнитной системы. Учет затухания в уравнении (24.35) приводит к тому, что в линейном приближении восприимчивость  $\chi$  будет комплексной величиной

$$\chi^* = \chi_1 + i\chi_2. \quad (24.37)$$

Мнимая составляющая восприимчивости  $\chi_2$  пропорциональна синусу разности фазовых углов переменного поля и намагниченности, она характеризует скорость поглощения [см. (24.5)] переменного поля магнитной системой, т. е. мощность поглощения ( $P = \omega\chi_2 H_{\sim}^2$ ). Учет затухания обуславливает не только конечную

ширину резонансной линии, но также приводит к некоторому смещению максимума этой линии, т. е. к смещению резонансной частоты.

Типичные ферромагнетики обладают большой самопроизвольной намагниченностью (порядка  $10^3$  эс), поэтому магнитное резонансное поглощение в них особенно велико. Действительно, оно пропорционально восприимчивости и поэтому по крайней мере на три порядка величины больше, чем в парамагнетиках. Важным влияющим на ЭФР фактором является существование в ферромагнетиках сильных внутренних полей магнитной анизотропии. Благодаря этому эффективное поле  $H_{\text{эфф}}$  зависит от симметрии кристалла, от формы образца, от намагниченности  $I$ , от ее направления и направления внешнего магнитного поля  $H_0$  по отношению к кристаллографическим осям и к поверхностям, ограничивающим образец.

Наряду с анизотропией ЭФР, связанной с кристаллографической анизотропией ферромагнетиков, возникает еще анизотропия, связанная с формой образца. Конечность размеров образца, как правило, приводит к неоднородностям намагниченности и, следовательно, к неоднородностям условий резонанса в разных участках объема образца. *Первый* тип этих неоднородностей связан с наличием доменов в ненасыщенном образце. Доменная структура может оказать существенное влияние на условия резонанса (см. § 8).

Обычно ферромагнитный резонанс исследуется в состоянии магнитного насыщения, когда внешнее поле разрушает доменную структуру и весь образец обращается в один домен. Однако такое однодоменное

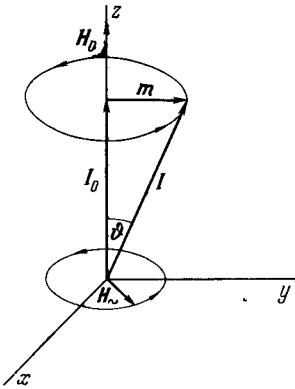


Рис. 24.5. Прецессия вектора намагниченности  $I = I_0 + m$  в статическом магнитном поле  $H_0$  и высокочастотном магнитном поле  $H_{\sim}$ .

состояние образца не может еще означать, что достигнута полная однородность намагниченности по всему объему. При произвольной форме образца размагничивающее поле поверхности может быть неоднородным, что и приводит к *второму* типу неоднородности намагниченности в ферромагнетике. Лишь в частных случаях, когда образец ограничен поверхностями второго порядка (эллипсоид, сфера, бесконечный круговой цилиндр и т. п.), размагничивающее поле, а вместе с ним намагниченность ферромагнетика в однодоменном состоянии при однородном внешнем поле  $H_0$  также однородна.

Заметим, что внутреннее магнитное поле в ферромагнетике может быть обусловлено не только кристаллографической магнитной анизотропией и размагничивающим действием поверхностей, но также другими напряжениями, поскольку из-за явления магнито-стрикции ориентация самопроизвольной намагниченности в ферромагнитном кристалле может сильно зависеть от величины и ориентации внешних и внутренних упругих напряжений.

3. Особенности резонанса в металлических образцах. Существенное влияние на условия резонанса в *металлических* ферромагнетиках может оказать скин-эффект, который, так же как и размагничивающий эффект поверхности образца, будет приводить к неоднородности ВЧ поля. В случае полей сантиметрового диапазона (СВЧ) в металлах глубина проникновения поля равна всего лишь  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см. Поэтому переменное магнитное поле может быть однородным по объему ферромагнитного металла, только если образец состоит из очень мелких частиц. В связи с этим проводились измерения ЭФР на металлических коллоидальных суспензиях (Баггли [81]). Однако большинство измерений ЭФР в металлах проводилось на образцах в виде пластинок или дисков, которые, как правило, представляют собой часть стенки резонансной полости. На рис. 24.6 приведена типичная резонансная кривая (по измерениям Ягера [82]) для металлического образца (супермаллоя) для «кажущейся» проницаемости  $\mu_r(H)$ , связанной с обычной комплексной проницаемостью  $\mu^* = \mu + i\rho'$  (24.5) формулой

$$\mu_r = (\mu^2 + \rho'^2)^{1/2} + \rho'. \quad (24.38)$$

Именно эта величина  $\mu_r$  и интересует нас, поскольку поглощаемая мощность пропорциональна  $\mu_r$ .

Действительно, из электродинамики известно, что энергия поглощения в плоском металлическом образце пропорциональна вещественной части входного импеданса  $Z$ , который определяется для плоской волны, распространяющейся по нормали  $z$  к плоскости образца, как  $Z = -E_y/H_x$ . Импеданс вычисляется из уравнений Максвелла. В случае металлов с большой удельной электропроводностью  $\sigma$  можно пренебречь током смещения  $\epsilon$  ( $\partial E/\partial t$ ). Тогда, применяя операцию  $\text{rot}$  к уравнению  $\text{rot } \mathbf{H} = c^{-1}4\pi\sigma \mathbf{E}$  и используя уравнение  $\text{rot } \mathbf{E} = -(\mu/c) (\partial \mathbf{H}/\partial t)$ , находим:

$$\frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} = i \frac{4\pi\sigma\mu\omega}{c^2} H_x = k^2 H_x,$$

если принять, что зависимость от времени имеет вид  $\exp(i\omega t)$ . Решение этого уравнения имеет вид волны, магнитное поле в которой затухает по закону  $\exp(-kz)$ . Тогда для  $y$ -компоненты векторного уравнения  $\text{rot } \mathbf{H} = c^{-1}4\pi\sigma \mathbf{E}$  имеем

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = \frac{4\pi\sigma}{c} E_y = -kH_x.$$

Отсюда для импеданса получаем

$$Z = \left( \frac{i\omega\mu'}{4\pi\sigma} \right)^{1/2}.$$

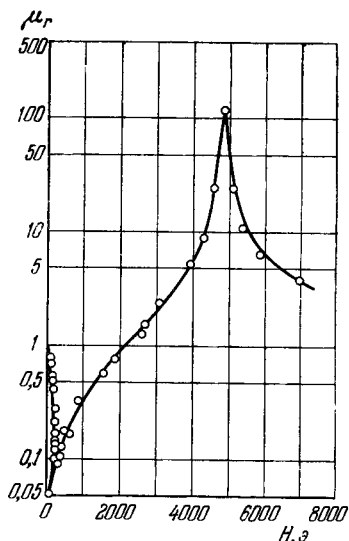


Рис. 24.6. Резонансная кривая зависимости эффективной магнитной проницаемости  $\mu_r$  супермаллоя от напряженности постоянного магнитного поля  $H$  при фиксированной частоте переменного поля ( $\nu = 23,9$  Мгц) (Ягер [82]).

Подставляя сюда комплексную проницаемость из (24.5), находим для поверхностного импеданса

$$Z = \left( \frac{\omega}{8\pi\sigma} \right)^{1/2} [ (|\mu'| + \rho')^{1/2} + i (|\mu'| - \rho')^{1/2} ],$$

откуда и следует формула (24.38) для  $\mu_r$ .

Из рис. 24.6 видно, что кривая поглощения имеет не только максимум, но и минимум. Последнему соответствуют условия так называемого *антирезонанса*. В идеальном случае антирезонанс возникает, когда высокочастотный магнитный поток вдоль осей  $x$  и  $z$  равен нулю, т. е. равны нулю компоненты проницаемости в плоскости  $xy$ . Проблема ЭФР в металлах рассмотрена в работах Аменты и Радо [83], Турова [84], Вонсовского и Изюмова [85] и в обзоре Кеффера [71]. Отметим еще некоторые работы по ЭФР в металлах [87—99] и, в частности, в тонких металлических пленках [100—112], мелких частицах и усах [113—115].

Более простой являлась бы задача исследования резонансных явлений в ферромагнитных диэлектриках. Однако известно лишь небольшое число таких веществ. Резонансные исследования были проведены, например на ионном соединении  $\text{SrV}_2$  (Диллон [116]). Более многочисленны исследования на ферритах со структурой шпинели и гранатах, но в этих случаях мы имеем дело не с ферро-, а с *ферримагнитным* резонансом (см. ниже § 9).

4. Учет формы и магнитной анизотропии. Расчеты Ландау и Лифшица [33] детально развил применительно к новым опытным фактам Киттель [117—119] и Поддер [120]. Киттель подчеркнул, что в ферромагнетике необходимо учесть магнитную анизотропию и размагничивающее влияние поверхностей образца, т. е. размагничивающего поля  $H_\infty = -NI$ . Если учесть эти эффекты в уравнении (24.35), то для монокристалла при резонансной частоте  $\omega_0$  вместо (13.57) получим

$$\omega_0 = g'_s \{ [H_z + (N_x + N_z) I_s + \varphi_1] [H_z + (N_y - N_z) I_s + \varphi_2] \}^{1/2}, \quad (24.39a)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — сокращенные обозначения для выражений, которые учитывают поправки от эффекта энергии магнитной анизотропии\*). Если плоскость  $xz$  совпадает с плоскостью кристалла (001), то

$$\varphi_1 = \frac{2K_1}{I_s} \cos 4\theta, \quad \varphi_2 = \frac{K_1}{2I_s} (3 + \cos 4\theta), \quad (24.39b)$$

где  $\theta$  — угол между осями  $z$  и [100]. Эти поправки на анизотропию точны, лишь когда подмагничивающее поле достаточно велико, так что можно приближенно считать, что намагниченность совпадает с направлением  $H_z$ , следовательно, необходимо, чтобы выполнялось неравенство  $H_z \gg K/I_s$ . Формула (24.39a) для поликристаллических образцов ( $\varphi_1 \approx \varphi_2 \approx 0$ ) различной формы была проверена в ряде экспериментальных работ (см., например, библиографию в статье Скроцкого и Курбатова [121]). Большим успехом теории является не только то, что она правильно предсказывает положение резонансных максимумов, но и то, что она дает очень точно совпадающий с опытом ход дисперсионных кривых для проницаемости. Для определения формы этих кривых необходимо развить теорию не для свободных, а для вынужденных колебаний, когда в уравнении (24.35) наряду с внутренними силами учитывается и внешнее возбуждающее переменное поле  $H_\sim = h_x^0 \exp(i\omega t)$ . Решение в этом случае, по Киттелю [117], имеет вид

$$I_x = \frac{\chi_0 H_x}{1 - (\omega/\omega_0)^2}, \quad (24.40)$$

где

$$\chi_0 = \frac{I_z}{H_z - (N_x - N_z) I_z}. \quad (24.40a)$$

Сравнение теоретической формулы (24.40) с опытом предполагает использование анализа измерений с волноводами, которые широко применяются в радиочастотной измерительной технике.

Как указывалось выше, в случае монокристаллов резонансная частота должна быть анизотропной [см. (24.39a)]. Опыты Кипа и Арнольда [122] полностью подтвердили теоретические формулы для монокристаллов Fe — Si. Это дает новый способ определения константы магнитной анизотропии по измерениям резонансной частоты. В частности, таким способом Бикфорд [123] определил температурную зависимость константы магнитной анизотропии  $K_1$  для магнетита (рис. 24.7); Рейх [124] определил константу анизотропии для никеля  $K_1 = -4,6 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$  в хорошем согласии со статическими наблюдениями (см. гл. 23). Для монокристаллов Fe — Si также получено хорошее согласие резонансных и статических измерений (см., например, [122, 125]).

\*) При этом предполагается, что образец имеет форму эллипсоида с главными осями вдоль  $x$ ,  $y$  и  $z$  и что его размеры малы по сравнению с глубиной проникновения высокочастотного поля и с длиной волны поля в материале, так что переменное поле однородно в объеме образца и его фаза там практически постоянна.



5. Квантовая теория ферромагнитного резонанса. Наряду с классическими расчетами Киттеля [117—119], Ван-Флек [126], Латтинджер и Киттель [127], Ричардсон [128], Полдер [120] произвели квантовомеханические расчеты, которые подтвердили и тем самым обосновали классические вычисления. Вместо оператора энергии обменного взаимодействия (19.20) в данном случае исходят из оператора энергии магнитных сил, который складывается из двух частей: оператора энергии относительно внешнего магнитного поля

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{внеш}} = g\mu_B H \sum_q (\hat{\sigma}_q)_z, \quad (24.41)$$

где  $g$  — магнетомеханическое отношение, а  $(\hat{\sigma}_q)_z$  — оператор  $z$ -компоненты спинового момента атома  $q$  (в единицах  $\hbar$ ) и оператора внутреннего магнитного взаимодействия дипольных сил

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{дип}} = \sum_{q>q'} \mathcal{D}_{qq'} [\hat{\sigma}_q \hat{\sigma}_{q'} - 3R_{qq'}^{-2} \times \\ \times (\mathbf{R}_{qq'} \hat{\sigma}_q)(\mathbf{R}_{qq'} \hat{\sigma}_{q'})], \quad (24.42)$$

и спин-орбитальных (квадрупольных) сил

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{сп. орб}} = \sum_{q>q'} \mathcal{K}_{qq'} R_{qq'}^{-4} \times \\ \times (\hat{\sigma}_q \mathbf{R}_{qq'})^2 (\hat{\sigma}_{q'} \mathbf{R}_{qq'})^2, \quad (24.43)$$

где  $\mathcal{D}_{qq'} = g^2 \mu_B^2 / R_{qq'}^3$ ,  $q$  и  $q'$  — номера узлов кристаллической решетки,  $R_{qq'}$  — расстояние между узлами  $q$  и  $q'$ ,  $\hat{\sigma}_q$  — оператор вектора спинового момента атома  $q$  (в единицах  $\hbar$ ),  $\mathcal{K}_{qq'}$  — постоянная спин-орбитального взаимодействия. Квантовомеханическое уравнение движения для полного спинового момента в единице объема  $\hat{\sigma} = \sum_q \hat{\sigma}_q$  имеет вид

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\mathcal{H}}_{\text{магн}} \hat{\sigma} - \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathcal{H}}_{\text{магн}}), \quad (24.44)$$

здесь  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{магн}}$  — сумма выражений (24.41), (24.42) и (24.43). Как показал Ван-Флек [126], решение уравнения (24.44) при некоторых упрощающих предположениях \*) приводит к уже известному классическому результату (24.38). Оператор (24.42) учитывает влияние размагничивающих полей, а (24.43) — магнитной анизотропии. Следует, впрочем, заметить, что оператор спин-орбитальной энергии в виде (24.43) является весьма грубым приближением к действительности. В этом смысле феноменологический учет влияния магнитной анизотропии, сделанный Киттелем [117] при выводе (24.38), обладает значительным преимуществом благодаря своей «термодинамической универсальности». Вместе с тем для выяснения детальной энергии черт явления ферромагнитного резонанса, конечно, необходимо развить микроскопическую теорию, которая более точно учитывала бы магнитное взаимодействие ферромагнитных электронов. Дальнейшее развитие квантовой теории ЭФР см. в работах [129—140].

#### § 4. Неоднородные магнестатические колебания \*)

До сих пор рассматривался простейший случай *однородного* ВЧ поля (длина волны которого велика по сравнению с линейными размерами образца). Такое поле может возбуждать лишь спиновые волны с нулевым волновым вектором (квазиимпульсом), т. е. с бесконечной длиной волны. В данном случае резонансная частота будет равна классической частоте однородной прецессии магнитного момента, определяемой по формуле (13.57). Для возбуждения *неоднородных* типов колебаний магнитного

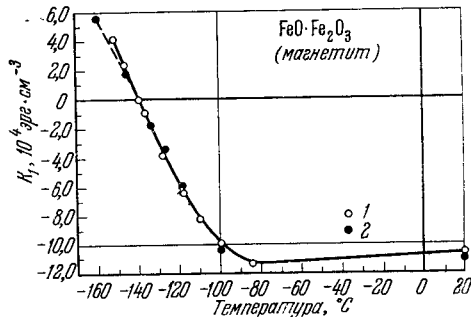


Рис. 24.7. Температурная зависимость константы магнитной анизотропии  $K$  магнетита, определенная из измерений ферромагнитного резонанса. 1 — данные для выращенных кристаллов, 2 — для естественных кристаллов (Бикфорд [123]).

\*) А именно, пренебрегаем операторами типа  $(\hat{\sigma}_q)_x (\hat{\sigma}_{q'})_y$  по сравнению с  $(\hat{\sigma}_q)_x (\hat{\sigma}_{q'})_z$ , поскольку спины в основном направлены вдоль оси  $z$ , а в последнем произведении  $(\hat{\sigma}_{q'})_z$  заменяется средним значением  $I/g\mu_B N$ , где  $N$  — число атомов в  $1 \text{ см}^3$ .

\*\*) См. Туров [141], Барьяхтар и Каганов [142], Уокер [67], Кеффер [71], Ахизер и др. (1967).

момента, т. е., например, спиновых волн с ненулевыми квазиимпульсами, следует в каком-то смысле нарушить однородность ВЧ поля. Это можно реализовать, либо просто используя неоднородное ВЧ поле, либо учитывая граничные условия для полей и намагниченности на поверхности образцов. В последнем случае

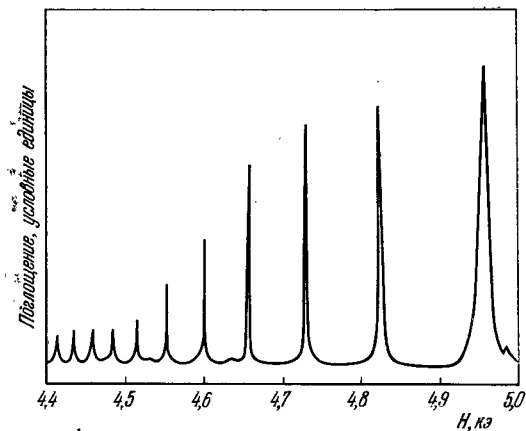


Рис. 24.8. Спектр уокеровских мод иттриевого граната (образец в форме диска) в однородном радиочастотном поле и в постоянном поле, нормальном к плоскости диска (Диллон [148])

имеем дискретный спектр собственных частот так называемых «магнитоэлектрических» или уокеровских (Уокер [143], см. также обзоры [142, 67]) неоднородных колебаний («мод») аналогичных собственным колебаниям упругих стержней или мембран. Экспериментально такие неоднородные моды в ферритовых сферических образцах обнаружили Уайт и др. [144, 145], а в ферритовых дисках — Диллон [146]. Он также обнаружил эти моды в сферических образцах и дисках и стержнях иттриевого граната [147, 148]. Пример спектра для иттриевого граната по

данным измерений Диллона [148] приведен на рис. 24.8.

Для того чтобы теоретически понять появление уокеровских мод, рассмотрим простейшую задачу для образца в форме эллипсоида вращения; пусть постоянное поле направлено вдоль оси вращения (влиянием энергии анизотропии будем пренебрегать). Из магнитоэлектрических уравнений Максвелла тогда следует

$$\mathbf{h} = \nabla V_{\text{магн}}; \quad \nabla^2 V_{\text{магн}} + 4\pi \operatorname{div} \mathbf{m} = 0,$$

где  $V_{\text{магн}}$  — магнитный потенциал. Используя (24.35d) для объема внутри эллипсоида, получаем уокеровское уравнение

$$(1 + 4\pi\chi) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) V_{\text{магн}} + \frac{\partial^2 V_{\text{магн}}}{\partial z^2} = 0$$

и для пространства вне эллипсоида

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) V_{\text{магн}} = 0.$$

Граничные условия на поверхности образца сводятся к требованию непрерывности потенциала  $V_{\text{магн}}$  и нормальной слагающей индукции  $\mathbf{h} + 4\pi\mathbf{m}$ . Кроме того, если эллипсоид расположен далеко от стенок резонансной полости, то можно считать, что на бесконечности  $V_{\text{магн}} \rightarrow 0$ . Таким образом, задача сводится к проблеме определения собственных значений с решениями для  $V_{\text{магн}}$ , которые имеют вид произведений присоединенных полиномов Лежандра первого ( $P_n^m(\eta)$ ) и второго ( $Q_n^m(i\xi)$ ) рода на показательную функцию  $\exp(imV_{\text{магн}})$ , где  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\varphi$  — эллипсоидальные координаты\*). Обычно модам придают три целочисленных индекса  $n$ ,  $m$ ,  $r$ , где  $n$  и  $m$  указывают на периодичность переменной состав-

\*) Эллипсоидальные координаты определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} x &= (a^2 - b^2)^{1/2} (1 + \xi^2)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2} \cos \varphi, \\ y &= (a^2 - b^2)^{1/2} (1 + \xi^2)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2} \sin \varphi, \\ z &= (a^2 - b^2)^{1/2} \xi \eta, \end{aligned}$$

$a$  и  $b$  — полуоси эллипсоида:  $(x^2 + y^2)/a^2 + z^2/b^2 = 1$ .

ляющей намагниченности соответственно вдоль координатных осей  $z$  и  $\varphi$ , а  $r$  — корень характеристического уравнения, определяющего резонансную частоту. В этих обозначениях однородная прецессия имеет индексы (110). При более точном расчете необходимо учесть эффекты магнитной анизотропии и пространственную дисперсию (см. [149—151]). Измерения Флетчера и др. [152] показали хорошее согласие с теорией [143, 153]. Диллон и др. [154], пропуская свет через прозрачный ферродиелектрик  $\text{SrVr}_3$ , наблюдали уокеровские моды визуально. Любопытно заметить, что магнетостатические моды наблюдаются в парамагнетиках, например в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [155].

## § 5. Спин-волновой резонанс

Важное значение приобрело за последнее время изучение закономерностей ферромагнитного резонанса в области низких температур, близких к  $0^\circ \text{K}$ . Основному состоянию ферромагнетика соответствует максимальное значение самопроизвольной намагниченности и при этом однородное (с точностью до эффектов, связанных с размагничивающими полями образца). Возбужденным состояниям будет уже соответствовать меньшее значение намагниченности за счет появления некоторых «естественных» неоднородностей. При достаточно низких температурах возбуждения малы, также малы и соответствующие им неоднородности намагниченности. С большой точностью, как было показано в гл. 19, последние можно представить как совокупность плоских волн спиновых возбуждений — спиновых волн (ферромагнонов). Спиновые волны могут возбуждаться и внешним высокочастотным полем. Последнее и приводит к связи явления ферромагнитного резонанса с проблемой спиновых волн (спин-волновой резонанс) (см. обзор Турова [84]).

Так же как и в случае атомных спектров, для переходов в спектре спиновых волн должны выполняться определенные правила отбора: последние существенно зависят от соотношения амплитуд переменного и постоянного магнитного поля при резонансе, а также от соотношения длины волны ВЧ поля и геометрических размеров образца, от степени однородности полей и т. п.

Рассмотрим кратко в рамках феноменологической теории спиновых волн возбуждение ферромагнонов ВЧ магнитным полем \*). Энергия взаимодействия поля  $H_{\sim} = H_0 \exp(i\omega t)$  с намагниченностью  $I(\mathbf{r})$  образца, согласно (23.37), имеет вид

$$\mathcal{E}_{H_{\sim}} = - \int H_{\sim}(\mathbf{r}) \cdot I(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (24.45)$$

При малых амплитудах ВЧ поля ( $H_0 \ll H_0$ ) энергию (24.45) можно считать малым возмущением, инициирующим переходы между энергетическими уровнями в спин-волновом спектре. В случае образца ферромагнитного диэлектрика, когда длина волны ВЧ поля велика по сравнению с размерами образца ( $\lambda \gg L$ ), можно считать, что  $H_0$  не зависит от координат. Тогда после введения операторов рождения  $\hat{b}_k$  и уничтожения  $\hat{b}_k^\dagger$  (если  $H_{\sim}$  направлено вдоль оси  $x$ ) вместо (24.45) находим

$$\mathcal{E}_{H_{\sim}} = - \left( \frac{\mu_B I_0}{2} \right)^{1/2} (H_{\sim})_x \sum_k (\hat{b}_k + \hat{b}_k^\dagger) \delta(\mathbf{k}, 0), \quad (24.46)$$

следовательно, однородное ВЧ поле, как видно из (24.46) и (19.81а), может возбуждать или поглощать ферромагноны с нулевым квазиимпульсом  $\mathbf{k} = 0$ , т. е. правила отбора имеют вид

$$\Delta n_{\mathbf{k}=0} = \pm 1, \quad \Delta n_{\mathbf{k} \neq 0} = 0, \quad (24.47)$$

\* См. Вонсовский, Туоров [156], Туоров [141], Ахизер и др. (1967).

откуда следует (как уже отмечалось), что без учета граничных условий однородное ВЧ поле может вызвать только однородную прецессию магнитного момента образца. Из (24.45) видно, что возбуждения неоднородных типов колебаний, т. е. спиновых волн с  $k \neq 0$  могут возникнуть 1) под действием неоднородного ВЧ поля или 2) при учете конечности образца и граничных условий на поверхности. Первая возможность реализуется в металлических ферромагнетиках, в которых из-за скин-эффекта ВЧ поле неоднородно по объему. Киттель и Херринг [157] обратили внимание на то, что при радиочастотных измерениях в силу скин-эффекта,

вызывающего неоднородность намагниченности, оператор энергии обменного взаимодействия не коммутирует с неоднородной намагниченностью. Это приводит к релаксационным явлениям при резонансе.

Этот вопрос рассмотрели затем Амент и Радо [83], Ахиезер и др. [158]. Подробно он освещен в обзоре Турова [141].

Возможность возбуждения спиновых волн с  $k \neq 0$  однородным ВЧ полем рассмотрел Киттель [159] \*, который предположил, что в поверхностном слое образца на намагниченность дей-

ствуют столь большие силы поверхностной анизотропии (см. гл. 23), что на поверхности образуются узлы спиновых волн. Если образец имеет вид тонкой пленки толщиной  $L$  и поле  $H_0$  перпендикулярно его поверхности, то при этих граничных условиях для нормальных типов колебаний намагниченности в толщине пленки  $L$  должно укладываться целое число полуволн, т. е.  $L = n(\lambda_z/2) = \pi n/k_z$  или  $k_z = \pi n/L$ , где  $n$  — целые числа. Значения  $k_x$  и  $k_y$  при однородном ВЧ поле должны подчиняться прежним правилам отбора (24.47), т. е.  $k_x = k_y = 0$ , а  $k_z$  должно быть таким, чтобы мгновенный магнитный момент образца не был равен нулю. Для этого  $n$  должны быть нечетными целыми числами. Полагая в (19.69)  $k_x = k_y = 0$  и  $k_z = \pi n/L$ , для резонансных частот получим

$$\omega_n = \frac{4A\gamma}{I_0 d} \left( \frac{\pi n}{L} \right)^2 + \gamma H_0, \quad (24.48)$$

где  $\gamma = g|e|/2mc$ ,  $n = 0$  для главного пика — однородной прецессии,  $n = 1, 3, 5, \dots$  для резонанса спиновых волн. Теоретическая формула (24.48) в пленках пермаллоя проверялась экспериментально Сиви и Танненвальдом [161] (рис. 24.9). Более подробное изложение этого вопроса читатель может найти в цитированных выше обзорах [84, 142, 71], а также книгах Морриша (1965) и Ахиезера и др. (1967).

Изучение спин-волнового спектра в тонких ферромагнитных пленках представляет существенный интерес по следующим причинам:

1) Это случай наиболее непосредственного наблюдения спиновых волн.  
2) Измерения на пленках позволяют наиболее точно получить численные значения энергетического обменного параметра (см. гл. 23, а также работу Сирла и Морриша [162]).

3) Как показали Вебер и Танненвальд [163], измерения на пленках дают возможность определить изменения обменного параметра и намагниченности с температурой (и, в частности, установить интервал температур, в котором выполняется закон  $T^{3/2}$ ).

\* См. также Сирл и др. [160].

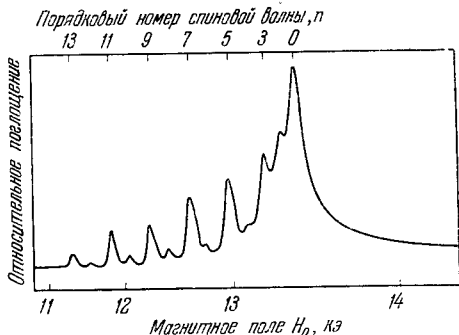


Рис. 24.9. Резонанс спиновых волн в пленке пермаллоя толщиной  $L \approx 3900 \text{ \AA}$ . Числа сверху — порядковые номера возбужденных спиновых волн ( $n$ ) (Сиви и Танненвальд [161]).

4) Данные измерения позволяют исследовать взаимодействие между ферромагнонами и фононами (см., например, Куи [164]). Эти вопросы также детально рассмотрены в работах Суху [165] [см. также Суху (1967)]. Укажем еще работы по магнестатическим модам, спин-волновому резонансу (в том числе и в пленках) [166—182].

### § 6. Связи ферромагнитного резонанса с магнетомеханическими эффектами

В связи с проблемой ферромагнитного резонанса совершенно по-новому встал вопрос о магнетомеханическом отношении  $g$  (фактор Ланде) для ферромагнетиков. Важность этого вопроса в теории ферромагнетизма связана с тем, что решение его позволяет сделать определенные высказывания о природе элементарных носителей магнитного момента в ферромагнетиках. Одним из способов определения магнетомеханического отношения являются гиромагнитные опыты (см. гл. 17), в которых отношение  $g$  определяется из уравнения

$$g_{\text{гиро}} \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta I}{\Delta \mathfrak{M}}, \quad (24.49)$$

где  $I$  — намагниченность, а  $\mathfrak{M}$  — механический момент количества движения единицы объема. В силу закона сохранения момента количества движения полное изменение  $\Delta \mathfrak{M} = 0$ , т. е.

$$\Delta \mathfrak{M}_{\text{полн}} = \Delta (\mathfrak{M}_{\text{реш}} + \mathfrak{M}_{\text{спин}} + \mathfrak{M}_{\text{орб}}) = 0$$

на опыте наблюдается

$$\Delta \mathfrak{M}_{\text{реш}} = -\Delta (\mathfrak{M}_{\text{спин}} + \mathfrak{M}_{\text{орб}}),$$

где  $\mathfrak{M}_{\text{спин}}$  и  $\mathfrak{M}_{\text{орб}}$  — соответственно спиновый и орбитальный механические моменты. Точно так же

$$\Delta I_{\text{полн}} = \Delta (I_{\text{реш}} + I_{\text{спин}} + I_{\text{орб}}),$$

но в этом случае  $\Delta I_{\text{реш}} \approx 0$ . Как известно, для случая свободных спинов  $g_{\text{гиро}}^{\text{эл}} = 2$  и для свободных «орбит»  $g_{\text{гиро}}^{\text{орб}} = 1$ . В ферромагнетиках в намагниченности наряду со спиновыми магнитными моментами участвуют в небольшой доле и орбитальные моменты. Поэтому можно приближенно считать

$$\mathfrak{M}_{\text{орб}} = \kappa_{\text{со}} \mathfrak{M}_{\text{спин}},$$

где  $\kappa_{\text{со}}$  — малый параметр ( $\kappa_{\text{со}} \ll 1$ ). Таким образом, из (24.49) получаем в первом приближении с точностью до членов порядка  $\kappa_{\text{со}}$

$$g_{\text{гиро}} \approx 2 - \kappa_{\text{со}}. \quad (24.50)$$

В опытах по ферромагнитному резонансу, определяя экспериментально резонансную частоту  $\omega_0$ , можно также определить магнето-механическое отношение с помощью формул типа

$$\hbar \omega_0 = g_{\text{рез}} \mu_B H_{\text{эфф}}, \quad (24.51)$$

где  $H_{\text{эфф}}$  — эффективное поле, действующее на прецессирующие моменты, а магнетомеханическое отношение  $g_{\text{рез}}$ , в отличие от  $g_{\text{гиро}}$ , называется *фактором спектроскопического расщепления*. В данном случае также получается

$$g_{\text{рез}} \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta I}{\Delta \mathfrak{M}}.$$

Только в этом случае, как указал впервые Полдер [120] и показали Киттель [119] и Ван-Флек [126],  $g_{\text{рез}} \neq g_{\text{гиро}}$ . А именно, из общих законов квантовой механики имеем  $\Delta \mathfrak{M}_{\text{полн}} = \hbar$ , с помощью волновых функций

первого приближения с учетом спин-орбитального взаимодействия как возмущения можно найти  $\Delta M_{\text{спин}}^z = \hbar$  и  $\Delta M_{\text{орб}}^z = \kappa_{\text{со}} \hbar$ , поэтому  $\Delta M_{\text{полн}}^z \approx \Delta M_{\text{спин}}^z$  и, следовательно,

$$g_{\text{рез}} \frac{e}{2mc} \approx \frac{\Delta (I_{\text{спин}} + I_{\text{орб}})}{\Delta M_{\text{спин}}},$$

а так как  $I_{\text{орб}} = \kappa_{\text{со}} I_{\text{спин}}$ , то

$$g_{\text{рез}} \approx 2 + \kappa_{\text{со}}. \quad (24.52)$$

Из сравнения (24.50) и (24.52) находим теоретическое отношение между фактором спектроскопического расщепления и магнетомеханическим отношением

Таблица 24.1

$$g_{\text{рез}} - 2 \approx 2 - g_{\text{ги́ро}}. \quad (24.53)$$

Сравнение фактора спектроскопического расщепления  $g_{\text{рез}}$  с магнетомеханическим отношением  $g_{\text{ги́ро}}$  для различных ферромагнетиков (из обзора Скотта [184])

Ферромагнетик	$g_{\text{рез}}$	$g_{\text{ги́ро}}$
Ni	2,21	1,84
Co	2,25	1,85
Fe	2,10	1,92
FeNi	2,12	1,91
CoNi	2,18	1,84
Сплав Гейслера ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ )	2,01	1,99
Пермаллой-78	2,07—2,14	1,91
Супермаллой	2,09	1,91
MnSb	2,10	1,98
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	2,19	1,85

Опыты качественно подтверждают это соотношение. В табл. 24.1 приведены опытные данные по измерению  $g_{\text{ги́ро}}$  и  $g_{\text{рез}}$  для различных ферромагнитных веществ.

Детальное сравнение данных табл. 24.1 с формулой (24.53) показывает, что обычно  $(g_{\text{рез}} - 2) > (2 - g_{\text{ги́ро}})$ . Величина  $\kappa_{\text{со}}$ , которая, согласно [119], [126] определяет долю орбитального момента в полной намагниченности ферромагнетика, может быть выражена формулой

$$\kappa_{\text{со}} = -C \frac{\lambda_{\text{со}}}{\Delta}, \quad (24.54)$$

где  $C$  — численная постоянная порядка 1,  $\lambda_{\text{со}}$  — постоянная спин-орбитальной связи и  $\Delta$  — расщепление энергетических уровней иона. Постоянная  $\lambda_{\text{со}}$  может иметь как положительный, так

и отрицательный знаки. Киттель считает, что  $\lambda_{\text{со}} > 0$  для тех ионов переходных металлов, у которых  $3d$ -полоса заполнена меньше чем наполовину, и  $\lambda_{\text{со}} < 0$ , если она заполнена больше чем наполовину. Следовательно, по этой гипотезе  $\lambda_{\text{со}} < 0$  для всех веществ, которые приведены в табл. 24.1. В случае сплава Гейслера  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  значения  $g_{\text{рез}}$  и  $g_{\text{ги́ро}}$  очень близки друг к другу. Если считать, что ответственными за ферромагнетизм являются ионы Mn, то отсюда следует, что они имеют наполовину заполненную электронную  $3d$ -полосу. Используя  $s$  —  $d$ -обменную модель ферромагнетика (см. гл. 20 и [183]), учитывающую обменное взаимодействие между электронами проводимости и ферромагнетизма, можно качественно объяснить нарушение теоретической формулы (24.53) в сплавах Гейслера. Вместо (24.52) имеем

$$g_{\text{рез}} \approx 2 + \kappa_{\text{со}} - \frac{b}{2}$$

и вместо (24.50)

$$g_{\text{ги́ро}} \approx 2 - \kappa_{\text{со}} + b,$$

где  $b$  — величина, зависящая от обменного интеграла  $s$  —  $d$ -модели (см. гл. 20) и самопроизвольной намагниченности. Если  $\kappa_{\text{со}} > 0$ ,  $b > 0$  и  $|b| < |\kappa_{\text{со}}|$ , то

$$(g_{\text{рез}} - 2) > (2 - g_{\text{ги́ро}}).$$

Таким образом, сравнение  $g_{\text{рез}}$  и  $g_{\text{ги́ро}}$  может дать дополнительную ценную информацию о внутренних взаимодействиях в системе электронов ферромагнитных кристаллов (см. также [591]).

## § 7. Ферромагнитные релаксационные процессы и проблема ширины резонансной линии \*)

Важной физической проблемой является вопрос о ширине и форме линий резонансного поглощения. Здесь теория ферромагнитного резонанса встретила с большими трудностями. Под шириной спектральной линии следует понимать расстояние  $\Delta\nu$  по шкале частот при  $H_z = \text{const}$  или по шкале полей  $\Delta H$  при  $\nu = \text{const}$  между ветвями резонансного пика на половине его высоты. Эта ширина оказывается весьма значительной

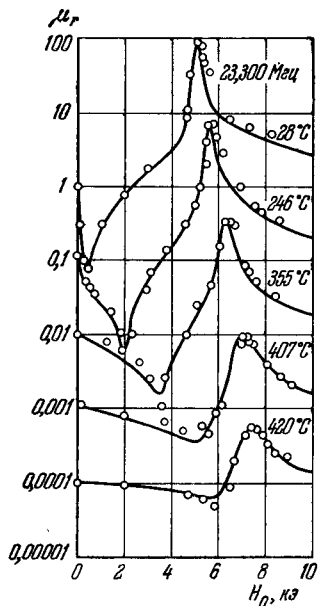


Рис. 24.10. Резонансные кривые (в полулогарифмическом масштабе) эффективной магнитной проницаемости  $\mu_r$  супермаллоя в зависимости от напряженности постоянного магнитного поля  $H_0$  при постоянной частоте микроволнового поля ( $\nu = 24\,000$  Мгц) и различных температурах. Значения температур в  $^{\circ}\text{C}$  указаны цифрами у каждой кривой (Блумбержен [187]).

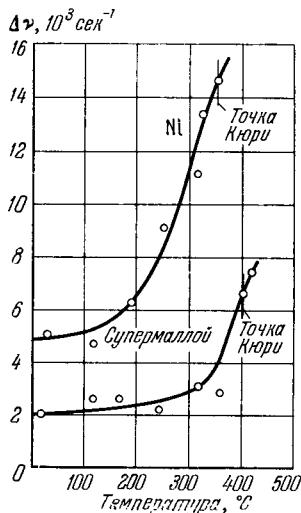


Рис. 24.11. Температурная зависимость ширины резонансных линий  $\Delta\nu$  в Ni и супермаллоэ (Блумбержен [187]).

( $\Delta\nu \approx 10^9 - 10^{10}$  гц;  $\Delta H_z \approx 10^2 - 10^3$  э). Блумбержен [187] экспериментально исследовал температурную зависимость фактора  $g_{\text{рез}}$  и ширину резонансной линии для никеля и супермаллоя от  $28^{\circ}\text{C}$  до точки Кюри ( $358^{\circ}\text{C}$  в Ni и  $400^{\circ}\text{C}$  в супермаллоэ). Вид резонансных кривых для супермаллоя приведен на рис. 24.10, а кривые температурной зависимости ширины линий Ni и супермаллоя — на рис. 24.11. В точке Кюри никаких аномалий не наблюдалось, и кривые  $\Delta\nu(T)$  лишь монотонно возрастали с повышением температуры. Весьма существенно, что из кривых рис. 24.11 видно стремление ширины линий к постоянному «остаточному» значению при  $0^{\circ}\text{K}$ . Фактор  $g_{\text{рез}}$  практически не зависит от температуры с точностью до 2%. Расчет Ахиезера [188] спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, основанный на учете магнитного дипольного взаимодействия (24.42) между ферромагнитными электронами, дает *релаксационные частоты* (величина, обратная времени релаксации), значительно меньше наблюдаемых, и температурную зависимость ширины резонансных линий другую, чем дает опыт.

\*) По этому вопросу см. обзоры Каганова [185], Турова [186, 84], Хааса и Каллена [70], Кеффера [71] и книгу Морриша (1965).

За ферромагнитную релаксацию могут быть ответственны как взаимодействия между самими атомными носителями магнетизма (например, магнитное дипольное взаимодействие в спин-системе), так и взаимодействия между спин-системой и другими подсистемами ферромагнетика (фононами, электронами проводимости, диэлектрической поляризацией в ионных соединениях и т. п.). Формально все эти эффекты можно учесть, вводя в правую часть уравнения движения (24.35) релаксационный член, описывающий затухание

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = -\gamma[\mathbf{I}\mathbf{H}] + [\mathbf{R}[\mathbf{I}\mathbf{H}]],$$

причем  $\mathbf{R}/(-\gamma)$  — суммарный момент неких «сил трения». Таким образом, конец вектора намагниченности под действием вращательных моментов поля и сил трения, движется по спирали, приближаясь к своему равновесному положению (рис. 24.12).

Рис. 24.12. Схематическое изображение затухания прецессии вектора намагниченности в отсутствие ВЧ поля.

Конкретный вид феноменологического учета затухания, т. е. релаксации, а следовательно, конечности ширины линии ЭФР может быть проведен так же, как в случае ЭПР это предложил Блох [189] (см. гл. 13). Впервые это сделано в работе Блумбержена [187]. Однако гораздо раньше несколько иначе учет релаксации провели Ландау и Лифшиц [33] [см., например, формулу (24.15)]. И, наконец, Джилльберт [190] предложил третью форму для учета ферромагнитной релаксации, аналогичную релеевской диссипативной функции в классической механике, а именно

$$-\frac{\alpha}{I} \left[ \mathbf{I} \frac{d\mathbf{I}}{dt} \right].$$

Для слабых высокочастотных полей, когда можно принять, что  $I_z \approx I_s$  уравнения Блоха — Блумбержена, Ландау — Лифшица и Джилльберта эквивалентны. Форма линий поглощения во всех случаях лорентцевская. Исключением является случай феррита с точкой компенсации, где, как показано в работах Вангнесса [191, 192], применение разных форм уравнений приводит к различным результатам. В сильных высокочастотных полях, где уже сказываются нелинейные эффекты (см. ниже § 8), лишь на основании опыта можно отдать предпочтение тому или иному из перечисленных уравнений. Следует также указать, что во всех этих уравнениях не учитывается взаимодействие намагниченности ферромагнетика с полем излучения. Учет этого эффекта, как показал Файн [193], приводит к сдвигу резонансной частоты, а кроме того, увеличивает радиационную ширину линии поглощения (Скродцкий и Кокин [194]).

Мы не имеем возможности детально рассматривать микроскопический механизм ферромагнитной релаксации и отсылаем читателей к цитированным выше обзорам, а также к оригинальным работам [195—228].

## § 8. Нелинейные эффекты и некоторые другие эффекты

**1. Нелинейные эффекты.** Выше уже отмечалось, что при условии малости амплитуды высокочастотного поля по сравнению с величиной напряженности постоянного поля комплексная магнитная восприимчивость определяет линейную связь между переменными составляющими поля и намагниченности. Для полного поля и намагниченности ферромагнетика всегда имеет место существенно нелинейная связь (кривая намагничивания!). В линейном приложении по ВЧ полю это сказывается на том, что тензор магнитной восприимчивости зависит от величины постоянного подмагни-



чивающего поля  $H_0$ . Линейность по отношению к ВЧ полю сама по себе приближенная. При больших амплитудах ВЧ поля возникает нелинейность и между переменными составляющими намагниченности и поля. Это, конечно, ведет к существенному усложнению как самого явления ферромагнитного резонанса, так и его теоретической интерпретации.

До сих пор мы пользовались линейным приближением для зависящих от времени компонент намагниченности  $m_x$  и  $m_y$  (в 24.35а) и предполагали, что  $m_z = 0$  и  $I_z \approx I_0$ . Если теперь предположить, что поперечное ВЧ поле  $H_{\sim}$  велико, то для  $I_z$  и  $\chi''$  для резонанса из соответствующих формул для ЭПР (13.66) и (13.68) находим

$$\frac{I_z(H_{\sim})}{I_0} = \frac{\chi''(H_{\sim})}{\chi''(0)} = [1 + \gamma^2 H_{\sim}^2 \tau_{cp} \tau_{cc}]^{-1}.$$

Из этого уравнения следует, что  $I_z$  и  $\chi''$  должны уменьшаться, когда величина произведения  $\gamma^2 H_{\sim}^2$  становится сравнимой с величиной  $[\tau_{cp} \tau_{cc}]^{-1}$ . Поскольку  $\tau_{cp} \approx \tau_{cc} \approx \gamma^{-1} \Delta H$ , где  $\Delta H$  — ширина резонансной линии, то этот спад должен наблюдаться, когда  $H_{\sim} \approx \Delta H$ . Измерения на никелевом феррите [229, 230] показали совсем иное поведение величин  $I_z(H_{\sim})$  и  $\chi''(H_{\sim})$  (рис. 24.13); величина  $\chi''$  начинает резко уменьшаться, когда  $H_{\sim} \ll \Delta H$ , а величина  $I_z$  при этом остается практически неизменной и близкой к  $I_0$  (т. е. угол прецессии не возрастает заметным образом с ростом  $H_{\sim}$ ). Кроме того, при больших ВЧ полях при более низкой частоте, чем частота ЭФР, появляется добавочное поглощение с очень широкой линией. Видно, что здесь обычная теория релаксации неприменима и что необходимо какое-то новое приближение. Это и было проведено впервые в работах Сула [231, 232].

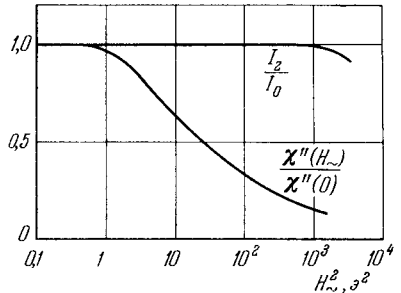


Рис. 24.13. Зависимость восприимчивости  $\chi''$  (отношения  $\chi''(H_{\sim})/\chi''(0)$ ) и относительной намагниченности насыщения ( $I_z/I_0$  в пике основного резонанса как функции  $H_{\sim}$  в монокристалле никелевого феррита ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) (Блумбергер [187]).

Весьма важным нелинейным эффектом при ЭФР является автопараметрическое возбуждение колебаний магнитного момента при больших амплитудах ВЧ поля. Спин-волновые колебания можно считать квази независимыми лишь в линейном приближении. Нелинейность движения намагниченности делает эти колебания взаимодействующими — возникает обмен энергии между ними. Интересно, что в этих условиях нелинейности спин-волновые колебания не всегда затухают. Если присутствует какое-нибудь внешнее переменное во времени воздействие с достаточно большой амплитудой (выше определенного порогового значения) и частотой  $\omega$ , то может возникнуть неустойчивость спиновых волн с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (связанными в простейшем случае с  $\omega$  соотношением  $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ ). Их амплитуды будут расти во времени, пока не войдут в игру какие-нибудь другие нелинейные эффекты более высоких порядков и система не перейдет в новое равновесное состояние (предельный цикл).

Как показал Сул [231], при наличии однородной прецессии магнитного момента при ЭФР в нелинейном режиме одна из спиновых волн изменяет характер этой прецессии, создавая эффективное поле, действующее на другую спиновую волну. Однородная прецессия осуществляет тем самым ковенное взаимодействие между спин-волновыми колебаниями. Если при этом выполняются определенные соотношения фаз между однородной прецессией намагниченности и спин-волновыми модами, то указанное взаимодействие может усиливать и возбуждать спин-волновые колебания за счет энергии однородной прецессии, созданной в свою очередь внешним ВЧ полем. Этот эффект представляет собой типичный пример автопараметрического резонанса, являющегося следствием нелинейности спин-системы ферро- или ферримангнетика \*).

Однородная прецессия, представляя собой колебание подкачки, модулирует на своей частоте параметры ферромагнитной среды, в которой возбуждаются спин-волновые колебания. Естественно, что подкачка может осуществляться не только однородной прецессией магнитного момента, но и непосредственно внешним электромагнитным полем, упругими колебаниями (фононами) и самими же спин-волновыми колебаниями. Более детальное микроскопическое рассмотрение суловской неустойчивости основывается на 3- и 4-фононных процессах распада ферромагнонов (по Ахизеру [188]). Подробнее всего они рассмотрены в обзоре Хааса и Каллена [70].

Можно также рассмотреть нелинейные эффекты в продольном ВЧ поле (параллельная накачка). Идею и разработку такой постановки проблемы независимо и одно-

\*) Явление автопараметрического резонанса было детально изучено еще в 30-е годы школой академика Л. И. Мандельштама (см., например, Л. И. Мандельштам [233]).

временно предложили Моргенталер [234] и Шлеман и др. [235], а также Каганов и Цукерник [236] \*).

Нелинейные параметрические эффекты при ЭФР открыли большие возможности для изучения магнитно-упорядоченных сред и в чисто практическом аспекте. В частности, метод возбуждения монохроматических когерентных спин-волновых колебаний большой амплитуды позволяет изучить природу взаимодействий как внутри самой спин-системы, так и спин-фононное взаимодействие. Связь нелинейных эффектов с процессами релаксации при ЭФР дает новый источник информации о параметрах релаксации спиновых волн, например, через измерения пороговых значений подкачки (что является более удобным, чем оценка параметров релаксации по ширине резонансных пиков).

Нелинейные эффекты, присущие ЭФР, открывают богатые возможности для практического использования этого явления в современной радиоэлектронике, а именно в технике СВЧ. Главное внимание при этом, конечно, уделяется использованию явления ЭФР в полупроводниковых ферромагнетиках — ферритах, в которых малы потери на вихревые токи, весьма интенсивные в полях СВЧ в металлических ферромагнетиках. Среди возможностей (далеко еще не исчерпанных) использования нелинейных эффектов при ЭФР в полях СВЧ упомянем следующие: детекторы, умножители и преобразователи частоты, ограничители мощности, усилители и генераторы СВЧ колебаний и т. п. Подробности этих интересных вопросов читатель может найти в обзорной работе Гуревича [244], Моносова и Вашковского [245], Даймона [69], Кеффера [71], в книге Морриша (1965), в диссертации Старобинца [246] (см. также [247—276]) и, в особенности в монографии Моносова [589].

**2. Ферромагнитный резонанс в ненасыщенных образцах.** Резонансное поглощение ВЧ магнитного поля довольно детально исследовалось в ферромагнитных диэлектриках, обладающих доменной структурой. При этом наблюдаются две области магнитной дисперсии. Одна из них, обусловленная однородной прецессией намагниченности доменов, о которой шла речь выше, и которая изучалась, например, в работах [277—281]. Другая была обнаружена в области радиочастот [42, 45, 282, 283] и связана с колебаниями доменных границ (см. § 2).

Наиболее полно эту задачу решили Власов и Оноприенко [284], которые, используя динамические свойства граничных слоев, путем введения эффективной массы единицы площади границы по Дёрингу [41], произвели расчет собственных частот связанных колебаний, обусловленных прецессионным движением намагниченности в доменах и колебаниями границ между доменами, в магнитно-одноосных монокристаллических эллипсоидальных образцах ферромагнетиков. Они показали для этого случая существование трех собственных частот и нашли их зависимость от величины и направления постоянного подмагничивающего поля относительно кристаллографических осей. Теоретическое (по методу Власова — Оноприенко) и экспериментальное исследование связанных колебаний намагниченности в доменах и доменных границах в кубических монокристаллах ферритов с отрицательной константой магнитной анизотропии произвели Дудкин и Пильщиков [285]. Теоретические и экспериментальные исследования резонанса доменных границ и независимо резонанса намагниченности в доменах проводилось многими авторами [42, 90, 106, 283, 286—295].

**3. Спин-фононное взаимодействие.** В связи с проблемой ЭФР большой интерес вызывает вопрос о спин-фононном взаимодействии и о вызываемых им связанных магнитоупругих волнах. Поскольку обменное и магнитное взаимодействия зависят от межатомного расстояния, то модуляция этого расстояния при колебаниях

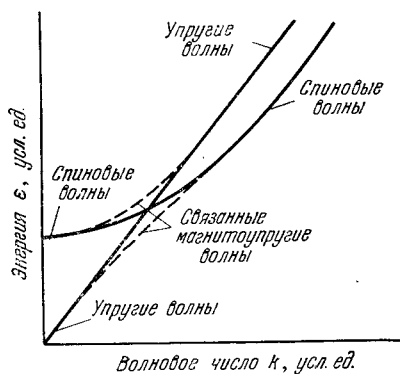


Рис. 24.14. «Перепутывание» энергетических спектров спиновых волн и фононов, обусловленное магнитоупругим взаимодействием.

решетки приводит, как впервые показал Ахиезер [188], к ферромагнито-фононному взаимодействию. В случае антиферромагнетиков этот вопрос рассмотрели Пинкус и Винтер [296].

Благодаря магнитоупругому взаимодействию [см. (23.14)] появляется связь между магнитными колебаниями электронной системы и акустическими колебаниями кристаллической решетки. Это впервые установили Туров и Ирхин [297] и затем развили Ахиезер и др. [298], Киттель [299], Шлеман [300], Шлеман и Джозеф [301], Ишмухаметов [302]. На рис. 24.14 показано, как «перепутывается» энергетический спектр спиновых волн и фононов из-за магнитоупругой связи, которая и приводит к появлению участка спектра со связанными магнитоупругими волнами. В настоящее время начали усиленно экспериментально изучать эти колебания (см., например, [303—316]).

\* Это поглощение было обнаружено в иттриевом гранате в работах [237—239], см. также [240—243].

## § 9. Ферримагнитный и антиферромагнитный резонанс

**1. Резонанс в ферримагнетиках.** Особенности магнитного резонанса в ферримагнетиках обусловлены наличием двух или более магнитных подрешеток. Для определения влияния этой структуры на резонансные частоты собственных колебаний необходимо совместное решение уравнений (24.35) для каждой подрешетки

$$\frac{d\mathbf{I}_i}{dt} = -\gamma_i [\mathbf{I}_i \mathbf{H}_i],$$

где  $\mathbf{H}_i$  — эффективное поле в  $i$ -й подрешетке. Оно складывается из внешнего поля  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_\sim$ , эффективного поля анизотропии  $\mathbf{H}_A$  и внутреннего молекулярного поля  $\mathbf{H}_E$  [см. (22.141) и (22.142)], обусловленного обменной связью подрешеток (при конечных размерах образцов, строго говоря, необходим учет размагничивающих полей поверхностных полюсов). В простейшем случае двухподрешеточного ферримагнетика ( $i = 1, 2$ ) получаем четыре однородных уравнения типа (24.35а) для поперечных компонент намагниченностей подрешеток  $m_{1x}, m_{2x}, m_{1y}, m_{2y}$ . Отсюда получаем секулярную задачу для определения резонансных частот. Впервые эту проблему рассмотрели Каплан и Киттель [317], затем Вангснес [318] и Броун и Парк [319]. Предположим для упрощения, что поля анизотропии  $\mathbf{H}_A$  и  $-\mathbf{H}_A$ , действующие на антипараллельные намагниченности двух подрешеток, совпадают по направлению с осью  $z$ . Тогда решение секулярного уравнения будет иметь вид

$$\begin{aligned} \omega_{1,2} = \gamma_+ H_0 \pm \gamma_- H_A + \frac{1}{2} N_{12} (\gamma_2 I_1 + \gamma_1 I_2) \pm \\ \pm \left\{ (\gamma_+ H_A \pm \gamma_- H_0) [\gamma_+ H_A + \gamma_- H_0 - N_{12} (\gamma_2 I_1 - \gamma_1 I_2)] + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} N_{12}^2 (\gamma_2 I_1 + \gamma_1 I_2)^2 \right\}^{1/2}, \end{aligned}$$

где  $\gamma_{\pm} = (\gamma_1 \pm \gamma_2)/2$ , а  $N_{12}$  — постоянная молекулярного поля  $\mathbf{H}_E$  (обозначенная в (22.141) и (22.142) через  $n_x$  и  $n_x$ ). Поскольку  $H_E \gg H_0$  и  $H_A$ , то выражение для  $\omega_{12}$  можно разложить в ряд по параметрам малости  $H_0/N_{12}I_i$  и  $H_A/N_{12}I_i$ . Пренебрегая членами разложения, малыми относительно  $N_{12}^{-1}$ , мы сильно упрощаем задачу. Из уравнения для  $\omega_{12}$  тогда получаем частоты двух типов колебаний — низкочастотных и высокочастотных.

*а. Низкочастотный тип колебаний.* В этом случае при  $H_A = 0$  получаем обычную для ферромагнитного резонанса частоту (см. 24.36)

$$\omega_1 = \gamma_{\text{эфф}} H_0.$$

Отличие от обычного ферромагнитного случая заключается в том, что параметр  $\gamma$  заменяется эффективным магнетомеханическим отношением

$$\gamma_{\text{эфф}} = \frac{|\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2|}{\left| \frac{\mathbf{I}_1}{\gamma_1} + \frac{\mathbf{I}_2}{\gamma_2} \right|} = \frac{|\gamma_1 \mathbf{S}_1 + \gamma_2 \mathbf{S}_2|}{|\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2|},$$

где  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$  — моменты количества движения подрешеток.

Связанные сильным обменным взаимодействием прецессирующие намагниченности подрешеток при этом типе колебаний остаются строго антипараллельными ( $[\mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2] = 0$ ), как это видно из рис. 24.15, а. Из формулы для  $\gamma_{\text{эфф}}$  следует, что эффективный фактор спектроскопического расщепления  $g_{\text{эфф}} = \gamma_{\text{эфф}} 2mc/|e|$  зависит от температуры и состава образца. Поэтому его измерение в ферримагнетике вместе с результирующей намагниченностью  $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$  дает информацию о распределении ионов по подрешеткам (см. Гортер [320], Сمارт [321]).

б. Высокочастотный (или «обменный») тип колебаний. Этот тип колебаний, для которого  $[I_1 I_2] \neq 0$  (см. рис. 24.15, б) определяется молекулярным полем  $H_E$ . На принципиальную возможность резонансного поглощения, связанного с внутренним обменным полем, впервые указал еще Дорфман [322]. Если  $H_E \gg H_0$ ,  $H_A$ , то резонансная частота  $\omega_2$  этого типа становится равной

$$\omega_2 = \omega_E = N_{12} |\gamma_2 I_1 + \gamma_1 I_2| = N_{12} \gamma_1 \gamma_2 |S|,$$

где  $S = S_1 + S_2$ . Частота  $\omega_E \gg \omega_1$ . Каплан и Киттель [317] отмечали, что типичные значения  $\omega_E$  должны лежать в инфракрасной области частот. А именно, для ферримagnетиков с  $\Theta_N \gg 100^\circ \text{K}$  частота  $\nu_E = \frac{\omega_E}{2\pi} \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ гц}$ , т. е. она находится в миллиметровой или субмиллиметровой области.

Приведенная выше схема расчета для двух подрешеток была обобщена на произвольное их число (Вангнесс [323]), а также для неколлинеарных магнитных структур (см., например, Вангнесс [324]).

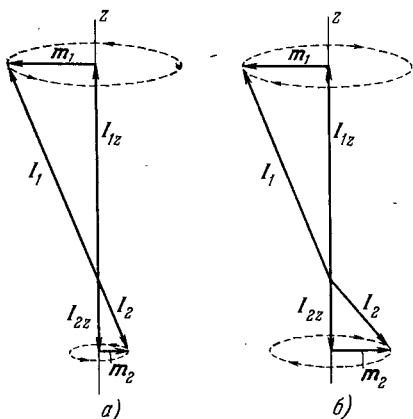


Рис. 24.15. Прецессия векторов намагниченностей подрешеток в феррите. а) Низкочастотный тип колебаний; б) высокочастотный тип колебаний.

Вангнесс [325] первый обратил внимание на важность точек компенсации при ферримagnитном резонансе, когда обращается в нуль либо результирующая намагниченность  $I_1 - I_2 = 0$  (магнитная компенсация), либо механический момент  $S_1 - S_2 = 0$  (компенсация момента количества движения). Обе эти области близки к предельному случаю антиферромагнетизма. Вангнесс показал, что в областях компенсации величина обменной резонансной частоты резко падает и она может попасть в ту же микроволновую область, где лежит частота обычного резонанса  $\omega_1$ .

Экспериментально обменный тип ферримagnитного резонанса наблюдали в литиевом феррите-хромите [326], в феррите-гранате гадолиния [327—330]. Эти измерения позволяют определить константу молекулярного поля. Укажем еще ряд работ по изучению ЭФР в ферритах [331—367] и, в частности, в ферритах со структурой граната [368—399]. Интерес именно к этому типу ферритов обусловлен исключительной узостью резонансного пика, что имеет большой интерес для практических применений.

**2. Резонанс в антиферромагнетиках.** Теория электронного антиферромагнитного резонанса (ЭАФР) была развита в работах Киттеля [400], Нагамия [401—403] (см. также [404—407]). Детальное изложение этого явления можно найти в обзорах Нагамия и др. [408], Фонера [68], Кеффера [71] в книге Морриша (1965), к которым мы и отсылаем читателей. Здесь мы дадим лишь самое краткое изложение сути теории этого явления.

Теоретическое рассмотрение ЭАФР было начато раньше, чем ферримagnитного резонанса. Но для нас удобнее рассмотреть ЭАФР как предельный случай последнего. Ограничиваясь опять случаем двух одинаковых подрешеток  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ ,  $H_{A1} = H_{A2} = H_A$  и считая, что при  $0^\circ \text{K}$   $I_1 = I_2 = I_s$  (когда поле приложено вдоль направления антиферромагнетизма) для собственных частот находим

$$\omega_{\text{рез}}^{(\pm)} = \mp \gamma H \pm \gamma [H_A (H_A + 2N_{12} I_s)]^{1/2},$$

два типа корня  $\omega_{\text{рез}}^{(+)}$  и  $\omega_{\text{рез}}^{(-)}$  соответствуют внешнему полю  $H$ , направленному вдоль и против  $I_1$ . Поскольку подрешетки физически эквивалентны, следует рассматривать лишь один корень, например  $\omega_{\text{рез}}^{(+)} = \omega_{\text{рез}}$ . В отсут-

ствие внешнего поля имеем

$$\omega_{\text{рез}} = \pm \gamma [H_A (H_A + 2N_{12}I_s)]^{1/2}.$$

Поэтому для антиферромагнетика при  $H = 0$  имеет место вырождение резонансных частот. При  $H \neq 0$  это вырождение снимается\*), но прецессия, как и при  $H = 0$ , происходит в противоположных направлениях вокруг направления поля, пока один из корней не обращается в нуль при

$$H = [H_A (H_A + 2N_{12}I_s)]^{1/2} \approx (2H_A N_{12}I_s)^{1/2} = (2H_A H_E)^{1/2}.$$

Из (22.956) следует, что при этом поле происходит опрокидывание подрешетки. Естественно, что при этом значении поля и выше него условия для резонансных частот ЭАФР меняются — имеет место ориентационный резонанс (см. Нагамий [402]).

Далее можно рассмотреть различные случаи взаимной ориентации подмагничивающего поля  $H_0$  и оси антиферромагнетизма  $z$  и т. п. За подробностями отсылаем читателя, например, к обзору Фонера [68].

Имеется уже большая литература по экспериментальному определению резонансных частот в антиферромагнетиках, а также в слабых ферромагнетиках [409—418]. Численные данные можно найти в обзорах Фонера [68] и Кеффера [71]. См. также оригинальные работы [419—503].

## § 10. Магнитная вязкость

Уже очень давно при изучении ферромагнитных явлений было обнаружено явление магнитного последствия или магнитной вязкости (Юинг [504]; Релей [505]). На первый взгляд казалось, что причиной магнитного последствия являются вихревые токи. Действительно, начальная стадия временного спада намагниченности, как показали тщательные исследования Введенского [506], в основном определяется вихревыми токами.

Телеснин и др. [507—514] исследовали явление магнитного последствия на участках кривой намагничивания железа, соответствующих максимальной проницаемости. В этих исследованиях была разработана методика, гарантировавшая возможность наблюдения изменений намагниченности в течение промежутков времени порядка  $10^{-6}$  сек. Миткевич [515] в ряде работ показала, что эффекты последствия нельзя целиком объяснить одним задерживающим действием вихревых токов. Наряду с этим играет существенную роль своеобразная «магнитная вязкость», природа которой связана с процессами технического намагничивания. К этим же выводам привели и указанные работы Телеснина. На рис. 24.16 показана кривая временного спада намагниченности (в условных единицах) в сплаве Fe — Ni по измерениям Телеснина и др. [513]. Кривая б на рис. 24.16 соответствует случаю, когда изменение намагниченности вызывается лишь задерживающим действием вихревых токов. Эта кривая рассчитывалась по теории Введенского [506]. Исследуя магнитную вязкость в растянутых проволоках из двух Fe — Ni-сплавов (с 43 и 78,5 ат. % Ni), Телеснин и др. [513] обнаружили новое явление — запаздывающие скачки намагниченности, которые могут происходить

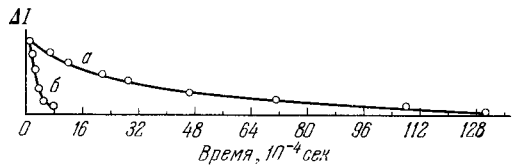


Рис. 24.16. Временной спад намагниченности ( $\Delta I$  в условных единицах) в сплаве Fe — Ni. а — кривая, полученная для случая наличия обоих механизмов — вихревых токов и вязкости; б — кривая для случая, когда спад целиком определяется действием вихревых токов (Телеснин и др. [513]).

\*) Оно может быть снято и при  $H_0 = 0$ , например, в антиферромагнетике с орторомбической решеткой, когда эффективные поля анизотропии вдоль осей  $x$  и  $y$  будут различны:  $H_A^{(x)} \neq H_A^{(y)}$  (см. Накамура [407]).

через интервалы времени до 5 минут после окончания основного спада намагниченности. Это явление связано с тем, что под действием наложенных внешних упругих натяжений в материале возникают неустойчивые (метастабильные) состояния граничных слоев между доменами, которые начинают смещаться после того, как исчезнет небольшой потенциальный барьер, задерживающий границу в положении, соответствующем относительному минимуму свободной энергии.

Рихтер [516] обнаружил очень резкую зависимость магнитного последствия от температуры. Исследуя магнитные временные свойства мягкого магнитного материала (карбонильное железо), он обнаружил, что при температуре  $-12^{\circ}\text{C}$  спад намагниченности продолжается в течение десятка минут, а при  $+100^{\circ}\text{C}$  весь эффект магнитного последствия завершается за  $10^{-2}$  сек.

Резкая температурная зависимость магнитной вязкости с такими же временами релаксации, как и для механического последствия в том же материале, позволяет высказать предположение, что оба эти явления тесно связаны между собой. При намагничивании ферромагнетика в области слабых полей (где, как правило, и наблюдается магнитная вязкость) мы имеем в основном процессы смещения границ между доменами. При смещении границ из-за магнитострикции возникают внутренние напряжения. Их равновесное распределение устанавливается не сразу, а благодаря механическому последствию, с конечной скоростью. В более пластичных материалах с большим временем релаксации для механического последствия следует ожидать и более развитого явления магнитного последствия. При этом на условия равновесия границ между доменами могут оказывать влияние такие процессы, как диффузия примесей, распад твердых растворов, явление упорядочения атомов в кристаллической решетке сплавов и т. п. Температурная зависимость магнитного последствия исследована также в работах [517, 518].

Магнитное последствие может приводить не только к изменению величины намагниченности «вязкого» ферромагнетика со временем, но и к изменению характера процессов намагничивания. Наиболее ярко это проявляется в так называемом *спаде магнитной проницаемости* или *дезакомодации*.

Снук [519] развил феноменологическую теорию временного спада проницаемости, в которой он постулирует существование времени релаксации, не связывая его с магнитными и механическими параметрами кристалла. Он основывался на предположении о связи этого явления с упругим последствием. Границы между доменами после размагничивания попадают в какие-то «свежие» места кристаллической решетки металла. Из-за неоднородности намагниченности в этих граничных слоях возникают заметные градиенты магнитострикционных напряжений. Как показал Горский [520], в такие места кристалла с большими градиентами напряжений должна идти заметная диффузия примесей в кристалле. Эта диффузия вызывает заметное перераспределение внутренних напряжений, и можно ожидать, что граница между доменами «продавит» себе со временем более глубокую «потенциальную яму». Для смещения границы из этой «ямы» требуются большие поля, что приводит к уменьшению проницаемости со временем.

Снук [521] предложил общую теорию магнитного последствия, которая дает возможность в единой схеме учесть и временное изменение намагниченности и временной спад проницаемости. Согласно Снуку, временные эффекты в ферромагнетике можно условно разделить на *ионные* и *электронные*. Первые связаны со структурными изменениями в кристаллической решетке, а вторые — с перераспределением электронной плотности  $3d$ - и  $4s$ -электронов.

Янус и Дрожжина [522] исследовали временной спад проницаемости в Fe — Si и обнаружили, что его рафинирующая термообработка не ослаб-

ляет временного спада проницаемости, в противоположность теории и опытам Снука [519, 521] с карбонильным железом, где аналогичная обработка (отжиг в водороде и затем в вакууме) полностью уничтожила временной спад. Кроме того, кривые, полученные в опытах Януса и Дрожжиной, не всегда совпадают с теоретическими кривыми Снука. Это указывает, что существующая теория временного спада проницаемости требует дальнейшего уточнения.

По экспериментальному изучению спада магнитной проницаемости имеется довольно обширная литература; упомянем, например, [523—536]. Теория этого явления рассмотрена в работе Дитца [537].

Сильный эффект временного спада проницаемости наблюдается в магнетите. Этот случай, как показали опыты Януса и др. [538], в общем охватывается теорией Снука. Снук [521] для временного спада проницаемости наблюдал очень большие времена релаксации в смешанных марганцово-цинковых ферритах. Существование большого эффекта при низких температурах, когда процессы диффузии ионов практически не происходят, наводят на мысль, что этот эффект магнитного последствия обусловлен перестройкой электронной плотности. Однако до сих пор нет еще достаточной ясности в теории магнитной вязкости в ферритах. Упомянем лишь ряд экспериментальных исследований явления магнитной вязкости в ферримагнетиках-ферритах, а именно Крупичка и др. [539—542], Пликетта [543], Брагинского [544], Акаши и Окада [545], Телеснина и Макарова [546], Мерсерона [547], Розенбаума [548], Большой и Андреевой [549].

Стритт и Уолли [550] и Стритт и др. [551] развили формальную теорию магнитной вязкости, предположив, что она связана с активационно-энергетическими процессами. На некоторой стадии намагничивания ферромагнетиков, следующей за внезапным изменением величины намагничивающего поля, векторы самопроизвольной намагниченности некоторого числа доменов находятся в «метастабильном» состоянии. Под влиянием тепловых флуктуаций эти домены переходят из метастабильного состояния в термодинамически устойчивое, что и приводит к временному изменению результирующей намагниченности. Нарастание намагниченности  $\Delta I$  со временем  $t$  происходит при этом по закону

$$\Delta I(t) = \Delta_0 \bar{\tau} f_0(\mathcal{E}) k_B T \ln t, \quad (24.55)$$

где  $\Delta_0 \bar{\tau}$  — среднее изменение намагниченности при отдельной флуктуации в одном домене, а  $f_0(\mathcal{E})$  — функция распределения (для начального момента времени) числа доменов по величине энергии активации  $\mathcal{E}$ , необходимой для изменения их намагниченности. Для скорости изменения намагниченности получается формула

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\Delta_0 \bar{\tau} f_0(\mathcal{E}) k_B T}{t} [1 - \exp(-ct)]. \quad (24.56)$$

Эту формальную схему авторы применили для объяснения явлений магнитной вязкости в высококоэрцитивном сплаве альнико \*) и в ферритах. Их теория носит чисто формальный характер, как и упомянутая выше теория Снука, и не объясняет физического механизма явления.

Телеснин [556] показал, что из (24.55) и (24.56) следует обнаруженное им ранее на опыте соотношение (см. [507—509, 512]) между временем релаксации магнитной вязкости  $\tau$  и величиной дифференциальной восприимчивости  $\chi_d$ , которое имеет вид

$$\tau = A \frac{\chi_d}{T}, \quad (24.57)$$

\*) Изучению магнитной вязкости сплава альнико посвящены также исследования Булгакова и Кондорского [552, 553], Филлипса и др. [554]; см. также [555].

где  $T$  — абсолютная температура, а  $A$  — постоянная. Таким образом, согласно (24.57), время релаксации прямо пропорционально  $\chi_d$  и обратно пропорционально температуре. Это соотношение Телеснин назвал *первым правилом магнитной вязкости*.

Измерения Телеснина [556] на образцах Ni с резко различными значениями  $\chi_d$  и при  $T = \text{const}$  показали, что коэффициент  $A$  (коэффициент магнитной вязкости) остается приблизительно постоянным. Но если изменить величину упругих натяжений, то величина  $A$  изменяется, что связано, по-видимому, с изменением функции распределения  $f_0(\mathcal{E})$  из (24.56), которая входит в выражение для  $A$ .

Кроме того, Телеснин обнаружил, что  $\tau$  не зависит от величины изменения магнитного поля  $\Delta H$ , которое производится перед измерением, а целиком определяется конечным состоянием ферромагнетика. Этот опытный факт Телеснин назвал *вторым правилом магнитной вязкости*. Отклонения от этого правила наблюдаются лишь при малых значениях  $\tau$ .

Телеснин [510, 511], а также Таока [557], исследуя магнитную вязкость ферромагнитного сплава Ni<sub>3</sub>Mn, а также ряда высококоэрцитивных сплавов (викаллой, альнико и магнико), обнаружили для нисходящей ветви петли гистерезиса (между  $I_r$  и  $I = 0$ ) очень большие значения времен релаксации, например до 180 сек в частично упорядоченном сплаве Ni<sub>3</sub>Mn. Эту аномально большую вязкость он назвал «сверхвязкостью» и предположил, что это явление обусловлено кинетикой процессов упорядочения в этих сплавах. См. также по этому поводу работы Телеснина и Курицкой [558—560], Ремизова [561], Вайля [562].

Влияние диффузионных процессов на магнитную вязкость исследовано в работах Бриссоно [563], Клейна [564]. См. также работы Биорчи и др. [565].

Неель [566] (см. также Бриссоно [567]) развили теорию магнитного последействия для случая очень слабых полей (область Релея), меньших чем величина коэрцитивной силы. В основу теории положено предположение, что тепловые флуктуации позволяют граничным слоям между доменами преодолевать препятствия, характеризующие критическим полем  $H_{кр}$ , под действием внешнего поля  $H$ , меньшего  $H_{кр}$ . Действие тепловых флуктуаций оказывается в общем эквивалентным действию затухающего переменного магнитного поля. На основе этих предположений получены формулы для ряда магнитных величин (зависимость начальной проницаемости и остаточной намагниченности от внешнего поля  $H$ , времени и нагрева образца). Выводятся выражения для обратимой восприимчивости, потерь в слабых переменных магнитных полях и т. п. Измерения Барбье [568], Пескетти и Барбье [569], Либурти [570] и Лейнхоса [571] качественно подтвердили основные выводы теории Нееля.

Влияние упругих и пластических деформаций высокого давления на магнитную вязкость исследовано соответственно в работах Босмана и Броммера [572], Крингса [573] (см. также [574]), Босмана и др. [575].

Связь магнитного последействия с дислокационной структурой исследована в работах Биорчи и др. [565, 576], со скачками Баркгаузена — в работе Биттела и Вестербура [577], а влияние облучения нейтронами на магнитное последействие изучалось в работах Мозера и Дотреппа [578] и быстрыми электронами — в работе Перетто и др. [581], Зеегера и др. [579] и Вальца [580]. Белов и др. [582] исследовали магнитную вязкость редкоземельных металлов, а Ламбек [583] — тонких пленок.

О дальнейшем развитии исследований по магнитной вязкости см. обзоры Ратенау [528, 584], книгу Кнеллера (1962), а также работы Кратохвильовой [585], Ноулса [586], Кронмюллера и др. [587] и, наконец, еще обзорную работу Кронмюллера [588].



1. В. К. Аркадьев, ЖРФХО, часть физ. 45, 103 (1913).
2. В. К. Аркадьев, ЖРФХО, часть физ. 45, 312 (1913).
3. Сборник «Проблемы электротехнического металла», ОИИ АН СССР, ред. В. К. Аркадьев, Изд. АН СССР, М., 1938.
4. Сборник «Практические проблемы электромагнетизма», ред. В. К. Аркадьев, Изд. АН СССР, М.—Л., 1939.
5. Сборник «Проблемы ферромагнетизма и магнетодинамики», ред. В. К. Аркадьев, Изд. АН СССР, М.—Л., 1946.
6. М. Розовский, ЖЭТФ 14, 402 (1944).
7. А. Н. Тихонов, ЖЭТФ 7, 138 (1937).
8. R. Веcker, Ann. der Phys. 27, 123 (1936).
9. E. Hinz, Ann. der Phys. 19, 143 (1934).
10. Б. А. Введенский, ЖРФХО, часть физ. 58, 241 (1926).
11. W. A. Ellwood, V. E. Legg, J. Appl. Phys. 8, 351 (1937).
12. М. А. Дивильковский, М. И. Филиппов, ЖЭТФ 5, 508 (1935); 6, 2 (1936).
13. М. А. Дивильковский, ЖТФ 8, 433 (1939).
14. С. М. Рытов, ЖЭТФ 10, 180 (1940).
15. Д. И. Маш, П. Енушков, ЖТФ 8, 1986 (1938).
16. Д. И. Маш, ЖТФ 9, 339 (1939).
17. L. Sponck, Physica 8, 426 (1941).
18. E. Hagen, H. Rubens, Ann. der Phys. 1, 352 (1900); 8, 1 (1902); 11, 873 (1903).
19. В. К. Аркадьев, ЖРФХО, часть физ. 58, 159 (1926).
20. О. И. Велецкая, ЖЭТФ 5, 322 (1935); 6, 5 (1936).
21. К. А. Волкова, Zs. Phys. 74, 388 (1932).
22. О. И. Велецкая, В. М. Гойтанников, Сб. «Практические проблемы электромагнетизма», Изд. АН СССР, М., 1939, стр. 73.
23. Н. Н. Малов, Журн. прикл. физ. 6, 26 (1929); Zs. Phys. 74, 431 (1932).
24. P. Hermann, Zs. Phys. 84, 565 (1933).
25. R. Goldschmidt, Helv. Phys. Acta 9, 40 (1935).
26. K. Greisheimer, Ann. der Phys. 17, 203 (1933).
27. M. Strutt, K. Knoll, Physica 7, 635 (1940).
28. И. М. Кирко, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 561 (1952).
29. Н. Г. Катков, К. М. Поливанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 419 (1954).
30. Л. А. Фоменко, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1310 (1957); УФН 64, 669 (1958); ФММ 8, 150 (1959).
31. В. К. Аркадьев, Ann. der Phys. 58, 105 (1919).
32. В. К. Аркадьев, ДАН СССР 8, 204 (1935).
33. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. UdSSR 8, 153 (1935).
34. R. Веcker, Phys. Zs. 39, 856 (1938).
35. R. Веcker, Ann. der Phys. 36, 340 (1939).
36. R. Веcker, J. phys. rad. 12, 332 (1951).
37. R. Веcker, Zs. Phys. 133, 134 (1952).
38. G. T. Rado, Phys. Rev. 83, 82 (1951).
39. G. T. Rado, Rev. Mod. Phys. 25, 81 (1953).
40. Н. С. Акулов, Г. С. Криччик, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 523 (1952).
41. W. Döring, Zs. Naturforsch. 3a, 373 (1948).
42. Т. М. Перекалина, А. А. Скорчинский, Д. Г. Санников, ЖЭТФ 40, 441 (1961).
43. J. H. Winter, Phys. Rev. 124, 452 (1961).
44. Л. Г. Оноприенко, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1965.
45. G. T. Rado, R. W. Wright, W. H. Emerson, Phys. Rev. 80, 273 (1950).
46. G. T. Rado, R. W. Wright, W. H. Emerson, A. Terric, Phys. Rev. 88, 909 (1952).
47. Ch. Kittel, J. K. Galt, Solid State Physics, vol. 3, Acad. Press Inc., N.Y., 1956, p. 439.
48. К. М. Поливанов, ДАН СССР 32, 3, 181 (1941).
49. К. М. Поливанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 449 (1952).
50. L. Néel, Ann. Inst. Fourier 3, 301 (1951).
51. G. Broower, J. Appl. Phys. 26, 1297 (1955).
52. R. Voll, Zs. angew. Phys. 12, 212 (1960).
53. J. Benoit, E. Naschke, Compt. rend. 238, 2292, 2404 (1954).
54. E. Naschke, J. phys. rad. 17, 330 (1956).
55. Ch. Kittel, Phys. Rev. 70, 281 (1946).
56. K. F. Lindman, Zs. techn. Phys. 19, 159 (1938).
57. В. К. Аркадьев, J. Phys. USSR 9, 373 (1945).
58. В. К. Аркадьев, Ann. der Phys. 58, 105 (1919).
59. J. B. Hoag, H. Jones, Phys. Rev. 42, 571 (1932).

60. G. Potapenko, R. S ä n g e r, Naturwiss. 21, 818 (1933).
61. G. Potapenko, R. S ä n g e r, Zs. Phys. 104, 779 (1937).
62. J. B. Hoag, N. G o t t l i e b, Phys. Rev. 55, 410 (L) (1939).
63. Ch. Kittel, Phys. Rev. 80, 918 (1950); J. phys. rad. 12, 291 (1951).
64. L. S n o e k, Physica 14, 207 (1948).
65. A. J. E. Welch, P. F. Nicks, A. Fairweather, F. F. Roberts, Phys. Rev. 77, 403 (1950).
66. G. T. Rado, Advances in Electronics, vol. II, Acad. Press N.Y., 1950.
67. L. R. Walker, Сб. «Magnetism», (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. I, Acad. Press, N.Y., 1963, p. 299.
68. S. Foner, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. I, Acad. Press, N. Y., 1963, p. 384.
69. R. W. Damon, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. I, Acad. Press, N.Y., 1963, p. 552.
70. C. W. Haas, H. B. Callen, Сб. «Magnetism» (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. I, Acad. Press, N.Y., 1963, p. 450.
71. F. K e f f e r, Hand. der Phys., Bd. XVIII/2, hsg H. P. J. Wijn, Springer-Verlag, Berlin, 1966, p. 1.
72. Сборник «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961.
73. В. К. Аркадьев, ЖРФХО, часть физ. 44, 165 (1912).
74. В. К. Аркадьев, ДАН СССР 1, 12 (1927).
75. Сборник «Современные проблемы электромагнетизма», под ред. В. К. Аркадьева, М., 1931.
76. Я. Г. Дорфман, Zs. Phys. 17, 98 (1923).
77. Н. С. Акулов, ЖРФХО, часть физ. 58, 577 (1926).
78. Е. К. Завойский, ЖЭТФ 17, 883 (1947).
79. J. H. E. Griffiths, Nature 158, 670 (1946).
80. H. G. Beljers, Physica 17, 269 (1951).
81. D. M. S. Bagguley, Proc. Phys. Soc. A66, 765 (1953); Proc. Roy. Soc. A228, 549 (1955).
82. W. A. Jager, Phys. Rev. 78, 316 (1949).
83. W. S. Ament, G. T. Rado, Phys. Rev. 97, 1558 (1955).
84. Е. А. Туров, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 170.
85. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН 78, 3 (1962).
86. А. И. Ахизер, С. В. Пелетминский, ФТТ 10, 3301 (1968).
87. K. Sugihara, J. Phys. Soc. Japan 15, 1712 (1960).
88. Z. Frait, V. Heinrich, M. Ondris, Phys. Lett. 3, 276 (1963).
89. Z. Frait, H. Mas Faden, Phys. Rev. 139, A1173 (1965).
90. Я. С. Шур, О. И. Ширяева, ЖЭТФ 51, 1001 (1966).
91. J. I. Kaplan, Phys. Rev. 143, 351 (1966).
92. D. M. S. Bagguley, J. Liesegang, J. Appl. Phys. 37, 1220 (1966).
93. F. C. Rossol, V. R. Cooper, R. V. Jones, J. Appl. Phys. 36, 1209 (1965); 37, 1227 (1966).
94. H. W. de Wijn, J. J. H. Franse, Phys. Lett. 21, 9 (1966).
95. J. L. Stanford, R. C. Young, Phys. Rev. 157, 245 (1967).
96. R. L. Cooper, E. A. Uehling, Phys. Rev. 164, 662 (1967).
97. D. M. S. Bagguley, M. Heath, Proc. Phys. Soc. 90, 1029 (1967).
98. S. M. Bhagat, L. L. Hirst, Phys. Rev. 151, 401 (1966).
99. S. M. Bhagat, J. R. Anderson, L. L. Hirst, Phys. Rev. Lett. 16, 1099 (1966).
100. A. van Itterbeek, G. Forrez, J. Smits, J. Witters, J. phys. rad. 21, 81 (1960).
101. Z. Frait, Чехосл., Физ. Журн. 11, 360 (1961).
102. M. Ondris, Z. Frait, Чехосл. Физ. Журн. 11, 883 (1961).
103. H. Nosé, J. Phys. Soc. Japan 16, 342, 838 (1961).
104. E. Biller, C. Schwink, Zs. angew. Phys. 14, 219 (1962).
105. T. G. Phillips, H. M. Rosenberg, Phys. Rev. Lett. 11, 198 (1963).
106. E. T. Hastu, J. Appl. Phys. 35, 1434, 1486 (1964).
107. K. Goser, Zs. angew. Phys. 18, 511 (1965).
108. А. Л. Фрумкин, ФММ 23, 234 (1967).
109. L. Wojtezak, Acta phys. Polon. 34, 441 (1968).
110. S. Matsuяama, Y. Nakayawa, J. Phys. Soc. Japan 24, 207 (1968).
111. В. Е. Шапиро, ФТТ 10, 1265 (1968).
112. В. А. Игнатченко, ЖЭТФ 54, 303 (1968).
113. J. C. Anderson, Proc. Phys. Soc. 75, 33 (1960).
114. Ю. И. Петров, Б. А. Русин, Ю. И. Федоров, ФММ 23, 504 (1967).
115. Z. Frait, Чехосл. Физ. Журн. 10, 546 (1960).
116. J. F. Dillon, J. Appl. Phys. 33, 1191 (1962).
117. Ch. Kittel, Phys. Rev. 71, 270 (1947).
118. Ch. Kittel, Phys. Rev. 73, 155 (1948).

119. Ch. Kittel, Phys. Rev. 76, 743 (1949).
120. D. Polder, Phil. Mag. 40, 99 (1949).
121. Г. В. Скродкий, Л. В. Курбатов, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 25.
122. A. F. Kip, R. D. Arnold, Phys. Rev. 75, 1556 (1949).
123. L. R. Bickford, Phys. Rev. 78, 449 (1950).
124. K. H. Reich, Phys. Rev. 101, 1647 (1956).
125. G. S. Barlow, K. J. Stendley, Proc. Phys. Soc. B69, 1052 (1956).
126. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 78, 266 (1950).
127. J. M. Luttinger, Ch. Kittel, Helv. Phys. Acta 21, 480 (1948).
128. J. M. Richardson, Phys. Rev. 75, 1630 (1949).
129. Е. И. Яковлев, ФММ 8, 165 (1959).
130. Ю. А. Изюмов, ФММ 8, 807 (1959); 9, 662 (1960); 12, 20 (1961).
131. С. В. Тябликов, ФТТ 2, 361 (1960); ФММ 20, 293 (1965).
132. Ю. А. Изюмов, Ю. Я. Поляк, ФММ 10, 641 (1960).
133. T. Oguchi, A. Nomma, J. Phys. Soc. Japan 16, 79 (1961).
134. A. R. Ferchmin, Phys. Lett. 1, 281 (1962).
135. С. В. Тябликов, Т. Шиклош, Acta Phys. Hung. 14, 331 (1962).
136. О. А. Ольхов, Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ 44, 514 (1963); Phys. Rev. 140, A1296 (1965).
137. О. А. Ольхов, ФТТ 5, 2448 (1963).
138. B. R. Cooper, R. J. Elliott, Phys. Rev. 131, 1043 (1963).
139. W. Haubenreiser, Phys. Lett. 6, 43 (1963).
140. А. И. Мицек, ФММ 24, 998 (1967).
141. Е. А. Туров, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 98.
142. В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 266.
143. L. R. Walker, Phys. Rev. 105, 390 (1957).
144. R. L. White, I. H. Solt, J. E. Mersebaum, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 12 (1956).
145. R. L. White, I. H. Solt, Phys. Rev. 104, 56 (1956).
146. J. F. Dillon, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 125 (1956).
147. J. F. Dillon, Phys. Rev. 112, 59 (1958).
148. J. F. Dillon, J. Appl. Phys. 31, 160S (1960).
149. R. L. White, J. Appl. Phys. 31, 86S (1960).
150. I. H. Solt, Jr., P. C. Fletcher, J. Appl. Phys. 31, 100S (1960).
151. P. Pincus, J. Appl. Phys. 33, 553 (1962).
152. P. C. Fletcher, I. H. Solt, R. O. Bell, Phys. Rev. 114, 739 (1959).
153. L. R. Walker, J. Appl. Phys. 29, 318 (1958).
154. J. F. Dillon, H. Kamimura, J. R. Remelka, J. Appl. Phys. 34, 1240 (1963).
155. G. Seidel, I. Svare, Paramagnetic Resonance, ed. W. Low., vol. II, N. Y. 1963, p. 408.
156. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, J. Appl. Phys. 30, 9S (1959).
157. Ch. Kittel, C. Herring, Phys. Rev. 77, 572 (1950).
158. А. И. Ахмезер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, ФММ 6, 932 (1958).
159. Ch. Kittel, Phys. Rev. 110, 1295 (1958).
160. C. W. Searle, A. H. Morrish, R. J. Prosen, Physica 29, 1219 (1963).
161. M. H. Seavey, P. E. Tannenwald, Phys. Rev. Lett. 1, 168 (1958).
162. C. W. Searle, A. H. Morrish, Phys. Lett. 7, 229 (1963).
163. R. Weber, P. E. Tannenwald, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1357 (1963).
164. C. F. Kooy, Phys. Rev. 131, 1070 (1963).
165. R. F. Soohoo, J. Appl. Phys. 32, 148S (1961); 34, 1149 (1963); Phys. Rev. 131, 594 (1963).
166. M. Sparks, Phys. Rev. 1B, 3831, 3856, 3869 (1970).
167. H. Puzskarski, Acta Phys. Polon. A38, 297, 899 (1970).
168. М. И. Каганов, ЖЭТФ 39, 158 (1960).
169. J. R. Eshbach, R. W. Damon, Phys. Rev. 118, 1208 (1960).
170. В. Д. Кривченков, А. И. Пильшиков, ЖЭТФ 43, 573 (1962).
171. W. B. Ribbens, J. Appl. Phys. 34, 2639 (1963).
172. A. M. Portis, Appl. Phys. Lett. 2, 69 (1963).
173. P. Wigen, M. Shanaabarger, C. Kooy, Phys. Lett. 7, 109 (1963).
174. Z. Frajt, Чехосл. Физ. Журн. 13, 535 (1963).
175. J. Loos, Чехосл. Физ. Журн. 14, 501 (1964).
176. Е. Hiroto, J. Phys. Soc. Japan 19, 1 (1964).
177. R. Weber, P. E. Tannenwald, Phys. Rev. 140, A498 (1965).
178. D. E. Kaplan, Phys. Rev. Lett. 14, 254 (1965).
179. E. Schlömann, J. Appl. Phys. 36, 1193 (1965).
180. T. G. Phillips, Phys. Lett. 17, 11 (1965); Proc. Roy. Soc. A292, 224 (1966).
181. С. А. Пикин, ЖЭТФ 54, 1851 (1968).
182. B. K. Cooper, Phys. Rev. 169, 281 (1968).

183. В. Л. Бешидзе, ЖЭТФ 23, 55 (1952).
184. G. G. Scott, Rev. Mod. Phys. 34, 102 (1962).
185. М. И. Каганов, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 152.
186. Е. А. Туров, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 215.
187. N. Bloembergen, Phys. Rev. 78, 572 (1950).
188. А. И. Ахизер, J. Phys. USSR 10, 217 (1946).
189. F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).
190. T. L. Gilbert, Phys. Rev. 100, 1243 (1955).
191. R. K. Wangness, Phys. Rev. 111, 813 (1958).
192. R. K. Wangness, Phys. Rev. 113, 771 (1959).
193. В. М. Файн, ЖЭТФ 36, 798 (1959).
194. Г. В. Скродцкий, А. А. Кокки, ЖЭТФ 37, 802 (1959); Изв. вузов, Радиофизика 3, 650 (1960).
195. Ch. Kittel, E. A. Bragham, Rev. Mod. Phys. 25, 233 (1953).
196. R. W. Damon, Rev. Mod. Phys. 25, 239 (1953).
197. Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 462 (1955).
198. Г. В. Скродцкий, В. Т. Шматов, ЖЭТФ 34, 742 (1958).
199. Г. В. Скродцкий, Л. В. Курбатов, ЖЭТФ 35, 216 (1958); ФММ 10, 335 (1960).
200. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, ФММ 6, 932 (1958).
201. В. Г. Барьяхтар, ЖЭТФ 37, 690 (1959).
202. В. Г. Барьяхтар, Г. И. Урушадзе, ЖЭТФ 38, 1253 (1960).
203. Ю. А. Изюмеов, ФММ 10, 140 (1960).
204. R. C. Fletcher, R. C. LeGraw, E. G. Spencer, Phys. Rev. 117, 955 (1960); J. Appl. Phys. 31, 958 (1960).
205. E. Schlömann, Phys. Rev. 121, 1312 (1961).
206. M. Sparks, R. London, Ch. Kittel, Phys. Rev. 122, 791 (1961).
207. P. Pincus, M. Sparks, Phys. Rev. 124, 1015 (1961).
208. H. Callen, J. Appl. Phys. 32, 738 (1961).
209. J. Morokowski, Acta phys. Polon. 22, 173 (1962); 23, 469 (1963); J. Phys. Chem. Sol. 25, 1183 (1964).
210. Мэн Сянь-чжень, ФТТ 5, 1988 (1963).
211. Мэн Сянь-чжень, Л. А. Давыдов, ФТТ 5, 2627 (1963).
212. R. M. White, M. Sparks, Phys. Rev. 130, 632 (1963).
213. М. Такака, К. Томита, Prog. Theor. Phys. 29, 651 (1963); 33, 1 (1965).
214. М. Такака, Prog. Theor. Phys. 31, 177 (1964).
215. Г. М. Генкин, Н. Г. Голубева, ФТТ 7, 989 (1965).
216. О. А. Ольхов, ФТТ 7, 2282 (1965).
217. Ю. М. Яковлев, ФММ 23, 420 (1967).
218. Е. Ф. Кондратьев, Е. И. Черненко, ФММ 24, 1131 (1967).
219. S. M. Bhagat, J. R. Anderson, N. Wu, Phys. Rev. 155, 510 (1967).
220. W. L. Barrett, R. L. Cooper, E. A. Uhling, Phys. Rev. 159, 382 (1967).
221. M. Sparks, Phys. Rev. 160, 364 (1967); 161, 497 (1967); Ferromagnetic Relaxation Theory, McGraw-Hill Book Comp. Inc., N.Y., 1964.
222. С. Е. Паттон, С. Н. Уилтс, J. Appl. Phys. 38, 3537 (1967).
223. В. Г. Барьяхтар, М. А. Савченко, В. В. Тарасенко, ЖЭТФ 54, 1603 (1968).
224. Е. А. Туров, Ю. Н. Скрябин, ФТТ 10, 3271 (1968).
225. Л. К. Аминов, Б. З. Малкин, ФММ 26, 426 (1968).
226. В. Н. Кашеев, Изв. АН Латв. ССР, № 3, 32 (1968).
227. S. M. Bhagat, E. O. Stevens, J. Appl. Phys. 39, 1067 (1968).
228. J. Villain, J. de phys. 29, 321 (1968).
229. N. Bloembergen, R. W. Damon, Phys. Rev. 85, 699 (1952).
230. N. Bloembergen, S. Wang, Phys. Rev. 93, 72 (1954).
231. H. Suhl, Proc. IRE 44, 1270 (1956); Phys. Rev. 101, 1437 (1956).
232. H. Suhl, J. Phys. Chem. Sol. 1, 209 (1957); 4, 278 (1957); J. Appl. Phys. 28, 1225 (1957); 29, 416 (1958).
233. Л. И. Мандельштам, Полн. собр. трудов, том IV, Изд. АН СССР, М., 1955.
234. F. R. Morgenthaler, J. Appl. Phys. 31, 95S (1960); 36, 3102 (1965).
235. E. Schlömann, J. J. Green, U. Milano, J. Appl. Phys. 31, 386S (1960).
236. М. И. Каганов, В. М. Цукерник, ЖЭТФ 37, 587 (1960); 38, 952 (1960).
237. С. Р. Хартуиг, J. J. Green, R. I. Joseph, E. Schlömann, J. Appl. Phys. 36, 1265 (1965).
238. E. Schlömann, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 406 (1962); J. Appl. Phys. 33, 527 (1962); 35, 1998 (1964).
239. Э. Шлеман, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 454 (1964).
240. Т. Кохане, E. Schlömann, J. Appl. Phys. 34, 1544 (1963).
241. R. J. Joseph, E. Schlömann, R. M. White, J. Appl. Phys. 34, 2686 (1963).

242. W. Haubenreisser, *Zs. angew. Phys.* 18, 432 (1965).
243. Л. В. Китаев, ФТТ 10, 3385 (1968).
244. А. Г. Гуревич, Сб. «Ферромагнитный резонанс», под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 285.
245. Я. А. Моносов, А. В. Вашковский, Сб. «Ферромагнитный резонанс» под ред. С. В. Вонсовского, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 318.
246. С. С. Старобинец, Диссертация, Л., 1966.
247. А. Г. Гуревич, С. С. Старобинец, ФТТ 3, 1995 (1961); Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 1357 (1961).
248. С. С. Старобинец, ФТТ 5, 2707 (1963).
249. С. С. Старобинец, Б. М. Лебедь, А. Г. Гуревич, *Phys. stat. sol.* 17, K7 (1966).
250. R. C. LeGraw, E. G. Spencer, C. S. Porter, *J. Appl. Phys.* 29, 326 (1958).
251. E. Schlömann, *Phys. Rev.* 116, 828 (1959).
252. E. Schlömann, J. J. Green, *Phys. Rev. (L)* 3, 129 (1959).
253. P. E. Seiden, H. J. Shaw, *J. Appl. Phys.* 31, 432, 225S (1960).
254. J. I. Masters, *J. Appl. Phys.* 31, 44S (1960).
255. M. J. Weiss, *J. Appl. Phys.* 31, 103S, 778 (1960).
256. T. S. Pattersen, *J. Appl. Phys.* 31, 382S (1960).
257. H. Suh1, *Phys. Rev. Lett.* 6, 174 (1961).
258. J. Loos, Чехосл. Физ. Журн. 11, 490 (1961).
259. А. П. Александров, Г. М. Генкин, Г. Л. Гуревич, В. И. Дубинин, ФТТ 5, 2766 (1963).
260. E. Schlömann, R. I. Joseph, *J. Appl. Phys.* 34, 672 (1963), 38, 1238 (1967).
261. Я. А. Моносов, ЖЭТФ 51, 222 (1966).
262. М. А. Савченко, В. В. Тарасенко, ЖЭТФ 51, 482 (1966).
263. И. А. Дерюгин, Г. А. Мелков, ФТТ 8, 3079 (1966).
264. А. А. Тулайкова, Я. А. Моносов, ФТТ 8, 3377 (1966).
265. В. М. Генкин, Г. М. Генкин, В. М. Файн, ФТТ 8, 3662 (1966).
266. И. А. Дерюгин, В. В. Запорожец, Г. А. Мелков, Письма ЖЭТФ 5, 352 (1967).
267. А. Б. Петровский, ФММ 24, 595 (1967).
268. C. P. Hartwig, *J. Appl. Phys.* 38, 1220 (1967).
269. H. Le Gall, V. Lemaire, *J. Appl. Phys.* 38, 1236 (1967).
270. P. H. Cole, W. E. Courtney, *J. Appl. Phys.* 38, 1278 (1967).
271. Я. А. Моносов, В. В. Сурин, В. И. Щеглов, Письма ЖЭТФ 7, 315 (1968).
272. И. А. Дерюгин, В. В. Запорожец, Письма ЖЭТФ 8, 145 (1968).
273. Л. В. Китаев, И. Г. Федосеева, ФТТ 10, 1198 (1968).
274. Ю. М. Яковлев, ФТТ 10, 243 (1968).
275. S. Dixon, Jr., E. G. Spencer, *J. Appl. Phys.* 39, 722 (1968).
276. Я. А. Моносов, Р. В. Лизовский, В. В. Сурин, *J. Appl. Phys.* 39, 1081 (1968).
277. J. Smit, H. G. Beljers, *Philips Res. Rept.* 10, 113 (1955).
278. J. O. Artmann, *Phys. Rev.* 102, 1008 (1957); 105, 62, 74 (1957).
279. T. Nagamiya, *Prog. Theor. Phys.* 10, 72 (1953).
280. Л. Г. Оноприенко, ФММ 13, 151 (1962).
281. J. D. Holm, A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* 35, 894 (1964).
282. P. A. Miles, W. V. Westphal, A. von Hippel, *Rev. Mod. Phys.* 29, 279 (1957).
283. В. И. Шахов, Е. И. Кондорский, ФТТ 4, 29 (1962).
284. К. Б. Власов, Л. Г. Оноприенко, ФММ 15, 45 (1963).
285. В. И. Дудкин, А. И. Пильщиков, ЖЭТФ 52, 677 (1967); 53, 56 (1967).
286. Я. С. Шур, О. И. Ширяева, ЖЭТФ 39, 1596 (1960).
287. Л. Г. Оноприенко, О. И. Ширяева, Я. С. Шур, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 505 (1964).
288. В. И. Дудкин, А. И. Пильщиков, ФТТ 8, 2182 (1966).
289. А. И. Пильщиков, В. И. Дудкин, ФТТ 8, 3626 (1966).
290. А. А. Мануйлова, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1460 (1963); ФТТ 5, 2847 (1963).
291. А. А. Мануйлова, Л. П. Богданова, ФТТ 6, 2703 (1964).
292. T. W. Moore, D. S. Rodbell, *J. Appl. Phys.* 35, 906 (1964).
293. R. C. LeGraw, E. G. Spencer, *J. Appl. Phys.* 28, 399 (1957).
294. Б. М. Лебедь, Л. Я. Муха, ФТТ 5, 2963 (1963).
295. W. Hampe, *Zs. angew. Phys.* 20, 201 (1966).
296. P. Pincus, J. Winter, *Phys. Rev. Lett.* 7, 269 (1961).
297. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин, ФММ 3, 15 (1956).
298. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, ЖЭТФ 35, 228 (1958).
299. Ch. Kittel, *Phys. Rev.* 110, 836 (1958).
300. E. Schlömann, *J. Appl. Phys.* 31, 1647 (1960).
301. E. Schlömann, R. I. Joseph, *J. Appl. Phys.* 35, 2382 (1964).

302. Б. Х. Ишмухаметов, ФММ 17, 323 (1964).
303. Н. Вömmel, K. Drasfeld, Phys. Rev. Lett. 3, 83 (1959).
304. Н. Вömmel, K. Drasfeld, Bull. Am. Phys. Soc. (11), 5, 58 (1960).
305. А. Г. Гуревич, ФТТ 6, 2376 (1964).
306. R. W. Damon, H. van der Vaart, Proc. IEEE 53, 349 (1965).
307. Г. А. Смоленский, А. Насыров, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 998 (1966).
308. А. Г. Гуревич, Б. М. Лебедь, С. А. Миронов, С. С. Старобинец, А. Г. Титова, К. В. Шевелягин, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 1002 (1966).
309. А. Г. Гуревич, Б. М. Лебедь, С. А. Миронов, С. С. Старобинец, К. В. Шевелягин, ФТТ 8, 2958 (1966).
310. А. Г. Гуревич, Б. М. Лебедь, С. А. Миронов, К. В. Шевелягин, ФТТ 9, 1209 (1967).
311. А. Г. Гуревич, Б. М. Лебедь, С. А. Миронов, С. С. Старобинец, К. В. Шевелягин, ФТТ 9, 661 (1967).
312. J. Mielnicki, J. Appl. Phys. 39, 487 (1968).
313. E. K. Kirchner, F. A. Olson, G. E. Bennett, J. Appl. Phys. 39, 489 (1968).
314. R. Weber, J. Appl. Phys. 39, 491 (1968).
315. J. W. Shaner, E. B. Roose, J. Appl. Phys. 39, 492 (1968).
316. В. А. Игнатченко, Е. В. Кузьмин, ЖЭТФ 49, 787 (1965); ФММ 22, 623 (1966); J. Appl. Phys. 39, 494 (1968).
317. J. Kaplan, Ch. Kittel, J. Chem. Phys. 21, 160 (1953).
318. R. K. Wangsnese, Phys. Rev. 91, 1085 (1953); 93, 68 (1954).
319. E. Brown, D. Park, Phys. Rev. 93, 68 (1954).
320. E. W. Gorter, Nature 173, 123 (1954).
321. J. S. Smart, Phys. Rev. 94, 847 (1954).
322. Я. Г. Дорфман, Zs. UdSSR 3, 366 (1933).
323. R. K. Wangsnese, Phys. Rev. 97, 831 (1955).
324. R. K. Wangsnese, Phys. Rev. 121, 472 (1961).
325. R. K. Wangsnese, Phys. Rev. 98, 1200 (1955); Am. J. Phys. 24, 60 (1956).
326. T. R. McGuire, Phys. Rev. 97, 831 (1955).
327. S. Geschwind, N. R. Walker, D. F. Linn, J. phys. rad. 20, 344 (1959).
328. S. Geschwind, N. R. Walker, J. Appl. Phys. 30, 163 (1959).
329. J. Paulevé, B. Dreyfus, J. phys. rad. 20, 355 (1959).
330. A. J. Sievers, M. Tinkham, Phys. Rev. 129, 1995 (1963).
331. H. Suhl, Phys. Rev. 97, 555 (1955).
332. M. T. Weiss, P. W. Anderson, Phys. Rev. 98, 925 (1955).
333. P. E. Tannenwald, Phys. Rev. 99, 463 (1955); 100, 1713 (1955).
334. R. K. Wangsnese, Phys. Rev. 119, 1496 (1960).
335. S. Krupická, Чехосл. Физ. Журн. 6, 458 (1956); 7, 344 (1957).
336. R. Vautier, W. Kagan, Compt. rend. 244, 3040 (1957).
337. Н. И. Кривко, ЖТФ 28, 1703 (1958).
338. Т. М. Перекалина, А. А. Аскоченский, ЖТФ 28, 511 (1958).
339. J. F. Dillon, Phys. Rev. 111, 1476 (1958).
340. M. J. Paulevé, J. Appl. Phys. 29, 259 (1958); J. phys. rad. 19, 51S (1958).
341. E. Schlömann, J. R. Zeendorf, J. Appl. Phys. 29, 341 (1958).
342. E. Schlömann, J. Phys. Chem. Sol. 6, 242, 253 (1958).
343. Я. А. Моносов, А. В. Вашковский, Рад. электрон. 4, 1632 (1959).
344. P. C. Fletcher, R. O. Bell, J. Appl. Phys. 30, 687 (1959).
345. S. L. Blum, M. H. Sirvetz, J. Appl. Phys. 30, 795 (1959).
346. H. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Japan 14, 23, 688 (1959).
347. Р. С. Белов, В. Ф. Белов, А. А. Попова, ЖЭТФ 38, 1908 (1960).
348. J. C. Anderson, B. Donovan, Proc. Phys. Soc. 75, 149 (1960).
349. Y. Torizuka, Y. Kojima, T. Okamura, Physica 26, 175 (1960).
350. P. A. Miles, Phys. Rev. 124, 1143 (1961).
351. P. C. Fletcher, N. Silence, J. Appl. Phys. 32, 706 (1961).
352. Z. Frait, Чехосл. Физ. Журн. 11, 1 (1961).
353. W. B. Nash, K. J. Standlee, Proc. Phys. Soc. 79, 981 (1962).
354. K. A. Hempel, Zs. angew. Phys. 14, 488 (1962).
355. В. И. Чечерников, А. И. Кашлинский, Вестн. МГУ, 5, 49 (1963).
356. Н. З. Мирясов, В. А. Семкина, ФТТ 6, 313 (1964).
357. B. H. Glaree, R. W. Teale, J. Appl. Phys. 35, 892 (1964).
358. S. Miyamoto, N. Tanawa, S. Iida, J. Phys. Soc. Japan 20, 753 (1965).
359. T. Miyadai, S. Miyahara, J. Phys. Soc. Japan 20, 980 (1965).
360. D. A. Lorange, R. F. Belt, J. W. Nielsen, J. Appl. Phys. 38, 1421 (1967).
361. L. M. Silber, E. Tsantes, P. Angelo, J. Appl. Phys. 38, 5315 (1967).
362. Ю. М. Яковлев, Ю. Р. Шильников, Н. Н. Агапова, ФТТ 10, 942 (1968).
363. Л. В. Курбатов, В. К. Гурyleв, ФТТ 10, 519 (1968).
364. Т. П. Величко, М. А. Сигал, ФТТ 10, 2528 (1968).

365. A. J. Kereman, M. Tauber, T. R. Aucan, R. O. Savage, J. Appl. Phys. 39, 726 (1968).
366. A. K. Goswami, M. Rosenbloom, R. W. Teale, J. Appl. Phys. 39, 828 (1968).
367. J. J. Stickler, H. J. Zeiger, J. Appl. Phys. 39, 1021 (1968).
368. J. F. Dillon, Jr., Phys. Rev. 105, 759 (1957); 127, 1495 (1962).
369. J. Paulevé, Compt. rend. 244, 1908 (1957); 245, 408, 1604 (1957).
370. E. G. Spencer, R. C. LeCraw, C. S. Porter, J. Appl. Phys. 29, 429 (1958).
371. R. V. Jones, G. P. Rodrigue, W. P. Wolf, J. Appl. Phys. 29, 434 (1958).
372. Л. А. Малевская, Г. М. Нурмухамедов, ЖЭТФ 36, 1600 (1959).
373. К. П. Белов, М. А. Зайцева, Л. А. Малевская, ЖЭТФ 36, 1602 (1959).
374. А. Г. Гуревич, И. Е. Гублер, ФТТ 1, 1847 (1959).
375. Ch. Kittel, Phys. Rev. 115, 1587 (1959); 117, 681 (1960); J. Appl. Phys. 31, 11S (1960).
376. P. G. de Gennes, Ch. Kittel, A. M. Portis, Phys. Rev. Lett. 3, 449 (1959); Phys. Rev. 116, 323 (1959).
377. J. F. Dillon, J. W. Nielsen, Phys. Rev. Lett. 3, 31 (1959); Phys. Rev. 120, 105 (1960); J. Appl. Phys. 31, 43S (1960).
378. S. Geller, M. A. Gilleo, J. Phys. Chem. Sol. 9, 235 (1959).
379. M. R. Stiglitz, F. R. Morgenthales, J. Appl. Phys. 31, 37S (1960).
380. T. Miyadai, H. Takata, Y. Shichijo, J. Phys. Soc. Japan 15, 1354 (1960).
381. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 123, 58 (1961); J. Appl. Phys. 35, 882 (1964).
382. A. J. Sievers III, M. Tinkham, Phys. Rev. 124, 321 (1961).
383. J. F. Dillon, Jr., L. R. Walker, Phys. Rev. 124, 1401 (1961).
384. T. Miyadai, J. Phys. Soc. Japan 17, 870, 1829 (1961).
385. C. W. Haas, T. J. Matcovich, H. S. Belson, N. Goldberg, Phys. Rev. 132, 1980 (1963).
386. J. H. Van Vleck, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. 11, 65 (1963).
387. T. Okada, H. Sekizawa, Sh. Iida, J. Phys. Soc. Japan 18, 981 (1963).
388. Б. Е. Рубинштейн, А. Г. Титова, Б. Л. Лаповок, ФТТ 6, 3538 (1964).
389. F. Hartman-Boutron, J. Appl. Phys. 35, 889 (1964); Cs. Cas. Fys. 17, 387 (1967).
390. J. D. Holm, A. H. Morrish, J. Appl. Phys. 35, 894 (1964).
391. Ho Yu-ping, Meng Xian-zhen, Sci. Sinica 13, 1057, 1075 (1964).
392. В. И. Соловьев, А. Г. Гуревич, ФТТ 7, 1761 (1965).
393. B. Lüthi, Appl. Phys. Lett. 6, 234 (1965).
394. Б. М. Лебедь, Л. Я. Муха, В. И. Мосель, А. Г. Титова, ФТТ 8, 1533 (1966).
395. J. H. Judy, J. Appl. Phys. 37, 1328 (1966).
396. R. C. LeCraw, E. M. Gyargy, L. G. Van Uiter, Appl. Phys. Lett. 9, 90 (1966).
397. J. F. Dillon, Jr., J. P. Remeika, L. R. Walker, J. Appl. Phys. 38, 2235 (1967).
398. D. J. Epstein, L. Tocchi, Appl. Phys. Lett. 11, 55 (1967).
399. B. H. Clarke, Brit. J. Appl. Phys. 18, 727 (1967).
400. Ch. Kittel, Phys. Rev. 82, 565 (1951).
401. T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. 6, 342 (1951).
402. T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. 11, 309 (1954).
403. T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. 15, 306 (1956).
404. F. Keffer, Ch. Kittel, Phys. Rev. 85, 329 (1952).
405. K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 7, 25, 425 (1952).
406. J. Urbink, Phys. Rev. 86, 567 (1952); Physica 19, 9, 919 (1953).
407. T. Nakamura, Prog. Theor. Phys. 7, 539 (1952).
408. T. Nagamiya, R. Kubo, K. Yosida, Adv. Phys. 4, 1 (1955).
409. P. W. Anderson, F. R. Merritt, J. P. Remeika, W. A. Yager, Phys. Rev. 93, 717 (1954).
410. H. Kumagai, H. Abe, K. Ono, I. Hayashi, J. Shimoda, K. Iwanaga, Phys. Rev. 99, 1116 (1955).
411. Е. А. Туров, Н. Г. Гусейнов, ЖЭТФ 38, 1326 (1960).
412. P. Pincus, Phys. Rev. Lett. 5, 13 (1960).
413. H. J. Fink, Phys. Rev. 130, 177 (1963); 133, A1322 (1964).
414. S. J. Williamson, S. Foner, Phys. Rev. 136, A1102 (1964).
415. H. J. Fink, D. Shaltiel, Phys. Rev. 139, 627 (1965).
416. С. В. Миронов, В. И. Ожогин, Е. Г. Рудашевский, В. Г. Шапиро, Письма ЖЭТФ 7, 417 (1967).
417. C. N. Searle, S. T. Wang, J. Appl. Phys. 39, 1025 (1968).
418. P. R. Elliston, G. J. Troup, Proc. Phys. Soc. 1, 169 (1968).
419. E. Troupson, D. Bleil, R. Wangsness, L. Maxwell, Phys. Rev. 79, 542 (1950).

420. K. W. H. Stevens, Phys. Rev. 81, 1058 (1951).  
 421. T. Okamura, Y. Torizuku, Y. Kojima, Phys. Rev. 82, 285 (1951).  
 422. N. Tsuya, Y. Ichikawa, Phys. Rev. 83, 1065 (1950).  
 423. J. Ubbink, N. J. Poulis, H. J. Gerritsen, C. J. Gorter, Physica 18, 361 (1952); 19, 928 (1953).  
 424. R. K. Wangness, Phys. Rev. 89, 142 (1953).  
 425. C. J. Gorter, Rev. Mod. Phys. 25, 277 (1953).  
 426. L. R. Maxwell, T. R. Mc Guire, Rev. Mod. Phys. 25, 279 (1953).  
 427. G. E. G. Hardeman, N. J. Poulis, Physica 21, 728 (1955).  
 428. M. Date, Phys. Rev. 104, 623 (1956); J. Phys. Soc. Japan 12, 1168 (1957); 14, 1244 (1959).  
 429. F. M. Johnson, A. H. Netherlot, Phys. Rev. 104, 847 (1956); 114, 705 (1959).  
 430. M. Garber, H. J. Gerritsen, Physica 22, 189, 197, 213 (1956).  
 431. H. J. Gerritsen, M. Garber, Physica 22, 481 (1956).  
 432. E. Dayhoff, Phys. Rev. 107, 84 (1957).  
 433. S. Foner, Phys. Rev. 107, 683 (1957); 130, 183 (1963).  
 434. E. S. Dayhoff, J. Appl. Phys. 29, 344 (1958).  
 435. Ю. М. Сеидов, А. А. Бердышев, ФММ 7, 298 (1959); 8, 147 (1959).  
 436. Ю. М. Сеидов, ФММ 7, 443 (1959).  
 437. R. C. Ohlmann, M. Tinkham, Phys. Rev. 123, 425 (1961).  
 438. D. H. Douglass, Jr., M. W. P. Strawdbery, Physica 27, 1 (1961).  
 439. R. J. Joenk, Phys. Rev. 126, 565 (1962).  
 440. D. T. Teaney, M. J. Freises, R. W. H. Stevenson, Phys. Rev. Lett. 9, 212 (1962).  
 441. H. Mori, K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 28, 971 (1962).  
 442. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс, Л. А. Прозорова, ЖЭТФ 45, 64 (1963).  
 443. М. А. Савченко, В. Г. Барьяхтар, ФТТ 5, 2747 (1963).  
 444. M. J. Freiser, P. E. Seiden, J. Jeaney, Phys. Rev. Lett. 10, 293 (1963).  
 445. M. Date, K. Nagata, J. Appl. Phys. 34, 1038 (1963).  
 446. G. F. Herрманн, J. Phys. Chem. Sol. 24, 597 (1963).  
 447. H. Mori, Prog. Theor. Phys. 30, 578 (1963).  
 448. Е. Г. Рудашевский, ЖЭТФ 46, 134 (1964).  
 449. И. Е. Чупис, ЖЭТФ 46, 307 (1964).  
 450. В. И. Ожогин, ЖЭТФ 46, 531 (1964).  
 451. А. С. Боровик-Романов, Л. А. Прозорова, ЖЭТФ 46, 1151 (1964).  
 452. Е. Г. Рудашевский, Т. А. Шальникова, ЖЭТФ 47, 886 (1964); Письма ЖЭТФ 4, 57 (1966).  
 453. В. Г. Барьяхтар, М. А. Савченко, В. В. Ганн, П. В. Рябко, ЖЭТФ 47, 1989 (1964).  
 454. М. О. Кострюкова, И. Л. Скворцова, ЖЭТФ 47, 2069 (1964).  
 455. А. С. Боровик-Романов, Е. Г. Рудашевский, ЖЭТФ 47, 2095 (1964).  
 456. Г. М. Генкин, Н. Голубева, В. М. Цукерник, ФТТ 6, 818 (1964).  
 457. Е. В. Зароченцев, В. А. Попов, ФТТ 6, 2489 (1964).  
 458. Л. Л. Буишвили, Н. П. Ги рогадзе, Г. А. Харадзе, ФТТ 6, 2921 (1964).  
 459. М. И. Каганов, И. Е. Чупис, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 741 (1964).  
 460. М. А. Савченко, ФТТ 6, 864 (1964).  
 461. М. А. Савченко, В. В. Ганн, П. В. Рябко, УФЖ 9, 283 (1964).  
 462. R. E. Nettleton, Phys. Rev. 135, A1023 (1964).  
 463. M. Abkowitz, A. Honig, Phys. Rev. 136, A1003 (1964).  
 464. H. Kamimura, J. Appl. Phys. 35, 844 (1964).  
 465. P. L. Richards, J. Appl. Phys. 35, 850 (1964).  
 466. J. C. Burgiel, A. Strandberg, J. Appl. Phys. 35, 852 (1964).  
 467. В. Г. Барьяхтар, М. А. Савченко, В. В. Тарасенко, ЖЭТФ 49, 944 (1965).  
 468. А. С. Боровик-Романов, В. А. Тулиц, Письма ЖЭТФ 1, 18 (1965).  
 469. P. L. Richards, Phys. Rev. 138, A1769 (1965).  
 470. М. И. Каганов, Р. П. Янкелевич, ЖЭТФ 51, 1703 (1966).  
 471. И. М. Фарзтдинов, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 938 (1966).  
 472. D. E. Deeman, H. J. Fink, D. Shaltiel, Phys. Rev. 147, 454 (1966).  
 473. P. H. Cole, W. J. Ince, Phys. Rev. 150, 377 (1966).  
 474. D. E. Eastman, R. J. Joenk, D. T. Teaney, Phys. Rev. Lett. 17, 300 (1966).  
 475. B. Lüethi, J. Appl. Phys. 37, 999 (1966).  
 476. W. J. Ince, J. Appl. Phys. 37, 1132 (1966).  
 477. J. R. Shane, R. W. Kedzie, M. Kestigian, J. Appl. Phys. 37, 1131 (1966).  
 478. D. E. Veeman, J. Appl. Phys. 37, 1136 (1966).  
 479. M. R. Daniel, Phys. Lett. 22, 131 (1966).



480. В. И. Ожогин, В. Г. Шапиро, Письма ЖЭТФ 6, 467 (1967); ЖЭТФ 54, 96 (1968); 55, 1737 (1968).
481. J. J. Stickler, S. Kern, A. Wold, G. S. Heller, Phys. Rev. 164, 765 (1967).
482. D. E. Eastman, M. W. Shafer, J. Appl. Phys. 38, 1274 (1967).
483. J. R. Shane, D. H. Lyons, M. Kestigia, J. Appl. Phys. 38, 1280 (1967).
484. P. H. Cole, Appl. Phys. Lett. 10, 272 (1967).
485. P. R. Elliston, G. J. Group, Proc. Phys. Soc. 92, 1040 (1967).
486. H. Yamazaki, M. Date, J. Phys. Soc. Japan 23, 737 (1967).
487. M. Motokawa, M. Date, J. Phys. Soc. Japan 23, 1216 (1967).
488. Д. Богомоллов, Ю. Ф. Игонин, Л. А. Прозорова, Ф. С. Русин, ЖЭТФ 54, 1069 (1968).
489. Л. А. Прозорова, А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ 55, 1727 (1968).
490. А. С. Боровик-Романов, В. Ф. Мещеряков, Письма ЖЭТФ 8, 425 (1968).
491. А. Я. Бланк, П. С. Кондратенко, Письма ЖЭТФ 8, 103 (1968).
492. Ю. М. Яковлев, ФТТ 10, 1214 (1968).
493. Ю. М. Яковлев, Ю. Н. Бурдин, ФТТ 10, 1622 (1968).
494. В. М. Генкин, Г. М. Генкин, ФТТ 10, 2187 (1968).
495. Ю. М. Сеидов, М. С. Гасанов, Изв. АН АзССР, № 1, 3 (1968).
496. J. H. Varry, Phys. Rev. 174, 531 (1968).
497. F. B. Hagedorn, E. M. Georgy, Phys. Rev. 174, 540 (1968).
498. I. S. Jacobs, S. Roberts, S. D. Silverstein, J. Appl. Phys. 39, 816 (1968).
499. А. Г. Гуревич, Е. И. Головенчич, В. А. Санина, J. Appl. Phys. 39, 1023 (1968).
500. J. R. Shane, M. Kestigian, J. Appl. Phys. 39, 1027 (1968).
501. J. W. Battles, G. E. Everett, Sol. State Comm. 6, 569 (1968).
502. M. Date, M. Motokano, J. Phys. Soc. Japan, 22, 165 (1968).
503. K. Katsumoto, M. Date, J. Phys. Soc. Japan 22, 751 (1968).
504. J. A. Ewing, Proc. Roy. Soc. A46, 269 (1889).
505. J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (5), 23, 225 (1887).
506. Б. А. Введенский, ЖРФХО, часть физ. 55, 1 (1923).
507. Р. В. Телеснин, ЖЭТФ 7, 117 (1937).
508. Р. В. Телеснин, ДАН СССР 20, 649 (1938).
509. Р. В. Телеснин, J. Phys. USSR 5, 213 (1941).
510. Р. В. Телеснин, ДАН СССР 59, 887 (1948).
511. Р. В. Телеснин, Вестник МГУ № 11, 111 (1948).
512. Р. В. Телеснин, ЖЭТФ 19, 970 (1949).
513. Р. В. Телеснин, Л. О. Рудая, М. И. Чулкова, Вестник МГУ 1, 117 (1947).
514. Р. В. Телеснин, Е. Ф. Курницына, ДАН СССР 75, 797 (1950).
515. А. В. Миткевич, Электричество, № 10 (1933); ДАН СССР 1, 53 (1934); 3, 36, 426 (1934); 2, 25 (1935).
516. G. Richter, Ann. der Phys. 29, 605 (1937).
517. J. H. Philips, J. C. Woolley, R. Street, Proc. Phys. Soc. B68, 345 (1955).
518. L. Alberts, W.-P. van Ruyneveld, P. E. Viljoen, Nuov. cim. 32, 64 (1964).
519. J. L. Snoek, Physica 5, 663 (1938); 6, 161 (1939).
520. В. С. Горский, Phys. Zs. UdSSR 8, 457 (1935).
521. J. L. Snoek, Physica 15, 214 (1949).
522. Р. И. Янус, В. И. Дрожжина, ЖТФ 9, 1960 (1939).
523. S. Maeda, J. Phys. Soc. Japan 7, 369 (1952).
524. J. Kranz, Zs. Phys. 139, 619 (1954).
525. О. Yamada, Zs. Phys. 142, 225 (1955).
526. О. Yamada, H. D. Nahlböhm, Zs. angew. Phys. 8, 205 (1956).
527. A. J. Bosman, P. E. Brommer, H. J. van Daal, G. W. Rathenau, Physica 23, 989, 1001 (1957).
528. G. W. Rathenau, J. Appl. Phys. 29, 239 (1958).
529. К. Tsushima, M. Asonamo, S. Miyahara, J. Phys. Soc. Japan 14, 1253 (1959).
530. C. Kuroda, J. Phys. Soc. Japan 15, 1898 (1960).
531. E. Balthesen, Phys. stat. sol. 3, 2321 (1963).
532. E. Klugmann, Z. Rozkwitalski, Acta phys. Polon. 25, 155 (1964).
533. E. Adler, Zs. Metallkde 56, 249 (1965).
534. E. Adler, Ch. Radeloff, Zs. angew. Phys. 18, 482 (1965).
535. Ю. В. Пигузов, В. Д. Вернер, В. Г. Оленичева, ФММ 24, 1136 (1967).
536. J. W. Moron, J. Rasek, Acta phys. Polon. 33, 899 (1968).
537. H. D. Dietze, Phys. Stat. Sol. 3, 2309 (1963).
538. Р. И. Янус, Я. С. Шур, В. В. Дружинин, А. М. Вьюхина, ЖТФ 17, 129 (1947).

539. S. Krupička, Чехосл. Физ. Журн. 7, 769 (1957).  
 540. S. Krupička, Чехосл. Физ. Журн. 11, 457 (1961).  
 541. S. Krupička, F. Vilim, Чехосл. Физ. Журн. 7, 723 (1957).  
 542. S. Krupička, K. Závěta, J. Appl. Phys. 39, 930 (1968).  
 543. F. Pliquet, Ann. de phys. 7, 211 (1961).  
 544. A. Braginski, Phys. stat. sol. 11, 603 (1965).  
 545. T. Akashi, T. Okada, J. Phys. Soc. Japan 16, 1641 (1961).  
 546. P. В. Телеснин, К. Т. Макаров, ФММ 20, 349 (1965).  
 547. Th. Merceron, Ann. de phys. 10, 121 (1965).  
 548. Л. Б. Розенбаум, ФТТ 8, 2197 (1966).  
 549. К. М. Большова, Т. Б. Андреева, ФТТ 8, 2313 (1966).  
 550. R. Street, J. C. Woolley, Proc. Phys. Soc. A62, 562, 743 (1949); A63, 509 (1950).  
 551. R. Street, J. C. Woolley, P. В. Smith, Proc. Phys. Soc. B65, 461, 679 (1952).  
 552. Н. Булгаков, Е. И. Кондорский, ДАН СССР 69, 325 (1949).  
 553. Н. Булгаков, ДАН СССР 69, 627 (1949).  
 554. J. H. Phillips, R. Street, J. C. Woolley, Phil. Mag. 45, 505 (1954).  
 555. Я. С. Шур, Н. А. Баранова, ДАН СССР 74, 225 (1950).  
 556. P. В. Телеснин, Вестник МГУ № 10, 33 (1950).  
 557. Т. Таока, J. Phys. Soc. Japan 11, 537 (1956).  
 558. P. В. Телеснин, Е. Ф. Курицына, ДАН СССР 84, 477 (1952).  
 559. Е. Ф. Курицына, ДАН СССР 84, 45, 687 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 471 (1952).  
 560. P. В. Телеснин, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 465 (1952).  
 561. А. Н. Ремизов, ДАН СССР 104, 389 (1955).  
 562. Ю. С. Вайль, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1281 (1957).  
 563. P. Brissonneau, Compt. rend. 244, 868, 1174, 1341 (1957).  
 564. M. V. Klein, Phys. stat. sol. 2, 881 (1952).  
 565. G. Biorci, A. Ferro, G. Montalenti, J. Appl. Phys. 31, 212 (1960); 32, 630 (1961); Phys. Rev. 119, 653 (1960).  
 566. L. Néel, Ann. géophys. 5, 99 (1949); Compt. rend. 228, 1210 (1949); 224, 2441 (1957); J. phys. rad. 11, 49 (1950); 12, 339 (1954).  
 567. P. Brissonneau, J. Appl. Phys. 29, 249 (1958); J. Phys. Chem. Sol. 7, 22 (1958); J. phys. rad. 19, 490 (1958).  
 568. J. C. Barbier, Compt. rend. 230, 1040 (1950); 234, 415 (1952); 252, 79 (1961); J. phys. rad. 12, 352 (1951); Ann. de phys. 9, 84 (1954).  
 569. D. Pescetti, J. C. Barbier, Compt. rend. 243, 1740 (1966).  
 570. L. Lliboutry, Compt. rend. 230, 1042 (1950); Ann. de phys. 6, 731 (1951).  
 571. H. Leinhos, Phys. stat. sol. 7, 905 (1964).  
 572. A. J. Bosman, P. E. Brommer, Physica 23, 1001 (1957).  
 573. F. J. Krings, Phys. stat. sol. 24, 163 (1967).  
 574. R. M. Rusnak, B. D. Cullity, J. Appl. Phys. 39, 984 (1968).  
 575. A. J. Bosman, P. E. Brommer, L. C. H. Eijkelenboom, C. J. Schinkel, G. W. Rathenau, Physica 26, 553 (1960).  
 576. G. Biorci, A. Ferro, G. Montalenti, J. Appl. Phys. 30, 1732 (1959).  
 577. H. Bittel, J. Westerboer, Ann. der Phys. 4, 201 (1959).  
 578. P. Moser, D. Dautreppe, J. de phys. 24, 516 (1963).  
 579. A. Seeger, F. Walz, H. Kronmüller, J. Appl. Phys. 38, 1312 (1967).  
 580. F. Walz, Phys. Stat. Sol. 29, 245 (1968).  
 581. P. Peretto, P. Moser, D. Dautreppe, Compt. rend. 258, 499 (1964).  
 582. К. П. Белов, С. А. Никитин, К. Г. Гуртовой, ЖЭТФ 55, 157 (1968).  
 583. M. Lambek, J. Appl. Phys. 39, 741 (1968).  
 584. G. W. Rathenau, Сб. «Магнитные свойства металлов и сплавов», перевод с англ., ИЛ, М., 1961, стр. 226.  
 585. Е. Kratochvílová, Чехосл. Физ. Журн. 15, 901 (1965).  
 586. J. E. Knowles, A. Broese, van Giezen, Phys. stat. sol. 14, 91 (1966).  
 587. H. Kronmüller, H. E. Schaefer, H. Rieger, Phys. stat. sol. 9, 863 (1965).  
 588. H. Kronmüller, Сб. «Modern Probleme der Metallphysik», Bd. 2, hsg. A. Seeger, Springer-Verlag, 1966, S. 24.  
 589. Я. А. Моносов, Нелинейный ферромагнитный резонанс, изд. «Наука», М., 1971.  
 590. М. М. Фарзтдинов, Е. А. Туров, ФММ 29, 458 (1970); Е. А. Туров, М. М. Фарзтдинов, ФММ 30, 1064 (1970).  
 591. S. P. Heims, E. T. Joynes, Rev. Mod. Phys. 34, 143 (1962).

**ВЛИЯНИЕ АТОМНОГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА  
НА НЕМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА \*)**

Существование самопроизвольной намагниченности  $I_s$  в ферромагнетиках проявляется, как уже отмечалось выше, не только в их своеобразном магнитном поведении. Вообще все их свойства благодаря наличию  $I_s$  в той или иной степени отличаются от свойств неферромагнитных тел. Существенно, что все эти особенности проявляются независимо от внешнего магнитного состояния ферромагнетика (т. е. имеют место как в намагниченном, так и в немагниченном состояниях). Здесь будут рассмотрены ферромагнитные аномалии тепловых, механических, электрических, гальваномагнитных и оптических свойств.

**§ 1. Тепловые свойства**

Изменения тепловой энергии, сопровождающие процессы намагничивания и перемагничивания ферромагнетиков, могут быть обратимыми и необратимыми.

**1. Магнетокалорический эффект.** Из общих термодинамических соображений следует, что в ферромагнетике при адиабатическом намагничивании имеет место обратимое изменение температуры — магнетокалорический эффект (см. гл. 18). Этот эффект открыли Вейсс и Пиккар [3] (см. также [4]). Формулу (18.15) можно обобщить, если учесть эффект магнитной анизотропии. Свободная энергия последней для кубических кристаллов, согласно (23.15), дает для энтропии выражение

$$S_{\text{аниз}} = - \left( \frac{\partial F_{\text{аниз}}}{\partial T} \right)_H = - \left( \frac{\partial K_2}{\partial T} \right)_H \sum_{i \neq k} \alpha_i^2 \alpha_k^2 \quad (i, k = x, y, z). \quad (25.1)$$

С другой стороны, изменение энтропии определяется равенством

$$\Delta S = C_{p, H} \frac{\Delta T}{T}. \quad (25.2)$$

Поэтому, выбирая за независимые переменные  $H$ ,  $p$ ,  $\alpha_i$  для сильных полей (где  $I \approx I_s$ ) из (25.1) и (25.2) находим

$$\Delta T = - \frac{T}{C_{p, H}} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \Delta H + \frac{T}{C_{p, H}} \left( \frac{\partial K_2}{\partial T} \right)_H \Delta \sum_{i \neq k} \alpha_i^2 \alpha_k^2 = \Delta T_w + \Delta T_{\text{аниз}}. \quad (25.3)$$

О величине  $\Delta T_w$  речь уже шла в гл. 18. Величину же  $\Delta T_{\text{аниз}}$  предсказали и обнаружили Акулов и Киренский [5]. Они исследовали изменение температуры монокристаллического диска ферромагнетика при его вращении в сильном постоянном магнитном поле в области низких температур (где практически отсутствует парапроцесс). На рис. 25.1 приведены результаты их измерений  $\Delta T_{\text{аниз}}$  на монокристалле никеля. Вонсовский [6] предсказал возможность наблюдения изменения величины теплоемкости при различных ориентациях намагниченности в ферромагнитных

\*) См. монографию Белова (1957) или обзоры Мотта [1] и Карра [2].

монокристаллах из-за слагаемого типа (25.1) в энтропии. В области температур порядка  $100^\circ \text{K}$  оценка разности теплоемкостей, измеренных в монокристаллах при его намагничивании до насыщения вдоль гексагональной оси и в плоскости базиса дает

$$(\Delta C_{v, H})_{\text{аниз}} \approx 10^4 - 10^5 \text{ эрг/г} \cdot \text{град.}$$

Полное значение удельной теплоемкости  $C_0$  при этой температуре равно  $10^6 - 10^7 \text{ эрг/г} \cdot \text{град}$ . Таким образом, речь идет об отклонениях порядка 10%, что вполне возможно заметить на опыте. Однако до сих пор подобные измерения не проводились.

**2. Необратимое выделение тепла при перемагничивании ферромагнетика.** Большое количество исследований, начиная с работы Варбурга [7], посвящено изучению необратимых изменений тепла  $Q_{\text{irr}}$ , вызванных гистерезисом при перемагничивании ферромагнетиков\*). Величина  $Q_{\text{irr}}$  (в эргах) определяется площадью петли гистерезиса

$$Q_{\text{irr}} = \oint H dI. \quad (25.4)$$

Опыты позволили разделить наблюдаемый суммарный тепловой эффект на две части: 1) необратимую — связанную с необратимыми процессами смещения, и 2) обратимую — связанную с обратимыми процессами вращения.

## § 2. Магнитострикция и магнитоупругие свойства ферромагнетиков

**1. Эффекты Виллари и Джоуля.** Из опыта известно, что кривые намагничивания могут очень резко изменять свою форму, если ферромагнетик подвергнут действию внешних напряжений (эффект Виллари [9]).

В 68-пермаллое (рис. 25.2) одностороннее растяжение увеличивает проницаемость в слабых полях и приводит к более быстрому достижению магнитного насыщения, чем в нерастянутом образце. В Ni (рис. 25.3) такое растяжение производит обратное действие. В Fe растяжение увеличивает проницаемость в слабых полях и уменьшает ее в более сильных (рис. 25.4). Такая зависимость формы кривых намагничивания ферромагнетиков от внешних напряжений есть следствие магнитострикции (эффекта Джоуля [10]). Общее термодинамическое описание явления магнитострикции уже было дано выше [см. формулы (23.14) — (23.20)]. Здесь лишь заметим, что магнитострикция в ферро- и антиферромагнетике может быть обусловлена как обменным взаимодействием, так и магнитными силами. Изотропное обменное взаимодействие зависит только от абсолютной величины намагниченности. Поэтому «обменная» магнитострикция может быть связана лишь с изменением величины  $I_s$  во внешнем магнитном поле при парапроцессе. Хотя этот эффект и слабый, но поскольку обменная энергия велика по сравнению с энергией анизотропии, то оба эффекта магнитострикции — обменный и магнитный — могут быть одного порядка. В частности, в одноосных (гексагональных) кристаллах (с  $K_{\text{эфф}} \sim 10^7 \text{ эрг/см}^3$ ) заметный магнитный эффект возникает в полях  $H \approx (K_{\text{эфф}}/I_s^2) I \approx (10^7/10^6) I \approx 10I$ , а парапроцесс становится существенным в полях  $\approx 4\pi I$ , т. е. обе области полей совпадают. В куби-

\*) Библиографию работ по этому вопросу см., например, в книгах Вонсовского и Шура (1948) и Кнеллера (1962), обзор Бейтса [8], а также см. гл. 23, § 13.

ческих кристаллах, где анизотропия на 1—2 порядка меньше, магнито-стрикция играет заметную роль в более слабых полях, где изменением абсолютной величины  $I_s$  с полем можно практически пренебречь.

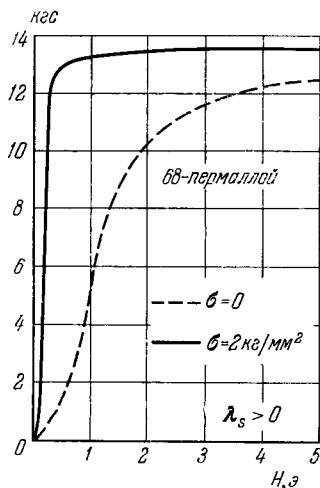


Рис. 25.2. Влияние одностороннего упругого растяжения  $\sigma$  на кривую намагничивания 68-пермаллоя [см. Бозорт (1956)].

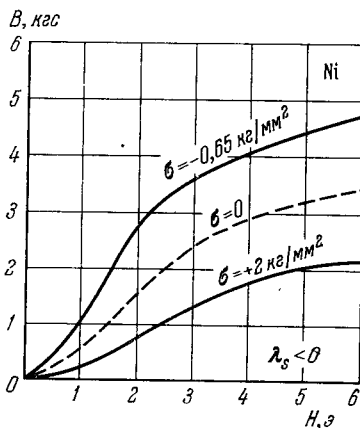


Рис. 25.3. Влияние одностороннего упругого растяжения ( $\sigma = 2$  кгс/мм<sup>2</sup>) и сжатия ( $\sigma = -0,65$  кгс/мм<sup>2</sup>) на кривую намагничивания никеля [см. Бозорт (1956)].

**2. Кривые линейной самопроизвольной магнито-стрикции.** Акулов [11] первый дал микроскопическое квазиклассическое объяснение явлению магнито-стрикции. При охлаждении ферромагнетика ниже точки Кюри в нем возникают самопроизвольные деформации (самопроизвольная магнито-стрикция), связанные с появлением самопроизвольной намагниченности, изменяющей условия равновесия между узлами кристаллической решетки [12]. Магнито-стрикционные деформации происходят в каждом домене. Они анизотропны и, например, в кубических кристаллах характеризуются в первом приближении двумя постоянными  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  [см. (23.17)]. В ненамагниченном ферромагнитном кристалле самопроизвольная магнито-стрикция обнаруживается лишь при процессах технического намагничивания.

Кривые магнито-стрикции (рис. 25.5) дают изменение длины ферромагнетика вдоль направления намагничивающего поля при изменении в нем распределения самопроизвольной намагниченности. В области процесса вращения закон анизотропии Акулова (23.17), позволяет рассчитать эти кривые.

В области слабых полей, где основную роль играют процессы смещения границ доменов, расчет кривых магнито-стрикции представляет большие трудности. Акулов [13] и Гейзенберг [14] разработали схему статистического расчета (статистику доменов) изменений концентраций различных магнитных фаз, которую они применили к расчету кривых магнито-стрикции. Этот метод развили далее Акулов и Кондорский [15], учтя влияние внешних упругих напряжений\*), а также объяснили ано-

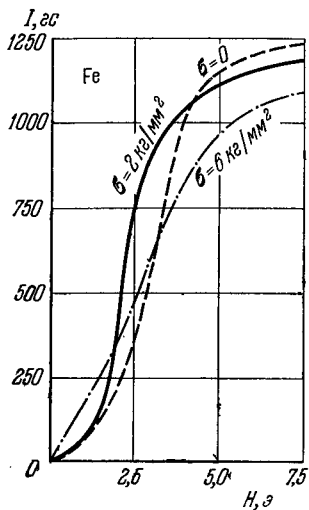


Рис. 25.4. Влияние одностороннего упругого растяжения ( $\sigma > 0$ ) на кривую намагничивания Fe (магнито-стрикция меняет знак с ростом поля) [см. Бозорт (1956)].

\*) Экспериментально эти расчеты подтвердил Джиренчин [16] (см. также работы [17, 18]).

малии упругих свойств ферромагнитных кристаллов \*): явление *магнотрикции* \*\*) и  $\Delta E$ -эффект.

Акулов, Мазин и Фельдштейн [19] развили теорию магнитной анизотропии модуля Юнга в ферромагнитных монокристаллах, вызванную механотриксией.

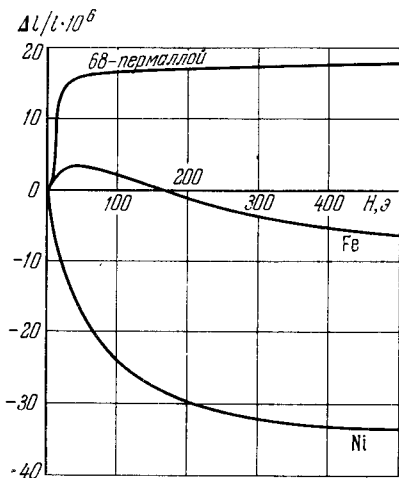


Рис. 25.5. Кривые линейной магнотрикции поликристаллических образцов 68-пермаллоя, Fe и Ni [см. Вонсовский (1953)].

Владимирский [20] на основе статистического метода произвел более точный математический расчет кривых магнотрикции поликристаллов. (См. также работы [21—27].)

Для магнотрикции ферромагнетиков имеет место также явление гистерезиса. На рис. 25.6 приведена типичная петля гистерезиса для магнотрикции никеля [27]. Это явление впервые обнаружил Розинг [28].

**3. Анизотропия магнотрикции насыщения.** Наряду с кривыми магнотрикции представляет интерес зависимость магнотрикции насыщения  $\lambda_s$  от направления вектора  $I_s$  в монокристалле. На рис. 25.7 приведено сравнение теоретической кривой  $\lambda_s(\varphi)$ , рассчитанной по формуле (23.17) с двумя постоянными ( $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$ ), а также и по более точной формуле с четырьмя постоянными [см. Беккер и

Дёринг (1939) или Вонсовский и Шур (1948)], с опытными данными для монокристалла Ni при намагничивании в плоскости (100), по данным Машияма [29]. Для исключения влияния начального распределения самопроизвольной намагниченности данные приведены для разности одновременно измеренных продольной и поперечной магнотрикции. Совпадение получается очень хорошим. Титов [30] произвел аналогичное сравнение для монокристаллов Fe. Расчет шести констант магнотрикции Fe проведен в работе [31], см. также работы [32, 119—125].

#### 4. Зависимость от температуры и химического состава.

Константы магнотрикции, так же как и константы магнитной анизотропии, весьма сильно зависят от температуры. Согласно квазиклассическому расчету Акулова [11] и Беккера [33] константы магнотрикции должны зависеть от температуры как  $T^2$ . Однако в ряде случаев (см. [34—50]) опыт не подтверждает такой простой зависимости. Квантовый расчет Вонсовского [12] для области средних и относительно высоких температур дает более сложную зависимость  $\lambda_s(T)$ , качественно подтверждаемую опытом. Этот вопрос был рассмотрен и в работах Зинера [51], Турова и Мицека [52]. Квантовая теория магнотрикции для области низких температур была

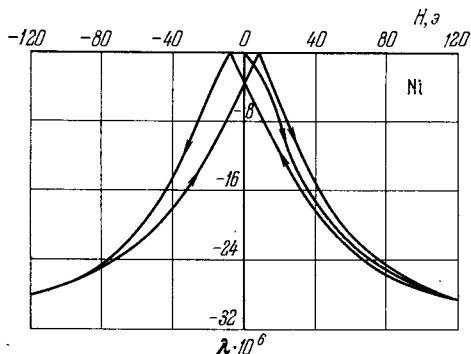


Рис. 25.6. Петля гистерезиса магнотрикции Ni (Шур (27)).

\* ) Экспериментально проверку дал Бычков [см. Акулов (1939)].

\*\* ) Под механотриксией понимается дополнительная упругая деформация, возникающая в ферро- и ферромагнитных телах при наложении механических напряжений.  $\Delta E$ -эффект — изменение модуля упругости этих тел при помещении их в магнитное поле.

предложена в работах Гусева [53] (см. также работы [54—58] и обзор Канамори [59]). В работе Г. Каллена и Э. Каллена [56] делается попытка объяснить наблюдаемый на опыте максимум постоянной  $\lambda_{100}$  у Fe ниже точки Кюри путем учета эллиптичности в законе дисперсии ферромагнетизма, приводящей к уменьшению свободной энергии ферромагнитного кристалла при его деформации.

Константы магнитострикции ферромагнитных сплавов весьма сложно зависят от состава. (См. работу Карра [60], а также работы [61—72].) На рис. 25.8 приведена такая зависимость от состава для констант  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  в сплавах системы Fe — Ni. Из рис. 25.8 видно, что правило простой аддитивности в этом случае не выполняется. Квантовый расчет [12] позволяет в принципе получить зависимость констант  $\lambda_s$  от состава и степени порядка сплава. В первом приближении для неупорядоченных сплавов получается квадратичная зависимость от концентрации компонент. Теорию магнитострикции в сплавах Ni в рамках зонной теории *d*-металлов развил Бергер [73]. Зависимость констант магнитострикции от степени порядка в бинарных ферромагнитных сплавах системы Fe — Co (45 и 50% Co) экспериментально определили Гольдман и Смолуховский [74], давшие и классическую теорию наблюдаемого эффекта (см. также [75—77]).

Влияние упорядочения на константы магнитострикции обнаружено также в сплавах системы Fe — Si при составех 11 ат. % Si и в сплавах Fe — Ni и Fe — Al (составов FeNi<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>Al) [78, 79], а также в сплавах Ni — Mn [80]. Однако эти исследования носили весьма предварительный и неполный характер. В них измеряются константы  $\lambda_s$  лишь для закаленных и отожженных образцов, т. е. для неупорядоченного и полностью упорядоченного состояний; состояния частичного упорядочения не исследовались.

Акулов, Ализаде и Белов [81] (см. также [82, 83]) исследовали магнитострикцию в бинарных системах Fe — Pt, Fe — Pd, Ni — Pd, Ni — Mn, Ni — Sb в зависимости от состава сплавов. Было обнаружено [64], что при 54% Pt и 46% Fe магнитострикция насыщения достигает весьма больших значений ( $\lambda_s \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ). Рост степени порядка в сплаве еще больше увеличивает значения  $\lambda_s$ . Кривые зависимости  $\lambda_s$  от состава сплава качественно описываются формулами работы [12].

**5. Связь с магнитной текстурой.** Шур и Хохлов [84] (см. также Вонсовский и Шур (1948)) впервые указали на важность исследования кривых магнитострикции для определения магнитной текстуры ферромагнетиков.

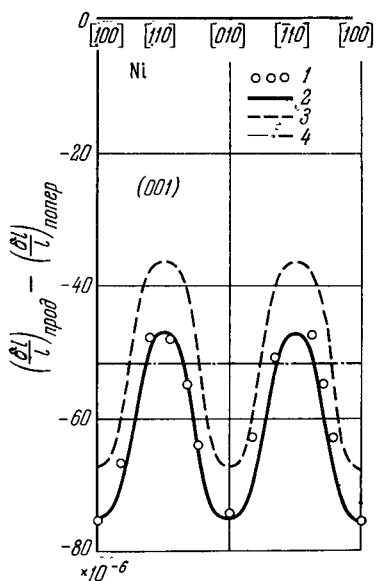


Рис. 25.7. Разность продольной и поперечной магнитострикции насыщения Ni в зависимости от направления намагниченности. 1 — опытные данные Машияма [29]; 2 — теоретическая кривая, вычисленная по формуле с четырьмя постоянными; 3 — то же с двумя постоянными ( $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$ ); 4 — то же с одной константой  $\lambda_s$  (анизотропия отсутствует) [Беккер и Дёринг (1939)].

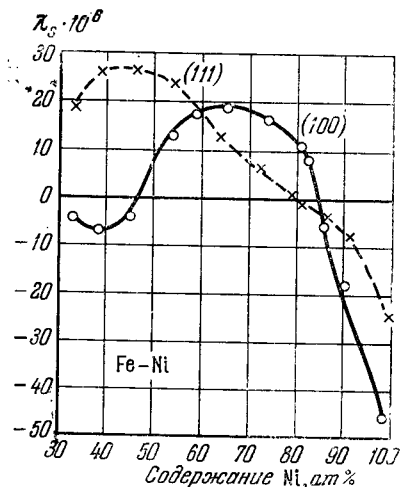


Рис. 25.8. Зависимость констант магнитострикции  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  от состава сплава в системе Fe — Ni [Беккер и Дёринг (1939)].

Эти кривые являются одним из наиболее чувствительных индикаторов распределения концентрации магнитных фаз в ферромагнетике. Действительно, например, если материал полностью магнитно текстурован, т. е. в нем имеются всего лишь две магнитные фазы (антипараллельно намагниченные), то магнитострикция отсутствует [кривая  $\lambda(H)$ , снятая вдоль направления  $I$ , совпадает с осью абсцисс]. Наоборот, для перпендикулярного направления магнитострикция максимальна и равна  $\lambda_s$ . Таким образом, величина  $\lambda_s$ , в отличие от  $I_s$ , существенно зависит от распределения намагниченности в исходном состоянии ферромагнитного образца. Исследование этого вопроса проведено в работе Шура и Дунаева [85]. Связь кривых магнитострикции с доменной структурой для монокристаллов Fe — Si детально исследовалась в работе Зайковой и Шура [86]. В работах Булычевой и др. [87—89] показана возможность получения высокой магнитострикции за счет создания в сплаве системы Fe — Al соответствующей кристаллографической текстуры.

Приближение к насыщению кривых магнитострикции в ферромагнитных моно- и поликристаллах исследовал Дьяков [90, 91]. Он учел также влияние диффузных напряжений. См. также работы [92, 93].

Расчет кривых магнитострикции труднее, чем кривых намагничивания по той причине, что сама магнитострикция насыщения  $\lambda_s$  — структурно чувствительная величина. Этот вопрос рассмотрен Ли [94], и особенно Зайковой и Шуром [95]; они выяснили физический механизм зависимости кривых магнитострикции от состояния кристаллической структуры на примере кристаллов Fe — Si (3% Si).

**6. Объемная магнитострикция.** Кроме линейной магнитострикции в ферромагнетиках наблюдается также объемная магнитострикция (изменение объема при намагничивании). Как и линейная магнитострикция, этот эффект имеет место и при истинном и при техническом намагничивании ферромагнетиков. Как показал теоретически Беккер [96] и подтвердил на опыте Корнецкий [97], объемная магнитострикция зависит от формы намагничиваемого ферромагнитного образца. Подробное теоретическое исследование объемной магнитострикции дал Симоненко [98], который, используя формулу Акулова (23.17), без добавочных предположений, вводимых в [96], определил ход объемной магнитострикции для всей кривой намагничивания. Объемную магнитострикцию Fe и Fe — Si исследовали Дунаев и Калинин [99], см. также [100—112]. Спонтанную магнитострикцию-термострикцию при низких температурах рассчитали Туров и Мицек [52]; [см. также Туров (1963)].

**7. Магнитострикция парапроцесса.** В области больших полей, когда становится заметной истинная намагниченность (парапроцесс), возникает истинная магнитострикция, обусловленная тем, что под действием внешнего магнитного поля устанавливается параллельная ориентация атомных магнитных моментов, изменяющая условия равновесия между узлами кристаллической решетки и тем самым приводящая к магнитострикционным деформациям. Более подробно этот вопрос рассмотрен в обзоре Карра [60], а также в работах [113—118].

В ряде ферромагнитных сплавов истинная магнитострикция парапроцесса имеет аномально большое значение даже при низких температурах (вдали от точки Кюри) [126]. Эти ферромагнитные сплавы относятся к группе так называемых инварных сплавов. Подробное изучение магнитострикции этих сплавов в области парапроцесса произвел Белов [127] [см. также Белов (1957)]. Из термодинамических соображений легко показать [см. Вонсовский и Шур (1948)], что

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_{p, T} = \left(\frac{\partial I_s}{\partial p}\right)_{H, T} = -\frac{T}{\Theta} \left(\frac{\partial I_s}{\partial T}\right)_{p, H} \frac{\partial \Theta}{\partial p}. \quad (25.5)$$

Из (25.5) видно, что магнитострикция парапроцесса определяется вели-



чиной  $\partial I_s / \partial T$ , а также зависимостью точки Кюри  $\Theta$  от давления  $p$  или, иными словами, в силу формулы (18.6), зависимостью интеграла обмена от межатомных расстояний. Белов (1957), анализируя опытные данные для сплавов системы Fe — Ni и Fe — Ni — Co, а также результаты собственных измерений для сплавов системы Fe — Pt и Fe — Ni — Cr, пришел к выводу, что причиной высокой магнитострикции этих сплавов является аномально большая величина  $\partial\Theta/\partial p$ , т. е. резкая зависимость интеграла обмена от постоянной решетки. То, что величина  $(\partial I_s / \partial T)_{p, H}$  в (25.5) не играет существенной роли, подтверждается опытами Белова по измерению магнитострикции парапроцесса в сплавах Fe — Cu с низкой точкой Кюри. В этих сплавах была найдена нормальная небольшая магнитострикция парапроцесса, несмотря на то, что точка Кюри у них лежит в области  $100^\circ$  С. Наоборот, сплавы Fe — Ni (40—55 ат. % Ni) имеют точки Кюри более высокие, чем у Ni, и тем не менее они обладают большой магнитострикцией парапроцесса, тогда как у чистого Ni она ничтожная. Неясно, почему в инварных сплавах величина  $\partial\Theta/\partial p$  оказывается аномально большой. В связи с этим Белов (1957) обращает внимание на то, что составы этих сплавов всегда расположены на диаграмме состояний вблизи границы между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами ( $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ ), протекающих с большим температурным гистерезисом и имеющих  $\gamma$ -решетку.

**8. Магнитострикция редкоземельных металлов и ферритов.** В последнее время начали уделять внимание изучению магнитострикции редкоземельных металлов (РЗМ). В них магнитострикция может достигать больших величин ( $\Delta l/l \approx 10^{-3}$ ), а ее анизотропия и температурный ход имеют сложный характер, обусловленный большой спин-орбитальной связью, неколлинеарной магнитной структурой и анизотропией магнитного и обменного взаимодействия. Наиболее подробно изучена магнитострикция Dy и Gd. Поликристаллы Dy исследовались в работах [128—131], а монокристаллы — в работах [132—134], поликристаллы Gd — в работах [135, 128], а монокристаллы — в работах [135—139]. Магнитострикция других РЗМ изучена менее подробно: поликристаллы Tb исследованы в работах [128, 140], а монокристаллы — в работе [141]; поликристаллы Ho исследовал Никитин [140], а монокристаллы — Леговд и др. [132]. Более подробно см. Белов и др. (1965), а также работы [142, 143]. Сильная связь магнитных моментов  $4f$ -слоя с решеткой обуславливает резкую зависимость упругих констант и скорости звука РЗМ от намагниченности [739].

Не меньшее внимание начинают уделять исследованию магнитострикции ферритов, как со структурой шпинели, так и граната. Сведения по этому вопросу читатель может найти в монографиях Белова (1957) и Белова и др. (1965), а также в работах [144—149] по шпинелям и [150—161] по гранатам.

Теория магнитострикции ферритов и РЗМ также развивалась в целом ряде исследований (см. обзор Канамори [59]). Выше в гл. 10 и 23 при обсуждении вопроса об энергии магнитной анизотропии речь шла как о парных спин-орбитальных и спин-спиновых анизотропных (и обменных) взаимодействиях, так и об одноионной энергии. Для учета магнитоупругих явлений в том числе и магнитострикции, необходимо вычислить первые производные различных энергий по компонентам тензора упругих деформаций  $e_{ij}$ :  $\partial/\partial e_{xx} = x\partial/\partial x$  и т. д. и  $\partial/\partial e_{xy} = (1/2)(y\partial/\partial x - x\partial/\partial y)$  и т. д., где  $x, y, z$  означают компоненты расстояния между заданной парой (ближайших) ионов. Как уже упоминалось выше, в классическом варианте этот расчет провели Акулов [11] и Беккер [33], а в квантовом — Вонсовский [12] и другие. Для ферритов этот расчет провели Тцуня [162] и Слонцевский [163]. Теория магнитоупругой связи была разработана Э. Калленом и Г. Калленом в общем случае для кубических кристаллов [56], а также для Fe и иттриевого граната (YIG), они же обобщили эту теорию и на случай кристаллов произвольной симметрии.

Представляют интерес также исследования магнитострикции тонких пленок [178—180].

**9. Влияние растяжения на точку Кюри и намагниченность насыщения.** Систематическое изучение смещения точки Кюри и влияния растяжения на намагниченность насыщения ферромагнитных сплавов предпринял Белов (1957). Он впервые обнаружил изменение намагниченности насыщения при упругом одноосном растяжении, а также нашел в соответствии с термодинамической формулой (25.5), что величина  $(\partial I_s / \partial p)_{H, T}$

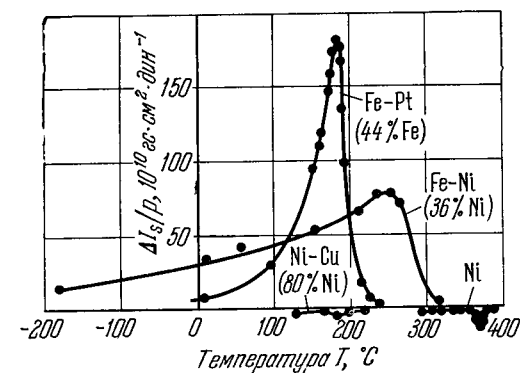


Рис. 25.9. Температурная зависимость отношения изменения самопроизвольной намагниченности  $\Delta I_s$  к величине вызвавшего это изменение одностороннего напряжения  $p$  в Ni, сплаве Fe — Ni (инвар), Ni — Cu и Fe — Pt [Белов (1957)]. Содержание компонентов дано в ат. %.

имеет аномально большое значение как раз в тех ферромагнитных сплавах, которые обладают большой магнитострикцией парапроцесса. На рис. 25.9 приведены данные измерений Белова (1957) для двух сплавов инварной группы (Fe — Pt, 44% Fe; Fe — Ni, 36% Ni), а также для сплавов системы Ni — Cu (80% Ni) и для чистого Ni. В последних двух случаях, как видно из кривых рис. 25.9, изменение  $I_s$  с растяжением исчезающе мало и может быть обнаружено лишь в непосредственной близости к точке Кюри, где достаточно велика производная  $\partial I_s / \partial T$  [см. (25.5)].

Белов (1957) (см. также [164]) впервые отчетливо показал, что все имевшиеся попытки определить на опыте смещение точки Кюри под влиянием всестороннего давления или одностороннего растяжения [165] не дали достоверных результатов из-за неудачного выбора объектов исследования. Обычно исследовались Ni и сплавы системы Ni — Cu, обладающие ничтожной магнитострикцией парапроцесса. Белов [164] показал, что только в сплавах инварного типа можно ожидать бóльшие на порядок величины значения для  $\partial \Theta / \partial p$ . Так, например, если в Ni эта величина составляет  $1,47 \cdot 10^{-4}$  град·см<sup>2</sup>/кг<sup>2</sup>, то в инварном сплаве системы Fe — Co — Ni (31% Ni, 5% Co) она равна  $+16,8 \cdot 10^{-4}$  град·см<sup>2</sup>/кг<sup>2</sup>. Опыт показал, что в РЗМ эффект всестороннего давления на точку Кюри имеет большое значение, что, по-видимому, связано с резкой зависимостью обменного взаимодействия от межатомных расстояний в этих кристаллах вдоль гексагональной оси [подробнее см. работу Лиу [166] и книгу Белова и др. (1965)]. Имеются также исследования по влиянию упругих и пластических напряжений на магнитострикцию ферромагнетиков (см. работы [167—169], а также гл. 18, § 3, п. 1 и 2).

**10. Аномалия теплового расширения.** Существование самопроизвольной магнитострикции проявляется также в аномалиях теплового расширения ферромагнетиков. Ферромагнетики с отрицательной магнитострикцией имеют несколько меньшие размеры ниже точки Кюри, а с положительной — большие, чем это соответствует обычному тепловому расширению. Вблизи точки Кюри, где исчезает самопроизвольная намагниченность и сопровождающая ее самопроизвольная деформация, с повышением температуры уменьшение результирующего расширения уменьшается (при  $\lambda > 0$ ) или увеличивается (при  $\lambda < 0$ ) по сравнению с ферромагнитными кристаллами. По этой же причине в точке Кюри наблюдается острый минимум ( $\lambda > 0$ ) или максимум ( $\lambda < 0$ ) термического коэффициента расширения  $\alpha(T)$ . На рис. 25.10 для иллюстрации приведены опытные кривые температурной зависимости коэффициента  $\alpha(T)$  для Fe — Ni-сплавов с различными знаками магнитострикции (Шева-

нар [170]). Аномалии теплового расширения наблюдаются также в ферритах [см. Белов (1957)] и в РЗМ [см. [133, 136, 141] и Белов и др. (1965)], см. также работы [171—173].

Аномалия коэффициента теплового расширения нашла техническое применение при разработке магнитных материалов с заданным температурным ходом  $\alpha(T)$ . Так, например, в инварах «аномальная часть» коэффициента  $\alpha$  в некотором интервале температуры точно компенсирует обычную «немагнитную» часть. Такой сплав впервые обнаружил Гийом [174] в системе Fe — Ni (35% Ni). Акулов (1939) на основе своей теории четных эффектов связал величину ферромагнитной части коэффициента термического расширения с ферромагнитной частью теплоемкости. Развитие теории и экспериментальное исследование ферромагнитных сплавов типа инвар принадлежит Белову (1957) [175, 176] (см. также [177]).

**11. Магнитострикционные колебания.** В ферромагнетиках при их периодическом намагничивании из-за магнитострикции возникают механические колебания. С другой стороны, при наложении на ферромагнетик периодически меняющихся со временем внешних напряжений в нем, опять-таки в силу на магнитострикции, происходят обратимые и необратимые смещения границ доменов и процесс вращения намагниченности. Поэтому величина декремента затухания в размагниченном или не доведенном до насыщения ферромагнитном образце оказывается во много раз больше, чем в неферромагнитных телах. Этот рост затухания связан с возникновением вихревых токов, обусловленных местными изменениями намагниченности за счет процессов вращения и смещения границ доменов. В состоянии магнитного насыщения или при температурах выше точки Кюри эта магнетомеханическая аномалия исчезает и декремент затухания механических колебаний оказывается таким же, как и в неферромагнитных телах. Магнитострикционные колебания широко применяются в технике (ультраакустические магнитострикционные вибраторы и т. п.) см. Беккер и Дёринг (1939), Белов (1957), Бозорт (1956), а также работы [181—185].

### § 3. Электрические свойства ферромагнетиков

**1. Общие замечания.** Электрические, гальваномагнитные, термоэлектрические и другие кинетические свойства ферро- и антиферромагнитных металлов имеют ряд специфических особенностей. Во-первых, все они имеют аномальный температурный ход. Во многих случаях в точке Кюри или Нееля наблюдается резкий максимум или минимум температурного коэффициента соответствующего кинетического явления (электропроводности, теплопроводности и т. п.), что и указывает на определенную связь этих явлений с самопроизвольной намагниченностью. Во-вторых, величина этих эффектов зависит от ориентации намагниченности в кристалле и от распределения концентраций различных магнитных фаз по объему ферромагнетика, т. е. от результирующей намагниченности.

В качестве первого примера рассмотрим типичное кинетическое явление — *электропроводность*. В табл. 25.1 приведены значения удельного

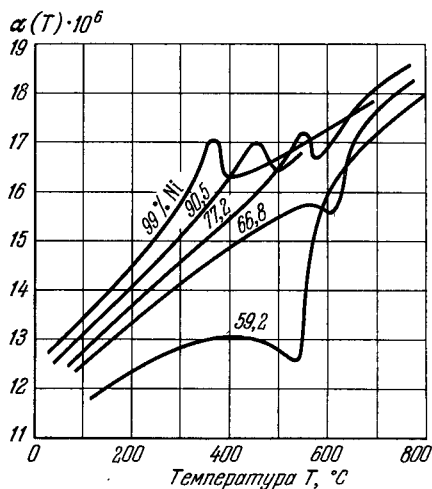


Рис. 25.10. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  в сплавах системы Fe — Ni при различном содержании Ni (в ат.%) (Шевенар [170]).

Удельное электросопротивление  $\rho$  переходных ( $d$ - и  $f$ -) и некоторых нормальных металлов при комнатной температуре

Тип металла	Элемент и его атомный номер $Z$	$\rho$ , $10^{-6}$ ом·см	Литература	Тип металла	Элемент и его атомный номер $Z$	$\rho$ , $10^{-6}$ ом·см	Литература
$3d$	Ca 20	4,3	[186]	$4f$	La 57	82,0	[194]
	Sc 21*	73,0	[187]		Ce 58	93,0	[195]
	Ti 22*	45,7	[188]		Pr 59	68,0	[196]
	V 23	22,9	[188]		Nd 60	81,0	[197]
	Cr 24	12,9	[188]		Sm 62	92,0	[198]
	Mn 25	144,0	[189]		Eu 63	83,0	[197]
	Fe 26	10,2	[188]		Gd 64	132,0	[199]
	Co 27*	5,86	[188]		Tb 65	122,0	[197]
	Ni 28	7,04	[188]		Dy 66	96,0	[217]
	Cu 29	1,55	[188]		Ho 67	80,0	[200]
	Sr 38	24,8	[190]		Er 68	86,0	[196]
	Y 39*	64,6	[191]		Tm 69	77,0	и [200]
Zr 40*	47,4	[188]	Yb 70	33,0	[199]		
$4d$	Nb 41	14,9	[188]	Lu 71*	62,0	[479]	
	Mo 42	5,55	[188]	Hf 72*	33,6	[188]	
	Te 43	18,4	[192]	Ta 73	13,1		
	Ru 44	7,40	[188]	W 74	5,38		
	Rh 45	7,79	[188]	Re 75	18,9		
	Pd 46	10,6	[188]	Os 76	9,22		
	Ag 47	1,47	[188]	Ir 77	5,10		
	Ba 56	24,2	[193]	Pt 78	10,32		
			Au 79	2,01			

Примечание. Звездочкой отмечены металлы, имеющие решетку гекс. п. у., монокристаллы которых обладают резкой анизотропией  $\rho$  (см. табл. в тексте); приведенные здесь значения  $\rho$  относятся к поликристаллическим образцам.

сопротивления переходных  $d$ - и  $f$ -металлов при комнатной температуре. Из приведенных данных можно сделать определенные выводы об особых свойствах переходных металлов. Прежде всего бросаются в глаза большие значения  $\rho$  у редкоземельных металлов, на 1—2 порядка превышающих значения  $\rho$  одновалентных нормальных металлов Cu, Ag и Au. Далее  $\rho$  скачком уменьшается после заполнения  $d$ -слоя. Примером может служить переход от Ni к Cu (7,04  $\rightarrow$  1,55), от Pd к Ag (10,6  $\rightarrow$  1,47), от Pt к Au (10,32  $\rightarrow$  2,01). Аналогичный «скачок» наблюдается и вначале  $d$ -рядов, например при переходе от Ca к Sc (4,3  $\rightarrow$  73,0), Sr к Y (24,8  $\rightarrow$  64,6), Ba к La (60,0  $\rightarrow$  82,0), от Yb к Lu (33,0  $\rightarrow$  62,0).

Заметим, что металлы с решеткой гекс. п. у. обладают значительной анизотропией  $\rho$ ; ниже в качестве примера приведены данные измерений  $\rho$  на монокристаллах вдоль гексагональной оси ( $\rho_{\parallel}$ ) и в плоскости базиса ( $\rho_{\perp}$ ) для пяти металлических кристаллов с такой структурой. Значения  $\rho$  в табл. 25.1 для этих металлов (отмеченных звездочкой) соответствуют результатам измерений на поликристаллических образцах. Эта анизотропия  $\rho$  связана с анизотропией рассеяния носителей тока в кристалле  $d$ - и  $f$ -металлов (см. ниже).

Элемент и его атомный номер	$\rho_{\parallel}$ , $10^{-6}$ ом·см	$\rho_{\perp}$ , $10^{-6}$ ом·см	Литература
Co 27	10,28	5,544	[201]
Y 39	36,5	74,6	[202]
Tb 65	94,0	122,0	[203]
Dy 66	80,0	108,0	[204]
Er 68	60,0	95,0	[205]

Переходные металлы с атомным магнитным порядком отличаются специфическим (по сравнению с нормальными металлами или переходными, но лишенными магнитного порядка) температурным ходом  $\rho(T)$  в интервале температур  $0^\circ \text{K} < T \leq \Theta$  (или  $\Theta_N$ ). Это иллюстрируется кривыми рис. 25.11—25.26. На рис. 25.12 для сравнения нанесена кривая

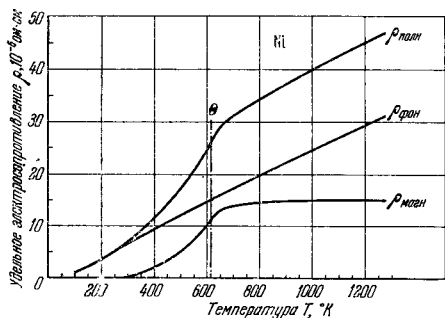


Рис. 25.11. Температурная зависимость полного удельного сопротивления  $\rho_{\text{полн}}$  для Ni; приведены также магнитная  $\rho_{\text{магн}}$  и фоновая  $\rho_{\text{фон}}$  части для чистого Ni (Вейсс и Маротта [285]).

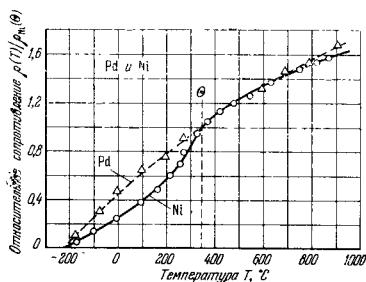


Рис. 25.12. Сравнение температурной зависимости относительного удельного сопротивления Ni и Pd [Беккер и Дёринг (1939)].

$\rho(T)/\rho_{\text{Ni}}(\Theta)$  неферромагнитного палладия, совмещенная с такой же кривой для никеля при температурах выше точки Кюри ( $T > \Theta$ ). Из этого рисунка видно, что в ферромагнетике при  $T < \Theta$  происходит более резкий

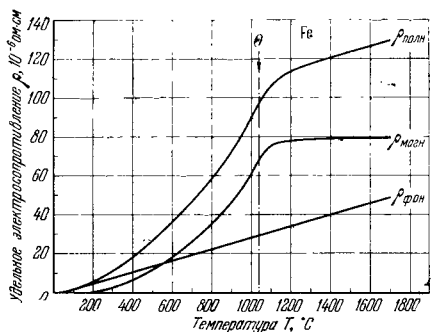


Рис. 25.13. Температурная зависимость полного удельного сопротивления  $\rho_{\text{полн}}$  для Fe; приведены также магнитная  $\rho_{\text{магн}}$  и фоновая  $\rho_{\text{фон}}$  части (Вейсс и Маротта [384]).

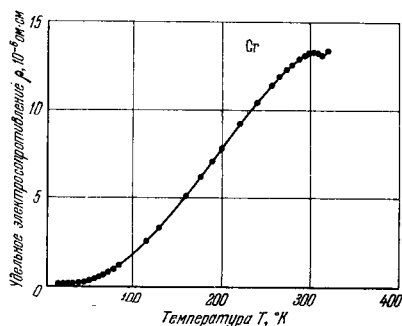


Рис. 25.14. Температурный ход удельного сопротивления Cr (Араис и Дюномайер [219]).

спад  $\rho$  при охлаждении, чем у переходных металлов без магнитного атомного порядка. То же можно увидеть из сравнения кривой  $\rho(T)$  для парамагнитного металла Yb (рис. 25.26) с аналогичными кривыми для большинства редкоземельных металлов (см., например, рис. 25.18—25.24). В точках Кюри или Нееля наблюдается более или менее ярко выраженный излом кривой  $\rho(T)$  с максимумом производной  $\partial\rho/\partial T$ .

На графиках рис. 25.11 и 25.13 суммарное удельное сопротивление  $\rho_{\text{полн}}$  приводится вместе с фоновым вкладом в него  $\rho_{\text{фон}}$ , а также магнитным сопротивлением  $\rho_{\text{магн}}$ . Фоновое сопротивление рассчитывается по интерполяционной формуле Грюнайзена [см. Бете и Зоммерфельд (1938) или Вильсон (1953)]

$$\rho_{\text{фон}} = A \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} z^5 (e^z - 1)^{-1} (1 - e^{-z})^{-1} dz$$

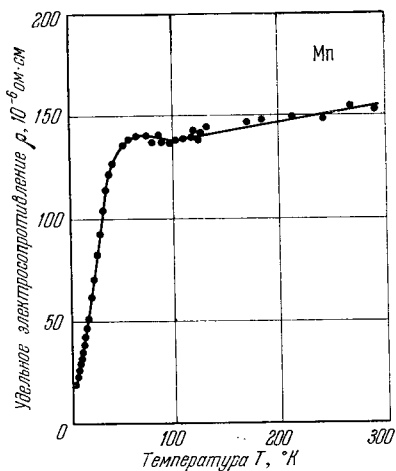


Рис. 25.15. Температурный ход удельного сопротивления Mn (Уайт и Ву [218]).

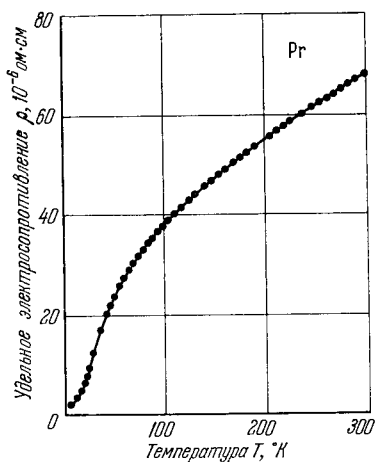


Рис. 25.16. Температурный ход удельного электросопротивления Pr (Волкенштейн и Носкова [196]).

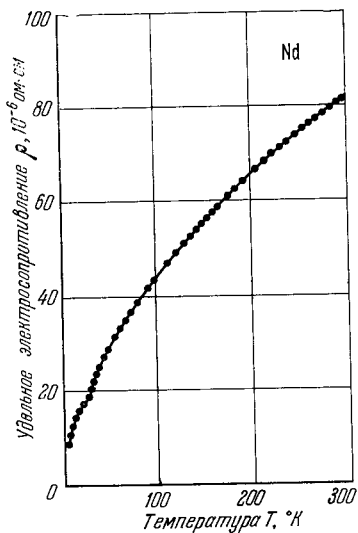


Рис. 25.17. Температурный ход удельного электросопротивления Nd (Волкенштейн и др. [197]).

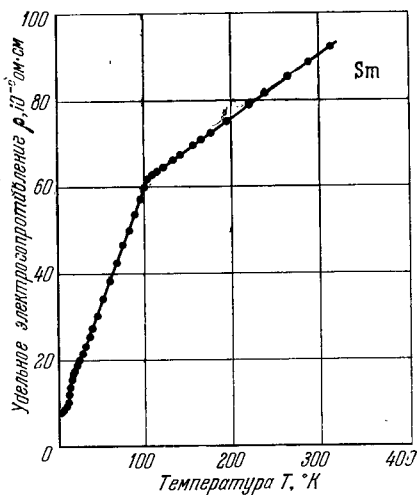


Рис. 25.18. Температурный ход удельного электросопротивления Sm (Араис и Дюймайер [198]).

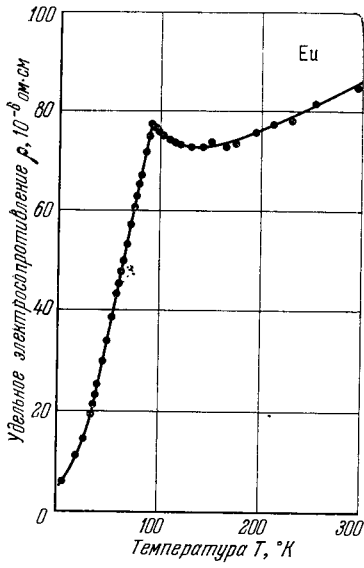


Рис. 25.19. Температурный ход удельного электросопротивления Eu (Волкенштейн и др. [197]).

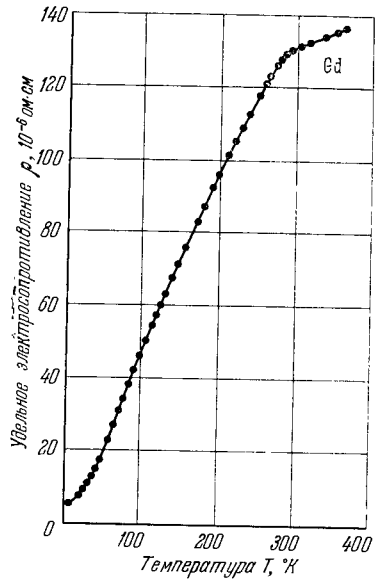


Рис. 25.20. Температурный ход удельного электросопротивления Gd (Волкенштейн и др. [199]).

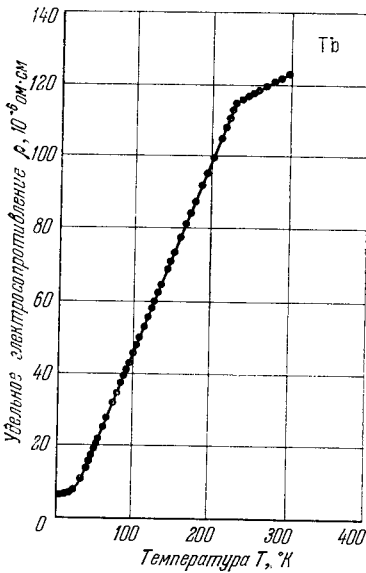


Рис. 25.21. Температурный ход удельного электросопротивления Tb (Волкенштейн и др. [197]).

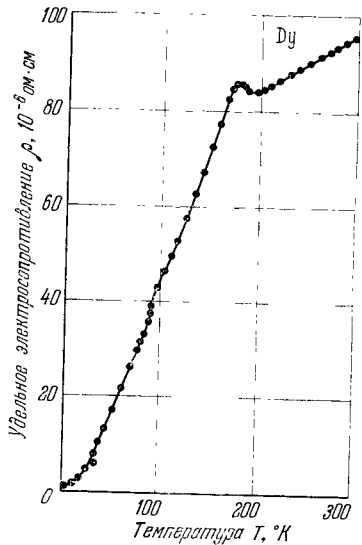


Рис. 25.22. Температурный ход удельного электросопротивления Dy (Волкенштейн и др. [217]).

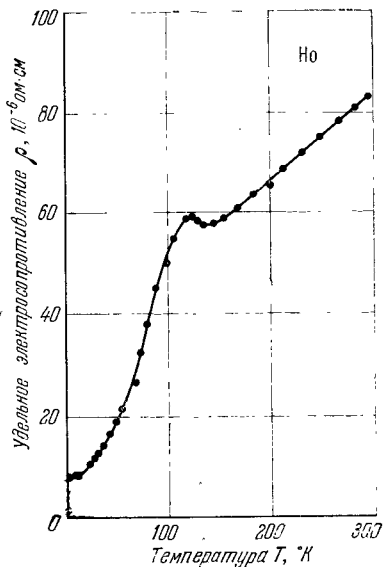


Рис. 25.23. Температурный ход удельного электросопротивления Ho (Колвиц и др. [200]).

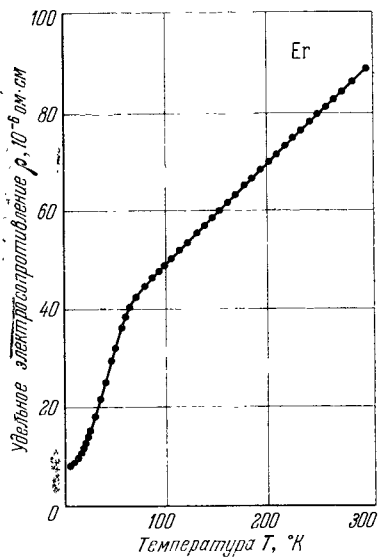


Рис. 25.24. Температурный ход удельного электросопротивления Er (Волкенштейн и Носкова [196]).

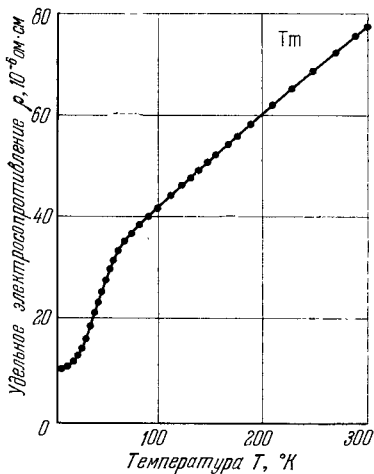


Рис. 25.25. Температурный ход удельного электросопротивления Tm (Волкенштейн и Носкова [196]).

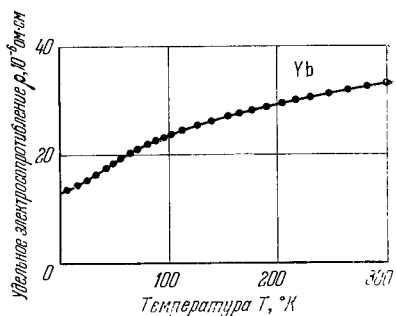


Рис. 25.26. Температурный ход удельного электросопротивления Yb (Волкенштейн и др. [199]).



где  $\Theta_D$  — характеристическая температура Дебая, а  $A$  — постоянная для данного металла, очень слабо зависящая от  $T$  при  $T \ll \Theta_D$ . Магнитное электросопротивление рассчитывается по формуле

$$\rho_{\text{магн}} = \rho_{\text{полн}} - \rho_{\text{фон}} - \rho_0,$$

где  $\rho_0$  — остаточное сопротивление, определяемое рассеянием на примесях (предполагается, что оно практически не зависит от температуры).

Из табл. 25.1 видно, что по мере заполнения  $d$ -состояний  $\rho$  более или менее плавно уменьшается с ростом атомного номера в каждом ряду переходных  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -металлов. Из этого правила выпадает только Мп, сопротивление которого на порядок больше, чем у соседних элементов (Сг и Fe). Однако из кривой  $\rho(T)$  для Мп (рис. 25.15) видно, что его точка Нееля ( $\Theta_N \approx 100^\circ \text{ K}$ ) много ниже комнатной температуры, и поэтому если из  $\rho_{\text{полн}}$  вычесть значение  $\rho_{\text{магн}}$  \*), то для сопротивления  $\rho - \rho_{\text{магн}}$  у Мп получим величину, близкую к значениям  $\rho(300^\circ \text{ K})$  для Сг и Fe, приведенным в табл. 25.1. Точно так же, аномально большие значения  $\rho(300^\circ \text{ K})$  почти у всех РЗМ, как и в случае Мп, объясняется тем, что их точки Кюри и Нееля лежат много ниже комнатной температуры. Из рис. 25.16—25.26 видно также, что по характеру зависимости РЗМ можно разбить на три группы.

К первой группе относятся: Се, Pr, Nd и Yb, для которых во всем исследованном интервале температур не наблюдается линейной зависимости  $\rho \sim \alpha T$ , характерной для нормальных металлов. Ко второй группе относятся: металлы от Sm до Tm (исключая Eu), для которых ярко выражен излом при переходе из парамагнитного в антиферро- или ферромагнитное состояние и линейный ход  $\rho(T)$  в парамагнитной области (если экстраполировать этот участок кривой в область низких температур, то пересечение ее с осью ординат дает аномально высокое значение «магнитного остаточного» сопротивления  $\rho_{\text{магн}}$ ).

Особое место в ряду РЗМ занимает Eu (рис. 25.19), у которого в точке  $T = \Theta_N$  наблюдается не только излом, но и максимум, кроме того, при  $T > \Theta_N$  обнаружен нелинейный ход  $\rho(T)$ . Это, по-видимому, связано либо с изменением энергетического спектра носителей тока с температурой, либо с малостью энергетического интервала между основным и первым возбужденным уровнями иона Eu по сравнению с  $k_B T$ . Поэтому этот возбужденный уровень принимает «активное участие» в формировании энергетической зонной структуры электронов кристалла Eu. Следует здесь также напомнить, что у Eu «рыхлая» о. ц. к. решетка (а не гекс. п. у.) и, кроме того, изолированные атомы и ионы Eu имеют в основном состоянии нулевой суммарный магнитный момент ( $J = 0$ ).

Температурный ход  $\rho(T)$  в ферромагнитных переходных металлах детально исследовался также в области низких (до гелиевых) температур [188, 206—217, 730]. В отличие от нормальных металлов, температурный ход  $\rho(T)$  у переходных металлов в этой области следует не «закону  $T^5$ », а зависимости типа  $a_1 T + a_2 T^2$ . В качестве примера на рис. 25.27 приведена кривая  $\rho(T)$  для Co при  $T < 10^\circ \text{ K}$ .

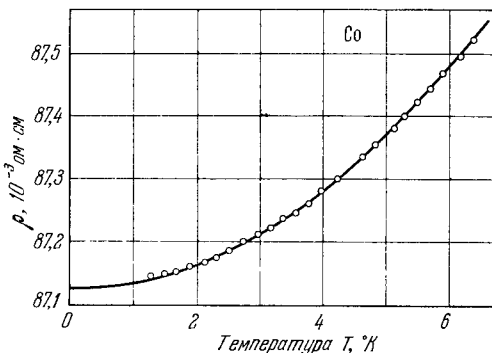


Рис. 25.27. Температурная зависимость удельного электросопротивления Co при температурах ниже;  $7^\circ \text{ K}$   $\rho_0 \approx 87,13 \cdot 10^{-9}$  (Радхакришна и Нильсен [212]).

\*) Максимум  $\rho_{\text{магн}}$  — магнитное остаточное сопротивление — можно получить экстраполяцией участка кривой для  $T > \Theta$  (или  $\Theta_N$ ) до оси ординат; эта часть сопротивления обусловлена процессами рассеяния электронов проводимости на беспорядочно распределенных парамагнитных моментах  $d$ - или  $f$ -слоев при  $T > \Theta$  или  $\Theta_N$ .

Аномалии температурного хода  $\rho(T)$  обнаружены также у антиферромагнитных металлов [188, 189, 218, 219] и антиферро- и ферромагнитных полупроводников — ферритов [220—231] (см. также гл. 20).

**2. Элементарная теория электросопротивления переходных металлов.** Теория должна объяснить 1) более высокие значения  $\rho$  по сравнению с нормальными металлами, 2) температурные аномалии  $\rho(T)$ . На первый вопрос качественный ответ можно получить из элементарной формулы электропроводности Друде — Зинера (см. гл. 20), предположив, что в переходном металле имеется два типа носителей тока:  $s$ - и  $d$ -электроны.

Тогда проводимость

$$\sigma = \frac{n_d e^2 \tau_d}{m_d^*} + \frac{n_s e^2 \tau_s}{m_s^*},$$

где  $n_d$  и  $n_s$  — концентрации,  $\tau_d$  и  $\tau_s$  — времена релаксации и  $m_d^*$  и  $m_s^*$  — эффективные массы соответственно  $d$ - и  $s$ -электронов. На первый взгляд кажется, что электропроводность переходного металла больше, чем нормального, поскольку в первом больше носителей тока:  $n_d \gg n_s$ . Но это не так, поскольку у  $d$ -электронов из-за узости  $d$ -полосы может быть велика эффективная масса  $m_d^* \gg m_s^*$ . Кроме того, заметно меньшими оказываются средние времена свободного пробега  $\tau_d$  и  $\tau_s$ , поскольку в переходном металле гораздо больше возможностей для рассеяния электронов проводимости. Эти дополнительные механизмы рассеяния и обуславливают в основном наблюдаемые «аномалии» электросопротивления в ферро- и антиферромагнетиках, а также и парамагнитных переходных  $d$ - и  $f$ -металлах\*). Частично этот вопрос был уже рассмотрен в гл. 20. Кроме того, в ферромагнитных металлах и сплавах даже в отсутствие внешнего магнитного поля в объеме каждого домена при  $T < \Theta$  всегда существует магнитная индукция  $B = 4\pi I_s$ , достигающая при комнатных температурах, например, в железе 22 кгс. Как показали эксперименты по де Гааз—ван Альфен эффекту в Ni [237, 238] и Fe [242] и теоретическое рассмотрение [243], эффективное поле, действующее на носителей тока в ферромагнетике, равно имеющемуся в нем полю магнитной индукции  $B$ . Поэтому фактически в ферромагнетиках при  $T < \Theta$  мы всегда имеем дело с измерением не удельного сопротивления, а *магнетосопротивления* во внутреннем магнитном поле  $B = 4\pi I_s$  [215, 244].

**3. Электронные  $s-d$ -переходы.** Специфика электропроводности  $d$ - и  $f$ -металлов заключается, таким образом, в том, что у них на поверхности Ферми имеются  $d$ -подобные участки (см. гл. 20) с высокими значениями плотности электронных состояний. Если эффективная масса  $d$ -электронов велика, то их вкладом в электропроводность можно приближенно пренебречь. Однако большая плотность свободных уровней в  $d$ -полосе может оказать существенное влияние и на вклад  $s$ -электронов, которые при столкновениях с фононами переходят не только на уровни  $s$ -полосы ( $s-s$ -переходы), но главным образом в более многочисленные свободные уровни  $d$ -полосы ( $s-d$ -переходы). Описанный механизм впервые предложил Мотт [245] (см. также Мотт и Джонс (1936) и [1]. Этот механизм, по-видимому, дает основной вклад  $\rho_{sd}$  в сопротивление парамагнитных переходных  $d$ -металлов. Как показал Вильсон [246, 247] [см. также Вильсон (1953) и Зейтц (1949)] при низких температурах\*\*)  $\rho_{sd} \sim T^3$ , а при температурах выше дебаевской ( $T > \Theta_D$ )  $\rho_{sd} \sim T$ , поэтому трудно разделить суммарное  $\rho$  на слагаемые  $\rho_{sd}$  и  $\rho_{ss}$  (последнее также линейно растет с  $T$ ). Можно лишь предполагать, что отношение  $\rho_{sd}/\rho_{ss}$  равно отношению плотности свободных уровней у поверхности Ферми для  $d$ -

\*) Эти аномалии также могут частично объясняться зависимостью энергетического спектра и распределения по скоростям носителей тока от самопроизвольной намагниченности ферромагнетика и через нее от температуры ([231—236], см. также гл. 20).

\*\*) При очень низких температурах по Вильсону оказывается, что  $\rho_{sd} \approx \exp[-\Theta'/T]$ , где  $k_B \Theta' = \hbar |k_\phi^{(s)} - k_\phi^{(d)}| u_{зв} = \hbar |q| u_{зв}$ ,  $u_{зв}$  — скорость звука, а  $|k_\phi^{(s)} - k_\phi^{(d)}| = |q|$  — минимальный квазимпульс фонона между пересекающимися  $s$ - и  $d$ -подобными поверхностями Ферми [см. рис. 259 в книге Зейтца (1949)]. Такая зависимость не наблюдается. До тех пор, пока не будет достаточно подробных сведений о форме  $s$ - и  $d$ -подобных участках поверхностей Ферми, невозможно установить истинную зависимость  $\rho_{sd}(T)$  в области очень низких температур.

и  $s$ -полосы:  $\rho_{sd}/\rho_{ss} \approx n_d(\zeta)/n_s(\zeta)$  [см. Займан (1962-)] При низких температурах могут играть роль и столкновения  $s$ -электронов с коллективизированными  $d$ -электронами. Этот механизм впервые исследовал Бабер [248], показавший, что вклад в  $\rho_{sd}$  от этих столкновений изменяется пропорционально  $T^2$ . Однако оценить его абсолютное значение пока не удалось.

В ферромагнитных переходных  $d$ -металлах эффект  $s-d$ -рассеяния можно качественно определить для температур, близких к точке Кюри [см. Фрелих (1936); Займан (1962)]. Обменная связь в ферромагнитном  $d$ -металле смещает  $d$ -полосы для электронов с противоположными проекциями спинов (см. рис. 20.8). Поэтому для  $d$ -электронов одной из двух спиновых ориентаций число свободных мест в соответствующей подполосе может значительно уменьшиться или даже стать равным нулю (если уровень Ферми лежит выше потолка данной подполосы). В силу этого  $s$ -электроны с такой же ориентацией спина будут рассеиваться слабее или даже совсем не рассеиваться в  $d$ -полосу и, таким образом, сопротивление  $\rho_{sd}$  ферромагнитного металла будет меньше, чем у неферромагнитного. Если закон дисперсии  $d$ -электронов имеет квадратичную форму, то зависимость плотности уровней от средней намагниченности  $I$  в первом приближении описывается фактором  $[1 \mp (I/I_0)]^{1/3}$ , где  $I_0$  — намагниченность при  $0^\circ$  К. Следовательно,

$$\rho = \rho_{ss} + \rho_{sd} \left( 1 \mp \frac{I}{I_0} \right)^{1/3}.$$

Можно было бы предполагать, что результирующая проводимость  $\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$ . Однако это не так, поскольку ферромагнетик в намагниченном состоянии разбивается на домены, в каждом из которых намагниченность имеет определенное направление. Поэтому  $s$ -электрон с данной проекцией спина при своем движении в кристалле найдет то в окружении  $d$ -электронов того же спина, то противоположного. В итоге появится среднее удельное электросопротивление

$$\bar{\rho} = \rho_{ss} + \frac{1}{2} \rho_{sd} \left[ \left( 1 - \frac{I}{I_0} \right)^{1/3} + \left( 1 + \frac{I}{I_0} \right)^{1/3} \right]. \quad (25.6)$$

Если вблизи точки Кюри разложить выражение (25.6) в ряд по малому параметру  $I/I_0$ , то для относительного уменьшения электросопротивления ферромагнитного переходного металла  $\Delta\rho_{\text{магн}}/\rho_0$  по сравнению с неферромагнитным (см. рис. 25.12) получим

$$\frac{\Delta\rho_{\text{магн}}}{\rho_0} \approx \frac{1}{9} \left( \frac{I}{I_0} \right)^2. \quad (25.7)$$

Зависимость  $\Delta\rho_{\text{магн}}$  от  $I$  оказывается такой же, как и в случае (20.94), где оценивался эффект зависимости эффективной массы  $s$ -электрона от магнитного момента ферромагнетика.

**4. Рассеяние на магнитных неоднородностях.** Как впервые отметил Шубин \*), кроме  $s-d$ -переходов в ферромагнитных переходных  $d$ - и  $f$ -металлах необходимо учитывать еще один важный механизм рассеяния электронов проводимости на неоднородностях магнитной подсистемы (спиновых волнах при низких температурах и флуктуациях магнитного момента при высоких). Дальнейшее развитие эта теория получила в работах Турова [255—257] и других [258—270]; см. также обзоры [1, 195].

*а. Низкие температуры.* В этой области справедливо спин-волновое приближение (гл. 19). Как показал Туров [256, 257], добавочное электросопротивление ферромагнитного металла, вызванное взаимодействием носителей тока со спиновой магнитной подсистемой, может быть представлено в виде суммы двух слагаемых

$$\rho_{\text{магн}} = a_1 T + a_2 T^2, \quad (25.8)$$

где постоянные  $a_1$  и  $a_2$  не зависят от  $T$ . Линейный по  $T$  член в (25.8) возникает при учете процессов рассеяния, обусловленных электромагнитным взаимодействием тока электронов проводимости с магнитным полем спиновых волн, т. е. спин-орбитальной связью  $s$ - и  $d$ -электронов \*\*). Линейный член в  $\rho_{\text{магн}}$  был обнаружен в опытах Кондорского и др. [211]. Однако оценка значения коэффициента  $a_1$  в (25.8), полученная Туровым [257], показала, что спин-орбитальное взаимодействие дает для  $a_1$  величину в 1000 раз меньшую, чем дает опыт. Второй член в (25.8) обусловлен электростатической  $s-d$ -обменной связью \*\*\*). Эта зависимость должна наблюдаться в интервале температур, ограниченном не только сверху:  $T \ll \Theta$ , но и снизу:  $T \gg T_0$ . Здесь  $T_0$  — критическая температура, ниже которой процессы рассеяния, обусловленные механизмом  $s-d$ -

\*) Это впервые отмечено в работе [249], где сказано, что  $s-d$ -обменное взаимодействие оказывает влияние на кинетические эффекты в ферромагнетиках. См. также работы Вонсовского [232, 233] и в особенности [250], а также работы [251—254].

\*\*) В первоначальной работе Вонсовского [250] было получено:  $\rho_{\text{магн}} \sim T^3$ . Этот вклад в  $\rho_{\text{магн}}$ , как установил позже Туров [257], обусловлен спин-спиновым магнитным взаимодействием  $s$ - и  $d$ -электронов и очень мал по своей величине.

\*\*\*) Эта зависимость была получена также в работах [255, 256], а затем в [260—262, 264, 265].

обмена, становятся неэффе́ктивными вследствие невозможности одновременного выполнения законов сохранения энергии и квазиимпульса при столкновениях электронов проводимости и спиновых волн. В приближении эффективной массы (Туров [257]) для первых имеем

$$T_0 \sim \Theta (ak_{\Phi})^2 \left( \frac{A_{sd}}{\xi} \right)^2, \quad (25.9)$$

где  $k_{\Phi}$  — граничный волновой вектор при энергии Ферми  $\xi$ ,  $A_{sd}$  — интеграл  $s-d$  обмена,  $a$  — постоянная решетки \*). При  $T < T_0$  соответствующая часть электропроводности стремится к нулю, как  $\exp(-T_0/T)$ .

Абельский и Туров [259] развили теорию  $\rho_{\text{магн}}$ , используя для энергии электронов проводимости изотропный, но произвольный (т. е. неквадратичный) закон дисперсии с учетом обменного подмагничивания электронов проводимости ферромагнетика [см. (20.76)]. В качестве энергии возмущения берется недиагональная часть  $s-d$  обменного взаимодействия — первые два слагаемых формулы (20.111). Это и означает, что за нулевое приближение выбрано состояние подмагниченных электронов проводимости и электронов незаполненных слоев с учетом их обменного взаимодействия. При этом учитываются лишь неупругие (одномагнитные) процессы рассеяния, связанные с флуктуациями «поперечных» слагающих намагниченности ( $S_n^{\pm}$ ). Эффект «упругих» двумагнитных процессов рассеяния, связанных с флуктуациями продольной составляющей намагниченности ( $S_n^z$ ) см. третье слагаемое в формуле (20.111), независимо рассмотрен в работах Хартмана-Бутрона [271] и Рёслера [268] \*\*), которые нашли, что соответствующий вклад в  $\rho_{\text{магн}}$  изменяется пропорционально  $T^{7/2}$  и по величине очень мал по сравнению с квадратичным членом из (25.8) (обусловленным одномагнитными процессами), и поэтому им можно пренебречь.

Расчет  $\rho_{\text{магн}}$  в работе [259] проведен по методу Кубо [273] в приближении Накано [274]. Этот метод предполагает существование одного-единственного времени релаксации для всех электронов проводимости. Только при этом условии он дает правильный результат, совпадающий с результатом, полученным любым другим корректным методом. Однако рассеяние электронов проводимости на магнонах неупругое и различно для носителей тока с разными знаками проекции спина. Поэтому заведомо не существует одного-единственного времени релаксации, и метод Накано может привести даже к качественно неправильным результатам. С помощью этого метода опасно делать какие-либо заключения о коэффициентах  $a_1$  и  $a_2$  в формуле (25.8).

Детальный анализ вопроса о магнитной части электросопротивления ферромагнетиков при низких температурах дали Туров и Волошинский [272]. Они обсуждали три возможных механизма появления линейного члена в формуле (25.8). Одной из возможных причин является, как уже указывалось, рассеяние подмагниченных электронов проводимости на спиновых волнах. При этом знак коэффициента  $a_1$  зависит от вида закона дисперсии электронов проводимости и может быть любым ( $>0$  или  $<0$ ). Если этот механизм фактически осуществляется в ферромагнитных  $3d$ -металлах, то можно определить знаки первой и второй производных энергии электронов проводимости по волновому числу на поверхности Ферми. Второй возможной причиной появления члена  $a_1 T$  может быть рассеяние электронов проводимости спиновыми волнами, но не за счет  $s-d$  обменной связи, а благодаря спин-орбитальному взаимодействию спина «магнитных» электронов с «орбитой» электронов проводимости. Впервые на эту возможность указал Туров [256], который без учета анизотропии получил линейный член  $a_1 T$ . В работе [272] учтена анизотропия матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и вычислен тензор электросопротивления \*\*\*). Зависимость  $\rho$  от угла  $\vartheta$  между вектором намагниченности и током в образце имеет вид

$$\rho_{\Phi\Phi}^{-1}(\vartheta) = \rho_{xx}^{-1} \left[ 1 + \left( \frac{\rho_{xx}}{\rho_{zz}} - 1 \right) \cos^2 \vartheta \right], \quad (25.10)$$

при  $\vartheta = 0$ ,  $\rho_{\Phi\Phi} = \rho_{zz} = \rho_{\parallel}$  и при  $\vartheta = \pi/2$ ,  $\rho_{\Phi\Phi} = \rho_{xx} = \rho_{\perp}$ . По оценке в [272]  $(\rho_{\perp} - \rho_{\parallel})/\rho_{\parallel} \sim 0,1$  и  $\rho_{\perp} \perp \rho_{\parallel} \sim T$ .

\*) Появление  $T_0$  связано со «смещением» энергетических полос электронов проводимости ферромагнетика с противоположными проекциями спина. Величина  $\Delta k$  дает минимальное значение изменения волнового числа электрона проводимости, когда его спин меняет знак;  $\Delta k \sim p' k_{\Phi}$ , где  $p'$  — степень поляризации полосы проводимости  $p' \sim A_{sd}/\xi$  (см. гл. 20). При малых  $p'$  приближенно имеем  $T_0 \sim p'^2 \Theta$ , что совпадает с формулой (25.9) для  $T_0$ .

\*\*) В работе Рёслера [268] в выражении  $\rho_{\text{магн}}$  (25.8) линейный член был получен, однако знак его строго отрицателен. Это вызвано, видимо, тем, что автор не различает волновых векторов на поверхности Ферми для электронов с разными проекциями спина. Если учесть это различие, то знак линейного члена будет зависеть от отношения знаков первой и второй производной энергии носителей тока по квазиимпульсу на поверхности Ферми (см. работу Турова и Волошинского [272]).

\*\*\*) Подробный расчет дали Волошинский и др. [731]. См. также работу Вудинь Кы [275].

Эта анизотропия может быть использована для разделения указанных двух механизмов опытным путем, поскольку вклад в  $\rho$ , обусловленный  $s-d$ -обменной связью, изотропен. Измерять анизотропию линейного члена в  $\rho$  желательно при условиях, когда кристаллографическая анизотропия  $\rho$  не проявляется, например в случае кубической симметрии либо в базисной плоскости гексагонального кристалла.

Имеется еще один «магнитный» механизм рассеяния электронов проводимости в ненасыщенных ферромагнетиках, связанный с существованием в нем доменных границ. Винтер [276], рассматривая в качестве основного состояния ферромагнитный кристалл со  $180^\circ$ -доменной границей, показал, что в нем существуют возбуждения двух типов. В толще домена возникают обычные «трехмерные» спиновые волны. Внутри же граничного слоя также имеются спиновые волны, но «двумерного» типа. Туров и Волошинский [272] рассмотрели рассеяние электронов проводимости как на самих границах, так и на этих «двумерных» спиновых волнах. Для соответствующего вклада в  $\rho$  (при хаотическом распределении границ \*) было получено выражение

$$\rho_{\text{гр}} = v_{\text{гр}} [a_0 \exp(-\lambda k_{\Phi} \delta) + a_{3/2} T^{3/2}], \quad (25.11)$$

где  $\delta$  — эффективная толщина граничного слоя между доменами,  $v_{\text{гр}}$  — относительный объем границ,  $k_{\Phi}$  — фермиевское волновое число,  $a_0$  и  $a_{3/2}$  — постоянные. Первый член в (25.11) отвечает рассеянию на статических доменных границах. Он очень мал, и им можно пренебречь, поскольку величина  $\lambda k_{\Phi} \delta$  порядка  $10^2 - 10^3$ . Второй член возникает от рассеяния носителей тока на «двумерных» спиновых волнах. Поскольку он зависит от числа доменных границ, то он должен сильно уменьшаться с ростом поля при намагничивании образца (когда происходит изменение числа и объема различных доменов) и быть анизотропным при ориентации тока вдоль и поперек намагниченности. Приближенно член  $a_{3/2} T^{3/2}$  можно аппроксимировать также двучленной формулой типа (25.8).

б. Сравнение с опытом. Опытная проверка теоретических соотношений (25.8), (25.10) и (25.11) в случае ферромагнитных  $d$ - и  $f$ -металлов представляет значительные трудности. Во-первых, это было связано с отсутствием достаточно чистых кристаллов этих веществ. Только в последнее время появились образцы Ni [214, 215] и Fe [213] с отношением  $\rho_{300} / \rho_{4,2} \approx 2000$ . Во-вторых, поскольку на электроны проводимости действует поле магнитной индукции  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{I}_s$ , а не приложенное поле  $\mathbf{H}$  [242], электросопротивление, измеряемое обычно при  $H = 0$ , включает вклад, обусловленный обычным эффектом магнетосопротивления [244, 277], связанным с самопроизвольной намагниченностью  $4\pi \mathbf{I}_s$  (в Ni это 6400 гс). Поэтому при сравнении опытных данных с теорией возникает необходимость найти  $\rho(\mathbf{B} = 0, T)$ . Шверер и Силкокс [215] предложили метод нахождения  $\rho(\mathbf{B} = 0)$  (используя правило Колера, см. гл. 14) и показали, что кривые  $\rho(\mathbf{B} = 0, T)$  и  $\rho(\mathbf{H} = 0, T)$  заметно отличаются (рис. 25.28). Зависимость  $\rho$  от  $T$  дается формулой  $aT^2 + bT^4$ . Уайт и Таниш [214] для чистого Ni получили кривые типа  $\rho(T) \approx \text{const} + aT^2$ , причем в интервале от 5 до 20° К значение  $a = 26 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^2$ , а ниже 4° К соответственно  $a = 34 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^2$ . В фундаментальной работе Тейлора и др. [213] определено  $\rho(T)$  в монокристаллах Fe (уах). В интервале температур от 1 до 4,2° К уверенно наблюдается линейная зависимость, причем величина коэффициента  $a_1$  [см. (25.8)] оказалась на порядок больше, чем в других работах [206—208]. В ходе измерений тщательно контролировалось постоянство магнитного состояния образца во всем исследованном интервале температур. При нарушении этого контроля появлялась кажущаяся квадратичная зависимость. Авторы считают, что их результаты дают хорошее подтверждение теории Вонсовского [250, 258] и Турова [255—257].

Данные по Со были получены в работах [209, 212]. На рис. 25.27 приведена кривая из работы Радхакришна и Нильсена [212], в которой измерялось электросопротивление поликристаллического Со при температурах от 1,2° К до 6° К и были получены

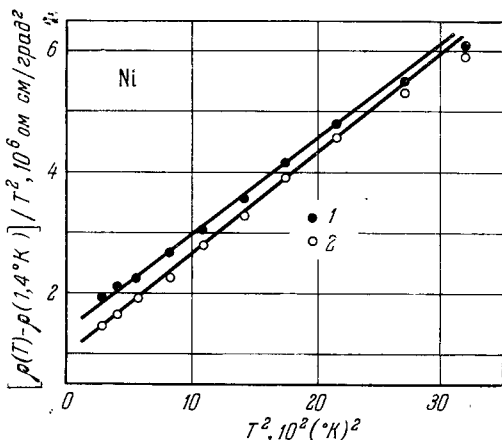


Рис. 25.28. Температурный ход удельного электросопротивления Ni  $[\rho(T) - \rho(1,4^\circ \text{K})]/T^2$ . 1 — при нулевом поле ( $H = 0$ ); 2 — при нулевой индукции ( $B = 0$ ) Шверер и Силкокс [215].

\*) Если границы расположены взаимно параллельно, но на различных расстояниях друг от друга, то  $\rho_{\text{гр}}$  анизотропно.

следующие результаты:

$$\rho = \rho_0 + a_1 T + a_2 T^2,$$

$$\rho_0 = 87,1304 \cdot 10^{-9} \text{ ом} \cdot \text{см}, \quad a_1 < 3,13 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^*$$

$$\text{и } a_2 = 0,9892 \cdot 10^{-11} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^2.$$

Оценка коэффициента  $a_2$  по теоретической формуле работы [264] дает:  $a_2 = 1,45 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^2$ , т. е. величину, меньшую экспериментального значения для  $a_2$ . Используя результаты работ [248, 278], находим  $a_2 = 16,76 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^2$ . Учитывая приближенность этих оценок, можно сказать, что, вероятно, вклад в  $\rho$  от  $\rho_{\text{маг}}$  составляет примерно около 10% от вклада, вносимого электрон-электронным рассеянием. Большой интерес представляет работа Дякиной и Волкенштейна [279], проведенная на изотропном образце поликристаллического Ni с  $\rho_{293^\circ \text{ К}}/\rho_{4,2^\circ \text{ К}} \approx 300$  в магнитных полях до  $7,4 \text{ кэ}$  (поле насыщения было  $2 \text{ кэ}$ ) и в интервале температур от  $1,77$  до  $4,2^\circ \text{ К}$ . В этой работе было показано, что опытные данные хорошо описываются формулой

$$\rho(T) = a_1 T + a_{3/2} T^{3/2} + a_2 T^2, \quad (25.12)$$

где коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  не зависят от поля,  $a_1$  обладает анизотропией, предсказываемой формулой (25.10), по величине равной  $(a_{1\perp} - a_{1\parallel})/a_{1\parallel} = 0,13$ , что хорошо согласуется с теоретической оценкой 272. Коэффициент  $a_{3/2} > 0$  анизотропен, сильно уменьшается с ростом магнитного поля и стремится к нулю при насыщении образца.

Зависимость члена  $a_1$  от поля видимо обусловлена влиянием упомянутого выше внутреннего поля. Его учет на основе правила Колера и определения  $\rho(\mathbf{B} = 0, T)$  (см. [215, 732]) показали, что член  $a_1$  в основном связан с магнетосопротивлением. Поэтому теорию [256, 272] следует сравнивать не с  $\rho(\mathbf{H} = 0, T)$ , а с  $\rho(\mathbf{B} = 0, T)$ .

Вопрос об интерпретации наблюдаемого члена  $a_2 T^2$  вызывает большие трудности, поскольку в него может входить и магнитный вклад от  $s-d$ -обмена, а также от  $s-d$ -переходов и межэлектронных столкновений. В связи с этим необходимо учесть замечание Гудинга [267], о том, что во многих работах рассматриваются процессы рассеяния электронов проводимости в предположении, что имеется одна  $s$ -полоса проводимости, внутри которой и происходит рассеяние ( $s-s$ -переходы). Однако можно предполагать, следуя Мотту [280], что процессы рассеяния носителей тока в ферромагнитных  $d$ -металлах, инициируемые  $s-d$ -обменом, могут происходить не только в  $s$ -полосе, но и в  $d$ -полосе (учитывая участие в проводимости  $d$ -электронов), а также возможны переходы из  $s$ - в  $d$ -полосу. Двухзонную модель с квадратичными законами дисперсии для  $s$ - и  $d$ -электронов и предложил Гудинг [267]. В качестве параметров теории входят эффективные массы  $s$ - и  $d$ -электрона: ( $m_d^* \gg m_s^*$ ) и вместо одного параметра  $s-d$ -обмена  $A_{sd}(k)$  входят три параметра  $G_{ss}$ ,  $G_{dd}$  и  $G_{sd}$ . Температурная зависимость  $\rho_{\text{маг}}$  определяется отношением эффективных масс  $m_s^*/m_d^*$  и «параметром щели»  $a |k_{\Phi s} - k_{\Phi d}|$ , где  $k_{\Phi s}$  и  $k_{\Phi d}$  — соответственно радиусы ферми-сфер для  $s$ - и  $d$ -полосы и  $a$  — параметр решетки. При достаточно низких температурах ( $\gtrsim 20^\circ \text{ К}$ ) рассеяние происходит в основном внутри  $s$ -полосы и для  $\rho_{\text{маг}}$  получаются результаты, совпадающие с рассмотренными выше ( $\sim T^2$ ). В некоторой области температур, ширина и положение которой сильно зависят от параметра  $a |k_{\Phi s} - k_{\Phi d}|$ , становится заметным число спиновых волн с величинами волновых векторов, достаточными для перекрытия щели между  $s$ - и  $d$ -полосой. Тогда  $s-d$ -переходы, которые при более низких температурах были неэффективны из-за невозможности удовлетворения закона сохранения квазиимпульса, начинают быстро становиться существенными и эффекты от этих переходов доминируют над эффектами рассеяния в одной полосе. Температурная зависимость  $\rho_{\text{маг}}$  по-прежнему остается квадратичной, только величина  $\rho_{\text{маг}}$  становится на порядок величины больше, чем в низкотемпературной области, где эффективны только  $s-s$ -переходы \*\*).

В работе Хасегава и др. [281] была предложена гибридная зонная модель; авторы специально рассмотрели Ni, для которого поверхность Ферми в ферромагнитном состоянии можно считать состоящей из трех частей [282, 283]: поверхность  $s$ -электрона с отрицательными спинами, поверхность  $s$ -электрона с положительными спинами и поверхность  $d$ -электронов с положительными спинами. Первая из этих поверхностей весьма напоминает поверхность Ферми меди. Для второй — волновые функции близки к  $d$ -функциям. А третья — типичная  $d$ -полоса. При низких температурах, рассматривая обменный механизм рассеяния электронов проводимости  $d$ -полосы с противоположной проекцией спина, было найдено, что  $\rho \sim T^2$ . Оценка

\*) Таким образом, в этой работе линейный член оказывается малым по сравнению с квадратичным, в противоположность результату работы [209].

\*\*) В связи с  $s-d$ -переходами  $d$ -полосу можно рассматривать как резервуар, в котором рассеиваются электроны проводимости; испытавший переход в  $d$ -полосу  $s$ -электрон приобретает большую эффективную массу и в этом состоянии практически уже не вносит вклада в электрический ток. Иными словами,  $s-d$ -переходы оказываются весьма эффективными для ограничения среднего свободного пробега в полосе проводимости.

абсолютной величины теоретического значения  $\rho$  показывает, что она лишь примерно в 4 раза превышает опытное значение Уайта и Вудса [188].

Вопрос о зависимости  $\rho(T)$  в области низких температур ( $T \ll \Theta$ ) еще далеко не решен (по причинам недостаточной прецизионности измерений и отсутствия точной теории). Вместе с тем он продолжает привлекать к себе большое внимание. Это обусловлено тем, что прецизионное экспериментальное определение  $\rho(T)$  при  $T \ll \Theta$  и сравнение этой зависимости с предсказаниями теории может быть, однако, одним из весьма строгих способов контроля правильности (или по крайней мере степени приближенности) квантовой теории ферромагнетизма металлов (см. [738]).

*в. Высокие температуры.* В области вблизи точки Кюри вопрос об аномалиях электропроводности ферромагнетиков теоретически рассматривали Касуйя [261], де Жен и Фридель [263] (см. также [265, 270, 284]). В приближении молекулярного поля для магнитной части электросопротивления вблизи  $\Theta$  имеем

$$\rho_{\text{магн}} = \frac{3\pi V A_{sd}^2}{4Ne^2\hbar\zeta} \left[ \frac{1}{2} \langle (s+S^z)(s-S^z+1) \rangle \frac{\mathfrak{N}}{k_B T} \left( \exp\left(\frac{\mathfrak{N}}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \langle (s-S^z)(s+S^z+1) \rangle \frac{\mathfrak{N}}{k_B T} \left( 1 - \exp\left(\frac{\mathfrak{N}}{k_B T}\right) \right) \right], \quad (25.13)$$

где  $s$  — максимальная проекция спина узла кристаллической решетки,  $V$  — объем кристалла,  $N$  — число узлов в нем,  $\mathfrak{N}$  — постоянная молекулярного поля. Выше точки Кюри ( $T > \Theta$ ) постоянная  $\mathfrak{N} \rightarrow 0$  и, следовательно, последние множители в обоих слагаемых в фигурных скобках в (25.13) равны единице. Кроме того, в парамагнитной области  $\langle S^z \rangle = 0$  и

$$\rho_{\text{магн}}^{\text{ПМ}} \approx \frac{3\pi}{8} \frac{A_{sd}^2 mV}{Ne^2\hbar\zeta} s(s+1), \quad (25.14)$$

т. е.  $\rho_{\text{магн}}^{\text{ПМ}}$  постоянно и не зависит от температуры. В ферромагнитной области вдали от точки Кюри, когда  $\langle S^z \rangle \sim s$  формула (25.13) дает очень малую добавку к сопротивлению ферромагнетика, обращаящуюся в нуль при  $T \rightarrow 0$ , хотя в этой области температур

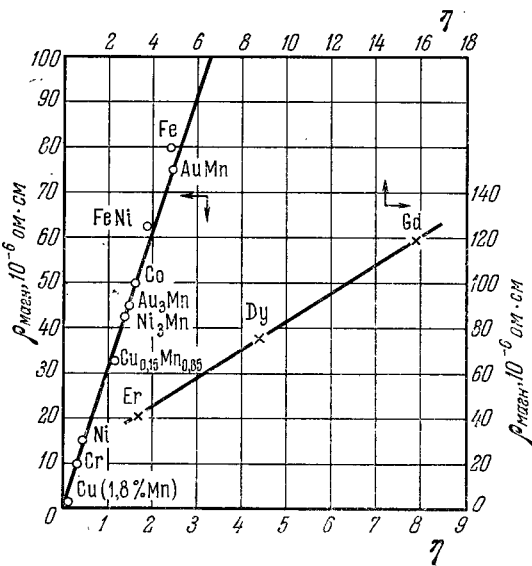


Рис. 25.29. Высокотемпературная магнитная часть удельного электросопротивления  $d$ -металлов, некоторых их сплавов и РЗМ в зависимости от величины  $\eta = \sum_j S_j (S_j + 1)$  ( $\eta_j$  — концентрация атомов сорта  $j$  со спинами  $S_j$  в сплаве). Стрелки указывают расположение осей координат графика для той прямой, вблизи которой они показаны (Вейсс и Маротта [285]).

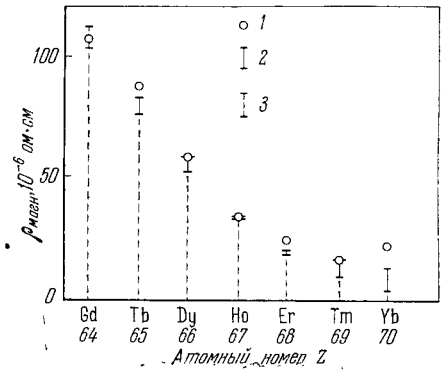


Рис. 25.30. Магнитный вклад в удельное электросопротивление «тяжелых» РЗМ в парамагнитной области (при  $T > \Theta$ ). 1 — экспериментальные точки; 2 — вклад от рассеяния электронов проводимости на квадрупольных моментах  $4f$ -ионов; 3 — вклад от обменного рассеяния (Кондо [286]).

эта формула уже неприменима. В области же температур, близких к  $\Theta$ , она дает правильное качественное описание  $\rho_{\text{магн}}(T)$ . Оценка численного значения  $\rho_{\text{магн}}$  по (25.13) также удовлетворительно согласуется с опытными данными. Полагая  $m \approx 10^{-27}$  г,  $\zeta \approx 10^{-12}$  эрг,  $N/V \approx 10^{22}$  см $^{-3}$  и  $A_{sd} \approx 10^{-14}$  эрг, из (25.14) в парамагнитной области (при  $s \geq 1$ ) имеем  $\rho_{\text{магн}} \approx 10^{-5}$  ом·см, т. е. как раз ту величину, которая наблюдается на опыте (см. работу [285]). Из формулы (25.13) также следует, что  $\rho_{\text{магн}}$  с ростом спина незаполненной электронной оболочки атома растет квадратично, т. е. пропорционально  $s(s+1)$ , что также согласуется с опытом (см. [195, 285]), как это видно из рис. 25.29. В работе Кондо [286], наряду с  $s-f$ -взаимодействием учтено

также рассеяние на электрических квадрупольных моментах  $4f$ -ионов. Это дает поправочный член  $\kappa$  (25.14). На рис. 25.30 приведено сравнение теории с опытом, из которого видно, что согласно хорошему и что за исключением Yb и Tm квадрупольное рассеяние относительно очень мало.

г. *Влияние ближнего магнитного порядка.* В работах [261, 263, 265, 287, 288] изучалось влияние на  $\rho_{\text{магн}}$  ферромагнитных металлов ближнего магнитного порядка, сохраняющегося и в парамагнитной области при  $T > \Theta$ . При этом в [263, 265, 288] были рассмотрены ферромагнетики с короткодействующей обменной связью (в приближении ближайших соседей), а в работах [261, 287] — с дальнедействующим косвенным обменом через электроны проводимости. Эти исследования показали, что ближний магнитный порядок приводит к заметной температурной зависимости, в отличие от формулы (25.14), в которой учитывался только дальний магнитный порядок. В частности, может наблюдаться некоторый спад сопротивления при  $T \gtrsim \Theta$ . Это, по-видимому, и происходит в случае монокристалла Gd (см. [287]) для гексагональной оси [0001] в интервале температур от  $\Theta = 293,2 \pm 0,2^\circ \text{K}$  до  $T = 340^\circ \text{K}$ .

д. «*Магнитное остаточное сопротивление.*» Мотт и Стивенс [290] указали на различную природу температурной зависимости  $\rho(T)$  в ферромагнитных металлах Ni и Fe, которое проявляется в том, что если проэкстраполировать участок кривой  $\rho(T)$  для  $T > \Theta$  к  $T = 0^\circ \text{K}$ , то для Ni получается «остаточное» сопротивление значительно меньше, чем для Fe (см. рис. 25.11 и 25.13). Причина этого заключается в том, что в Ni практически отсутствует эффект от рассеяния электронов проводимости на неупорядоченных магнитных моментах  $d$ -электронов, а в Fe он значителен. Аномалия электропроводности в Ni по моттовской двухзонной модели объясняется изменением характера поверхности Ферми с повышением температуры. При низких температурах ( $T \ll \Theta$ ) для электронов проводимости с проекцией спина, параллельной самопроизвольной намагниченности, переходы в  $d$ -полосу запрещены, поскольку все уровни с такими проекциями спина в этой полосе Ni заняты (см. гл. 20). Поэтому для электронов проводимости с такой проекцией спина средняя длина свободного пробега заметно больше, чем у носителей тока с противоположной проекцией спина. Однако при  $T \gtrsim \Theta$  из-за появления свободных мест в  $d$ -полосе для положительных спинов в силу тепловых возбуждений все  $s-d$ -переходы разрешаются, и поэтому в рамках этой модели Ni по своим электрическим свойствам в этой области температур должен быть подобен ферромагнитному Pd (его гомологу в таблице Менделеева). Это полностью подтверждается опытом (см. рис. 25.12). Таким образом, в Ni рассеяние электронов проводимости на спиновых неоднородностях, по-видимому, не является заметным эффектом по сравнению с механизмом Мотта — Бабера. Наоборот, в Fe главную роль играет механизм рассеяния на этих неоднородностях, что и приводит к большому «магнитному остаточному» сопротивлению (см. рис. 25.13). Мотт и Стивенс [290] предложили независимый метод проверки изложенной точки зрения. Приблизительно суммарное электросопротивление ферромагнитного металла можно представить как сумму магнитной  $\rho_{\text{магн}}$  и фононной  $\rho_{\text{фон}}$  частей, каждую из которых можно представить как произведение двух множителей:

$$\rho(T) = \rho_{\text{магн}}(T) + \rho_{\text{фон}}(T) = (P_S + P_T)F, \quad (25.15)$$

где  $P_S$  и  $P_T$  — факторы, обусловленные свойствами соответственно спиновой и фононной систем, а  $F$  — фактор, зависящий от свойств электронов проводимости (их концентрации и эффективной массы, плотности уровней в электронном спектре и т. п.). В Fe при  $T < \Theta$  основной вклад в температурную зависимость дает фактор  $P_S$ , фактор  $F$  при этом практически постоянен. В Ni, наоборот, фактор  $P_S \approx 0$  и температурная зависимость  $\rho_{\text{магн}}$  обусловлена в основном фактором  $F$  из-за изменения поверхности Ферми с температурой. Представим теперь себе, что мы включили еще один механизм рассеяния, например, вводя в металлы малые примеси. Тогда в (25.15) добавится новое слагаемое, которое запишем в виде  $P_A F$ . В случае Fe ни  $P_A$ , ни  $F$  не зависят от  $T$ , поэтому эта добавка будет одинаковой и при низких и при высоких температурах. В случае же Ni, у которого  $P_A$  тоже не зависит от  $T$ , а  $F$  сильно меняется с ростом  $T$ , добавочное сопротивление сплава будет расти с ростом  $T$ . Опыты Колса [195] с твердыми растворами Ru — Fe (1% Ru) и Pd — Ni (1% Pd) полностью подтвердили предсказание Мотта и Стивенса [290] (такие добавки были выбраны, чтобы минимально изменять зонную структуру матрицы сплава).

е. *Особенности магнитного сопротивления РЗМ.* На первый взгляд при сравнении опытных кривых для  $d$ -металлов и РЗМ (см. рис. 25.11—25.26) может показаться, что природа аномального электросопротивления у них одинакова и все различие носит лишь чисто количественный характер. Однако фактически это не так. Различная природа  $s-d$ -электронной системы  $d$ -металлов и  $s-f$ -системы  $f$ -металлов приводит к качественным различиям и в аномалиях их кинетических коэффициентов, в том числе и электросопротивления. Можно указать на три особенности в механизмах рассеяния электронов проводимости в РЗМ по сравнению с  $d$ -металлами. Одна из них связана с резко локализованным состоянием  $4f$ -слоев в РЗМ. Вторая определяется особенностями их атомной магнитной структуры (неколлинеарные структуры). И, наконец, третья связана с большой магнитной анизотропией РЗМ.

Первую особенность рассмотрел Эллиотт [291], по которому добавочное электросопротивление в РЗМ обусловлено двумя причинами, каждая из которых дает эффект



одного и того же порядка и с той же температурной зависимостью. Во-первых, электроны проводимости могут неупруго рассеиваться на  $4f$ -ионах, изменяющих при этом свою энергию между их штатковскими уровнями, возникающими в поле лигандов (см. гл. 10). Во-вторых, при конечных температурах  $4f$ -ионы в этих различных энергетических состояниях будут распределяться случайным образом по узлам кристаллической решетки, с числами заполнения, определяемыми распределением Больцмана. Поскольку  $4f$ -ионы в этих состояниях имеют различные поперечные сечения для рассеяния электронов проводимости, то электросопротивление будет меняться с изменением заселенности, т. е. с изменением температуры. Для добавочного сопротивления от этих двух механизмов Эллиотт получил выражение  $\Delta\rho \sim sch (\Delta/2k_B T)$ , где  $\Delta$  — штатковское расщепление между основным состоянием и первым возбужденным штатковским уровнем  $4f$ -иона. При разумных оценках величины  $\Delta$  ( $\Delta/k_B \approx 150^\circ \text{K}$  для Pr и  $\Delta/k_B \approx 15^\circ \text{K}$  для Nd) теоретическая формула хорошо описывает экспериментальные кривые [196, 197, 292] для Pr и Nd \*).

Третья особенность РЗМ рассматривалась в работах [294—296]. Как уже отмечалось выше (гл. 20), тяжелые РЗМ от Tb до Tm имеют сложную неколлинеарную магнитную структуру. В точках Нееля  $\Theta_N$  при охлаждении они испытывают переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние с неколлинеарной магнитной структурой. При более низких точках Кюри  $\Theta$  наблюдается переход в ферромагнитное состояние. Эллиотт [297], Каплан [298], Йосида и Мива [299] и в особенности Дзялошинский [300] показали, что периоды магнитных структур в РЗМ определяются взаимодействием электронов проводимости с магнитными ионами (см. гл. 20), а также большой анизотропией, вызванной кристаллическим полем. Опыты Легвольда и др. [200, 204, 205] показали, что эти сложные магнитные структуры очень резко могут сказаться на виде температурной зависимости электросопротивления РЗМ. В точках Нееля наблюдается подъем кривых  $\rho(T)$ , затем при понижении температуры достигается максимум, а в точках Кюри происходит резкий спад. Эти эффекты обладают резко выраженной анизотропией. Они наблюдаются заметным образом только при токе, текущем вдоль гексагональной оси. В плоскостях базиса, перпендикулярных этой оси, температурный ход  $\rho(T)$  в РЗМ такой же, как и в случае  $d$ -металлов Fe и Ni. Последнее связано с тем, что в плоскостях базиса имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов  $4f$ -ионов. Все периодические изменения в магнитной структуре происходят при переходе от одной базисной плоскости к соседней. Периодичности магнитных структур отличаются от периодичности ионных решеток РЗМ, поскольку первые определяются величиной диаметра экстремальных сечений поверхностей Ферми для электронов проводимости в них. Благодаря этому различию в периодичности в кристалле РЗМ возникают новые границы зон Бриллюэна (перпендикулярных гексагональной оси), что приводит к искажению поверхностей Ферми. Последнее сказывается на сечениях рассеяния и, следовательно, на электросопротивлении и других кинетических свойствах. Поскольку магнитная структура в интервале от точки Нееля до точки Кюри меняется с температурой, то при этом будут меняться и времена релаксации электронов проводимости, что и приводит к специфическому температурному ходу электросопротивления в этом интервале. Сравнение теоретических кривых, рассчитанных Эллиоттом по Вейдвудом [296], с опытными кривыми [200, 204, 205, 301] показывает неплохое качественное согласие теории с опытом. Отклонения связаны с недостатком данных об электронной и магнитной подсистемах в РЗМ.

Переходим к третьей особенности  $\rho(T)$  в РЗМ. При наличии в спектре спиновых волн заметной энергетической щели  $\Delta$ , обусловленной, например, большими значениями энергии магнитной анизотропии в магнитоодноосных (гексагональных) ферромагнитных РЗМ кристаллах, во всех термодинамических равновесных величинах и кинетических коэффициентах появляется экспоненциальный фактор  $\exp(-\Delta/k_B T)$  (см. [302]). Макноттош [303] на основе формулы для  $\rho = \rho_{\text{магн}} + \rho_{\text{фон}}$ , исправленной на влияние щели  $\Delta$ , получил

$$\rho = AT^2 \exp(-\Delta/k_B T) + BT^5, \quad (25.16)$$

и используя значение  $\Delta/k_B \approx 20^\circ \text{K}$ , получил хорошее согласие для Tb, Dy и Ho. В случае Dy измерения Волкенштейна и др. [217] на гораздо более чистом образце также подтвердили, что в области низких температур  $\rho(T)$  достаточно хорошо подчиняется зависимости (25.16).

В Gd, как показано в [302], закон дисперсии для спиновых волн носит линейный характер. Последнее приводит к тому, что вместо закона  $T^{3/2}$  намагнитченность подчиняется закону  $T^2$ , а электросопротивление, вместо  $T^2$  будет меняться по закону  $T^4$ . Для намагнитченности такой ход был найден при  $T \lesssim 50^\circ \text{K}$  в работе [289], а для электросопротивления в [304] найдено, что в интервале от  $5$  до  $15^\circ \text{K}$   $\rho(T) = AT^n$ , где  $n \approx 3,73 \pm 0,03$ , что близко к значению  $n = 4$ , предсказанному Макноттошем [303]. Уменьшение  $n$  по сравнению с  $n = 4$  может быть объяснено вкладом в  $\rho$  от электрон-

\*) Вонсовский и Свирский [293] (см. также гл. 21) обратили внимание на возможную зависимость  $\rho(T)$  в РЗМ от механизма, связанного с возбуждением мультиплетности  $4f$ -оболочек.

электронного рассеяния, пропорциональным  $T^2$ , или фононного. Однако в работе Волкенштейна и Старцева [216] при температурах от 1,5 до 4,2° К  $\rho(T)$  имеет вид (25.8) с надежно определяемым линейным членом

$$\frac{\rho(T) - \rho_0}{\rho(T = 273^\circ \text{ К})} = AT + BT^2, \quad (25.17)$$

где  $A \approx 21,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ,  $B \approx 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$ . При температурах  $\geq 20^\circ \text{ К}$  результаты работ [216] и [304] полностью согласуются \*).

5. Случай ферромагнитных сплавов. Машаров [308] в рамках  $s-d$ -обменной модели в области низких температур, где справедливо спин-волновое приближение, рассчитал электросопротивление бинарных ферромагнитных сплавов (для случая близких по свойствам атомов обоих компонент). Согласно этим расчетам процессы неупругого рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах без сохранения квазимпульса дают вклад в  $\rho_{\text{магн}}^{\text{спл}}$ , пропорциональный  $T^{3/2}$ . Часть электросопротивления сплава, зависящая от температуры, связанная с упругим рассеянием электронов проводимости, растет с понижением температуры по закону  $\rho_0(1 - \alpha T^{3/2})$ , где  $\alpha > 0$ , и достигает наибольшего значения  $\rho_0$  при  $T \rightarrow 0^\circ \text{ К}$ . В работе [309] Машаров обобщил свои расчеты на случай антиферромагнитных сплавов, а в работе [310] учел эффект магнитного увлечения. К сожалению, пока нет прецизионных измерений  $\rho(T)$  на ферромагнитных сплавах, которые можно было бы сравнить с полученной Машаровым формулой. Обращаем внимание на работы [311—315], в которых исследуется  $\rho(T)$  в сплавах РЗМ.

## § 4. Теплопроводность

Другим примером кинетического эффекта может служить теплопроводность. Этот вопрос исследовался теоретически в работах Касуя [262], Абельского и Турова [259] и Колкуитта [316]. Во второй из них рассчитано теплосоппротивление ферромагнитного металла, связанное с рассеянием электронов проводимости на спиновых волнах для области температур  $\Theta \gg T \gg T_0$  в приближении квадратичного закона дисперсии для электронов, когда в формуле (25.8) для электросопротивления  $\rho_{\text{магн}}$  основную роль играет член, пропорциональный  $T^2$ . Расчет проводился в обычной схеме кинетического уравнения с использованием метода Кролля [317]. В результате было получено, что магнитный вклад в теплопроводность не зависит от температуры. Это получено другим методом и в работе Касуя [262]. Кроме того, примечательно, что величина теплосоппротивления  $W_{\text{магн}}$  фактически определяется тем же самым коэффициентом  $a_2$ , который входит в формулу для электросопротивления. Поэтому появляется возможность двух независимых экспериментальных способов определения константы  $a_2$  по измерению  $\rho$  и  $W$ . Если коэффициент  $a_2$  оценить по опытным данным для  $\rho$  [212] ( $a_2 \approx 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см}/\text{град}^2 \approx 10^{-24} \text{ сек}/\text{см}$ ) и подставить в формулу  $W_{\text{магн}}$  из [259], то получим  $W_{\text{магн}} \approx 10^{-7} \text{ град} \cdot \text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{эрг}^{-1}$ . Это значение сравнимо по порядку величины с экспериментальными данными для Fe при  $T \approx 4,2^\circ \text{ К}$  [318]. Данные этой работы показывают, что теплосоппротивление многих металлов обычно хорошо аппроксимируется формулой

$$W = \alpha_1 T^2 + \frac{\alpha_2}{T}. \quad (25.18)$$

Первое слагаемое обусловлено рассеянием электронов на фононах, второе — на примесях. При низких температурах основную роль играет второе слагаемое в (25.18). В случае ферромагнетика в правую часть (25.18) следует добавить еще не зависящее от  $T$  слагаемое  $W_{\text{магн}}$ . Поэтому можно надеяться обнаружить  $W_{\text{магн}}$  в очень чистых ферромагнетиках, когда примесный член будет сравним или меньше  $W_{\text{магн}}$ . В опытах Уайта и Вудса [188] показано, что температурная зависимость  $W(T)$  для ферромагнитных переходных  $d$ -металлов аналогична такой же зависимости для парамагнитных  $d$ -металлов в интервале температур от  $20^\circ \text{ К}$  до  $\Theta_D/2$ , возрастая при нагревании пропорционально  $T^2$ . Однако выше  $\Theta_D/2$  кривая  $W(T)$  для парамагнитных металлов изменяет наклон и  $W$  становится практически постоянной, достигая максимального значения при  $\Theta_D$ . С другой стороны,  $W(T)$  для Fe, Co и Ni хотя и испытывают изменение наклона вблизи  $T \approx \Theta_D/2$ , но потом  $W$  устойчиво сохраняет прежнюю температурную зависимость вплоть до  $\Theta_D$ . Для более высоких температур пока нет достаточно точных данных. Как отмечено в [316], это различие в поведении  $W(T)$  для ферромагнитных и парамагнитных  $d$ -металлов может быть объяснено наличием в первых добавочных механизмах рассеяния электронов проводимости на спиновой системе. Для рассмотрения вопроса о сохранении характера температурной зависимости в интервале от  $\Theta_D/2$  до  $\Theta_D$  можно взять величину  $\Delta W = [W(\Theta_D) - W(\Theta_D/2)]/W(\Theta_D/2)$ . Опыт показывает, что в пара-

\* Электросопротивление Eu и Yb измерялось в работе [305]. Теории  $\rho(T)$  в РЗМ посвящены также работы [306, 307].

магнитных металлах  $\Delta W \approx 0,05$ , а в ферромагнитных  $\Delta W \approx 0,3$ . Как мы уже видели при учете рассеяния электронов проводимости на спиновых неоднородностях в однозонной модели по [259],  $W_{\text{магн}}$  не зависит от температуры, поэтому такой механизм не может объяснить упомянутую выше аномалию в интервале температур  $\Theta_{D/2} < T < \Theta_D$ . В связи с этим Колкупт [316], используя схему, аналогичную схеме Гудингса [267] при расчете  $\rho_{\text{магн}}$  (см. выше) показал, что индуцированные магнотами межзонные  $s-d$ -переходы дают удовлетворительное описание указанной выше аномалии. За подробностями отсылаем читателя к работе [316]. По вопросу теплопроводности ферромагнетиков см. также работы [319—333].

## § 5. Гальваномагнитные и термомагнитные четные эффекты

**1. Магнетосопротивление.** Впервые наиболее подробно магнетосопротивление и термомагнитные явления в ферромагнетиках исследовали в 1888 г. Гольдгаммер [334] и в 1891 г. Бахметьев [335]. Гольдгаммер установил в ряде ферромагнетиков, что вблизи точки Кюри имеет место простая связь между  $\Delta\rho_H/\rho_0$  и намагниченностью  $I$  ферромагнетика:

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho_0} = aI^2, \quad (25.19)$$

где  $a$  — постоянная, а  $\Delta\rho_H$  изменение  $\rho$  под действием внешнего поля  $H$ , создающего в образце намагниченность  $I$ . Позднее эти опыты повторили Герлах [336], Шнейдерхан и Герлах [337], Энглерт [338] и Поттер [339], которые указали способ определения величины и температурной зависимости самопроизвольной намагниченности с помощью измерения величины  $\Delta\rho_H$ . При температурах, близких к точке Кюри и выше нее, появляется истинное намагничивание, которое и вызывает, согласно (25.6), уменьшение сопротивления, пропорциональное  $I^2$ . Однако тип кривых  $\Delta\rho_H = f(I^2)$  выше и ниже точки Кюри, как это видно из рис. 25.31, существенно различный. При  $T > \Theta$ , т. е. в парамагнитной области кривые  $\Delta\rho_H = f(I^2)$  (изотермы) проходят через начало координат с угловым коэффициентом, возрастающим с температурой. Для  $T < \Theta$  кривые пересекают ось  $I^2$  при  $I^2 \neq 0$ . Таким образом, при  $T < \Theta$  изотермическое уменьшение электросопротивления в силу истинного намагничивания оказывается пропорциональным разности между квадратом результирующей намагниченности  $I^2$  и некоторым начальным значением, величина которого растет с уменьшением температуры. Это начальное значение, согласно Герлаху [336], и будет пропорционально квадрату самопроизвольной намагниченности

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho_0} = a(I^2 - I_s^2). \quad (25.19a)$$

Этот вывод полностью подтверждается совпадением значений  $I_s(T)$ , полученных из кривых рис. 25.31, со значениями  $I_s(T)$ , полученными из измерений магнетокалорического эффекта (см. гл. 18).

Итак, опыт показал, что при намагничивании ферромагнетика во внешнем магнитном поле его электросопротивление меняет свою величину. При этом можно интересоваться или изменением сопротивления, когда ток и поле параллельны (*продольный эффект*  $\Delta\rho_{\parallel}$ ), или изменением сопротивления при взаимно перпендикулярной ориентации тока и поля (*поперечный эффект*  $\Delta\rho_{\perp}$ ). На рис. 25.32 приведены типичные кривые  $\Delta\rho_{\parallel}(H)$

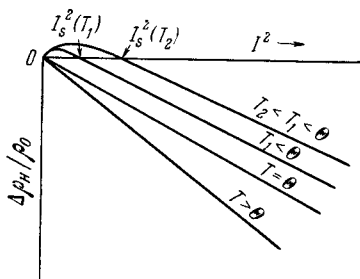


Рис. 25.31. Схематическая зависимость относительного магнетосопротивления  $\Delta\rho_H/\rho_0$  ферромагнетика при  $T = \text{const}$  от квадрата его намагниченности  $I^2$  при температурах выше точки Кюри  $\Theta$  ( $T > \Theta$ ), в самой точке Кюри ( $T = \Theta$ ) и при температурах ниже точки Кюри ( $T_2 < T_1 < \Theta$ ). Пересечение последних двух кривых с осью абсцисс дает значения квадратов самопроизвольной намагниченности при соответствующих температурах:  $I_s^2(T_1)$  и  $I_s^2(T_2)$ .

и  $\Delta\rho_{\perp}(H)$  по данным работы [340], из которых видно, что продольный эффект в области технического намагничивания имеет положительный знак, а поперечный — отрицательный. В области сильных полей, где существует парапроцесс, обе кривые практически одинаково спадают с ростом истинной намагниченности (см. рис. 25.32), как и следует ожидать по формуле (25.14).

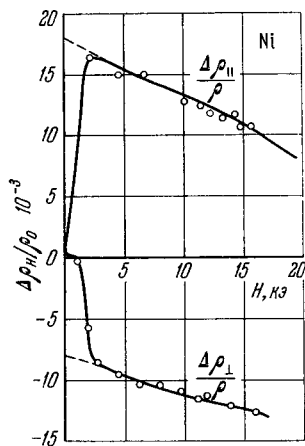


Рис. 25.32. Зависимость магнетосопротивления от величины магнитного поля в Ni (продольный  $(\Delta\rho/\rho)_{||}$  и поперечный  $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$  эффекты) (Факидов и Гражданкина [340]).

**2. Правила четных эффектов.** Связь магнетосопротивления с теорией намагничивания установил Акулов [341], который показал, что полученная им формула (23.17) для расчета магнитострикции ферромагнитных кристаллов в области процесса вращения может быть применима для расчета любых так называемых четных эффектов (не зависящих от знака поля или намагниченности) — гальваномагнитных, гальваноупругих, термомагнитных, термоупругих и т. п. В области слабых полей, где намагничивание осуществляется с помощью процессов смещения, Акулов применил разработанный им упоминавшийся в § 2, п. 2 статистический метод [13]. Если в законе анизотропии ограничиться членами разложения не выше биквадратных (относительно направляющих косинусов вектора самопроизвольной намагниченности) и не принимать во внимание парапроцесс, то можно, как

показал Акулов (1939), сформулировать два общих правила четных эффектов:

1. В области процессов смещения изменение величины четных эффектов при слабых деформациях пропорционально, в первом приближении, первой степени внешних напряжений, а при намагничивании — пропорционально квадрату намагниченности. Отношение постоянной каждого упругого эффекта к постоянной соответствующего магнитного эффекта есть величина приближенно постоянная для всех эффектов. Она равна произведению начальной восприимчивости материала на константу магнитострикции насыщения, измеренную вдоль оси легкого намагничивания.

2. Сумма результатов измерений любого четного эффекта по трем произвольным взаимно перпендикулярным направлениям (в отсутствие парапроцесса) равна нулю. Если же имеет место парапроцесс, то эта сумма растет пропорционально квадрату изменения результирующей намагниченности ( $\sim \delta I^2$  \*).

Штейнберг и Мирошниченко [343] исследовали влияние ориентации самопроизвольной намагниченности на сопротивление Ni, Fe и сплавов Fe — Ni. Одновременно они исследовали, как на этот эффект влияет растяжение и кручение, и показали, что смещения  $180^\circ$ -граней не влияют на изменение электросопротивления ферромагнетиков. Проведенное Храмовым и Львовой [344] исследование термомагнитного и термоупругого эффектов и Феденева [345] по изучению изменения электросопротивления в Fe и Ni под действием магнитного поля и слабых упругих напряжений, подтвердили правила четных эффектов. Белов [346] проверил теорию при одновременном действии поля и напряжений на термоэлектродвижущую силу в ферромагнетиках. Акулов и Аннаев [347, 348] исследовали анизотропию термо-э. д. с. в кристаллах Fe и другие аномалии термо-э. д. с. в ферромагнетиках. Аннаев исследовал влияние процессов упорядочения

\* Феноменологическая теория четных эффектов подробно изложена в монографии Акулова (1939). Обращаем внимание также на обзор Яна [342], в котором собрана подробная библиография экспериментальных работ по измерению  $\Delta\rho_H/\rho_0$  в ферромагнетиках.

в ферромагнитных сплавах системы Ni — Mn и термомагнитные эффекты Томсона — Нернста [348], а также эффект Гольдгаммера [349]. Кроме того, он установил влияние распределения теплового потока на термомагнитный эффект [350]. Феденев и Усков [351] нашли, что линейная связь между изменением электросопротивления и квадратом намагниченности имеет место при всех температурах. Волков [352], изучая термоупругие и термомагнитные эффекты, обнаружил новую возможность исследования внутренних напряжений по их влиянию на эти эффекты. Белов и Волков [353] произвели дальнейшие исследования в этом направлении для гальваноупругого эффекта. Феденев и Вампилов [354] и Белов [355] исследовали влияние упругих напряжений на четные эффекты и на гистерезис этих эффектов. Акулов, Волков и Белов [356] обнаружили, что при растяжении железной проволоки, по которой предварительно был пропущен электрический ток, на концах ее возникает электрическая разность потенциалов. Появление этой разности потенциалов происходит в результате изменения остаточной циркулярной намагниченности (созданной током) под влиянием растяжения. Капица [357] исследовал магнетосопротивление в ферромагнетиках в очень сильных магнитных полях.

**3. Феноменологическая теория анизотропии четных эффектов.** Анизотропия четных эффектов в ферромагнитных кристаллах феноменологически описывается формулой, аналогичной формуле (23.17) для магнитострикции. Обозначая величину любого четного эффекта через  $a$ , а направляющие косинусы углов вектора  $I_s$  и вектора плотности электрического тока  $j$  и т. п. с тетрагональными осями кристалла  $\{100\}$  соответственно через  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  и  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ , будем иметь для кристаллов кубической симметрии

$$a = \kappa_1 \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2\kappa_2 (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1), \quad (25.20)$$

где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — постоянные анизотропии четных эффектов, определяемые из соотношений

$$a_{\parallel [100]} = \frac{2}{3} \kappa_1 \quad \text{и} \quad a_{\parallel [111]} = \frac{2}{3} \kappa_2,$$

где  $a_{\parallel [100]}$  и  $a_{\parallel [111]}$  — соответственно продольные четные эффекты, измеренные вдоль осей  $[100]$  и  $[111]$ . Формула (25.20) позволяет рассчитать при известных  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  зависимость  $a$  от ориентации поля (или намагниченности при насыщении) в кристалле. При этом направление тока и направление измерения совпадают и не меняются. Опыты на монокристаллах Fe и Ni, проведенные для гальваномагнитного эффекта Вебстером [358] и Кайя [359] и для термомагнитного эффекта Аннаевым [348], находятся в хорошем согласии с формулой (25.20). Последнюю в некоторых случаях можно использовать (после усреднения) и для описания четных эффектов в поликристалле (при условии, что у них нет магнитной и кристаллографической текстуры). Усреднение по направлениям кристаллитов дает:

$$a = a_1 + a_2 \cos^2 \vartheta, \quad \cos \vartheta = \alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3, \quad (25.21)$$

где

$$a_1 = -\frac{2}{15} \kappa_1 - \frac{1}{5} \kappa_2, \quad a_2 = \frac{2}{5} \kappa_1 + \frac{3}{5} \kappa_2. \quad (25.22)$$

Отсюда для продольного ( $\vartheta = 0$ ) и поперечного ( $\vartheta = \pi/2$ ) эффектов получаем соответственно

$$\bar{a}_{\parallel} = a_1 + a_2 = -\frac{2}{5} \left( \frac{2}{3} \kappa_1 + \kappa_2 \right); \quad \bar{a}_{\perp} = \frac{1}{5} \left( \frac{2}{3} \kappa_1 + \kappa_2 \right); \quad \bar{a} = \bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp} \sin^2 \vartheta \quad (25.23)$$

или  $\bar{a}_{\parallel} = -2\bar{a}_{\perp}$ , т. е. удовлетворяется второе правило четных эффектов.

Однако в ряде случаев наблюдалось отклонение от второго правила четных эффектов для магнетосопротивления. Например, измерения на сплавах Гейслера (Поттер [360]), высококоэрцитивных сплавах и кремнистом железе (Шур и Дрожжина [361], Комар и Портнягин [362] и Бейтс [363]) показали, что  $\Delta\rho_{\perp}$  и  $\Delta\rho_{\parallel}$  имеют одинаковый знак в области технического намагничивания. Эти отклонения, как указал Вонсовский [364], определяются в исследованных веществах членами более высокого порядка относительно направляющих косинусов в формуле (25.20), которые обычно не учитывались при выводе второго правила четных эффектов. Действительно, например, формула для изменения электро-сопротивления в магнитном поле, с учетом членов не только второго, но и четвертого порядка относительно направляющих косинусов  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  [см. Ганс и Харлем [365], Дёринг [366], Вонсовский и Шур (1948)], имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = & \kappa_1 \left( \alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) - 2\kappa_2 (\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1) + \\ & + \kappa_3 \left( \alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 - \frac{1}{3} \right) + \\ & + \kappa_4 \left[ \alpha_1^4\beta_1^2 + \alpha_2^4\beta_2^2 + \alpha_3^4\beta_3^2 + \frac{2}{3} (\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) - \frac{1}{3} \right] + \\ & + 2\kappa_5 (\alpha_1\alpha_2\alpha_3^2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\alpha_1^2\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\alpha_2^2\beta_3\beta_1). \end{aligned} \quad (25.24)$$

Формула (25.24) справедлива для монокристаллов Ni; в случае Fe в скобке при  $\kappa_3$  следует опустить слагаемое « $-1/3$ ». Для идеального поликристалла, лишённого кристаллографической и магнитной текстуры, после усреднения по углам получаем снова (25.21), но вместо (25.23) имеем

$$\left. \begin{aligned} a_1 = -\frac{1}{5} \left( \frac{2}{3} \kappa_1 + \kappa_2 + \frac{2}{3} \kappa_3 + \frac{4}{7} \kappa_4 + \frac{1}{7} \kappa_5 \right) = -\frac{1}{5} \left( K' + \frac{2}{3} \kappa_3 \right), \\ a_2 = \frac{1}{5} \left( \frac{2}{3} \kappa_1 + 3\kappa_2 + \frac{12}{7} \kappa_4 + \frac{3}{7} \kappa_5 \right) = \frac{3}{5} K', \\ K' = \frac{2}{3} \kappa_1 + \kappa_2 + \frac{4}{7} \kappa_4 + \frac{1}{7} \kappa_5. \end{aligned} \right\} \quad (25.25)$$

Отсюда для продольного и поперечного эффектов опять получаем (25.23). Если  $\kappa_3 = 0$ , то второе правило четных эффектов выполняется. Если же  $\kappa_3 \neq 0$  и, например,  $\kappa_3 > 0$ , то при условии

$$\kappa_3 > 3K' > 0 \quad (25.26)$$

продольный и поперечный эффекты будут иметь одинаковый знак. Возможные типы кривых для  $\Delta\rho_{\perp}$  и  $\Delta\rho_{\parallel}$  в зависимости от соотношения величин и знаков констант  $\kappa_3$  и  $K'$  приведены в работе ван Эльста [367].

Полученное Вонсовским [364] неравенство (25.26) для констант анизотропии магнетосопротивления, которое должно осуществляться при появлении одинаковых знаков  $\Delta\rho_{\perp}$  и  $\Delta\rho_{\parallel}$  подтвердили на опыте Зотов и Шур [368]. Факидов, Гражданкина и А. Кикоин [369] исследовали продольный и поперечный эффект Гольдгаммера в сплаве Cr — Te, а Факидов и Гражданкина [370] — в сплаве Mn — Sb и обнаружили, что оба эффекта имеют одинаковый знак и не подчиняются второму правилу четных эффектов. Точка Кюри ферромагнитного сплава Cr — Te очень низкая ( $+60^\circ\text{C}$ ), и поэтому парапроцесс играет большую роль уже при комнатных температурах. Белов [371] показал, что если учесть парапроцесс, то можно количественно объяснить результаты вышеупомянутых опытов для сплава Cr — Te. Белов и Панина [372] приводят данные измерений эффекта Гольдгаммера в Ni вблизи точки Кюри, которые также объясняются с учетом парапроцесса. Аналогичные отклонения от второго правила четных эффектов, имеющие место и для продольной и поперечной магнитострикции в ферромагнетиках с сильно выраженным парапроцессом, наблюдались для сплава инварной группы (30% Ni, 70% Fe)

Беловым [371], а для сплава Ni — Mn (при составе Ni<sub>3</sub>Mn, при котором и имеет место большой парапроцесс) Волковым и Зубовым [373].

В сплаве Mn — Sb измерения Факидова и Гражданкиной [340] показали, что продольный и поперечный эффекты имеют не только одинаковый знак, но в области парапроцесса оказываются положительными. Хотя в других случаях в области парапроцесса всегда, как правило, наблюдалось уменьшение сопротивления. Детальные исследования анизотропии магнетосопротивления на сплавах Ni с неферромагнитными металлами в интервале температур от 300° К до 14° К провел ван Эльст [367]. Халилеев [374] исследовал изменение электросопротивления естественного магнетита в магнитном поле при низких температурах (от 80 до 120° К). Он показал, что электросопротивление магнетита в магнитном поле убывает. Относительное уменьшение электросопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$  имеет резко выраженный максимум при  $T = 111,4^\circ$  К, достигая (в поле 9000 э) 8% от исходной величины. Этот результат, как уже указывалось, связан с тем, что при  $T = 111,4^\circ$  К магнетит претерпевает своеобразное фазовое превращение второго рода.

До сих пор речь шла в основном о четных эффектах в ферромагнитных образцах, намагниченных до насыщения, и рассматривалась зависимость эффекта от ориентации намагниченности насыщения  $I_s$  в кристалле. Рассмотрим теперь кратко случай слабых полей, когда результирующая намагниченность образца меньше насыщения:  $I < I_s$ , т. е. зависимость четных эффектов от процессов технического намагничивания. По первому правилу четных эффектов Акулова (1939) в области процессов смещения любой четный эффект  $a$  должен быть пропорциональным квадрату намагниченности образца. Впервые это было установлено в опытах Гольдгаммера [334], а затем Герлаха [336]. Измерения термомагнитного эффекта в поликристаллическом Ni (Волков [352]) показали, что четный эффект линейно зависит от квадрата намагниченности при  $I < I_s$ . При некотором значении намагниченности на прямой  $a$  ( $I^2$ ) наблюдается довольно резкий излом, который соответствует книку на кривой намагничивания, т. е. тому значению намагничивающего поля, когда завершаются процессы смещения границ доменов и начинаются процессы вращения вектора  $I_s$  относительно направления внешнего поля (см. гл. 23). Такой резкий излом наблюдается лишь в образцах, в которых нет заметных структурных искажений и внутренних напряжений. Если это условие не выполнено, то переход на кривых  $a$  ( $I^2$ ) от области процессов смещения к области процессов вращения «размазывается». Наклон прямой  $a$  ( $I^2$ ) в области процессов смещения заметно ниже, чем в области процессов вращения. Это объясняется тем, что для четных эффектов имеют значение лишь смещения границ между областями с соседствами, отличными от соседств 180° типа. Угол наклона начального участка кривой  $a$  ( $I^2$ ) будет тем меньше, чем больше доля 180°-соседств, т. е. угол будет зависеть от магнитной текстуры образца.

Эту зависимость можно очень наглядно наблюдать, если изменять магнитную текстуру, например, с помощью внешних напряжений. Так в случае Ni, обладающего отрицательной магнитострикцией, достаточно сильное растяжение образца ориентирует  $I_s$  во всех доменах в плоскости, перпендикулярной к направлению растяжения. Поэтому процессы смещения при намагничивании вдоль направления растяжения вообще будут практически исключены. При возрастании растяжения участок кривых, соответствующий процессам смещения, практически исчезает. При растяжении образцов ферромагнетика с положительной магнитострикцией, наоборот, можно создать совершенную магнитную текстуру только с 180°-соседствами, и тогда четный эффект при намагниченностях, меньших насыщения (обусловленный процессами перераспределения самопроизвольной намагниченности в образце), вообще будет отсутствовать. Для термомагнитного эффекта это, например, показал Белов [355], а для

гальваномагнитного — Штейнберг и Мирошниченко [343]. Влияние напряжений на четный гальваномагнитный эффект исследовался также в работах Мак Кихана [375], Энглерта [338], см. также Беккер и Дёринг (1939). Влияние магнитной текстуры на четные эффекты исследовал Зайцев [376]. Шур и Дрожжина [361] (см. также Дрожжина и др. [377]) впервые указали на то, что исследование кривых магнетосопротивления  $\Delta\rho/\rho_0 = f(H)$  является одним из удобных и чувствительных способов определения магнитной текстуры ферромагнетиков.

Производились также исследования *температурной зависимости* четных эффектов. В качестве примера упомянем исследование температурной зависимости магнетосопротивления в нитевидных кристаллах Fe (усах), проведенные Ишином и Колеманом [378] в интервале температур от 4,2 до 300° К. При 300° К авторы наблюдали обычный положительный эффект, связанный с процессами намагничивания, и при более сильных полях также обычное понижение электросопротивления (см., например, рис. 25.32). При низких температурах в начальном участке полей, наоборот, наблюдался спад электросопротивления, а после достижения минимума (при 4,2° К для продольного и поперечного эффектов этот минимум лежал соответственно при 400—1000 э и 1—6 кэ) быстрое возрастание электросопротивления. Этот рост, по-видимому, не специфичен для ферромагнетиков и может быть связан с действием лоренцевой силы на носители тока, когда средняя длина свободного пробега достаточно велика, так что  $\omega_H \tau \gg 1$ ;  $\omega_H$  — циклотронная частота, а  $\tau$  — время релаксации (см. гл. 14). Однако окончательного объяснения этому эффекту еще не дано. Исследуемые образцы были очень совершенны по своей структуре и чистоте (отношение сопротивлений при 300° К и 4,2° К  $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}}$  колебалось в пределах от 200 до 2000), и поэтому условие  $\omega_H \tau \gg 1$  хорошо выполнялось в полях  $H \gg 5$  кэ (см. также работы [397, 403]). Такое поведение магнетосопротивления в сильных полях при низких температурах было типичным для компенсированных металлов, что детально обсуждалось в работ еЛифшица и др. [379] и Фосетта и Рида [380] (см. также [401] и гл. 14). В последней работе была сделана попытка использовать измерения магнетосопротивления с целью получения информации о виде поверхности Ферми в ферромагнитных металлах.

Весьма интересны также температурные исследования магнетосопротивления в РЗМ — Dy, Tb и Gd, проведенные Беловым и др. [223, 381], а также Макинтошем и Спейном [382] в Ho — Бабушкиной [395], в Gd — Волкенштейном и Дякиной [396] и в тонких пленках Gd, Dy и Tb — в работе Шюлера [402]. Температурный ход  $\Delta\rho/\rho_0$  в этих металлах оказывается не монотонным, что связано со сложными неколлинеарными магнитными структурами этих ферромагнетиков. Теорию гальваномагнитных эффектов дали Абельский и Ирхин [400].

Характерным для всех четных эффектов в ферромагнетиках, исключая область парапроцесса, является то, что они практически не зависят от величины внешнего намагничивающего поля, а целиком определяются результирующей намагниченностью образца; коэффициенты, которые входят в закон анизотропии четного эффекта, и зависят от самопроизвольной намагниченности. Это уже иллюстрировалось выше на примере магнитострикции. Четные эффекты в области парапроцесса обусловлены обменными силами между электронами проводимости и спиновой системой ферромагнетика. Наиболее детально эти явления исследовал Белов (1957), в монографии которого читатель может найти подробное описание и ссылки на литературу.

И. К. Кикоин и Игошева [383] произвели анализ своих опытных данных по измерению магнетосопротивления в сплавах Ni — Cu, Mn — Sb, Cr — Te [384] и данных других авторов для Fe и Ni [см. Белов (1957), Вейсс и Форрер [4], Поттер [360, 385]] и пришли к выводу, что магнетосопротивление ферромагнетиков определяется изменением «магнитной»



части его электросопротивления  $\rho_{\text{магн}}$  во внешнем магнитном поле, то есть  $\Delta\rho = (\rho_{\text{магн}})_H - (\rho_{\text{магн}})_0$ , где  $(\rho_{\text{магн}})_H$  — значение магнитной части электросопротивления в магнитном поле. Далее они предположили, что  $(\rho_{\text{магн}})_H$  и  $(\rho_{\text{магн}})_0$  определяются соответственно полной  $I$  и самопроизвольной  $I_s$  намагниченностями (при данной температуре  $T$ ), т. е.  $(\rho_{\text{магн}})_H = a(I_{s0}^2 - I^2)$  и  $(\rho_{\text{магн}})_0 = a(I_{s0}^2 - I_s^2)$ , где  $I_{s0}$  — значение  $I_s$  при  $0^\circ\text{K}$ ,  $a$  — постоянная, не зависящая от  $T$  и  $H$ . В итоге для магнетосопротивления находим

$$\frac{\Delta\rho_H}{\Delta(\rho_{\text{магн}})_0} = -\frac{(I^2 - I_s^2)}{I_{s0}^2 - I_s^2}. \quad (25.27)$$

Формула (25.27) в принятых предположениях не зависит от вещества ферромагнетика. На рис. 25.33 приведена зависимость (25.27) для перечисленных выше ферромагнетиков, построенная на основании указанных

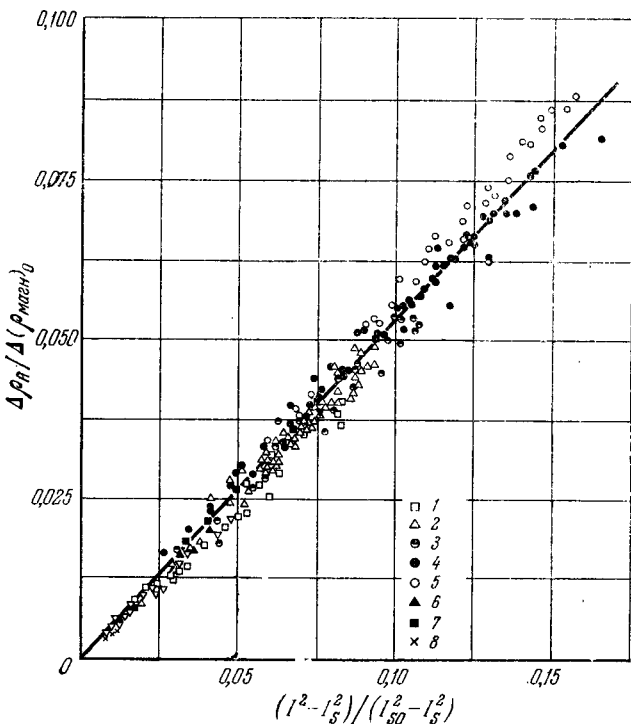


Рис. 25.33. Зависимость  $\Delta\rho_H / \Delta(\rho_{\text{магн}})_0$  от  $(I^2 - I_s^2) / (I_{s0}^2 - I_s^2)$  для некоторых ферромагнетиков. Сплавы системы Ni—Cu с концентрацией Cu (в ат. %): 1 — 23,4; 2 — 28; 3 — 31,6; 4 — 36,8; 5 — 42,4; 6 — соединение Mn—Sb; 7 — Cr—Te; 8 — чистое железо (по данным работы Кикоина и Игошевой [383]).

экспериментальных величин  $\Delta\rho_H / \Delta(\rho_{\text{магн}})_0$  и  $(I^2 - I_s^2) / (I_{s0}^2 - I_s^2)$ . Из рис. 25.33 видно, что линейный ход выполняется достаточно хорошо, однако угловой коэффициент оказался равным не единице [как следует из формулы (25.27)], а примерно 0,5, следовательно, формула (25.27) принимает вид

$$\frac{\Delta\rho_H}{\Delta(\rho_{\text{магн}})_0} = -A \frac{(I^2 - I_s^2)}{(I_{s0}^2 - I_s^2)}, \quad A \approx 0,5 \pm 0,1. \quad (25.28)$$

Возможно, что отличие коэффициента  $A$  от единицы связано с тем, что принятая гипотеза о том, что магнетосопротивление образца безразлично к тому, меняется ли самопроизвольная намагниченность под действием температуры или внешнего поля, слишком груба. Этот вопрос остается открытым.

В работе Клейнера [386] по теории пространственно-временной симметрии кинетических коэффициентов показано, что обычные соотношения взаимности Онзагера, вообще говоря, неприменимы к случаю магнитных кристаллов. Клейнер дает соответствующее обобщение онзагеровских соотношений. Он показал, что все существующие в количестве 1651 трехмерные пространственные группы (с учетом обращения времени, т. е. включения и магнитные группы) распадаются на три категории: а) 230 групп, содержащих обращение времени как элемент симметрии (случай немагнитных кристаллов), б) 230 групп, не содержащих среди элементов симметрии обращения времени и в) 1191, содержащая обращение времени в комбинации с пространственными преобразованиями симметрии. Категории б) и в) относятся к магнитным кристаллам. Соотношения Онзагера в своей обычной форме применимы к кристаллам, относящимся к категории а), вообще неприменимы к кристаллам категории б) и в модифицированной форме применимы к категории в). За подробностями отсылаем к работе Клейнера, где приведены таблицы для обобщенных соотношений взаимности для случая термогальваномагнитных коэффициентов.

4. **Микроскопическая теория магнетосопротивления.** Первая попытка построения квантовой теории магнетосопротивления в ферромагнетиках была сделана в работе Вонсовского и Родионова [387] (см. также Вонсовский, Кобелев, Родионов [388], Вонсовский, Родионов [389], Родионов [390], Родионов, Шавров [391]). В этих расчетах на основе  $s-d$ -обменной модели переходных металлов (Вонсовский [232]) учитывалось спин-спиновое взаимодействие между электронами и спиновой  $d$ -системой. При этом принимался во внимание эффект, обусловленный только изменением энергетического спектра носителей тока, вызываемым тепловыми или полевыми изменениями намагниченности ферромагнетика. В результате расчета была получена теоретическая формула (25.24) для кубических кристаллов и соответствующая формула для кристаллов гексагональной симметрии (см. Родионов [390]). Постоянные  $\kappa_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4, 5$ ) в первом приближении в области температур, близких к точке Кюри, изменяются с температурой как  $I_s^2$ , и теоретическая оценка дает для них величину порядка  $10^{-2}-10^{-3}$ , что находится в достаточно удовлетворительном согласии с опытом (Дёринг [366], Зотов и Шур [368]). В работе Вонсовского, Кобелева и Родионова [388] был дан полуфеноменологический вывод обобщенного закона Ома из кинетического уравнения при наличии магнитного спин-спинового и спин-орбитального взаимодействия (в приближении эффективного внутреннего поля). Получены также формулы для анизотропии четных эффектов.

Независимо квантовомеханическую теорию магнетосопротивления в ферромагнетиках развивал Смит [392]. Его рассмотрение основывалось на моттовском объяснении электросопротивления переходных металлов (Мотт [245]) и на предположении, что только спин-орбитальная связь ответственна за магнетосопротивление. В связи с учетом спин-орбитального взаимодействия необходимо принимать во внимание отмеченное Вонсовским обстоятельство [6] (см. также Латтинджер [393]), что в силу чисто мнимого характера оператора спин-орбитальной связи линейные поправки к энергии электронов проводимости исчезают. Поэтому расчет следует проводить до второго приближения для энергии и до первого для волновых функций. Расчет Смита [392] не дал правильного описания анизотропии магнетосопротивления. Последнее удалось получить Марсоччи [394], который обобщил расчет Смита. Однако достаточно разработанной квантовомеханической теории магнетосопротивления в ферромагнетиках пока еще не существует. По этому вопросу см. также работы [404—413].

## § 6. Нечетные кинетические эффекты

Рассмотрим теперь нечетные эффекты в ферромагнетиках \*).

1. **Эффект Холла.** *а. Общие замечания и экспериментальные факты.* Совершенно особый характер носит поперечный нечетный гальваномагнитный эффект Холла (см. гл. 14) в ферромагнетиках. Уже в первой работе по изучению холл-эффекта в Fe, Co и Ni Кундт [414] обнаружил, что эффект Холла определяется не внешним магнитным полем, а скорее намагниченностью. Он установил, что э. д. с. Холла в ферромагнетиках пропорциональна углу вращения в эффекте Фарадея, а последний в свою очередь пропорционален намагниченности образца. Эти исследования затем были продолжены в работах А. Смита [415]. Вебстер [358] на монокристаллах

\*) Обращаем внимание на обзорную статью Яна [342], книги Белова (1957), Белова и др. (1965).

железа обнаружил анизотропию эффекта. Смит и Сирс [416], Пью [417], Пью и Липерт [418], и наконец, в весьма детальном исследовании Кикоин [419], см. также Дорфман и И. К. Кикоин (1933) \*) установили, что зависимость холловского сопротивления  $\rho_{\text{хол}}$  (гл. 14) от величины магнитной индукции  $B$  в образце может быть представлена общей формулой

$$\rho_{\text{хол}} = R_0 B + R_s I. \quad (25.29)$$

Иногда используются другие варианты этой формулы:

$$\rho_{\text{хол}} = R_0 H + R_I I, \quad (25.29a)$$

где коэффициенты  $R_0$ ,  $R_s$  и  $R_I$  связаны соотношением

$$4\pi R_0 + R_s = R_I. \quad (25.29б)$$

На рис. 25.34 показано, как экспериментально определяются эффективный обычный коэффициент Холла  $R_0$  и необычный или спонтанный коэффициент Холла  $R_s$ . Первое слагаемое в правой части формулы (25.29) также называется обычным, а второе — спонтанным или необычным эффектом Холла. Из формулы (25.29) видно, что с точностью до парапроцесса, который обычно очень слабый, при достижении магнитного насыщения ( $I = I_s$ ) второй член в правой части (25.29) приближенно постоянен и равен  $R_s I_s$ . Графически его можно определить, экстраполируя ветвь  $DF$  кривой  $\rho_{\text{хол}}(B)$  до оси ординат (см. рис. 25.34). Тогда ордината  $OG$  приближенно дает величину  $R_s I_s$ . Экстраполяция начального участка кривой  $OC$  до пересечения в точке  $E$  с прямой  $GEDF$  дает для этой точки абсциссу со значением  $B = H_s + 4\pi I_s$  ( $H_s$  — поле насыщения, которое обычно не очень велико,  $H_s \ll 4\pi I_s$ ) и ординату  $OK$ , равную  $R_0 H_s + (4\pi R_0 + R_s) I_s$ . Пренебрегая  $H_s$  по сравнению с  $I_s$ , получаем для ординаты  $OK$  величину  $R_I I_s$ . Таким образом, из графика рис. 25.34 и формулы (25.29б) видно, как можно по экспериментальным данным определить коэффициенты  $R_0$  и  $R_s$  (или  $R_I$ ). Так, например, в работе [423] по данным измерений Смита [415] для Ni найдена величина (типичная для немагнитных  $d$ -металлов)

$$R_0^{(\text{Ni})} = -6,1 \cdot 10^{-13} \text{ ом} \cdot \text{см} / \text{э}. \quad (25.30)$$

Для коэффициента  $R_s^{(\text{Ni})}$  в Ni находим (при комнатных температурах)

$$R_s^{(\text{Ni})} = -7,49 \cdot 10^{-11} \text{ ом} \cdot \text{см} / \text{гс}, \quad (25.30a)$$

а в Fe

$$R_s^{(\text{Fe})} = +10,11 \cdot 10^{-11} \text{ ом} \cdot \text{см} / \text{гс}. \quad (25.30б)$$

Таким образом, постоянные  $R_s$  при комнатных температурах оказываются на один-два порядка больше  $R_0$ . Весьма интересна температурная зависимость  $R_0$  и  $R_s$ . Кикоин [424] показал, что в парамагнитной области при  $T > \Theta$  холловская разность потенциалов в основном также определяется по формуле (25.29). Используя данные Камерлинг-Оннеса и др. [425]

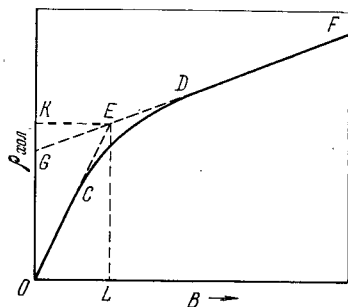


Рис. 25.34. К экспериментальному определению коэффициентов эффекта Холла: обыкновенного  $R_0$  и спонтанного  $R_s$  (или  $R_I$ ). Абсцисса  $OL$  соответствует значению  $B \approx H_s + 4\pi I_s$ ; ордината  $OG$  приближенно дает величину  $R_s I_s$ , а  $OK$  — величину  $R_I I_s$ ;  $H_s$  и  $I_s$  — соответственно поле и намагниченность насыщения.

\*) Именно поэтому этот эффект в ферромагнетиках иногда называют эффектом Холла — Кикоина. В работах [417, 419] была использована специальная методика измерения эффекта Холла в ферромагнетиках, предложенная Пью [420]. В дальнейшем ее усовершенствовали Волкенштейн и Федоров [421] (см. также [421а, 422]).

по измерениям магнитной восприимчивости и эффекта Холла на Pd, а также свои измерения для сплавов Cu — Ni и Pd — Ni при  $T > \Theta$ , он показал, что коэффициент Холла

$$R_0^{\text{пм}} = \frac{\partial \rho_{\text{Холл}}}{\partial B} = R_0 + R_s \frac{\partial I}{\partial B} = R_0 + R_s \frac{\partial I}{\partial H} \cdot \frac{\partial H}{\partial B} = R_0 + \frac{R_s C}{T - \Theta_{\text{пм}} + 4\pi C}, \quad (25.31)$$

где для восприимчивости  $\partial I / \partial H$  использована формула Кюри — Вейсса (6.5).

Дальнейшие опытные исследования эффекта Холла в ферромагнитных  $d$ -металлах при различных температурах были проведены, например, в работах [378, 384, 426—445]. Наиболее детальные исследования в Fe, Co и Ni в интервале температур от  $4,2^\circ \text{K}$  до  $\approx 300^\circ \text{K}$  с одновременным измерением на тех же образцах электросопротивления провели Волкенштейн и Федоров [444]. Для Fe результаты этого исследования позже повторил и в основном подтвердил Дир [397] на очень чистых монокристаллах (усах). В Fe коэффициенты  $R_0$  и  $R_s$  положительны во всем интервале температур, причем  $R_s$  резко уменьшается с понижением температуры. При водородных температурах оба коэффициента становятся одинаковой величины и  $R_s$  при  $40^\circ \text{K}$  имеют минимум. В Ni коэффициенты  $R_0$  и  $R_s$  отрицательны и  $R_s$  имеет экстремум при  $30^\circ \text{K}$ . В Co при комнатной температуре  $R_s > 0$ , а  $R_0 < 0$  и  $|R_0| > |R_s|$ . При  $T < 200^\circ \text{K}$  коэффициент  $R_s$  становится отрицательным и по величине сравнимым с  $R_0$ . Экстремум  $R_s$  лежит при  $T \leq 80^\circ \text{K}$ .

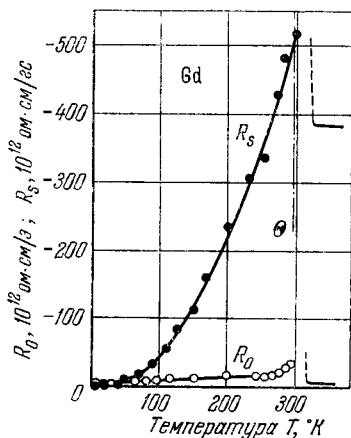


Рис. 25.35. Температурная зависимость обыкновенного ( $R_0$ ) и спонтанного ( $R_s$ ) коэффициентов Холла Gd (Волкенштейн и Федоров [451]).

Анизотропию эффекта Холла в монокристаллах Ni и Co впервые наблюдали Волкенштейн, Федоров и Широковский [446], а на усах Fe — Дир [397]. Для г. ц. к. кристалла Ni анизотропия наблюдалась только для  $R_0$ , которая при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  исчезает. В кристалле Co с гекс. п. у. решеткой оба коэффициента  $R_0$  и  $R_s$  анизотропны вплоть до  $4,2^\circ \text{K}$ . Опытные результаты качественно объясняются из общих соображений симметрии (см. [446]).

За последнее время были начаты систематические исследования эффекта Холла в РЗМ. Первые работы [447, 448] были в основном проведены в парамагнитной области и без одновременного измерения электросопротивления. Только в исследованиях Волкенштейна с сотрудниками [196, 197, 449—457] были проведены исследования в широком интервале температур (от  $4,2^\circ \text{K}$  до  $T > 300^\circ \text{K}$ ) и в ряде случаев на монокристаллах Gd [455] и Dy [457] (см. также работы [458—460]).

В качестве примера приведем некоторые результаты измерений  $R_0$  и  $R_s$  для Gd [451]. Из рис. 25.35 видно, что с повышением температуры  $R_s(T)$  непрерывно растет до точки Кюри. Выше  $310—315^\circ \text{K}$  постоянная  $R_s^{\text{пм}}$  равна  $-384 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см} / \text{гс}$ ; она не меняется с температурой, но меньше величины  $R_s$  при точке Кюри, полученной из области низких температур (рис. 25.35) и равной  $-515 \cdot 10^{-12} \text{ ом} \cdot \text{см} / \text{гс}$ . При уменьшении температуры ниже  $310^\circ \text{K}$  и приближении к точке Кюри ( $\approx 289^\circ \text{K}$ )  $R_s^{\text{пм}}$  резко возрастает, но расчеты дают большой разброс величин, и поэтому этот участок на кривой рис. 25.35 показан пунктиром. Из рис. 25.36 видно, что в интервале температур  $60—275^\circ \text{K}$  имеется линейная связь между  $R_s$

и квадратом самопроизвольной намагниченности

$$R_s = \alpha [I_s^2(0) - I_s^2(T)]. \quad (25.32)$$

Из рис. 25.37 видно, что примерно в том же интервале температур зависимость  $R_s(T)$  можно представить в виде

$$R_s = \beta (\rho - \rho_0)^2, \quad (25.32a)$$

где  $\rho$  — полное удельное электросопротивление, а  $\rho_0$  — остаточное электросопротивление. Сравнение этих данных с теорией будет проведено ниже.

**2. Теория. Общие замечания \*).** Аномалия эффекта Холла в ферро- и антиферромагнетиках с точки зрения классических представлений остается совершенно непонятной. На первый взгляд кажется, что в ферромагнетиках общее выражение для поля Холла должно иметь вид (см. гл. 14)

$$E_{\alpha\beta\gamma}^0 = R_{\alpha\beta\gamma}^0 B_{\gamma} j_{\beta} \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z), \quad (25.33)$$

где  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$  — обычный тензор коэффициентов Холла, т. е. все отличие заключается в том, что в выражении для силы Лоренца вектор напряженности магнитного поля  $H$  заменяется вектором индукции  $B$ . Вместе с тем вся совокупность экспериментальных фактов показывает, что коэффициенты у  $H$  и  $4\pi I$  в (25.33) существенно различаются (во многих случаях отношение коэффициентов  $R_s/R_0$  из формулы (25.29) порядка  $10^2$ ) и имеют резкую температурную зависимость и при этом совершенно иную, чем в немагнитных веществах. Феноменологическую теорию анизотропии «нечетных» кинетических эффектов в ферромагнетиках развил Акулов [462] (см. также работу [388]).

Наиболее общее выражение для э. д. с. Холла в магнитно-упорядоченных кристаллах имеет вид

$$E_{\alpha}(B, I, L) = R_{\alpha\beta\gamma}^0 B_{\gamma} j_{\beta} + R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{фМ})} I_{\gamma} j_{\beta} + R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{афМ})} L_{\gamma} j_{\beta}, \quad (25.34)$$

где  $L$  — вектор антиферромагнетизма (см. гл. 22), а  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$ ,  $R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{фМ})}$  и  $R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{афМ})}$  — соответственно коэффициенты (тензоры) обычного спонтанного ферромагнитного и антиферромагнитного эффекта Холла [формула (25.29) есть частный случай общего выражения (25.34)].

Таким образом, задача микроскопической теории заключается в выяснении физической природы параметров  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$  и  $R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{фМ})}$  и  $R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{афМ})}$ . Коэффициент  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$  имеет обычное лоренцевское происхождение, но и он имеет некоторые особенности, связанные со спецификой электронной системы в магнитно-упорядоченных кристаллах.

В работе [388] на основании общих полуфеноменологических соображений для температур, близких к точке Кюри, было получено

$$R_{\alpha\beta\gamma}^0 = T (S_{\alpha\gamma}^{(1)} + \bar{m}^2 S_{\alpha\gamma}^{(2)}); \quad R_{\alpha\beta\gamma}^{s(\text{фМ})} = T (S_{\alpha\gamma}^{(3)} + \bar{m}^2 S_{\alpha\gamma}^{(4)}) 4\pi \bar{a}_{\beta\gamma}, \quad (25.34a)$$

где  $S_{\alpha\gamma}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) — тензоры, зависящие от  $T$  и от  $k_{\text{ф}}$ ,  $\bar{a}_{\beta\gamma}$  — пара-

\* Этот вопрос подробно изложен в диссертации Ирхина [461].

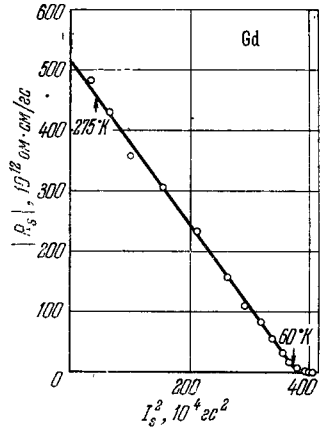


Рис. 25.36. Зависимость спонтанного коэффициента Холла  $|R_s|$  в Gd от квадрата самопроизвольной намагниченности  $I_s^2$  (Волкенштейн и Федоров [451]).

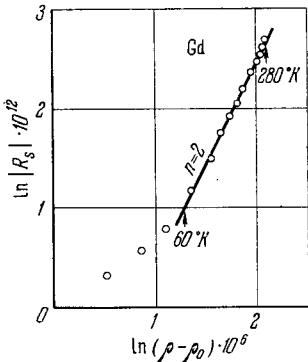


Рис. 25.37. Связь между спонтанным коэффициентом Холла  $R_s$  и идеальным удельным электросопротивлением  $(\rho - \rho_0)$  в Gd.  $n$  — показатель степени в выражении  $R_s = A (\rho - \rho_0)^n$  (Волкенштейн и Федоров [451]).

метр внутреннего магнитного (спин-орбитального) взаимодействия,  $\bar{m}$  — средняя относительная величина самопроизвольной намагниченности. Опять-таки из общих соображений в рамках  $s - d$ -обменной модели (см. гл. 20) можно считать, что по порядку величины

$$\frac{R^s(\text{фм})}{R^0} \approx \frac{\Theta_{\text{эл}}}{\Theta} \approx \frac{10^5}{10^3} \approx 10^2,$$

где  $\Theta_{\text{эл}}$  — температура вырождения электронов проводимости. Из сравнения с ходом электросопротивления  $\rho(T)$  ферромагнетиков ниже точки Кюри [см., например, (25.13)], можно предполагать, что знаки  $S_{\alpha\gamma}^{(1)}$  и  $S_{\alpha\gamma}^{(3)}$ , с одной стороны, и  $S_{\alpha\gamma}^{(2)}$  и  $S_{\alpha\gamma}^{(4)}$  — с другой, противоположны. Поэтому по крайней мере вблизи точки Кюри ( $T \lesssim \Theta$ ), где  $\bar{m}^2$  сильно растет с понижением  $T$ , величины  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$  и  $R_{\alpha\beta\gamma}^s(\text{фм})$  должны уменьшаться.

Впервые Шубин (устное сообщение) в 1936 г. высказал предположение, что особенности эффекта Холла в ферромагнетиках обусловлены спин-орбитальной связью магнитных электронов и электронов проводимости. Рудницкий [463] сделал попытку объяснить аномалию эффекта, исходя из простейшего предположения об отклонении намагниченных электронов проводимости в магнитном поле *самого тока*. Однако в следующей своей работе Рудницкий [464] показал, что этот эффект в  $10^3$  раз меньше наблюдаемого. В этой работе Рудницкий сделал вывод о возможности объяснить эффект механизмом спин-орбитальной связи магнитных  $d$ -электронов в поле ионов решетки (по аналогии с ранее предложенным Хулмом [465] механизмом для объяснения эффекта Фарадея в ферромагнетиках). Величина эффективного магнитного поля, необходимого для объяснения эффекта (порядка  $10^7$  э) соответствует энергии спин-орбитальной связи:  $\mu_B H_{\text{эфф}}^{\text{со}} \approx 10^{-13}$  эрг (при  $H_{\text{эфф}}^{\text{со}} \approx 10^7$  э).

Существенным моментом в работе [464], как показало дальнейшее развитие теории, было указание на важность вопроса об усреднении спин-орбитальной силы по объему кристалла и на возможность обращения в нуль ее среднего значения. Однако в работе [464] не было дано объяснения зависимости  $R_s$  типа (25.31), обнаруженной на опыте [419, 421, 424]. Кроме того, в [464] поле  $H_{\text{эфф}}^{\text{со}}$  вводилось на основании чисто классических представлений без учета квантовой природы ферромагнетизма. Более строгое решение в рамках  $s - d$ -обменной модели [249, 232] проведено в работах Самойловича и Коныкова [466] и Патрахина [467]. Однако в этих исследованиях не учитывались свойства симметрии матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия, как это выяснилось в последующих работах; из-за чистой мнимости этого оператора линейные поправки к нему и к электронной функции распределения наимизшего порядка по рассеянию отсутствуют\*). Фактически это означает, что результаты работ [466, 467] тождественно обращаются в нуль.

Несмотря на эту трудность, в настоящее время уже ни у кого не вызывает сомнения, что физическая природа нечетных аномальных эффектов в ферромагнитных металлах связана именно со спин-орбитальной связью носителей тока в них. Обменное взаимодействие, приводящее к магнитному порядку, независимо от того, вызвано оно прямой или косвенной обменной связью элементарных магнитных моментов в кристалле, благодаря своей электростатической природе не может привести к «искривлению траектории носителей тока» (ларморовскому или холловскому «закручиванию»).

Наличие трансляционной симметрии идеальных кристаллов приводит к специфическим особенностям полосчатого энергетического спектра носителей тока в металлах. Боккарт, Смолуховский и Вигнер [468]

\*) На это обстоятельство было указано еще в работе [6].

с помощью теории групп показали, что в произвольных общих направлениях в пространстве волновых векторов электронов проводимости энергетические полосы не вырождены. Вырождение наблюдается только в некоторых, особых направлениях, совпадающих, например, с осями симметрии кристалла. Если предположить, что различные направления волновых векторов электронов проводимости играют в кинетических явлениях примерно одинаковую роль, то можно пренебречь эффектами от осевых направлений и считать энергетические полосы в металлах невырожденными. На основе такого предположения Карплус и Латтинджер [469] показали, что для ферромагнитных кристаллов с центрами инверсии и невырожденной структурой энергетических полос не возникает линейных поправок от спин-орбитальной связи к энергии электронов проводимости. Поэтому все нечетные эффекты, которые можно считать линейными по спин-орбитальной связи, должны быть обусловлены соответствующими изменениями волновых функций электронов проводимости.

Этот результат работы [469] является исходным для всей современной микроскопической трактовки нечетных аномальных явлений в ферромагнитных металлах. В самой этой работе были рассмотрены поправки к энергии электрона во внешнем электрическом поле (т. е. к полювому члену), возникающие при учете межполосных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия. Этот результат чисто динамический, вызванный изменением действия электрического поля на магнитные носители тока из-за спин-орбитальной связи. Поэтому возникающая недиагональная компонента проводимости (см. гл. 14)  $\sigma_{xy}$  не зависит от механизма рассеяния. Направляя ток по оси  $x$ , а намагниченность вдоль оси  $z$ , по определению имеем

$$R_s = -\frac{1}{I_s} \frac{\sigma_{xy}(I_s)}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}. \quad (25.35)$$

Обычно  $\sigma_{xy}^2 \ll \sigma_{xx}^2$ ; тогда, учитывая, что  $\sigma_{xy} \sim I_s$ , находим

$$R_s = \alpha' \rho_{xx}^2, \quad (25.36)$$

где  $\alpha'$  — коэффициент, не зависящий от температуры.

Однако работа [469] весьма неполная и носит, кроме того, искусственный характер. Поправки к полювому члену кинетического уравнения имеют весьма высокий (нулевой) порядок по амплитуде рассеяния носителей тока. В то же время вклады от членов столкновений в ток обратно пропорциональны квадрату этой амплитуды. Поэтому следующие порядки после борновского приближения в теории рассеяния могут дать вклады в эффект Холла большие, чем полученный в работе [469] \*).

**3. Механизм рассеяния на примесях (немагнитных).** Дальнейший прогресс был достигнут Коном и Латтинджером [472], предложившими методику вывода кинетических уравнений из уравнения движения матрицы плотности \*\*). Используя разложение по амплитуде рассеяния и итерационную процедуру, впервые был дан строгий вывод кинетического уравнения для случая рассеяния на примесях, включая члены второго порядка по амплитуде рассеяния. В работе Латтинджера [393] этот метод был применен для расчета  $R_s$  при рассеянии подмагниченных носителей тока на примесях с малой концентрацией. При этом появились члены столкновения и для  $R_s$  была получена формула

$$\overline{R_s^{\text{прим}}} = \alpha \rho_0 + \beta \rho_0^2, \quad (25.37)$$

\*) Это утверждение справедливо для всех механизмов рассеяния (примеси, фононы, магнитные неоднородности). В работах Смита [392] высказывалось предположение (как оказалось позже, ошибочное), что результат вычислений [469] должен точно компенсироваться вкладом от членов столкновений, обращая тем самым весь эффект в нуль. См. также критику работы [469] Адамсом и Блаундом [470], и работу [471]

\*\*) Матричная запись уравнения для матрицы плотности со сложными гамильтонианами очень громоздка при учете приближений выше борновского. В связи с этим Каган и Максимов [473] предложили изящную операторную запись уравнений, что позволило резко упростить все расчеты. Этот же метод затем был использован в работе [474].

где  $\rho_0$  — примесное остаточное электросопротивление. В формуле (25.37) второе слагаемое оказывается много меньше первого. Поэтому в первом приближении  $R_s$  линейно зависит от  $\rho_0$ . Линейный член в (25.37) в более детальной записи имеет следующий вид:

$$\frac{\mu_B^2 \rho'_{\text{эфф}} \bar{\varphi} k_{\text{Ф}}^3}{18\pi\Delta^2} \frac{\rho_{0xx}}{I_s(0)}, \quad (25.38)$$

где  $k_{\text{Ф}}$  — фермиевский волновой вектор,  $\bar{\varphi}$  — средняя величина примесного потенциала (т. е. отклонение от периодичности, вызванное примесным атомом),  $\Delta$  — величина щели между электронными энергетическими полосами в кристалле,  $\rho'_{\text{эфф}}$  — эффективная плотность энергетического заряда, обуславливающая спин-орбитальное взаимодействие носителей тока [461]. Все эти величины усреднены по всей совокупности энергетических полос, участвующих в переносе тока. Знак  $R_s^{\text{прим}}$  зависит не только от знака носителей и от знака спин-орбитального взаимодействия, но и от знака примесного потенциала. Поэтому из (25.38) следует возможность изменения знака  $R_s^{\text{прим}}$  при изменении знака заряда ионов примеси. Кроме того, влияние примесей на  $R_s^{\text{прим}}$  сильнее, чем на электросопротивление  $\rho_0$ , поскольку  $R_s^{\text{прим}}$  содержит амплитуду рассеяния в 3-й степени, а не во 2-й, как в  $\rho_0$ . Величина  $R_s^{\text{прим}}$  также очень чувствительна к фермиевскому радиусу  $k_{\text{Ф}}$ . Заметим также, что механизм рассеяния на немагнитных примесях может давать значительный вклад в спонтанный эффект Холла только из-за спин-орбитальной связи носителей тока, которая в свою очередь пропорциональна после усреднения самопроизвольной намагниченности самих носителей. В  $d$ -металлах этот механизм может играть существенную роль для заметно коллективизированных  $d$ -электронов, дающих существенный вклад в эффекты переноса. См. также [733].

**4. Механизм рассеяния на фононах.** Рассеяние на примесях — весьма специальный частный случай. Более важную роль в формировании величины и температурного хода  $R_0$  и  $R_s$  могут играть другие механизмы рассеяния и в первую очередь фононный механизм. Ирхин и Шавров [475] исследовали этот механизм и показали, что в связи с неупругим характером рассеяния, в отличие от рассеяния на примесях, основную роль играет квадратичная зависимость  $R_s$  от удельного электросопротивления. Гуревич и Ясневич [476] использовали фейнмановскую диаграммную технику и получили ту же зависимость; см. также работу [477]. В случае фононов, как и в случае примесей, кинетическое уравнение в борновском приближении не содержит линейных по спин-орбитальному взаимодействию членов (кроме членов, соответствующих некоторым симметричным точкам  $k$ -пространства, в которых имеется вырождение). Поэтому необходимо решать кинетическое уравнение в более высоких порядках по амплитуде рассеяния. Рассмотрение асимметрии электрон-фононного взаимодействия  $V_{\text{эф}}$  [в 475—477] непоследовательно, ибо там использован однофононный гамма-лиан. В [734] (см. также [735]) в операторе  $V_{\text{эф}}$  учитывались и двуфононные члены. При учете однофононных членов  $R_s^{\text{фон}}$  появится в 4-м порядке по  $V_{\text{эф}}$ . При учете еще и двуфононных процессов рассеяния эффект появится уже в 3-м порядке. На основе интерполяции грюнейзеновского типа (для  $\rho$ ) для  $R_s^{\text{фон}}$  напшли:

$$R_s^{\text{фон}} \approx \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^{10} \cdot \int_0^{\Theta_D/T} dx \cdot \int_0^{\Theta_D/T} dy \cdot \frac{x^4 y^4 \exp(x+y)}{[\exp(x)-1][\exp(y)-1]} \times \\ \times \left[ \frac{x+y}{\exp(x+y)-1} + \frac{x-y}{\exp(x-y)-1} \right] \cdot P\left(\frac{T}{2\Theta_D} x; \frac{T}{2\Theta_D} y\right), \quad (25.39)$$

где  $P(x, y) = (1-x^2)(1-y^2)(1+3x^2+3y^2-7x^2y^2)$ . Из (25.39) следует, что при  $T \gg \Theta_D$   $R_s^{\text{фон}} \approx (T/\Theta_D)^2$ , а при  $T \ll \Theta_D$   $R_s^{\text{фон}} \approx (T/\Theta_D)^{10}$ . Кривая  $R_s(T)$  по (25.39) хорошо описывает опытные данные для Fe, Ni и Gd для  $0,25\Theta_D < T < \Theta$ . Если это рассматривать как указание на «фононное» происхождение  $R_s$ , то для объяснения постоянного  $R_s$  при  $T > \Theta$  надо считать, что аномальный эффект Холла имеет различную природу выше и ниже точки Кюри.

**5. Механизм рассеяния на магнитных неоднородностях.** Как и в случае электросопротивления магнитно-упорядоченных металлов (см. § 3, п. 4), в спонтанном эффекте Холла важную роль может играть механизм рассеяния носителей тока на *магнитных неоднородностях* и *магнитных примесях*. Первый расчет этой задачи провели Абельский и Ирхин [478]. Они считали, что носители тока не подмагничены, а аномальная холловская э. д. с. возникает за счет анизотропного рассеяния при взаимодействии орбитальных моментов носителей со спинами магнитно-активных электронов. Однако в работе [478] не был получен основной линейный по магнитному сопротивлению член в  $R_s^{\text{магн}} \sim \rho_{\text{магн}}$  из-за неточности использованного приближения (преждевременного



расщепления корреляторов). Кондо [286] решал такую же задачу в рамках  $s - d$ -модели [232], но с учетом лишь собственной спин-орбитальной связи локализованных магнитно-активных электронов. Эта работа скорее относится к эффекту Холла в РЗМ. Однако он не учитывал неупругой части рассеяния и оперировал с незамороженными орбитальными моментами, произвольно предполагая существование невырожденного основного орбитального состояния магнитно-активных электронов в переходных  $d$ -металлах.

Результаты Кондо [286] были пересмотрены в другой работе Ирхина и Абельского [480], решивших эту задачу в рамках  $s - d$ -модели с учетом двух основных типов спин-орбитальной связи: собственного спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия орбитального движения носителей тока со спинами магнитных электронов. Последние при этом считались коллективизированными (но с очень узкой энергетической полосой, чтобы их вкладом в проводимость можно было пренебречь), что автоматически приводило к замораживанию их орбитальных моментов (на это впервые указал Брукс [481]). Эта задача также рассматривалась Каганом и Максимовым [473], а эффект от рассеяния на парамагнитных примесях исследовали Гуревич и Ясевич [482].

Особый интерес представляет исследование механизма рассеяния на магнитных неоднородностях в области низких температур, где нельзя пользоваться приближением с одним временем релаксации и где справедливо приближение спиновых волн. Первая попытка расчета  $R_s^{\text{магн}}$  в этом приближении принадлежит Волошинскому [483], который учитывал лишь взаимодействие орбитальных моментов носителей тока со спинами магнитно-активных электронов. Затем этот расчет был улучшен в работе Кагана и Максимова [473]. В этих работах были получены различные результаты. В работе [483]  $R_s^{\text{магн}} \sim T^2$ , а в [473]  $R_s^{\text{магн}} \sim T^4$ . В работе Ирхина и Постовалова [487], в рамках работы [483], было рассмотрено рассеяние на спиновых волнах с учетом собственной спин-орбитальной связи магнитно-активных электронов и снова был получен другой результат:  $R_s^{\text{магн}} \sim T^3$ . Наиболее последовательно задачу решили Ирхин, Волошинский и Абельский [474], которые выяснили причины расхождения между результатами работ [483] и [473] (из-за ошибки в знаке в одном из членов кинетического уравнения в работе [483]), а также обнаружили еще один вклад в  $R_s^{\text{магн}}$ , связанный с учетом зависящих от энергии поправок к линейной по полю функции распределения. Окончательный результат работы [474] дает:  $R_s^{\text{магн}} \sim aT^3 + bT^4$ , где  $a$  и  $b$  пропорциональны соответственно несобственной (между «магнитными» электронами и электронами проводимости) и собственной (внутри системы «магнитных» электронов) спин-орбитальной связи. Из этой формулы следует возможность немонотонного температурного хода  $R_s^{\text{магн}}$  при низких температурах, что наблюдалось и на опыте [444, 488] в Ni, Co и Fe и некоторых их сплавах (Ni — Fe, Ni — Co и Ni — Cu). Делались попытки одновременного рассмотрения нескольких механизмов с учетом их возможной интерпретации [476, 489, 490].

Для области температур, близких к точке Кюри ( $T \ll \Theta$ ), выражение для спонтанного коэффициента Холла имеет вид [474]

$$R_s^{\text{магн}} = \pm \frac{\lambda^{\text{эфф}}}{\zeta} \frac{\rho_{\text{магн}}}{I_s(0)} \quad (T \ll \Theta), \quad (25.40)$$

где  $\lambda^{\text{эфф}}$  — эффективный параметр спин-орбитальной связи,  $\zeta$  — энергия Ферми. В (25.40) знак плюс соответствует электронной, а минус — дырочной проводимости. Формула (25.40) может быть представлена также в виде (25.31). Это согласуется с (25.27), (25.28) и (25.14), (25.15) или в более общей форме

$$R_s^{\text{магн}} = a(\bar{T}^2 - \bar{T}^2), \quad (25.41)$$

где  $\bar{T}$  — средняя намагнитченность, а  $\bar{T}^2$  — среднее от ее квадрата.

В случае низких температур (спин-волновое приближение) в работе [474] для  $R_s^{\text{магн}}$  получена следующая формула:

$$R_s^{\text{магн}} = \frac{3\pi}{512} \frac{\hbar}{e^2 k_{\Phi}} \left( \frac{A_{sd}}{\kappa d \varepsilon (k)/dk} \right)_{k=k_{\Phi}}^2 \frac{1,1\lambda \frac{I}{\Delta} \left( \frac{T}{\Theta} \right)^4 + 0,8\lambda' \left( \frac{T}{\Theta} \right)^2}{(k d \varepsilon (k)/dk)_{k=k_{\Phi}} I_s(0)}, \quad (25.42)$$

где  $\lambda$  и  $\lambda'$  — соответственно параметры собственного спин-орбитального взаимодействия магнитно-активных электронов и взаимодействия орбиты электронов проводимости со спинами магнитно-активных электронов,  $A_{sd}$  — интеграл  $s - d$ -обменного взаимодействия.

**6. Роль различных механизмов рассеяния и сравнение с опытом.** Теоретический анализ различных механизмов рассеяния в спонтанном эффекте Холла и его температурной зависимости открыли принципиальную возможность выяснить относительный вклад каждого из этих механизмов. Кроме того, появилась добавочная возможность также выяснить степень делокализации магнитно-активных электронов в кристаллах  $d$ -металлов. Механизм рассеяния на немагнитных примесях (см. п. 3) или фононах (п. 4) дает существенный вклад в спонтанный эффект Холла лишь из-за собственной

спин-орбитальной связи носителей тока. Поэтому эти механизмы могут играть заметную роль лишь у ферромагнетиков с сильно коллективизированными магнитными электронами. Наоборот, рассеяние на спиновых неоднородностях и магнитных примесях (п. 5) в основном определяет эффект при локализованных магнитных электронах, например в рамках  $s-d$ - или  $s-f$ -модели.

Кондорский [491] теоретически исследовал спонтанные эффекты Холла и Нернста — Эттингсгаузена с добавочным учетом спин-орбитального взаимодействия носителей тока с локализованными магнитными моментами ионов (аналогично работам [478] и [480]). При этом автор полагает, что знак эффекта Нернста — Эттингсгаузена зависит от того, какой из типов спин-орбитальной связи является главенствующим. В экспериментальной работе [492] делается вывод, что магнитные электроны Fe, Co и Ni принимают в токе активное участие. Однако не следует упускать из внимания и то обстоятельство, что знак эффекта зависит также от знака заряда носителей тока (дырки или электроны), что вносит трудности в однозначность выводов о степени локализации магнитных электронов \*).

В общем случае (в пренебрежении интерференцией различных механизмов) спонтанный коэффициент Холла можно записать в виде такой суммы:

$$R_s = R_s^{\text{прим}} + R_s^{\text{фон}} + R_s^{\text{магн}}, \quad (25.43)$$

где отдельные слагаемые даются соответственно формулами (25.38), (25.39) и (25.40) (для  $T \lesssim \Theta$ ), или (25.42) (для  $T \ll \Theta$ ).

Можно получить оценку порядков величины слагаемых в (25.43), если подставить в перечисленные выше формулы значения универсальных постоянных, а для других величин принять следующие разумные оценки:

$k_{\Phi}$ , см <sup>-1</sup>	$\zeta$ , эрг	$\Delta$ , эрг	$\bar{\varphi}$ , эрг·см <sup>3</sup>	$n$ , см <sup>-3</sup>	$m_d^*$	$t$	$\gamma_{\text{эфф}}$ , эрг	$A_{sd}\Delta$
$10^8$	$5 \cdot 10^{-12}$	$10^{-12}$	$10^{-12} \cdot 10^{-23} = 10^{-35}$	$10^{22}$	10	5	$10^{-13}$	$10^{-1}$

$$\left. \begin{aligned} R_s^{\text{прим}} &\approx 10^{-29} \rho'_{\text{эфф}} \frac{\rho_0}{I_s(0)}, \\ R_s^{\text{фон}} &\approx 3 \cdot 10^{-26} \rho'_{\text{эфф}} \frac{\rho^2}{I_s(0)}, \\ R_s^{\text{магн}} &\approx 10^{-3} \frac{\rho_{\text{магн}}}{I_s(0)}, \end{aligned} \right\} \quad (25.44)$$

где  $\rho_0$ ,  $\rho$  и  $\rho_{\text{магн}}$  в ом·см,  $I_s$  в гс; тогда  $R_s$  будет иметь размерность ом·см/гс; заметим, что размерность множителя  $[10^{-26} \rho'_{\text{эфф}}] = \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . По данным работы [440] в случае чистого никеля  $\rho_0 \approx 0,07 \cdot 10^{-6}$  ом·см и  $R_s^{\text{прим}} \approx 0,4 \cdot 10^{-12}$  ом·см/гс. Для согласия теоретической оценки (25.44) с этими данными требуется принять, что  $\rho'_{\text{эфф}} \approx 6 \cdot 10^{26}$  см<sup>-3</sup>. Если теперь эту величину подставить в  $R_s^{\text{фон}}$  в (25.44) и использовать опытные значения  $I_s(0) \approx 10^3$  гс и  $\rho(300^\circ \text{K}) \approx 7 \cdot 10^{-6}$  ом·см для никеля, то получим  $R_s^{\text{фон}} \approx 10^{-12}$  ом·см/гс при экспериментальном значении  $R_s(300^\circ \text{K}) \approx -6 \cdot 10^{-12}$  ом·см/гс. Хотя теоретическое значение  $R_s^{\text{фон}}$  почти на порядок величины меньше опытного, но это еще нельзя рассматривать как доказательство малости фононного вклада в  $R_s$  из-за грубости проведенных выше оценок.

Оценка  $R_s^{\text{магн}}$  при высоких температурах в случае Ni, если принять, что  $\rho_{\text{магн}}$  в этой области температур составляет примерно 30% от полного сопротивления  $\rho$ , дает  $R_s^{\text{магн}} \approx 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-6} / 10^3 \approx 2 \cdot 10^{-12}$  ом·см/гс, что также меньше опытного значения. Таким образом, приведенные оценки не дают возможности выделить главный для спонтанного эффекта Холла механизм рассеяния при  $T \lesssim \Theta$ .

Более уверенное разделение вкладов различных механизмов может дать сравнение предсказываемого теорией температурного хода  $R_s^{\text{фон}}$  и  $R_s^{\text{магн}}$  с опытными данными для  $R_s(T)$ . Хугьенан и Ривье [488] нашли, что на чистом Ni и его разбавленных сплавах с Fe и Co хорошо выполняется закон ливейной связи между  $R_s$  и  $\rho^2$ , что как-будто говорит за преобладание фононного механизма. Однако Волков и Козлова [494] в области высоких температур определили  $R_s(T)$  для сплавов Ni — Mo и нашли, что зависимость (25.31) или (25.41) имеет место в большем интервале температур, чем зависимость (25.39). Последняя была также найдена в работах И. К. Кикоина с сотрудниками [383, 384]. Это указывает, что механизм спинового рассеяния играет существенную роль.

\* Кондорский [493] предложил еще один метод разделения вклада фононного и магнитного рассеяния в  $R_s$  по их различной зависимости от величины внешнего магнитного поля (парапроцесс).

Как уже отмечалось выше (п. 1), в случае Gd по данным работы [451], зависимости (25.31) или (25.41) и (25.32) или (25.39) трудно различимы.

Более надежное разделение вклада фононного и магнитного рассеяния можно получить из измерений  $R_s(T)$  в парамагнитной области, поскольку  $\rho_{\text{магн}} = \text{const}$  при  $T > \Theta$ , а полное сопротивление пропорционально  $T$ , и поэтому  $R_s^{\text{фон}} \sim T^2$ . Попытки такого исследования для Ni имеются еще в работе И. К. Кикоина [424], а также в работе [495] и для Gd в работе [451]. Однако для окончательного доказательства постоянства  $R_s$  при  $T > \Theta$  необходимо произвести измерения в более широком интервале температур ( $T \gg \Theta$ ), чтобы исключить влияние аномалий  $R_s(T)$  вблизи точки Кюри.

В области низких температур ( $T \ll \Theta$ ) теория [см. (25.42)] предсказывает возможность немонотонной зависимости  $R_s(T)$  и даже изменение знака эффекта. Это наблюдается и на опыте, например, для чистых металлов Ni, Co, Fe [440, 444] и для разбавленных растворов Ni с Fe и Co [488]  $R_s(T)$  имеет экстремум, в то время как  $\rho(T)$  изменяется монотонно. Поэтому можно предполагать, что по крайней мере при  $T \ll \Theta$ , фононный механизм не является определяющим, ибо формула (25.39) качественно справедлива и в этой области температур\*). Формула (25.42) при разных знаках постоянных собственной и несобственной спин-орбитальной связи  $\lambda$  и  $\lambda'$ , действительно, дает кривую  $R_s^{\text{магн}}(T)$  с экстремумом. Температура, отвечающая этому экстремуму, может быть использована для количественных оценок этих связей.

Весьма перспективным является дальнейшее развитие теории и экспериментальных исследований гальваномагнитных явлений в РЗМ (см. работы [484—486]).

**7. Спонтанный эффект Холла в ферромагнитных полупроводниках.** В работах Абельского и Ирхина [499] развита теория спонтанного эффекта Холла для ферромагнитных полупроводников. Как и в случае металлов, рассмотрены примесный, фононный и спиновый (магнитный) механизмы рассеяния для невырожденных полупроводников. При расчетах предполагается применимость кинетического уравнения (большая длина свободного пробега), наличие носителей лишь одного типа и отсутствие вырождения. Основным результатом является вывод, что температурный ход  $R_s(T)$  в полупроводниковых ферромагнетиках в основном определяется экспоненциальной зависимостью с той же энергией активации, что и удельное электросопротивление (т. е.  $R_s^{\text{прим}} \sim \sim \rho_0$ ,  $R_s^{\text{фон}} \sim \rho$  и  $R_s^{\text{магн}} \sim \rho_{\text{магн}}$ , а не  $R_s(T) \sim \rho^2$ , как в случае металлов и как это ошибочно предполагалось в работе [500]). Теория предсказывает также соотношения для определения подвижности по опытным данным для  $R_s(T)$ ,  $R_0(T)$  и  $\rho(T)$ . Детальная проверка этих соотношений была бы весьма полезна не только для подтверждения самой теории аномального эффекта Холла, но также для выяснения механизма проводимости в ферромагнитных полупроводниках и о существовании полдронного механизма в эффектах переноса в них. Теория удовлетворительно согласуется с опытными данными, полученными в работах [500—502] и отчасти в [503] для некоторых ферритов, в тех случаях, когда выполняются указанные выше условия.

Туров, Шавров и Ирхин [504] исследовали температурную зависимость спонтанного эффекта Холла в ферритах с точкой компенсации (см. гл. 22). Обращаем внимание также на работу Лемана [505], в которой исследовался эффект Холла в ферромагнитных примесных полупроводниках  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$   $p$ - и  $n$ -типа и наблюдался ряд необычных аномалий. Об исследовании эффекта Холла в ферритах см. также работы [506—510].

**8. О коэффициенте обычного эффекта Холла  $R_0$  в ферромагнетиках.** В п. 2 указывалось, что хотя коэффициент  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$  из (25.33) и (25.34) обычного эффекта Холла в ферромагнетиках и имеет простое лоренцевское происхождение (см. гл. 14), но в ферромагнетиках он может обладать некоторыми особенностями, связанными со спецификой электронной системы в магнетоупорядоченных твердых телах. Это обстоятельство было отмечено еще в работе [388], а также в [440, 511]. Качественно его можно понять, например, если воспользоваться простыми соображениями полярной модели Шубина и Вонсовского [249] (см. гл. 20) [см. также [233, 234, 512] и Вонсовский (1953)] об изменении числа электронов проводимости в зависимости от самопроизвольной намагниченности.

Полярные состояния характеризуются числом квазичастиц «двоек»; среднее значение числа этих двоек  $\bar{s}$  и играет роль добавочного эффективного числа электронов проводимости в этой модели. Свободная энергия ферромагнетика в полярной теории зависит от числа двоек, от числа ферромагнонов и от температуры. Равновесные значения эффективного числа электронов проводимости и самопроизвольной намагниченности находятся из условий минимума полной свободной энергии. Приближенно свободную энергию можно представить в виде суммы двух членов —  $\Phi_1(\bar{s})$  свободной энергии электронов проводимости, зависящего от их числа  $s$ , и члена  $\Phi_2(\bar{s}, \bar{m})$  — свободной энергии ферромагнетизма, зависящей от самопроизвольной намагниченности  $\bar{m} = I_s/I_{s0}$ , числа электронов проводимости и обычных термодинамических параметров (температура, давление), от которых, конечно, зависит и  $\Phi_1$ . Выше точки Кюри второй

\* ) Следует учесть, что э. д. с. Холла при низких температурах — нелинейная функция индукции  $B$  [496] и важный вклад могут дать электронные столкновения (см. [735]).

член равен нулю, а равновесное значение числа электронов проводимости определяется из условий минимума первого слагаемого

$$\Phi_1'(\bar{s}_0) = 0, \quad \Phi_1''(\bar{s}_0) > 0. \quad (25.45)$$

Ниже точки Кюри минимум свободной энергии имеет место при условии

$$\Phi_1'(\bar{s}) + \Phi_2'(\bar{s}, \bar{m}) = 0. \quad (25.46)$$

Для температур, близких к точке Кюри, можно считать, что число электронов проводимости мало отличается от своего равновесного значения выше точки Кюри, и поэтому условие минимума (25.45) можно разложить по степеням разности  $\Delta\bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_0$ , а тогда, если воспользоваться известным выражением  $\Phi_2$  (см. гл. 18) для температур, близких к точке Кюри, легко получить, что

$$\Delta\bar{s} = \frac{ak_B\Theta}{\Phi_1''(\bar{s}_0)} \overline{m^2} = A\overline{m^2}, \quad (25.47)$$

где  $a > 0$  — постоянная, определяемая из (18.57),  $k_B$  — постоянная Больцмана. Таким образом, с понижением температуры и с ростом самопроизвольной намагниченности растет и число электронов проводимости  $\Delta\bar{s} > 0$ .

Из элементарной теории металлов или соображений размерности легко показать (см. гл. 14), что коэффициент Холла

$$R_0 \approx \frac{1}{n^*e}, \quad (25.48)$$

где  $n^*$  — эффективное число электронов проводимости. Заменяя в (25.48)  $n^*$  на  $n_0 + \Delta\bar{s}$ , где  $n_0$  — число электронов проводимости в ферромагнетике выше точки Кюри, а  $\Delta\bar{s}$  — изменение этого числа ниже точки Кюри (но близко к ней), в силу (25.47) для постоянной  $R_0$  находим

$$R_0 \approx \frac{1}{(n_0 + A\overline{m^2})e}. \quad (25.49)$$

Таким образом, величина  $R_0$  должна убывать с ростом самопроизвольной намагниченности, т. е. с понижением температуры, что и наблюдается на опыте [постоянная  $A > 0$ , см. (25.47)].

Более строгую количественную теорию обычного коэффициента Холла для о.ц.к. решетки железа при температурах ниже  $100^\circ\text{K}$  на основе двухполосной зонной модели развили Коттам и Стинчкомб [513]. Им удалось достаточно хорошо объяснить опытные данные, полученные Волкенштейном и Федоровым [444], Диром [397], также Фивацем [514] по резкой и немонотонной зависимости коэффициента  $R_{\alpha\beta\gamma}^0$  от температуры и концентрации примесей. За подробностями отсылаем читателя к оригинальной работе. Хотя в этой работе все расчеты проделаны для случая Fe, в принципе эта двухполосная трактовка может быть с успехом использована для всех переходных  $d$ -металлов, а возможно и для  $4f$ -металлов (РЗМ). В этом расчете используется конкретный вид поверхностей Ферми переходных металлов. В частности, в работе [513] используется структура полосы и поверхность Ферми, рассчитанная для о.ц.к. Fe Вако и Ямашита [515]. Связь нечетных эффектов Холла, Нернста — Эттинггаузена с формой поверхности Ферми в  $d$ -металлах исследовал Кондорский [516]. Особенности кинетических эффектов в антиферро- и ферримагнетиках рассмотрены в работах [408, 504, 593, 736].

Обращаем внимание также на работы Вудинь Кьы [517], в которых исследован случай так называемого плоского эффекта Холла.

## § 7. Оптические, магнетооптические \*) и некоторые другие свойства ферромагнетиков

**1. Общие замечания.** При изучении оптических свойств ферромагнитных металлов, обусловленных взаимодействием их электронных систем со светом, был также обнаружен ряд характерных аномалий. В частности, в случае Fe [521] и Ni [522] температурный коэффициент отражательной (или испускательной) способности в инфракрасной области спектра имеет характерную для ферромагнетика аномалию с максимумом в точке Кюри \*\*).

\*) Эти вопросы нашли освещение в монографии А. В. Соколова (1961), а также в сборнике [518] и обзоре [519, 520].

\*\*) В работах [521, 522] лишь качественно показано существование этих аномалий, поскольку в этих работах не обращалось должного внимания на подготовку поверхностей исследуемых образцов (см. [523, 524]).

Из аномалий магнетооптических эффектов в ферромагнетиках следует упомянуть об *эффекте Фарадея* (вращение плоскости поляризации света при прохождении его через вещество) и *магнетооптическом эффекте Керра* (вращение плоскости поляризации света при отражении его от поверхности намагниченного ферромагнетика).

Классическая электронная теория магнетооптических эффектов (Гольдгаммер [525], Друде [526], Лорентц [527]) не дала возможности понять механизм этих эффектов. Попытка построения квантовомеханической теории этих эффектов Хулмом [465] на основе обменной теории ферромагнетизма страдает существенным недостатком, так как в ней не учитывается важное обстоятельство — поглощение света, без учета которого нет уверенности в правильности результата всего расчета.

**2. Оптические свойства ферромагнетиков в длинноволновой области спектра.** Первая попытка построения квантовой теории оптических постоянных ферромагнетиков была сделана Вонсовским и Соколовым [528]. Из общей макроскопической оптики известно, что основные оптические характеристики — показатели преломления и поглощения, отражательная и излучательная способности — определяются через диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность \*). Поэтому первой задачей микроскопической теории оптических свойств вещества является вычисление диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности для случая переменных полей. Этот расчет естественнее всего начать для случая далекой инфракрасной области спектра по методу Друде — Зинера [см., например, Вильсон (1953)], но с учетом  $s-d$ -обменной модели [232], т. е. рассматривая систему внешних (оптически наиболее активных) электронов в ферромагнетике как смесь двух ферми-газов, квазичастицы которых отличаются направлением своего спина и имеют различную эффективную массу, зависящую от намагниченности внутренних  $d$ -электронов. Пусть число  $s$ -электронов с «правой» ориентацией спинов равно  $N_+$ , их эффективная масса  $m_+$  и среднее время свободного пробега  $\tau_+$  и соответственно для  $s$ -электронов с «левыми» спинами ( $N_-$ ,  $m_-$  и  $\tau_-$ ). Тогда, согласно [232], для расчета диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и удельной электропроводности  $\sigma$ , как функций частоты света  $\omega$  (так называемой световой проводимости), в рассматриваемом случае длинных волн (инфракрасная область спектра), где можно учитывать лишь «ускоряющий» эффект переменного поля на электроны проводимости в металле ( $\omega\tau < 1$  и  $\hbar\omega < k_B T$ ) и с учетом  $s-d$ -обмена будут справедливы обобщенные формулы Друде — Зинера

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{e^2}{\pi} \left[ \frac{N_+}{m_+(\omega^2 + \gamma_+^2)} + \frac{N_-}{m_-(\omega^2 + \gamma_-^2)} \right], \quad (25.50)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{2\pi} \left[ \frac{N_+\gamma_+}{m_+(\omega^2 + \gamma_+^2)} + \frac{N_-\gamma_-}{m_-(\omega^2 + \gamma_-^2)} \right], \quad (25.51)$$

где введено обозначение

$$\dot{\gamma}_{\pm} = \tau_{\pm}^{-1}. \quad (25.52)$$

Величины  $m_{\pm}$ ,  $N_{\pm}$  и  $\tau_{\pm}$  даются соответственно формулами (20.80), (20.83) и (20.93). Если ограничиться областью температур, близких к точке Кюри, то можно считать самопроизвольную намагниченность у ферромагнетика малой  $y = I_s/I_{s0} \ll 1$  (для относительной подмагничности  $s$ -электронов  $y' = k_1 y$  будем иметь  $y' \ll 1$ ) и во всех расчетах пренебрегать степенями  $y$  и  $y'$  выше второй. Если воспользоваться известной связью между

\*) Обычно зависимостью от магнитной проводимости даже в ферромагнетиках в оптической области спектра, уже начиная с длинноволновых инфракрасных лучей, можно практически пренебречь, так как при таких частотах магнитная проницаемость мало отличается от единицы.

$$n = k = \left( \frac{2\pi\sigma}{\omega} \right)^{1/2}, \quad R = 1 - \mathcal{E} = 1 - 2 \left( \frac{\omega}{2\pi\sigma} \right)^{1/2},$$

где  $n$  — показатель преломления,  $k$  — коэффициент поглощения,  $R$  — отражательная и  $\mathcal{E}$  — излучательная способности;  $\omega$ ,  $\mathcal{E}$  и  $\sigma$  — величины, характерные для инфракрасной области спектра, где выполняется неравенство  $\omega \ll \gamma_{\pm} = \tau_{\pm}^{-1}$  и для хорошо проводящих металлов, у которых  $\sigma/\omega \gg 1$  и  $\sigma/\omega \gg \mathcal{E}$ , то в итоге получаем \*)

$$n = k = \left[ \left( \frac{A'}{\omega T} \right) (1 + g_2 y^2) \right]^{1/2}, \quad (25.53)$$

$$\mathcal{E} = 1 - R = 2 \left[ \frac{(\omega T/A')}{1 + g_2 y^2} \right]^{1/2}, \quad (25.54)$$

где  $A'$  и  $g_2$  — постоянные, не зависящие от температуры и намагниченности.

В области температур, где проявляется ферромагнитная аномалия ( $y \neq 0$ ), для длинноволнового излучения опытные результаты [521] качественно согласуются с полученными теоретическими формулами.

Дальнейшее развитие квантовая теория оптических свойств ферромагнетиков получила в работах Волошинского и Болотина [529] и Волошипского [530]. В этих работах с учетом влияния спин-орбитального взаимодействия на механизм электрон-фононного и электрон-магнонного рассеяния вычислен тензор комплексной световой проводимости ферромагнитного металла. Эти расчеты показали, что, например, при рассмотрении процессов рассеяния электронов проводимости ферромагнетиками при не слишком низких температурах возможно ввести универсальное время релаксации и поэтому сохранить формулы Друде — Зинера [типа (25.50) и (25.51)], только под частотой затухания  $\gamma_{\pm}$  нужно понимать суммарную частоту затухания, зависящую от намагниченности. Через эту зависимость и определяются «аномалии» оптических постоянных ферромагнетиков в инфракрасной области.

**3. Оптические свойства ферромагнетиков в видимой и ультрафиолетовой области спектра.** В области видимого и ультрафиолетового света основную роль начинают играть эффекты, связанные не с ускорением электронов проводимости в поле, а с квантовыми переходами. Вонсовский и Соколов [см. § 23 в монографии Соколова (1964)] сделали первую попытку обобщения формул дисперсии света для оптических частот, полученных в наиболее строгой форме для случая неферромагнитных металлов Сергеевым и Черниховским [531], Шубиным [532] и Сергеевым [533].

Точно так же как в случае изолированных атомов и молекул, оптические спектры могут раскрыть нам структуру энергетических уровней; так, оптические спектры металлических и полупроводниковых кристаллов могут дать ценную информацию о структуре энергетических полос системы коллективизированных электронов. В отличие от случая изолированных атомов, здесь возникает ряд дополнительных существенных трудностей. Например, все оптические исследования оказываются весьма чувствительными к качеству поверхности исследуемых образцов (из-за сильно развитого скин-эффекта в области частот видимого света) и т. д. Эти трудности пока не дали возможности получить для всех наблюдаемых свойств однозначного объяснения. Однако в связи с общим прогрессом теории металлов и новым переосмысливанием зонной теории (см. гл. 11), оптические эксперименты в совокупности с другими (такими, например, как эффект де Гааза — ван Альфена, циклотронный резонанс, магнетосопротивление и т. п.) могут быть в принципе весьма ценным источником информации о структуре электронного энергетического спектра в кристалле.

\*) Подробнее см., например, Соколов (1964).

Квантовые междуполосные оптические переходы в металлах наступают при достаточно больших частотах, когда энергия кванта света становится сравнимой с шириной энергетических щелей  $\Delta\mathcal{E}$  между полосами в области разрешенных правилами отбора переходов ( $\hbar\omega \gtrsim \Delta\mathcal{E}$  при  $\omega\tau > 1$  и  $\hbar\omega > k_B T$ ). Поглощая энергию кванта электромагнитного поля, коллективизированные электроны переходят на свободные уровни энергетических полос, расположенных выше уровня Ферми, т. е. имеет место внутренний фотоэффект. На опыте такие междуполосные переходы обнаруживаются по резкому возрастанию высокочастотной проводимости. При обычном ускоряющем «внутриполосном» эффекте эта проводимость [см., например, формулу (25.51)] монотонно убывает с ростом  $\omega$ . Коэффициент поглощения, отражательные и излучательные способности также обнаруживают соответствующие особенности в своей зависимости частоты. Несмотря на указанные выше технические трудности в оптических экспериментах с металлами, они получают широкое развитие отчасти в связи с появлением теоретических работ по расчету энергетического спектра металлов, а главным образом в связи с открытием прозрачных ферромагнитных диэлектриков, прозрачных не только в радио- и СВЧ-диапазонах, но и для инфракрасного и видимого света \*). В связи с этим появилась возможность сопоставления наблюдаемых особенностей оптических спектров поглощения со структурой энергетических полос. Начало такому оживлению дали работы Эренрайха и др. [534, 535], в которых измерялись оптические свойства благородных металлов Cu, Ag и Au и проводилось сравнение результатов измерения с теоретическими расчетами энергетических полос [536]. В этих работах, кроме внутри- и междуполосных переходов, учитывалось также возможное влияние от возбуждения плазменных колебаний в электронной системе металла. Оптические свойства ферромагнитных металлов в указанном плане были впервые исследованы в работе Эренрайха и др. [537] (см. также обзор Эренрайха [538]). Филлипс [539] детально обсудил вид поверхности Ферми ферромагнитного Ni на основе оптических данных. Ланхэм и Треерне (см. стр. 196 в работе [518]) провели измерение вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости в ряду переходных *d*-металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Pd, Hf, Ta, W, Pt) в интервале длин волн от 0,35, до 12,0 *мкм*. Наиболее подробное исследование оптических свойств переходных *3d*- и *4d*-металлов (Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Fe, Co, Rh, Pd) проведено в работах Кирилловой и др. [544—548]. В этих работах была изучена частотная дисперсия диэлектрической проницаемости металлов в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой области спектра с энергиями фотонов от 0,06 до 12 эв. Было обнаружено, что при энергиях, больших 0,3—0,7 эв, оптические свойства переходных металлов, в том числе и ферромагнитных, в основном обусловлены междуполосными переходами. По особенностям частотной дисперсии высокочастотной проводимости в инфракрасной области спектра при  $\hbar\omega \approx 0,05 - 0,5$  эв обнаружены низкоэнергетические квантовые переходы, свидетельствующие о наличии узких энергетических щелей между полосами электронного спектра.

Из-за интенсивных междуполосных переходов возбуждение плазмонов в электронной системе переходных *d*-металлов происходит не на плазменной частоте свободных электронов, а при энергиях  $\hbar\omega \approx 5-12$  эв. В последнее время при оптических исследованиях ферромагнитных *d*-металлов начали испльзовать некоторые специальные экспериментальные методики, сводящиеся, например, к измерениям изменения коэффициента отражения металла при наложении периодически изменяющихся электрических полей, упругих напряжений или температуры. Эти эффекты в известном смысле аналогичны магнетооптическим явлениям и дают дополнительно ценную информацию об электронном энергетическом спектре ферромагнитных

\*) Подробнее см. обстоятельный обзор Криничика и Четкина [519].

металлов. Например, в работе Хануса и др. [549] при исследовании спектра термоотражения ферромагнитного никеля при температуре жидкого азота обнаружен ряд резонансных пиков в длинноволновой области спектра, что позволило прецизировать модель поверхности Ферми никеля. Начато также исследование оптических свойств РЗМ (см., например, статьи Шюлера [550], Блуджетта и др. [551]).

Остановимся очень кратко на проблеме *прозрачных ферромагнетиков* (см. обзор [519]). Синтезирование достаточно совершенных кристаллов ферромагнитных диэлектриков (ферритов с различными кристаллографическими структурами, типа шпинели, граната и т. д.) и их широкое практическое применение привели к интенсивному развитию и физических исследований этих веществ, что позволило обнаружить их особые оптические свойства, в частности их прозрачность и для видимого света (см. одну из первых работ по этому вопросу [552]). К числу ферромагнитных соединений, имеющих так называемые окна прозрачности (для области частот, для которых глубина проникновения равна или более соответствующих длин волн электромагнитного излучения), можно отнести такие ферромагнитные диэлектрики:  $\text{EuO}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{CrBr}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrI}_3$ , а также ферримагнетики: иттриевый феррит-гранат  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , редкоземельные ферриты-гранаты  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{R}$  — символ трехвалентного иона РЗМ), ферромагнетики с магнитно активными  $3d$ -ионами  $\text{RbNiF}_3$ ,  $\text{RbFeF}_3$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Sn}$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  и, наконец, слабые ферромагнетики редкоземельные ортоферриты  $\text{RFeO}_3$ . Например, наиболее совершенный кристалл  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в интервале длин волн 1,2—5  $\mu\text{м}$  (ближняя инфракрасная область) коэффициент поглощения не превышает 0,07  $\text{см}^{-1}$  [553, 554].

В ходе исследований прозрачных ферро- и ферримагнетиков было обнаружено и изучено много интересных физических явлений: анизотропия обменного расщепления и существование неэквивалентных мест ионов РЗМ в кристаллах ферритов со структурой граната, бигиротропность \*) прозрачных ферродиелектриков [558], возможность магнетооптического определения ориентаций намагниченностей магнитных подрешеток [559], смещение края собственного поглощения ферродиелектриков под влиянием изменений температуры и внешнего магнитного поля [560], изменение частоты ЭФР под действием инфракрасного излучения [561], изучение характера обменной связи для отдельных соседств в кристалле ферродиелектрика (путем введения небольшого количества ионов РЗМ и изучения тонкой структуры их спектра поглощения) [562].

Прозрачные ферродиелектрики должны найти широкое применение в технике, например, в управляющих устройствах типа гираторов, модуляторов, оптических вентилях, модуляторов лазерного излучения и т. п.

**4. Магнетооптические явления (эффекты Фарадея и Керра).** В гл. 15 уже были подробно рассмотрены магнетооптические явления в магнитно-неупорядоченных средах. Подробное описание магнетооптических явлений в ферромагнетиках и их феноменологической теории читатель найдет в монографии Соколова (1961); там же изложены элементы квантовой теории (см. также его обзор [563]). Кроме того, обращаем внимание на более ранние обзоры Шютца [564] и Лауэ [565]. Наиболее последовательная феноменологическая теория магнетооптических эффектов в ферромагнетиках развита в работах Соколова [563, 566], Болотина и Соколова [567, 568], Криничка с сотрудниками [569, 570].

Феноменологическое описание магнетооптических эффектов в магнитно-упорядоченных телах производится в рамках электромагнитной теории Максвелла. Особенностью этой задачи является то, что векторы  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{B}$  связаны с  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  тензорными уравнениями

$$\mathbf{D} = \|\varepsilon'\| \mathbf{E} \quad \text{и} \quad \mathbf{B} = \|\mu\| \mathbf{H}, \quad (25.55)$$

\*) То есть одинаковый по величине вклад тензоров диэлектрической и магнитной проницаемости в фарадеевское вращение.



где  $\|\varepsilon'\|$  и  $\|\mu\|$  — тензоры соответственно диэлектрической и магнитной проницаемости, которые имеют вид

$$\|\varepsilon'\| = \begin{pmatrix} \varepsilon' & -i\varepsilon'Q_1 & 0 \\ i\varepsilon'Q_1 & \varepsilon' & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_0 \end{pmatrix}, \quad \|\mu\| = \begin{pmatrix} \mu & -i\mu Q_2 & 0 \\ i\mu Q_2 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_0 \end{pmatrix}, \quad (25.56)$$

где  $\varepsilon' = \varepsilon - i4\pi\sigma/\omega$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $Q_1$  — *первый магнетооптический параметр* (комплексная величина), зависящий от намагниченности  $I$  (при  $Q_1 = 0$  недиагональные элементы тензора  $\|\varepsilon'\|$  обращаются в нуль:  $\varepsilon'_{12} = -\varepsilon'_{21} = 0$  и  $\varepsilon' = \varepsilon'_0$ , т. е. тело становится изотропным);  $\mu = \mu' + i\mu''$  — комплексная магнитная проницаемость,  $Q_2$  — *второй магнетооптический параметр* (комплексная величина), также зависящий от  $I$  (при  $Q_2 = 0$  тело изотропно). Неравенство нулю недиагональных элементов  $\varepsilon'_{12} = -\varepsilon'_{21} \neq 0$  приводит к *гироселективным* магнетооптическим эффектам, а  $\mu'_{12} = -\mu'_{21} \neq 0$  — к *гиромагнитным* магнетооптическим эффектам. Можно в самом общем виде показать, что оптические и магнетооптические эффекты зависят от параметров  $Q_1$  и  $Q_2$ , от которых также зависят величины  $\varepsilon'$  ( $Q_1$ ) и  $\mu$  ( $Q_2$ ). Последняя зависимость, а также частотная и температурная зависимость могут быть определены лишь из микроскопической теории.

Вонсовский и Соколов [571] на основе  $s-d$ -обменной модели впервые сделали попытку дать квантовомеханическое объяснение магнетооптических явлений в ферромагнитных металлах. Они показали, что магнетооптические характеристики — фарадеевское и Керровское вращение плоскости поляризации света, а также эллиптичность отраженного и проходящего света, во-первых, пропорциональны результирующей намагниченности, а во-вторых, коэффициенты пропорциональности, помимо того, что они зависят от частоты света и температуры, являются функциями самопроизвольной намагниченности. Теория также приводила к ряду конкретных выводов о температурной зависимости и дисперсии магнетооптических явлений в ферромагнетиках.

Магнетооптические эффекты Фарадея и Керра в ферромагнетиках являются частотными аналогами эффекта Холла (на это впервые в отчетливой форме указал еще Дарвин [572]). Для частот видимого и ультрафиолетового диапазона, при которых механизм внутриволнового ускорения носителей тока в кристалле не играет заметной роли, наиболее последовательный квантовый расчет в рамках зонной модели предложил Аргирес [573]. Учитывая влияние собственного спин-орбитального взаимодействия на волновые функции электронов, Аргирес получил замкнутые выражения недиагональной компоненты тензора комплексной световой проводимости. Эти выражения вполне аналогичны вкладам от межполосных переходов в обычную световую проводимость. Поэтому без знания законов дисперсии электронов различных энергетических полос и структуры последних, а также не имея информации о вероятностях соответствующих переходов, не удастся вычислить в явном виде дисперсию эффектов Фарадея и Керра. Теория лишь указывала на немонотонную зависимость этих эффектов от частоты, дала правильную оценку порядка их величины и объяснила пропорциональность намагниченности. Купер [574] принял квадратичный закон дисперсии для электронов в энергетических полосах и ввел некоторые упрощающие предположения о вероятностях межполосных переходов, получил явный вид для дисперсии эффектов Керра. Структура энергетических полос при этом была взята для случая Ni из работ [537 и 575]. При этом оказалось, что в соответствии с измерениями Кринчика с сотрудниками [576—580] и Мартина и др. [581], лучшее согласие получается с моделью Филлипса. По этому вопросу см. также работы Доньяха [582, 583].

Для инфракрасной области спектра, где, с одной стороны, еще нет квантовых переходов, а с другой стороны, несущественна анизотропия магнитной проницаемости, теория магнетооптических эффектов была рассмотрена в работах Волошинского и Болотина [584], Волошинского [585], Волошинского и Гусева [586], Гуревича и Ясевич [587]. В этих работах, используя представления, изложенные в § 6 о природе аномального эффекта Холла, были получены в явном виде дисперсии эффектов Фарадея и Керра, а также их температурная зависимость для всех основных типов рассеивателей (фононы, примеси, магнитные неоднородности). Дальнейшее уточнение теории с распространением на область больших частот, проведено в работах Ведяева и Кондорского [588] (см. также [589]). Эксперименты Афанасьевой и др. [590] (см., также [591, 592]) по изучению дисперсии эффекта Керра в Ni в далекой инфракрасной области спектра (до 20 мкм), по-видимому, указывает на преобладание вклада от электрон-фононного взаимодействия. В работе [585] было также показано, что поскольку спин-орбитальное взаимодействие обладает трансляционной симметрией, то оно не может вызвать нарушения трансляционной инвариантности, т. е. привести к циклотронному резонансу.

В заключение можно сказать, что магнетооптические явления магнитно-упорядоченных сред представляют собой весьма важный раздел оптики твердых тел, в которых остается еще много нерешенных проблем \*).

5. Поглощение и рассеяние света магнитными возбуждениями кристаллов. За последние годы появились интересные исследования новых оптических процессов в магнитных кристаллах, связанные с магнонами (магнонные, магнон-фононные и магнон-экситонные процессы \*\*). Здесь можно упомянуть следующие оптические процессы в антиферромагнетиках: двухфононное поглощение света (см., например, [614, 615]); магнонные побочные полосы (или полосы спутники — side bands) [616, 617]; магнон-фононное поглощение [618—620]; рассеяние света с рождением одного или двух магнонов [621, 622]. В настоящее время исследовано около тридцати побочных полос примерно в десяти различных веществах:  $MnF_2$  [616, 617, 623—629],  $FeF_2$  [617, 630];  $NiF_2$  [620, 631];  $CoFe_2$ ,  $CoO$  [617, 632—636];  $FeCO_3$  [637];  $MnCO_3$  [638];  $KMnF_3$  [639—642];  $RbMnF_3$  [640—642];  $CsMnF_3$  [643];  $KNiF_3$  [644];  $Cr_2O_3$  [645].

Типичные магнонные побочные полосы (спин-волновые или экситон-магнонные переходы) наблюдаются в кристаллах, в которых ионы расположены в центрах симметрии. В этом случае, как известно, чисто электронные электрические дипольные переходы запрещены в силу симметрии и часто наблюдаются магнитные дипольные переходы с относительно слабой интенсивностью. Упомянутые выше побочные полосы соответствуют электрическим дипольным переходам. Это обстоятельство совершенно аналогично обычным фононным побочным полосам. Известно (см., например, [646]), что нечетные колебания решетки могут нарушить симметрию инверсии для распределения плотности электронного заряда в кристалле и поэтому вызвать возможность электрических дипольных фононных побочных полос. В рассматриваемом случае можно несколько упрощенно сказать, что магноны нарушают симметрию инверсии, и поэтому снимается запрет на электрические дипольные переходы, интенсивность которых гораздо больше, чем у чисто электронных магнитных дипольных переходов.

С появлением мощных лазерных источников света возникла реальная возможность наблюдать рассеяние света на магнитных возбуждениях. Теория спин-волновых побочных полос также получила уже некоторое развитие. Она основывается на двух главных предположениях: 1) элементарные возбуждения в магнитно-упорядоченных кристаллах имеют нелокальный характер (спиновые волны, экситоны Френкеля и т. п.), и 2) побочные полосы возникают благодаря взаимодействию между двумя магнитными ионами.

\*) Мы не имели возможности остановиться на особенностях этих явлений в области микрорадиоволн (см., например, работы [549, 594, 595]), в РЗМ и их соединениях (см., например, работы [596—601]), а также на весьма интересных практических применениях магнетооптических явлений в современной радиоэлектронике (см., например, работы [602, 603]), для исследования ферромагнитных доменов (см. гл. 23 в книге Соколова (1961)), структуры поверхностного слоя металлических образцов [см. работу [604] и книгу Соколова (1961)], для быстродействующих запоминающих элементов с оптической и магнетооптической записью и считыванием информации [605]. Весьма интересны исследования магнетооптических явлений в прозрачных ферромагнитных кристаллах (например, в  $RbNiF_3$ , см. работу Смоленского и др. [606]), а также в гранатах (см., например, [607, 608]).

\*\*) Для подробного ознакомления с этим вопросом можно рекомендовать следующие обзоры: Еремenco и др. (в сб. [613]), Селл [610], Флэри и Порто [611], Мориа [612] (см. также работу Мюллер-Хартмана и Циттарда [609]).

Теория оптических спектров в магнитно-упорядоченных диэлектриках была также рассмотрена Поповым [647]. Одновременно была также развита теория рассеяния света спиновыми волнами. Басс и Каганов [648] первые рассмотрели задачу рассеяния света спиновыми волнами, учитывая прямую связь магнона с магнитным полем фотона. Однако этот механизм дает меньший поперечник рассеяния и иные правила отбора, чем наблюдаемые на опыте. Эллиотт и Лоудон [649] предположили, что фотоны косвенным образом взаимодействуют с магнонами через спин-орбитальную связь. Этот механизм был более подробно развит в работе Сена и Бломбергена [650]. Такой рамановский механизм рассеяния связывает электрические дипольные переходы для поглощения падающего фотона и испускания рассеянного фотона с необходимостью смешивания волновых функций с разными спиновыми квантовыми числами, обусловленного спин-орбитальной связью. Более подробно с теорией и экспериментальными результатами можно ознакомиться в упомянутых обзорах (см. также обзор Лаудона [651]) и цитированных оригинальных работах. Здесь только отметим, что магнанные побочные полосы обычно идентифицируются с помощью следующих четырех способов: 1) изучения формы линий поглощения и их поляризации; 2) изучения поведения этих полос во внешних магнитных полях; 3) изучения поведения полос под влиянием внешних напряжений; 4) исследования температурной зависимости.

6. **Фотоэффект в ферромагнетиках.** Кардуэлл [652] впервые провел исследования фотоэлектрических и термоионных свойств ферромагнитного Ni и Fe. Он установил, что: 1) вблизи точки Кюри наблюдается аномальный ход фотоэлектрического тока с температурой (излом кривой фототок — температура); эта аномалия не может быть объяснена существующей теорией; 2) работа фотоэлектрического выхода растет с температурой.

Вонсовский и Соколов [653] показали, используя  $s-d$ -обменную модель, что фотоэлектрический ток ферромагнетиков должен зависеть от величины их самопроизвольной намагниченности. Вблизи температуры ферромагнитного превращения эта зависимость носит простой квадратичный характер. Кроме того, они получили зависимость эффективной работы выхода фототока от величины самопроизвольной намагниченности и ее ферромагнитную аномалию.

Дальнейшее развитие эта теория получила в работе Векслера [654] [см. также [655] и монографию Соколова (1961)]. Исследования фотоэффекта в ферромагнетиках были проведены также в работах [656—659].

7. **Термо-э. д. с. в ферромагнетиках.** Термоэлектрические явления в ферромагнетиках исследовали Дорфман, Янус и Кикоин [661], а также Дорфман, Янус, Григоров и Черниковский [660]. Квантовомеханическую теорию этих явлений на основе  $s-d$ -модели для случая температур, близких к точке Кюри, дал Резанов [236]. В работах [662] была развита теория термо-э. д. с. в ферромагнетиках, связанная с рассеянием электронов проводимости на равновесных магнонах, а в работе [663] учтен эффект увлечения электронов магнонами и взаимного увлечения электронов и магнонов.

## § 8. Сверхпроводимость в металлах с магнитными ионами и влияние на нее магнитного порядка

1. **Общие замечания.** В гл. 21 подробно рассмотрен вопрос о влиянии магнитно-активных примесей в кристаллах на магнитные свойства. Здесь же будет выяснено их влияние на сверхпроводимость и обычную электропроводность нормальных металлов. Магнитно-активные ионы переходных  $d$ - и  $f$ -металлов могут влиять на сверхпроводимость металлов, во-первых, своим магнитным полем и, во-вторых, в результате обменного взаимодействия с электронами проводимости.

Влияние внутреннего магнитного поля впервые рассмотрел Гинзбург [664] при обсуждении возможности сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма. Согласно [664] появление сверхпроводимости в ферромагнетике можно ожидать только при условии  $4\pi I_s < H_{\text{KM}}$ , где  $H_{\text{KM}}$  — критическое магнитное поле массивного образца (см. гл. 8). Большая самопроизвольная намагниченность Fe, Co, Ni и Gd препятствует обнаружению в них сверхпроводимости. Поэтому в ферромагнетиках со значительной величиной  $I_s$  (см. гл. 23), появления сверхпроводимости можно ожидать только в тонких образцах, у которых  $H_K \gg H_{\text{KM}}$ .

Важность учета  $s-d$ - и  $s-f$ -обменного взаимодействия при рассмотрении сверхпроводимости в металлах, содержащих ионы переходных или редкоземельных элементов, была указана Вонсовским и Свирским [665]. Возникновению сверхпроводимости в Fe, Co и Ni, согласно [665], препятствует также и  $s-d$ -обменное подмагничивание электронов проводимости, которое затрудняет образование синглетных куперовских пар (см. гл. 8) из электронов проводимости с антипараллельными проекциями спина. Поэтому сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма можно ожидать только при выполнении неравенства  $A_{sd} \ll \hbar\omega_D^*$ , где  $A_{sd}$  — энергетический параметр  $s-d$ -обмена, а  $\omega_D$  — частота Дебая.

\*) Последующие оценки [666, 667] показали необходимость малости  $A_{sd}$  по сравнению с  $\epsilon_0(0) = \hbar\omega_D \exp[-1/g(\xi)V]$ , где  $\epsilon_0(0)$  — величина энергетической щели по теории БКШ при  $T = 0^\circ \text{K}$  (см. гл. 8),  $g(\xi)$  — плотность состояний у поверхности Ферми,  $V$  — параметр электрон-фононного взаимодействия.

2. **Опытные факты.** Экспериментально влияние  $s - f$ -обмена на сверхпроводимость было впервые обнаружено в работе [668] при изучении влияния примеси редкоземельного металла (1 ат. %) на критическую температуру  $\Theta_{СП}$  сверхпроводящего лантана (рис. 25.38). Авторы предполагали обнаружить понижение  $\Theta_{СП}$ , обусловленное влиянием магнитного поля редкоземельных ионов. Однако наблюдаемое понижение

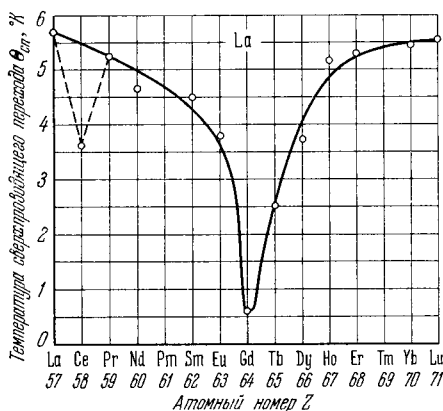


Рис. 25.38. Измененис критической температуры сверхпроводящего перехода  $\Theta_{СП}$  у La при введении в кристалл 1 ат.% примеси РЗМ (Маттиас и др. [668]).

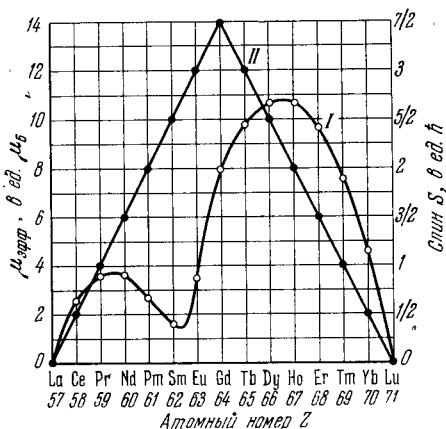


Рис. 25.39. Рассчитанные эффективные магнитные моменты  $\mu_{эфф}$  (кривая I) и спины  $S$  (кривая II) редкоземельных элементов.

$\Theta_{СП}$  коррелирует с величиной спина  $4f$ -оболочки (кривая II рис. 25.39), а не с величиной ее эффективного магнитного момента  $\mu_{эфф}$ . Это привело к выводу, что в данном случае главным фактором, вызывающим понижение  $\Theta_{СП}$ , является  $s - d$ -обменное взаимодействие между электронами проводимости лантана и электронами недостроенных

$4f$ -оболочек растворенных редкоземельных ионов.

В работе [668] было также рассмотрено влияние на  $\Theta_{СП}$  лантана концентрации примеси Gd. При увеличении этой концентрации от 0 до 1 ат.%  $\Theta_{СП}$  раствора уменьшается линейно вплоть до температуры  $1^\circ \text{K}$  (рис. 25.40). Начиная с 2,5 ат.% Gd был обнаружен ферромагнетизм раствора \*) La — Gd, точка Кюри которого  $\Theta$  повышается с ростом концентрации Gd (рис. 25.40). Магнитный порядок в этом растворе обусловлен, очевидно,  $s - f$ -обменом, так как волновые функции различных  $4f$ -оболочек практически не перекрываются.

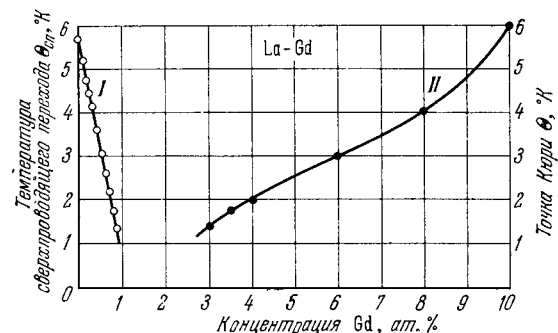


Рис. 25.40. Температуры сверхпроводящего перехода  $\Theta_{СП}$  (кривая I) и точки Кюри  $\Theta$  (кривая II) твердых растворов Gd в La (Маттиас и др. [668]).

факты, показывающие, что в системах, электронная конфигурация которых благоприятна для возникновения сверхпроводящего состояния, в то же время имеются условия, благоприятные для появления магнитного порядка, обусловленного  $s - f$ -обменом. И наоборот, в системах, не обладающих сверхпроводимостью, оказывается затрудненным и возникновение магнитного порядка. Так, например, согласно [668], добавление 10 ат.% Gd к Y, не являющемуся сверхпроводником, не приводит к ферромагнетизму. Однако добавление Gd к сверхпроводнику Th приводит к возникновению ферромагнетизма. Германиды и рутениды редких земель оказываются либо ферромагнетиками, либо сверхпроводниками. С другой стороны, в силицидах редких земель (за исключением  $\text{PrSi}_2$ ) не обнаруживается ни то ни другое явление (см. табл. 25.2). Таким образом, хотя в германидах и рутенидах РЗМ оба явления и не реализуются одновременно, тем не менее ясно, что в одних и тех же соединениях имеются условия, благоприятные для возникновения или того или другого явления, или их обопх.

\*) В работе [669] было высказано предположение, что в растворе La—Gd упорядочение носит не ферромагнитный, а антиферромагнитный характер. Однако Клейн [670] оспаривает это.

Сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма было обнаружено в работе [671] в системе  $(\text{CeRu}_2 - \text{GdRu}_2)$ . Из рис. 25.41 видно, например, что в сплаве с 8%  $\text{GdRu}_2$  при температуре  $5^\circ \text{K}$  возникает ферромагнетизм, а при понижении температуры, вблизи  $3^\circ \text{K}$  наблюдается переход в сверхпроводящее состояние при наличии ферромагнетизма. Пересечение кривых  $\Theta_{\text{СП}}$  и  $\Theta$  и соответственно область сосуществования

обоих состояний были обнаружены также в системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Os}_2$  [671].

Несмотря на экспериментальное обнаружение области составов сплавов, в которой одновременно реализуются сверхпроводимость и ферромагнетизм, результаты работы [671] не позволяют решить вопрос, реализуются ли эти состояния в одних и тех же элементах объема образца или, наоборот, в различных соседних элементах объема (что соответствовало бы, например, «криптоферромагнитной» структуре [673] со спиральной волной спиновой плотности с периодом порядка  $50 \text{ \AA}$  [674, 675]). Более определенную информацию дают calorиметрические и магнитные [676] исследования, согласно которым в сверхпроводящих ферромагнетиках сверхпроводимость не связана с отдельными мелкими участками, а охватывает, по-видимому, весь образец.

Влияние  $s-d$ -обмена на сверхпроводимость исследовано, например, в работах [677—680]. В работе [677] рассмотрено влияние примесей Cr, Mn, Fe, Co и Ni на  $\Theta_{\text{СП}}$  титана. Предполагалось, что добавление атомов с недостроенными  $3d$ -оболочками приведет, по аналогии со случаем атомов с недостроенными  $4f$ -оболочками, к понижению  $\Theta_{\text{СП}}$  растворителя. Однако в действительности было обнаружено значительное повышение  $\Theta_{\text{СП}}$ . Аналогичный рост  $\Theta_{\text{СП}}$  был обнаружен также в работе [678] при растворении Fe, Co и Ni в кристалле Zr. Одно из возможных объяснений этого явления

Таблица 25.2

Температуры сверхпроводящего перехода  $\Theta_{\text{СП}}$  и точки Кюри  $\Theta$   $^\circ\text{K}$  рутенидов редкоземельных металлов, Sc и Y

(из работ Маттиаса и др. [668])

Сверхпроводники	$\Theta_{\text{СП}}$	Ферромагнетики	$\Theta$
$\text{ScRu}_2$	1,67	$\text{PrRu}_2$	40
$\text{YRu}_2$	1,52	$\text{NdRu}_2$	35
$\text{LaRu}_2$	1,63	$\text{ErRu}_2$	13
$\text{CeRu}_2$	4,9		

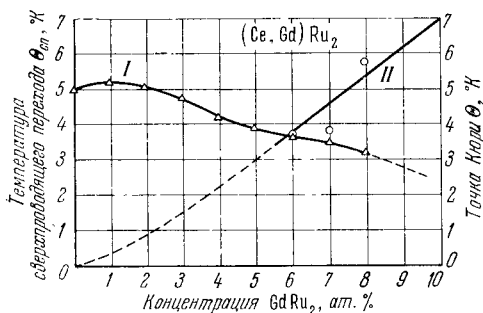


Рис. 25.41. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода (кривая I) и точки Кюри  $\Theta$  (кривая II) твердых растворов  $(\text{Ce, Gd})\text{Ru}_2$  от концентрации  $\text{GdRu}_2$  (в ат. %) (Маттиас и др. [671]).

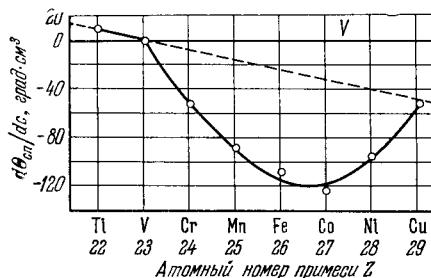


Рис. 25.42. Значение производной  $d\Theta_{\text{СП}}/dc$  ( $\Theta_{\text{СП}}$  — температура сверхпроводящего перехода) для V при добавлении к нему примесей (с концентрацией в 1 ат. %) других переходных  $3d$ -металлов (Мюллер [679]).

заключается в предположении об увеличении числа валентных электронов при растворении парамагнитных или ферромагнитных примесей. Однако примеси Re, Ru и Rh, обладающие таким же количеством валентных электронов, как и Mn, Fe и Co, но не имеющие заметного магнитного момента, дают меньшее увеличение  $\Theta_{\text{СП}}$ , чем Mn, Fe и Co. Поэтому в работе Маттиаса [677] было высказано мнение, что дополнительное повышение  $\Theta_{\text{СП}}$  обусловлено особым, отличным от индуцированного фононами взаимодействием электронов проводимости, специфическим для систем, содержащих магнитные ионы.

При добавлении Fe, а также других переходных  $3d$ -элементов к V было обнаружено [679] линейное уменьшение  $\Theta_{\text{СП}}$  с ростом концентрации примеси. Значения производной  $d\Theta_{\text{СП}}/dc$  ( $c$  — концентрация) при добавлении Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu к V изображены на рис. 25.42. Поскольку экспериментальные точки ложатся на кривую с минимумом, напоминаящую кривую рис. 25.38 для случая  $s-f$ -связи, можно было предположить, что причиной понижения  $d\Theta_{\text{СП}}/dc$  (дополнительного по сравнению с пунктирной прямой рис. 25.42) является  $s-d$ -обменная связь между электронами проводимости V и локализованными  $3d$ -электронами. Однако это предположение было отвергнуто в работе [681] в связи с тем, что даже при больших концентрациях Fe в V, Ti или Nb не была обнаружена температурная зависимость магнитной восприимчивости, которая указывала бы на наличие локализованных магнитных моментов.

**3. Теоретическая интерпретация.** Первое качественное объяснение обнаруженно-го в [668] понижения  $\Theta_{\text{СП}}$  у сверхпроводящего La при добавлении примесей редкоземельных элементов предложил Херринг [682], который считал, что  $s - f$ -обменная связь приводит к «подмагничиванию» электронов проводимости вблизи ионов магнитной примеси и соответственно к понижению свободной энергии системы. Это понижение оказывается более значительным для нормального, чем для сверхпроводящего состояния, так как последнее более устойчиво (благодаря наличию энергетической щели) по отношению к переходам электронов проводимости под влиянием внешнего возмущения. Поэтому разность свободных энергий нормального и сверхпроводящего состояний уменьшается с ростом концентрации магнитных примесей, что должно привести к уменьшению  $\Theta_{\text{СП}}$ .

Количественно гипотеза Херринга [682] была рассмотрена в работах [683, 684], где выяснилось, что, несмотря на простоту этого объяснения, оно связано с рядом трудностей. В частности, Сул и Маттиас [683] получили квадратичную зависимость для спада  $\Theta_{\text{СП}}$  с ростом концентрации примеси  $c$  (при малых  $c$ ), что противоречит, например, результатам экспериментов работы [668], где, как указывалось выше, наблюдалось линейное уменьшение  $\Theta_{\text{СП}}$  вплоть до  $1^\circ \text{K}$ . Линейную зависимость уменьшения  $\Theta_{\text{СП}}$  от  $c$  получили при малых  $c$  Бальтеншпергер [684]. Однако его рассмотрение, так же как и в [683], приводило к выводу, что переход из нормального в сверхпроводящее состояние должен быть первого рода при наличии магнитных примесей, что находится в противоречии с результатами опыта [674].

Другой подход к проблеме влияния магнитных примесей на  $\Theta_{\text{СП}}$ , основанный на учете времени релаксации  $\tau$ , обусловленного обменным рассеянием электронов проводимости спинами  $d$ - (или  $f$ -) оболочек, дали Абрикосов и Горьков [685]. Они считают, что  $s - d$ -обменное или  $s - f$ -обменное взаимодействие приводит к конечной величине времени жизни куперовских пар из электронов проводимости с антипараллельными проекциями спина, что ослабляет сверхпроводящую корреляцию и соответственно уменьшает  $\Theta_{\text{СП}}$ . С ростом концентрации магнитных примесей происходит уменьшение величины  $\tau$ , что приводит к уменьшению  $\Theta_{\text{СП}}$  с увеличением  $c$ . При малых значениях  $c$  уменьшение  $\Theta_{\text{СП}}$  происходит, согласно [685] и в соответствии с экспериментами [668], линейно; для больших  $c$  падение  $\Theta_{\text{СП}}$  происходит быстрее, и когда время релаксации  $\tau$  достигает некоторого критического значения  $\tau_{\text{кр}}$ , при котором величина  $\hbar/\tau_{\text{кр}}$  становится равной половине ширины энергетической щели чистого сверхпроводника (экстраполированной на  $T = 0^\circ \text{K}$ ), то величина  $\Theta_{\text{СП}}$  обращается в нуль \*).

Важным следствием работы [685] является вывод о возможности «безщелевой» сверхпроводимости, т. е. сверхпроводимости при нулевой щели в энергетическом спектре возбуждений, но при отличном от нуля параметре сверхпроводящего порядка. Согласно [685] «безщелевая» сверхпроводимость появляется при концентрации  $c_0 \approx 0,91 c_{\text{кр}}$ , где  $c_{\text{кр}}$  — концентрация парамагнитной примеси, при которой ширина щели обращается в нуль. Такой сверхпроводник может поглощать кванты любой энергии и его теплоемкость должна линейно зависеть от  $T$ . Этот вывод был качественно подтвержден в работе [686], где было обнаружено, что энергетическая щель  $\ln$  уменьшается с ростом концентрации Fe значительно быстрее, чем критическая температура (рис. 25.43). При этом, как видно из рисунка, эксперименты по методу туннельной константы [686] указывают на исчезновение энергетической щели при  $c_0 \approx 0,8$  ат. % Fe, в то время как измерения электрического сопротивления указывают на обращение  $\Theta_{\text{СП}}$  в нуль при большей концентрации  $c_{\text{кр}} \approx 2$  ат. % Fe. Хотя отношение  $c_0/c_{\text{кр}}$  оказывается при этом меньше значения 0,91, вытекающего из теории [685], тем не менее, учитывая экстраполяционный характер оценок работы [686], согласно теории с экспериментом следует считать вполне удовлетворительным также и в количественном отношении. Кроме того, Фульде и Маки [687] считают, что это расхождение объясняется, по-видимому, магнитным упорядочением моментов примесных атомов (см. также [737]).

Теории [682—685] не дают объяснения обнаруженному в [677] росту  $\Theta_{\text{СП}}$  титана при добавлении к нему примеси переходных элементов. Как указано выше, для интерпретации результатов опыта [677] оказалось необходимым допустить существование дополнительного взаимодействия электронов проводимости, специфического для металлов, содержащих парамагнитные ионы. Дополнительное взаимодействие может возникнуть, например, при наличии ферро- или антиферромагнитного упорядочения спинов  $d$ - или  $f$ -оболочек путем испускания и поглощения электронами проводимости виртуальных спиновых волн. В случае синглетных куперовских пар электронов про-

\*) Соответствующее уравнение для  $\Theta_{\text{СП}}$  можно привести к виду

$$[g(\xi) V]^{-1} = \int_0^{\hbar\omega_{\text{Д}}} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\varepsilon^2 + (\hbar/\tau)^2} \text{th} \frac{\varepsilon}{2k_{\text{B}}\Theta_{\text{СП}}}.$$

Это уравнение при  $\tau \rightarrow \infty$  переходит в выражение, полученное в теории БКШ (см. гл. 8), и дает обычное значение для  $\Theta_{\text{СП}}$  чистого сверхпроводника. При  $\tau < \infty$  для постоянства левой части этого уравнения необходимо, чтобы с уменьшением  $\tau$  уменьшалась и величина критической температуры  $\Theta_{\text{СП}}$ . При  $\hbar/\tau_{\text{кр}} = (1/2)\varepsilon_0(0)$  величина  $\Theta_{\text{СП}}$  в правой части этого уравнения обращается в нуль.

водимости взаимодействие, индуцированное виртуальными спиновыми волнами, имеет как для ферромагнетика [688], так и для антиферромагнетика [689] характер отталкивания и, следовательно, препятствует сверхпроводимости. В случае триплетных пар электронов проводимости взаимодействие, индуцируемое виртуальными спиновыми волнами может, согласно [690] носить характер притяжения и, следовательно, способствовать сверхпроводимости. В этой связи в [691] было высказано предположение, что рост  $\Theta_{сп}$  титана может быть обусловлен притяжением триплетных пар электронов проводимости, индуцированным виртуальными спиновыми волнами. Однако в условиях опыта [677] при концентрации  $3d$ -ионов, достигающей 30%, ферромагнитное упорядочение не возникало. Поэтому в опыте [677], по-видимому, отсутствовала возможность взаимодействия электронов проводимости посредством спиновых волн.

Другой механизм взаимодействия электронов проводимости, не связанный с наличием дальнего ферро- или антиферромагнитного порядка, предложили Вонсовский и Свирский [692]. Согласно [692, 693] виртуальные возбуждения мультиплетности (т. е. величины спина или полного момента количества движения)  $d$ - или  $f$ -оболочек индуцируют отталкивание синглетных пар электронов проводимости и тем самым способствуют понижению  $\Theta_{сп}$ . Этим можно, в частности, объяснить, каким образом примесь  $E_{II}$ , у которого в основном состоянии полный момент количества движения равен нулю, понижает  $\Theta_{сп}$  лантана наравне с другими редкоземельными примесями (рис. 25.39), в которых в основном состоянии этот момент отличен от нуля. В случае триплетных пар электронов проводимости возбуждения мультиплетности  $d$ - или  $f$ -оболочек могут, согласно [692, 693], индуцировать их притяжение и тем самым способствовать росту  $\Theta_{сп}$ .

Следует, однако, учесть, что образование триплетных пар электронов проводимости может в ряде случаев оказаться энергетически менее выгодным, чем образование синглетных пар электронов проводимости (так как переходы синглетных пар определяются четными, в то время как переходы триплетных пар определяются нечетными матричными элементами). В этих случаях дополнительное притяжение синглетных пар электронов проводимости может индуцироваться виртуальными возбуждениями уровней  $d$ - или  $f$ -оболочек, расщепленных кристаллическим полем [694]. По рассмотренной здесь проблеме см. также обстоятельный обзор Абрикосова [695].

## § 9. Эффект Кондо

1. **Опытные данные.** В ряде экспериментальных исследований начала 30-х годов [696—699] было обнаружено, что в нормальных и благородных металлах Au, Ag, Cu, Mg, Zn удельное электросопротивление как функция температуры  $\rho(T)$  довольно часто имеет ясно выраженный минимум в области достаточно низких температур (4,2—20° К) ниже которого иногда наблюдается максимум. Достаточно подробное описание экспериментальных данных можно найти в специальных обзорах по этому вопросу Ван ден Берга [700], к которым мы и отсылаем читателей. Зависимость  $\rho(T)$  и магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho_0 = f(T)$  измерялись в разбавленных растворах переходных  $3d$ - (Cr, Mn, Fe, Co и Ni),  $4d$ - (Mo, Ru, Rh, Pd) и  $5d$ - (Ta, Ir, Os, Re) металлов в Cu, Ag и Au. Алексеевский и Гайдуков [701] на основе своих измерений на образцах Au с исключительно малой примесью Fe установили для большого интервала температур эмпирическую формулу

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \ln \left( \frac{1}{T} \right), \quad (25.57)$$

где  $\rho_1(T)$  — нормальная зависимость ( $\approx \rho_0 + aT^2 + bT^5$ ), а  $\rho_2$  — некоторая постоянная. При более низких температурах  $\rho$  приближается к конечному пределу  $\rho_0$  (может также проходить через максимум).

2. **Теоретическая интерпретация.** Повышение величины  $\rho$  с понижением температуры указывало на существование какого-то специфического механизма рассеяния, интенсивность которого растет с понижением  $T$ . Вначале поиски этого механизма были безуспешны. Только в 1964 г. Кондо [702] впервые высказал мысль, что указанная низкотемпературная аномалия [минимум на кривой  $\rho(T)$ ] в нормальных металлах обусловлена наличием в их кристаллической решетке парамагнитных примесей. Позднее эта идея была проверена экспериментально измерениями электросопротивления

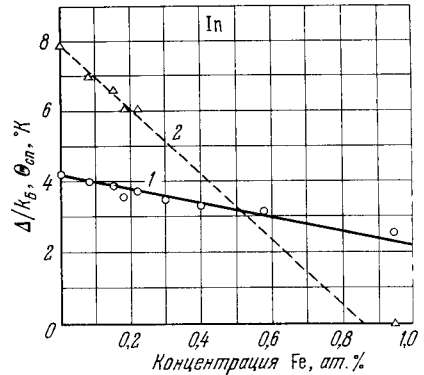


Рис. 25.43. Температура сверхпроводящего перехода  $\Theta_{сп}$  (прямая 1) и энергетическая щель  $\Delta$  (прямая 2) пленок In при различных концентрациях примеси Fe (Рейф и Вольф [686]).

металлов с контролируруемыми добавками магнитно активных примесных атомов (см. [700], а также [703, 704]).

Предположение Кондо было основано на результатах расчета затухания электронов проводимости  $\gamma$ , вызванного рассеянием их на примеси в высших приближениях по  $s - d$ -обмену. Если  $s - d$ -взаимодействие рассматривать по теории возмущения (с параметром малости  $A_{sd}/\zeta \ll 1$ ), то в первом неисчезающем порядке для  $\gamma(\epsilon)$  получается выражение  $\gamma_0$ , не зависящее от энергии электрона  $\epsilon$ :

$$\gamma_0 = A_{sd}^2 g(\zeta) S(S+1), \quad (25.58)$$

где  $A_{sd}$  — интеграл  $s - d$ -обмена,  $g(\zeta)$  — функция плотности состояний у поверхности Ферми,  $S$  — спин примеси. Затухание  $\gamma_0$  определяет вклад в электросопротивление металла, не зависящий от температуры —  $\rho_{sd}^0$ , который был давно известен (см., например, обзор [270]); при этом казалось вполне естественным, что учет более высоких приближений (относительно параметра  $A_{sd}/\zeta$ ) не может дать сколько-нибудь существенной «аномальной» температурной зависимости для  $s - d$ -обменного вклада в сопротивление  $\rho_{sd}(T)$ .

Однако Кондо [702] провел вычисления для  $\gamma$  в следующем порядке теории возмущения и получил неожиданный результат:

$$\gamma = \gamma_0 \left[ 1 - 4A_{sd}g(\zeta) \ln \frac{\zeta}{\epsilon} \right]. \quad (25.59)$$

В формуле (25.59) энергия электрона  $\epsilon$  отсчитывается от уровня Ферми  $\zeta$ , поэтому поправочный член в (25.59) неограниченно возрастает при  $\epsilon \rightarrow 0$ , иначе говоря, электроны в состояниях у поверхности Ферми испытывают очень сильное рассеяние на парамагнитной примеси. Результат (25.59) сразу же приводит к следующей формуле для удельного электросопротивления:

$$\rho_{sd}(T) = \rho_{sd}^{(0)} \left[ 1 - 4A_{sd}g(\zeta) \ln \frac{\zeta}{k_B T} \right]. \quad (25.60)$$

Из (25.60) видно, что при  $A_{sd} < 0$  (т. е. при антиферромагнитной  $s - d$ -связи) с уменьшением  $T$  величины  $\rho_{sd}$  логарифмически возрастает. Это возрастание электросопротивления является одним из наблюдаемых проявлений сильного  $s - d$ -обменного рассеяния электронов проводимости на парамагнитных примесных ионах, которое, собственно, и носит название *эффекта Кондо*. Из сравнения формул (25.60) и (25.57) видно, что теория Кондо находится в известном качественном согласии с экспериментом.

Расходимость поправки, полученной Кондо для  $\gamma$  в (25.59) при  $\epsilon \rightarrow 0$  указывала на то, что могут расходиться также и поправки в следующих приближениях. Это, по-видимому, указывало на резонансный характер эффекта вблизи поверхности Ферми. Абрикосов [705], используя особую диаграммную технику квантовой теории поля для спиновых операторов, просуммировал бесконечный ряд расходящихся членов, содержащих все степени  $\ln(\zeta/\epsilon)$ , и получил следующий результат:

$$\gamma(\epsilon) = \frac{\gamma_0}{[1 + 2A_{sd}g(\zeta) \ln(\zeta/|\epsilon|)]}. \quad (25.61)$$

Если второе слагаемое в знаменателе правой части формулы (25.61) меньше единицы, то все выражение можно разложить в ряд, и тогда первые два члена ряда совпадают с формулой (25.59), полученной Кондо [702].

Характерным теперь является существенная зависимость затухания  $\gamma(\epsilon)$  от знака интеграла  $s - d$ -обмена. Если  $A_{sd} > 0$ , то никакой особенности в выражении (25.61) не будет, но при  $A_{sd} < 0$  величина  $\gamma(\epsilon)$  расходится при некоторой энергии  $\epsilon = \epsilon_K$ , где

$$\epsilon_K = \zeta \exp \left[ - \frac{1}{2|A_{sd}|g(\zeta)} \right]. \quad (25.62)$$

Величину  $\epsilon_K$  принято называть *энергией Кондо*, а соответствующую ей температуру

$$T_K = \frac{\epsilon_K}{k_B}, \quad (25.63)$$

— *температурой Кондо*. Таким образом, при температурах порядка или ниже  $T_K$  или энергиях порядка или ниже  $\epsilon_K$  приближение, лежащее в основе вывода формулы (25.60), уже недостаточно. Таким образом, условием ее применимости являются

$$|\epsilon| \gg \epsilon_K, \quad \text{или} \quad T \gg T_K. \quad (25.64)$$

В связи с этим возникает вопрос, как себя ведут электроны, энергия которых лежит вблизи самой поверхности Ферми, т. е. при  $|\epsilon| \lesssim \epsilon_K$ , иначе, каковы же особенности поведения электросопротивления и других кинетических коэффициентов при  $T \lesssim T_K$ ?

Для ответа на этот вопрос были предприняты многочисленные исследования, состоящие главным образом в попытках найти адекватный математический аппарат.



Можно указать два направления в этих исследованиях. Одно из них было начато Сулом [706, 707], Малеевым [708] и Гинзбургом [709]. В нем используется аппарат формальной теории рассеяния и решение приводится с помощью соотношений аналитичности и унитарности амплитуды рассеяния. Используя только эти общие свойства, авторы этого «унитарного» направления получили формулы для амплитуды рассеяния (затухания) и для электросопровливания, пригодные (даже при  $A_{sd} < 0$ ) при температурах ниже  $T_K$ . При этом оказалось, что сечение рассеяния  $\sigma$  электронов проводимости на примеси [тесно связанное с затуханием  $\gamma(\epsilon)$ ] плавно возрастает с приближением к поверхности Ферми и достигает (при  $A_{sd} < 0$ ) на поверхности Ферми своего максимального значения, так называемого унитарного предела:

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k_F^2}, \quad (25.65)$$

где  $k_F$  — импульс на поверхности Ферми. Это означает, что при понижении температуры сопротивление перестает увеличиваться и подходит к конечному пределу при  $T \rightarrow 0$ . Измерения сопротивления, проведенные Дайбеллом и Стейертом [703] в сплавах  $\text{Cu} - \text{Fe}$  и  $\text{Cu} - \text{Cr}$  дают при экстраполяции  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  результаты, подтверждающие соотношение (25.65). Таким образом, теория «унитарного» направления дает, что резонансное рассеяние электронов проводимости на парамагнитной примеси, как оно понимается обычно, отсутствует.

Поэтому, согласно Малееву [710], наиболее последовательно развивающему концепцию унитарного подхода, особенность в рассеянии электронов проводимости на парамагнитной примеси соответствует так называемым «пороговым» особенностям, которые хорошо известны в теории рассеяния и возникают при упругом рассеянии вблизи порога неупругого канала. Отсюда следует вывод, что физический механизм эффекта Кондо нельзя интерпретировать в обычных терминах притяжения или отталкивания рассеиваемых частиц.

Второе направление в теории эффекта Кондо связано с работой Нагаока [711] и развивалось далее в работах [712—718]. Идея этого направления состоит в том, что поведение амплитуды рассеяния при  $A_{sd} < 0$  похоже на поведение амплитуды рассеяния электронов друг на друге в случае, когда их взаимодействие является притяжением. Однако хорошо известно, что для электронов это является признаком неустойчивости основного состояния и соответствует сверхпроводимости. Естественно и в случае эффекта Кондо предположить возникновение квазисвязанного состояния электрона с локализованным спином, причем речь идет не о связи самого заряда электрона с примесным спином, а о связи спиновой плотности электронов проводимости вблизи атома примеси с его локализованным спином. Поскольку такое явление может возникнуть при  $A_{sd} < 0$ , т. е. при антиферромагнитном взаимодействии электронного и примесного спинов, эффективный момент локализованного спина ниже  $T_K$  должен уменьшаться. В ряде работ (см., например, [719]) показано, что при  $S = 1/2$  локализованный момент полностью компенсируется ниже  $T_K$ . В связи с этим Шриффер [720] высказал идею, что все примеси переходных металлов в немагнитных металлах имеют локализованный спин, но у некоторых металлов температура Кондо выше точки плавления, а при более низких температурах электронное облако полностью экранирует спин примеси. В этом вопросе о связанном магнитном состоянии, возникающем ниже  $T_K$ , нет еще полной ясности и он находится в стадии интенсивного исследования (см., например, обзор [695]).

3. Эффект Кондо и магнитный порядок. Эффект Кондо экспериментально наблюдается в разбавленных растворах при малых концентрациях парамагнитной компоненты в отсутствие атомного магнитного порядка. Известно, однако, что даже при низких концентрациях такие сплавы могут быть ферро- или антиферромагнитными. Возникает естественный вопрос, как изменится эффект Кондо, если концентрация примесей будет увеличена настолько, что температура Кюри  $\Theta$  окажется выше температуры Кондо  $T_K$ ? Этот вопрос исследовался в работах Абрикосова [721], Изюмова и Кассан-Оглы [722], в которых показано, что магнитный порядок подавляет эффект Кондо.

Действительно, в отсутствие упорядочения локализованный спин имеет дискретный вырожденный уровень в металле и может быть ориентирован в кристалле любым образом. При магнитном порядке все парамагнитные примеси связаны косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости, отдельному спину соответствует тогда не один дискретный уровень, а целая (спин-волновая) полоса уровней шириной порядка  $k_B \Theta$ . Это должно приводить к «размыванию» эффекта Кондо. Однако следы его будут наблюдаться, если ширина спин-волновой полосы достаточно мала (она пропорциональна концентрации раствора). Если для спиновых волн и для электронов проводимости принять квадратичный закон дисперсии, то Изюмов и Кассан-Оглы [722] показали, что эффект Кондо не исчезает с повышением концентрации парамагнитной примеси до тех пор, пока не возникает ферромагнитное упорядочение, если только эффективная масса спиновой волны  $m_{\text{эфф}}^{(\text{сп. волн})}$  и электрона  $m$  не удовлетворяют неравенству

$$\frac{m_{\text{эфф}}^{(\text{сп. волн})}}{m} \gtrsim \ln \left( \frac{1}{2 |A_{sd}| g(\zeta)} \right). \quad (25.66)$$

Условие (25.66) одновременно является условием и для концентрации. Действительно, температура Кюри  $\Theta$  (следовательно, и ширина спин-волновой полосы энергий) пропорциональна концентрации примеси  $c$ , причем

$$\Theta \approx c A_{sd}^2 g(\zeta),$$

откуда имеем

$$\frac{m_{\text{эфф}}(\text{сп. волн})}{m} = \frac{a}{c A_{sd}^2 g^2(\zeta)}, \quad (25.67)$$

где  $a$  — некоторый численный параметр, зависящий от величины локализованного спина. Подставляем выражение (25.67) в (25.66), получаем условие для концентрации

$$c \leq \frac{a \exp \left[ -\frac{1}{2 |A_{sd}| g(\zeta)} \right]}{[A_{sd} g(\zeta)]^2} = c_K, \quad (25.68)$$

при которых эффект Кондо не исчезает в ферромагнитных разбавленных сплавах (если он имел место при более низких концентрациях парамагнитных примесей в отсутствие магнитного порядка). При самых больших значениях параметра  $|A_{sd}| g(\zeta)$ , еще совместимых с условием  $|A_{sd}| g(\zeta) \ll 1$  (это вообще условие применимости теории эффекта Кондо),  $c_K$  оказывается весьма малой величиной ( $\ll 1\%$ ). Практически, по-видимому, концентрация  $c_K$  оказывается меньше той, при которой в разбавленном сплаве  $\Theta > T_K$ . Из приведенного рассмотрения ясно, что эффект Кондо не может наблюдаться в обычных ферромагнитных переходных металлах и их сплавах друг с другом.

**4. Эффект Кондо и сверхпроводимость.** В § 8 достаточно подробно рассмотрен вопрос о влиянии парамагнитных примесей на сверхпроводимость. Здесь мы кратко отметим, что имеется интересная связь между эффектом Кондо, обусловленным  $s-d$ -связью электронов проводимости с парамагнитными ионами и сверхпроводимостью таких систем. Среди работ, посвященных этой проблеме, укажем на исследование Фаулера и Маки [723]. Абрикосова [724] и Гинзбурга [725]. В первых двух работах показано, что если  $T_K < \Theta_{\text{сп}}$  (где  $\Theta_{\text{сп}}$  относится к чистому сверхпроводнику), то связанные состояния не могут возникнуть. Если же  $T_K > \Theta_{\text{сп}}$ , то в присутствии эффекта Кондо  $\Theta_{\text{сп}}$  снижается. В работе же Гинзбурга [725], основанной на унитарном подходе, получено, что в случае если  $T_K \ll \Theta_{\text{сп}}$ , то  $\Theta_{\text{сп}}$  растет при наличии примесей. Экспериментально сосуществование эффекта Кондо и сверхпроводимости наблюдали Волкенштейн и Старцев [726], измерившие электросопротивление монокристалла Mo с очень небольшим содержанием примеси Fe (порядка  $2 \cdot 10^{-4}\%$ ) в области температур от 0,38 до 2,3° K. На рис. 25.44 показан график зависимости электросопротивления от температуры, из которого видно, что электросопротивление Mo возрастает с уменьшением температуры вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние (при  $\Theta_{\text{сп}} \approx 0,7^\circ \text{K}$ ). Интересно провести также исследования о зависимости функции  $\rho(T)$  при сосуществовании эффекта Кондо и сверхпроводимости от концентрации примеси, величины внешнего магнитного поля, а также выяснить влияние возбуждений мультиплетности (см. ниже п. 5) парамагнитной примеси на рассматриваемое явление.

**5. Возбуждение мультиплетности парамагнитных ионов и эффект Кондо.** Еще до появления работы Кондо [702] в работе ван Пески-Гинбергена [727] была высказана гипотеза, что низкотемпературный минимум в разбавленных растворах  $d$ -металлов в нормальных металлах вызван возбуждением мультиплетности пар соседних парамагнитных ионов, связанных обменным взаимодействием. Однако Лиу [728] установил, что для этих пар температура  $T_0$ , при которой наблюдается минимум на кривой  $\rho(T)$ , пропорциональна  $c^{1/3}$  ( $c$  — концентрация парамагнитной примеси). Этот теоретический вывод находился в резком противоречии с результатами эксперимента, согласно которым  $T_0 \sim c^{1/6}$ . Однако в работе Вонсовского и Свирского [693] было показано, что если рассматривать возбуждения мультиплетности отдельных парамагнитных ионов (а не их обменно связанные пары), то для  $T_0$  теория дает правильную зависимость от концентрации примеси:  $T_0 \sim c^{1/6}$ . Вонсовский и Свирский, используя введенный ими обобщенный (с учетом возбуждений мультиплетности) гамильтониан, получали для вклада

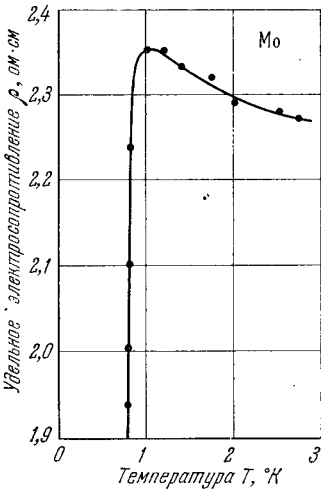


Рис. 25.44. Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла Mo вблизи температуры сверхпроводящего перехода (Волкенштейн и Старцев [726]).

от  $s - d$ -обмена в электросопротивление  $\rho_{sd}$  следующее выражение [692, 693]:

$$\rho_{sd} = \frac{3m^2 k_{\Phi}}{2\pi n e^2 \hbar^3} c \left[ |A_{sd}(q_{\Phi})|^2 \frac{\exp(\Delta/k_B T)}{1 + 3 \exp(\Delta/k_B T)} + \right. \\ \left. + 2 |\tilde{A}_{sd}(q_{\Phi})|^2 \frac{\exp(\Delta k_B T)}{[1 + 3 \exp(\Delta/k_B T)][1 + \exp(\Delta/k_B T)]} \right], \quad (25.69)$$

где  $m, e, n, k_{\Phi}$  — масса, заряд, концентрация, волновой вектор электронов проводимости на поверхности Ферми,  $\Delta$  — энергия возбуждения мультиплетности \*)  $|q_{\Phi}| = |k'_{\Phi} - k_{\Phi}|$  — модуль изменения волнового вектора электрона проводимости у поверхности Ферми, рассеиваемого на парамагнитной примеси,  $A_{sd}(q_{\Phi})$  и  $\tilde{A}_{sd}(q_{\Phi})$  — соответственно симметричные и антисимметричные (по отношению к орбитальным состояниям) Фурье-образы интеграла  $s - d$ -обмена на поверхности Ферми.

В области «высоких» температур по отношению к энергии  $\Delta$ , когда  $\Delta/k_B T \ll 1$ , из (25.69) следует, что

$$\rho_{sd} = \frac{3m^2 k_{\Phi}}{8\pi n e^2 \hbar^3} c \{ |A_{sd}(q_{\Phi})|^2 + |\tilde{A}_{sd}(q_{\Phi})|^2 + \\ + [ |A_{sd}(q_{\Phi})|^2 - |\tilde{A}_{sd}(q_{\Phi})|^2 ] (\Delta/4k_B T) \}. \quad (25.70)$$

Из (25.70) видно, что при условии

$$|A_{sd}(q_{\Phi})| > |\tilde{A}_{sd}(q_{\Phi})| \quad (25.71)$$

$\rho_{sd}$  уменьшается с ростом  $T$ . Добавляя к выражению (25.70) обычный фононный вклад в электросопротивление  $\rho_{\text{фон}} \sim T^5$  (для  $T \ll \Theta_D$ ), получаем для полного электросопротивления  $\rho$

$$\rho = \rho_{\text{фон}} + \rho_{sd} = \alpha T^5 + \beta + \frac{\gamma}{T}, \quad (25.72)$$

где  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$  — некоторые постоянные. Выражение (25.72) имеет минимум при  $T_0 = (\gamma/5\alpha)^{1/4}$ . Из (25.70) следует, что  $\gamma \sim c$ , поэтому  $T_0 \sim c^{1/6}$ , что согласуется с результатами эксперимента. Таким образом, проведенный расчет устраняет трудность, имеющуюся в работе [727], а также отличается от модели типа Кундо (см. выше), в которой минимум  $\rho$  должен быть только для  $A_{sd} < 0$ . В модели, основанной на учете возбуждений мультиплетности парамагнитных примесей, минимум  $\rho$  возможен при любом знаке  $A_{sd}$ , поскольку в формулу (25.69) входит квадрат модуля этого параметра.

В области температур, которые ниже  $\Delta$ , т. е. когда  $\Delta/k_B T \gg 1$ , электросопротивление имеет максимум. Согласно (25.69) последний наблюдается, если выполняется неравенство

$$|A_{sd}(q_{\Phi})| > 6^{1/2} |\tilde{A}_{sd}(q_{\Phi})|. \quad (25.73)$$

Это неравенство предполагает, что неравенство (25.71) тем более выполняется. Поэтому при понижении температуры по кривой  $\rho(T)$  сперва наблюдается минимум, а затем максимум. Далее при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$  выражение (25.69) преобразуется в обычную формулу для  $s - d$ -модели без учета возбуждений мультиплетности типа (25.57), а именно

$$\rho_{sd}^{(0)} = \frac{m^2 k_{\Phi}}{\pi n e^2 \hbar^3} c \left| \frac{1}{2} A_{sd}(q_{\Phi}) \right|^2 S(S+1). \quad (25.74)$$

Мы видим, таким образом, что предсказанное теорией [693] поведение электросопротивления полностью согласуется с экспериментальными результатами для разбавленных сплавов парамагнитных ионов в нормальных металлах. Однако следует заметить, что если  $\Delta$  означает внутри атомную обменную энергию изолированного атома, то условие «высоких» температур  $\Delta/k_B T \ll 1$  дает  $T \gtrsim 10\,000^\circ \text{K}$ . Это, конечно, не имеет отношения к объяснению низкотемпературного минимума электросопротивления сплавов, наблюдаемого при  $T_0 \approx 10^\circ \text{K}$ . Но если учесть, что ионы переходного элемента находятся в поле кристаллической решетки, то для  $\Delta$  получаем совершенно другую оценку. Расщепление мультиплетта в лигандном поле кубической симметрии, с одной стороны, дает расщепления больших масштабов ( $10\,000^\circ \text{K}$  для  $d$ -элементов и  $100^\circ \text{K}$  для  $f$ -элементов). С другой стороны, отклонения от кубической симметрии, обусловленные спин-орбитальной или спин-спиновой связью, приводит к добавочному смещению и расщеплению энергетических уровней обычно гораздо меньших. Например, для иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле рутила по экспериментальным данным (см., например, книгу [729]) находим для величины расщепления  $0,5 \text{ см}^{-1}$ , т. е.  $T \approx 0,5^\circ \text{K}$  и для иона  $\text{Fe}^{3+}$

\*) Расчет относится к случаю, когда в  $d$ -слое имеется всего два электрона, и поэтому изменение мультиплетности сводится только к триплет-синглетным переходам.

расщепление  $1,5 \text{ см}^{-1}$ , т. е.  $T \approx 1,5^\circ \text{ К}$ . Поэтому, если принять, что величина расщепления в лигандном поле  $\Delta$  порядка  $1^\circ \text{ К}$ , то температура  $T_0$  будет порядка  $10^\circ \text{ К}$ . Кроме того, можно такой анализ распространить и на систему, состоящую из  $d$ -слоя и ядра. В случае атома величина  $\Delta$  будет уже порядка расщепления СТС, т. е.  $\Delta/k_B \sim 0,01^\circ \text{ К}$ . В этом случае при  $T_0 \approx 10^\circ \text{ К}$  условие  $\Delta/k_B T_0 \ll 1$  заведомо выполняется.

Для окончательного решения вопроса о влиянии возбуждений мультиплетности на электросопровитвление спинов при низких температурах необходимы более детальные экспериментальные определения величин  $\Delta$  с привлечением различных — резонансных, рентгеноспектральных, оптических и т. п. методов.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 25

1. N. F. Mott, Adv. Phys. 13, 325 (1964).
2. W. J. Carr, Jr., Hand. Phys., Bd. 18/2, Springer-Verl. Berlin (1966).
3. P. Weiss, H. Piccard, Compt. rend. 166, 352 (1918).
4. P. Weiss, R. Forger, Compt. rend. 178, 1347 (1924); Ann. de phys. 5, 153 (1926).
5. Н. С. Акулов, Л. В. Киренский, J. Phys. USSR 9, 31 (1940).
6. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 8, 1104 (1938).
7. E. Warburg, Ann. der Phys. 13, 141 (1881).
8. L. F. Bates, J. phys. rad. 12, 459 (1951).
9. E. Villari, Ann. phys. chem. 126, 87 (1865).
10. J. P. Joule, Ann. Electr. Magn. Chem. 8, 219 (1842); Phil. Mag. 30, 76, 225 (1847).
11. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 52, 389 (1928).
12. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 10, 762 (1940).
13. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 67, 794; 69, 278, 822 (1931).
14. W. Heisenberg, Zs. Phys. 69, 287 (1931).
15. Н. С. Акулов, Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 3, 109 (1933).
16. Б. К. Джиренчи, Phys. Zs. UdSSR 10, 689 (1936).
17. Б. А. Введенский, С. Симонов, Phys. 38, 202 (1926).
18. H. Kirchner, Ann. der Phys. 27, 49 (1936).
19. Н. С. Акулов, И. П. Мазин, Я. И. Фельдштейн, ДАН СССР 71, 85f (1950).
20. К. В. Владимирский, ЖЭТФ 11, 313 (1941); ДАН СССР 41, 11 (1943).
21. W. P. Mason, Phys. Rev. 82, 715 (1951).
22. E. W. Lee, Rep. Prog. Phys. 18, 184 (1955).
23. E. W. Lee, Proc. Phys. Soc. 72A, 249 (1958).
24. R. R. Briss, Adv. Phys. 8, 252 (1959); Proc. Phys. Soc. 75, 8 (1960); 70B, 1093 (1957).
25. H. B. Callen, N. Goldbergy, J. Appl. Phys. 36, 976 (1965).
26. C. Holt, J. E. Thompson, Proc. Phys. Soc. 81, 148 (1963).
27. Я. С. Шур, Докторская диссертация, Казань, 1942.
28. Б. Л. Розинг, ЖРФХО 26, 253 (1894).
29. L. Masuyama, Sci. Rep. Tohoku Univ. 17, 1945 (1928).
30. Е. Титов, ЖЭТФ 8, 1132 (1938).
31. C. Radeloff, Zs. angew. Phys. 17, 247 (1964).
32. W. Döring, G. Simon, Ann. der Phys. 5, 373 (1960).
33. R. Веcker, Zs. Phys. 62, 253 (1930).
34. Д. А. Штуркин, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 661 (1947).
35. S. Кауа, Н. Такаки, J. Hokkaido Univ. 1, 227 (1935).
36. D. Kirckham, Phys. Rev. 52, 1162 (1937).
37. Н. Такаки, Zs. Phys. 105, 92 (1937).
38. Г. П. Дьяков, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 667 (1947).
39. Д. И. Волков, В. И. Чечерников, ЖЭТФ 27, 208 (1954).
40. W. D. Cornner, G. H. Hunt, Proc. Phys. Soc. 68A, 133 (1955).
41. L. R. Vickford, Jr., J. Parry, J. L. Stule, Phys. Rev. 99, 1210 (1955).
42. А. Я. Власов, В. А. Сафонов, И. Я. Сафонов, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 2, 15, (1959).
43. А. Я. Власов, И. Л. Гуськова, Изв. Сиб. отд. АН СССР № 3, 3 (1959).
44. А. Я. Власов, И. Л. Гуськова, ФММ 11, 207 (1961).
45. Ф. Н. Дунаев, М. К. Кузнецова, ФММ 12, 652 (1961).
46. N. Miyata, Z. Funatogawa, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-1, 279 (1962).
47. E. Tatsumoto, T. Okamoto, J. Phys., Soc. Japan 14, 1588 (1959).
48. R. Gersdorf, J. H. M. Stoelinga, G. W. Rathenau, J. Phys. Soc. Japan 17, Supl. B-1, 342 (1962); Physica 27, 381 (1961).
49. H. von Kempfen, K. Kohlhaas, H. Lange, Zs. Naturforsch. 21a, 1512 (1966).
50. Г. А. Петриковский, Э. М. Смокотин, Письма ЖЭТФ 5, 231 (1967).
51. C. Zener, Phys. Rev. 96, 1335 (1954).

52. Е. А. Туров, А. И. Минец, ЖЭТФ 38, 1847 (1960).
53. А. А. Гусев, ДАН СССР 98, 749 (1954); ЖЭТФ 29, 81, 895 (1955).
54. G. C. Fletcher, Proc. Phys. Soc. 68A, 1066 (1955).
55. Ch. Kittel, J. H. Van Vleck, Phys. Rev. 118, 1231 (1960).
56. H. B. Callen, E. R. Callen, Phys. Rev. 129, 578; 132, 991 (1963); 139, A455 (1965).
57. W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 39, 994 (1965).
58. H. B. Callen, J. Appl. Phys. 39, 519 (1968).
59. J. Канатори в сб. «Magnetism», (ed. G. T. Rado, H. Suhl), vol. I, Acad. press, N. Y. 1963, p. 127.
60. В. Карр, в сб. «Магнитные свойства металлов и сплавов», перевод с англ. под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, М., 1961, стр. 267.
61. Д. И. Волков, Д. И. Леонтьев, ДАН СССР 97, 995 (1954).
62. H. Takaki, Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 9, 507, 748 (1954).
63. E. W. Lee, Proc. Phys. Soc. A68, 65 (1955).
64. В. В. Дружинин, Ю. А. Лазарев, ФММ 5, 164 (1957).
65. H. Gengnagel, Naturwiss. 45, 81 (1958).
66. E. J. Langham, Brit. J. Appl. Phys. 14, 16 (1963).
67. В. И. Николоаев, А. И. Карчевский, В. Г. Циноев, Б. В. Васильев, ЖЭТФ 45, 480 (1963).
68. Ф. Н. Дунаев, В. М. Калинин, ФММ 12, 619 (1961); 15, 170 (1963).
69. Ф. Н. Дунаев, В. М. Калинин, В. В. Дружинин, ФММ 15, 652 (1963).
70. K. H. von Klitzing, Zs. Naturforschg. 18a, 1011 (1963).
71. H. S. Valson, J. Appl. Phys. 38, 1327 (1967).
72. J. Kranz, K. E. Wedemann, Zs. Metallkde 58, 188 (1967).
73. L. Berger, Phys. Rev. 138, A1083 (1965).
74. J. E. Goldman, R. Smoluchowski, Phys. Rev. 75, 140 (1949).
75. Г. П. Дьяков, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1254 (1958).
76. И. М. Пузей, Б. Молотилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1244 (1958).
77. С. И. Воскобойников, ФММ 6, 1011 (1958).
78. W. J. Carr, R. Smoluchowski, Phys. Rev. 83, 1236 (1951).
79. R. Smoluchowski, J. phys. rad. 12, 389 (1951).
80. М. Yamamoto, T. Nakanishi, J. Phys. Soc. Japan 13, 228 (1958); 17, 588 (1962).
81. Н. С. Акулов, Э. И. Али-Заде, К. П. Белов, ДАН СССР 65, 815 (1949).
82. A. Kussmann, G. Rittenberg, Ann. der Phys. 7, 173 (1950).
83. Д. И. Волков, ДАН СССР 97, 809 (1954).
84. Я. С. Шур, А. С. Хохлов, J. Phys. USSR 10, 540 (1946); 11, 77 (1947).
85. Я. С. Шур, Ф. Н. Дунаев, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 640 (1952).
86. В. А. Зайкова, Я. С. Шур, ФММ 14, 785 (1962).
87. З. Н. Булычева, Н. Н. Бородкина, Я. П. Селиский, ФММ 9, 3, 390 (1960).
88. З. Н. Булычева, М. М. Бородкина, В. Л. Сандомирская, ФММ 19, 152 (1965).
89. З. Н. Булычева, М. М. Бородкина, Сб. трудов УНИИЧМ, вып. 25, 146 (1962).
90. Г. П. Дьяков, ДАН СССР 68, 33 (1949), 76, 201 (1951); 82, 867 (1952); ЖЭТФ 23, 525 (1952); Вестник МГУ № 9, 43 (1949); № 5, 31, № 6, 45 (1951); № 3, 235 (1958); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1133 (1957); ФММ 6, 168 (1958).
91. Г. П. Дьяков, А. А. Козлов, ФММ 6, 576 (1958).
92. H. Sato, J. Appl. Phys. 29, 456 (1958).
93. Д. И. Волков, Вестник МГУ № 3, 52 (1960).
94. E. W. Lee, Proc. Phys. Soc. 67A, 381 (1954).
95. В. А. Зайкова, Я. С. Шур, ФММ 16, 614 (1963).
96. R. Vesker, Zs. Phys. 87, 547 (1933).
97. М. Корнетзки, Zs. Phys. 87, 560 (1933).
98. Д. Л. Симоненко, ЖЭТФ 7, 170 (1937).
99. Ф. Н. Дунаев, В. М. Калинин, ФММ 15, 170 (1963).
100. K. Azumi, J. E. Goldman, Phys. Rev. 93, 630 (1954).
101. И. Пузей, Б. Молотилов, А. Родьков, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1251 (1958).
102. H. Sato, Phys. Rev. 109, 802 (1958).
103. Т. Канеко, J. Phys. Soc. Japan 15, 463 (1960).
104. Ф. Н. Дунаев, Ю. Н. Ярошенко, ФММ 12, 620 (1961).
105. J. Nakamura, J. Nakajima, H. Takaki, J. Phys. Soc. Japan 16, 840 (1961).
106. Ф. Н. Дунаев, В. М. Калинин, ФММ 13, 153; 14, 462 (1962).
107. Ф. Н. Дунаев, В. М. Калинин, В. В. Сериков, ФММ 14, 781 (1962).
108. J. H. M. Stoelinga, G. de Vries, J. du Chatenier, Phys. Lett. 14, 6 (1965).
109. W. Döring, P. Kranse, Zs. angew. Phys. 22, 309 (1967).
110. R. R. Briss, S. R. Adamson, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 1, 63 (1968).

111. R. R. Briss, B. C. Hegarty, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 1, 789 (1968).
112. Y. Tino, T. Maedo, J. Phys. Soc. Japan 24, 729 (1968).
113. T. Tsuji, J. Phys. Soc. Japan 13, 1310 (1958).
114. R. C. Hall, J. Appl. Phys. 30, 1459 (1959).
115. И. Я. Дехтяр, Д. А. Левина, Укр. физ. журн. 8, 315 (1963).
116. J. A. J. Lourens, L. Alberts, Sol. State Comm. 2, 141 (1964).
117. J. H. M. Stoelinga, R. Gersdorf, G. de Vries, Physica 31, 349 (1965).
118. E. Fawcett, G. K. White, J. Appl. Phys. 38, 1320 (1967).
119. Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 10, 937 (1955).
120. Н. С. Акулов, ДАН СССР 106, 31 (1956).
121. L. Alberts, H. L. Alberts, Phil. Mag. 8, 2101 (1963); Physica 31, 1063 (1965).
122. J. A. J. Lourens, P. E. Viljoen, Physica 32, 1177 (1966).
123. G. N. Benninger, A. S. Pavlovic, J. Appl. Phys. 38, 1325 (1967).
124. G. M. Williams, A. S. Pavlovic, J. Appl. Phys. 39, 571 (1968).
125. E. Köster, Phys. Stat. Sol. 30, 455 (1968).
126. H. Ebert, A. Kussmann, Phys. Zs. 38, 437 (1937).
127. К. П. Белов, ДАН СССР 61, 807 (1948); ЖТФ 19, 661, 1032 (1949); ЖЭТФ 20, 54 (1950).
128. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, А. В. Педько, ЖЭТФ 40, 1562 (1961).
129. К. П. Белов, Е. П. Свирина, О. А. Маликова, ФТТ 4, 2829 (1962).
130. Р. З. Левитин, С. А. Никитин, ФММ 11, 848 (1961).
131. E. Lee, L. Alberts, Proc. Phys. Soc. 79A, 997 (1962).
132. S. Legvold, J. Alsted, J. Rhyne, Phys. Rev. Lett. 10, 509 (1963).
133. A. E. Clark, R. M. Buzorth, B. F. de Savage, Phys. Lett. 5, 100 (1963).
134. A. E. Clark, B. F. de Savage, R. M. Buzorth, Phys. Rev. 138, A216 (1965).
135. W. D. Corner, F. Hutchinson, Proc. Phys. Soc. 75, 781 (1960).
136. R. M. Buzorth, T. Wakiyama, J. Phys. Soc. Japan 18, 97 (1963).
137. J. K. Alsted, S. Legvold, J. Appl. Phys. 35, 1752 (1964).
138. К. П. Белов, Ю. В. Ергин, А. В. Педько, ЖЭТФ 49, 414 (1965).
139. W. Coleman, A. Pavlovic, J. Phys. Chem. Sol. 26, 691 (1965).
140. С. А. Никитин, ЖЭТФ 43, 31 (1962).
141. J. J. Rhyne, S. Legvold, Phys. Rev. 138, A507; 140, A2143 (1965).
142. К. П. Белов, Р. З. Левитин, Б. К. Пономарев, ЖЭТФ 49, 1733 (1965).
143. P. de V. du Plessis, L. Alberts, Sol. State Comm. 3, 251 (1965).
144. N. Goldberg, W. McCann, J. Appl. Phys. 35, 1026 (1964).
145. Б. Я. Пинес, Н. М. Гумен, Phys. State Sol. 8, 751 (1965).
146. A. V. Smith, R. V. Jones, J. Appl. Phys. 37, 1001 (1966).
147. Р. А. Висканян, Р. З. Левитин, В. А. Шуров, ЖЭТФ 54, 790 (1968).
148. Г. А. Петраковский, Э. М. Смокотин, ЖЭТФ 55, 2083 (1968).
149. С. П. Кунцевич, Ю. А. Мамалуй, А. С. Мильнер, ФТТ 10, 3495 (1968); ФММ 26, 610 (1968).
150. A. E. Clark, B. F. de Savage, W. Coleman, E. R. Callen, H. V. Callen, J. Appl. Phys. 34, 1296 (1963).
151. A. E. Clark, B. F. de Savage, E. R. Callen, J. Appl. Phys. 35, 1028 (1964).
152. В. П. Кирюхин, В. И. Соколов, ЖЭТФ 51, 428 (1966).
153. К. П. Белов, В. П. Кирюхин, В. И. Соколов, Письма ЖЭТФ 3, 329 (1966).
154. К. П. Белов, В. И. Соколов, Письма ЖЭТФ 4, 186 (1966); 6, 586 (1967).
155. D. E. Eastman, Phys. Rev. 148, 530 (1966).
156. T. G. Phillips, R. L. White, Phys. Rev. Lett. 16, 650 (1960); J. Appl. Phys. 38, 1222 (1967).
157. A. E. Clark, B. F. de Savage, N. Tsuya, S. Kawakami, J. Appl. Phys. 37, 1324 (1966).
158. P. J. Flanders, R. F. Pearson, J. L. Page, Brit. J. Appl. Phys. 17, 839 (1960).
159. R. Comstock, J. J. Raymond, J. Appl. Phys. 38, 3737 (1967).
160. S. Iida, J. Phys. Soc. Japan 22, 120 (1967).
161. A. E. Clark, J. J. Rhyne, E. R. Callen, J. Appl. Phys. 39, 573 (1968).
162. N. Tsuya, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. 8, 161 (1957); J. Appl. Phys. 29, 449 (1958).
163. J. C. Slonczewski, J. Appl. Phys. 30, 310S (1959); J. Phys. Chem. Sol. 15, 335 (1960); Phys. Rev. 122, 1367 (1961).
164. К. П. Белов, ЖЭТФ 19, 346 (1949).
165. A. Michels, A. Jaspere, J. de Boer, J. Strepland, Physica 4, 1007 (1937).
166. S. H. Liu, Phys. Rev. 127, 1889 (1962); J. Appl. Phys. 35, 1087 (1964).
167. Н. Такაკи, Я. Нагашии, J. Phys. Soc. Japan 13, 703 (1958).

168. H. E. Stauss, J. Appl. Phys. 30, 1648 (1959).
169. J. Pačes, P. Šuda, Чехосл. Физ. Журн. 11, 439, 602 (1961).
170. P. Chevenerard, Rev. mét. Mém. 14, 610 (1917).
171. К. П. Белов, А. В. Залесский, Кристаллография 3, 388 (1958).
172. K. Andres, Phys. Rev. 168, 708 (1968).
173. L. Alberts, P. de V. du Plessis, J. Appl. Phys. 39, 581 (1968).
174. C. E. Guillaume, Compt. rend. 125, 235 (1897).
175. К. П. Белов, Изв. АН СССР сер. физ. 11, 649 (1947).
176. К. П. Белов, О. И. Агосян, Изв. АН СССР сер. физ. 11, 654 (1947).
177. Е. И. Кондорский, В. Л. Седов, J. Appl. Phys. 31, 331S (1960).
178. R. Sontarz, H. Ratajczak, P. Šuda, Phys. stat. sol. 6, 909 (1964).
179. J. P. Reekstin, J. Appl. Phys. 38, 1449 (1967).
180. T. C. Rapp, F. G. West, J. Appl. Phys. 38, 2060 (1967).
181. Я. С. Шур, М. Г. Лужинская, К. Б. Власов, О. И. Ширяева, В. А. Зайкова, Изв. АН СССР сер. физ. 22, 1259 (1958); Труды ИФМ АН СССР, № 20, 131 (1958).
182. Л. Г. Ипатов, ЖТФ 29, 602 (1959).
183. В. Е. Кузнецов, ФММ 20, 199 (1965).
184. Л. В. Киренский, В. Е. Кузнецов, В. У. Усатов, ФММ 20, 221 (1965).
185. И. Я. Корнблит, ФТТ 8, 2579 (1966).
186. Н. А. Дорониц, Металлургия кальция, Металлургиздат, М., 1959.
187. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина, ФММ 16, 298 (1963).
188. G. K. White, S. B. Woods, Phil. Trans. Roy. Soc. A251, 273 (1958).
189. G. T. Meaden, P. Pelloux-Gervais, Cryogenics 5, 227 (1965).
190. Б. В. Сеницин, Стронций (Обзор литературы), Металлургиздат, М., 1962.
191. J. K. Alsted, R. V. Colvin, S. Legvold, Phys. Rev. 123, 418 (1961).
192. S. T. Sekula, R. H. Kernohan, G. R. Love, Phys. Rev. 155, 364 (1967).
193. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Химиздат, М. 1952.
194. J. K. Alsted, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. 121, 1637 (1961).
195. B. R. Coles, Adv. Phys. 7, 40 (1958).
196. Н. В. Волкенштейн, Л. М. Носкова, Труды ИФМ АН СССР, вып. 27, Свердловск 1968, стр. 130.
197. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, В. Е. Старцев, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 540 (1964).
198. S. Agrajs, G. R. Duntzger, Zs. Naturforsch. 21a, 1856 (1966).
199. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, Э. В. Галошина, В. Е. Старцев, Вопросы теории и применения редкоземельных металлов, Изд. «Наука», М., 1964.
200. R. V. Colvin, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. 120, 741 (1960).
201. H. Masamoto, H. Saito, M. Kikuchi, Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A18, Suppl. 84 (1966).
202. P. M. Hall, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. 116, 1446 (1959).
203. D. E. Hegland, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. 131, 158 (1963).
204. P. M. Hall, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. 117, 971 (1960).
205. R. W. Green, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. 122, 827 (1961).
206. А. И. Судовцев, Е. Е. Семеновко, ЖЭТФ 31, 525 (1956).
207. Е. Е. Семеновко, А. И. Судовцев, ЖЭТФ 42, 1022 (1962).
208. Е. Е. Семеновко, А. И. Судовцев, А. Д. Швец, ЖЭТФ 42, 1488 (1962).
209. Е. Е. Семеновко, А. И. Судовцев, Н. В. Волкенштейн, ЖЭТФ 45, 1387 (1963).
210. Е. И. Кондорский, О. С. Галкина, Л. А. Черникова, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1123 (1957).
211. Е. И. Кондорский, О. С. Галкина, Л. А. Черникова, ЖЭТФ 34, 1070 (1958).
212. P. Radhakrishna, M. Nielsen, Phys. stat. sol. 11, 111 (1965).
213. G. R. Taylor, C. Isin, R. V. Coleman, Phys. Rev. 165, 621 (1968).
214. G. K. White, R. J. Tainsh, Phys. Rev. Lett. 19, 165 (1967).
215. F. C. Schweiger, J. Silcox, Phys. Rev. Lett. 20, 101 (1968); J. Appl. Phys. 39, 2047 (1968).
216. Н. В. Волкенштейн, В. Е. Старцев, ЖЭТФ 46, 457 (1964).
217. Н. В. Волкенштейн, В. П. Дякина, В. А. Новоселов, В. Е. Старцев, ФММ 21, 674 (1966).
218. G. K. White, S. B. Woods, Canad. J. Phys. 33, 58 (1955); 35, 346 (1957).
219. S. Agrajs, G. R. Duntzger, J. Appl. Phys. 36, 3555 (1965).
220. А. П. Комар, В. В. Ключин, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 400 (1954).
221. К. П. Белов, А. А. Попова, Е. В. Талалаева, Кристаллография 3, 733 (1958).
222. К. П. Белов, С. А. Никитин, ЖЭТФ 42, 403 (1962).

223. К. П. Белов, С. А. Никитин, ФММ 13, 43 (1962).  
 224. К. П. Белов, А. Н. Горяга, Н. В. Волкова, ФТТ 7, 474 (1965).  
 225. К. П. Белов, М. А. Зайцев, А. М. Кадомцева, Т. Л. Овчинникова, ФТТ 7, 477 (1965).  
 226. E. Uchida, J. Phys. Soc. Japan 11, 27 (1956).  
 227. А. И. Сучков, ФММ 7, 317 (1959).  
 228. И. Г. Факидов, А. Я. Афанасьев, ФММ 6, 176 (1958).  
 229. Y. Shimomura, I. J. Tsubokawa, J. Phys. Soc. Japan 9, 19 (1954).  
 230. M. Rosenberg, P. Nicolaou, J. Bunge, Phys. stat. sol. 4, K125 (1964).  
 231. J. Volger, Semiconducting materials, Butterworths, London, 1951, p. 162.  
 232. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 16, 981 (1946).  
 233. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 617 (1947).  
 234. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 12, 337 (1948).  
 235. С. В. Вонсовский, УФН 48, 289 (1952).  
 236. А. И. Резанов, ДАН СССР 82, 885 (1952).  
 237. A. S. Joseph, A. C. Thorsen, Phys. Rev. Lett. 11, 554 (1963).  
 238. D. C. Tsui, Phys. Rev. 164, 669 (1967).  
 239. J. Ruvalds, L. M. Falicov, Phys. Rev. 172, 508 (1968).  
 240. R. W. Stark, D. C. Tsui, J. Appl. Phys. 39, 1056 (1968).  
 241. E. I. Zornberg, Sol. State Comm. 6, 729 (1968).  
 242. J. R. Anderson, A. V. Gold, Phys. Rev. Lett. 10, 227 (1963).  
 243. Ch. Kittel, Phys. Rev. Lett. 10, 339 (1963).  
 244. L. Berge, A. R. de Vroomen, J. Appl. Phys. 36, 2777 (1965).  
 245. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A153, 699; A156, 368 (1936).  
 246. A. H. Willson, Proc. Roy. Soc. A167, 580 (1938).  
 247. A. H. Willson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 49, 292 (1953).  
 248. W. G. Vaber, Proc. Roy. Soc. A158, 383 (1937).  
 249. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Phys. Zs. UdSSR 7, 292 (1935).  
 250. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 18, 219 (1948).  
 251. А. И. Резанов, ДАН СССР 92, 935 (1953).  
 252. А. И. Резанов, В. И. Черепанов, ДАН СССР 93, 441 (1953).  
 253. А. А. Бердышев, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1954.  
 254. А. А. Бердышев, С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 328 (1954).  
 255. Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 462 (1955).  
 256. Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 474 (1955).  
 257. Е. А. Туров, ФММ 6, 203 (1958).  
 258. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 447 (1955).  
 259. Ш. Ш. Абельский, Е. А. Туров, ФММ 10, 801 (1960).  
 260. А. А. Юдин, Вестник МГУ, сер. мат., мех., астр., физ. № 3, 81; № 4, 89 (1958).  
 261. T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, 58 (1956).  
 262. T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 22, 227 (1959).  
 263. P. G. de Gennes, J. Friedel, J. Phys. Chem. Sol. 4, 71 (1957).  
 264. I. Mannari, Prog. Theor. Phys. 22, 335 (1959).  
 265. I. Mannari, Prog. Theor. Phys. 26, 51 (1961).  
 266. T. van Peski-Tinbergen, A. J. Dekker, Physica 29, 917 (1963).  
 267. D. A. Goodings, Phys. Rev. 132, 542 (1963); J. Appl. Phys. 34, 1370 (1963).  
 268. M. Rösler, Phys. stat. sol. 5, 583 (1964); 9, K27, K31 (1965).  
 269. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН 77, 377 (1962).  
 270. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, УФН 78, 3 (1962).  
 271. F. Hartmann-Voutron, Phys. kondens. Materie 4, 114 (1965).  
 272. Е. А. Туров, Н. А. Волошинский, Труды 10 Международной конференции по физике низких температур (LT-10) т. IV, А 16, ВИНТИ, М., 1967, стр. 105.  
 273. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).  
 274. H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 17, 145 (1957).  
 275. Вудинь Кы, ЖЭТФ 51, 476 (1966).  
 276. J. M. Winter, Phys. Rev. 124, 452 (1961).  
 277. A. I. Schindler, B. C. La Roy, J. Appl. Phys. 37, 3610 (1966).  
 278. J. Аррел, Phil. Mag. 8, 1071 (1963).  
 279. В. П. Дьякина, Н. В. Волкенштейн, ФММ 26, 628 (1968).  
 280. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. 47, 571 (1935).  
 281. H. Hasegawa, S. Wakoh, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 20, 1865 (1965).  
 282. J. Yamashita, M. Makuchi, S. Wakoh, J. Phys. Soc. Japan 18, 999 (1963).  
 283. S. Wakoch, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 19, 1342 (1964).  
 284. Ш. Ш. Абельский, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1964.  
 285. R. J. Weiss, A. S. Marotta, J. Phys. Chem. Sol. 9, 302 (1959).  
 286. J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 27, 772 (1962). ❏ ❏



287. D. J. Kim, Prog. Theor. Phys. 31, 921 (1964).  
 288. B. H. K а щ е е в, ФММ 21, 296 (1966).  
 289. H. E. Nigh, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 132, 1092 (1963).  
 290. N. F. Mott, K. W. H. Stevens, Phil. Mag. 2, 1364 (1957).  
 291. R. J. Elliott, Phys. Rev. 94, 564 (1954).  
 292. R. N. James, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 88, 1092 (1952).  
 293. С. В. В о н с о в с к и й, М. С. С в и р с к и й, ЖЭТФ 47, 1354 (1964); 49, 682 (1966); J. Appl. Phys. 39, 649 (1968).  
 294. A. R. Mackintosh, Phys. Rev. Lett. 9, 90 (1962).  
 295. H. Miwa, Prog. Theor. Phys. 28, 208 (1962).  
 296. R. J. Elliott, F. H. Wedgwood, Proc. Phys. Soc. 81, 846 (1963).  
 297. R. J. Elliott, Phys. Rev. 124, 346 (1961).  
 298. T. A. Kaplan, Phys. Rev. 124, 329 (1961).  
 299. К. У о с и д а, Н. М и в а, Prog. Theor. Phys. 26, 693 (1961).  
 300. И. Е. Д з я л о ш и н с к и й, ЖЭТФ 47, 992 (1964).  
 301. S. Legvold, F. H. Spedding, H. J. Born, J. Appl. Phys. 32, 2543 (1961).  
 302. K. Niira, Phys. Rev. 117, 129 (1960).  
 303. A. R. Mackintosh, Phys. Lett. 4, 140 (1963).  
 304. R. V. Colvin, S. Arajs, Phys. stat. sol. 4, 37 (1964).  
 305. M. A. Curry, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. 117, 953 (1960).  
 306. J. Seiden, Compt. rend. 252, 1922, 3550; 253, 812 (1961).  
 307. B. Lüthi, H. Rohrer, Sol. State Comm. 3, 257 (1965).  
 308. С. И. М а ш а р о в, ФММ 21, 481 (1966).  
 309. С. И. М а ш а р о в, Phys. stat. sol. 21, 747 (1967).  
 310. С. И. М а ш а р о в, ФММ 26, 577 (1968).  
 311. C. W. Chen, Sol. State Comm. 3, 231 (1965); J. Appl. Phys. 37, 1026 (1966).  
 312. C. C. Chao, J. Appl. Phys. 37, 2081 (1966).  
 313. D. T. Peterson, D. F. Page, R. B. Rump, D. K. Finnemore, Phys. Rev. 153, 701 (1967).  
 314. J. A. Mydosh, M. P. Kawatra, J. I. Budnick, Phys. Lett. 24A, 421 (1967).  
 315. J. Poppewell, P. G. Arnold, P. M. Davies, Proc. Rhy. Soc. 92, 177 (1967).  
 316. L. Colquitt, Jr., Phys. Rev. 139, A1857 (1965).  
 317. W. Kroll, Zs. Phys. 80, 50 (1933); 81, 425 (1933).  
 318. M. Rosenberg, Phil. Trans. Roy. Soc. A247, 441 (1955).  
 319. N. G. Väcbund, J. Phys. Chem. Sol. 20, 1 (1961).  
 320. К. К а в а с а к и, Prog. Theor. Phys. 29, 801 (1963).  
 321. Р. И. Г у р ж и, ЖЭТФ 46, 719 (1964).  
 322. S. H. Shagar, Phys. Rev. Lett. 13, 237 (1964).  
 323. F. Richter, R. Kohlhass, Zs. Naturforschg. 19a, 1632 (1964).  
 324. Я. М. Беккер, ФТТ 7, 1545 (1965).  
 325. Н. Г. Алиев, Н. В. Волкенштейн, ФТТ 7, 2560 (1965), ФММ 19, 793 (1965).  
 326. Л. Э. Гуревич, Г. А. Роман, ФТТ 8, 525 (1966).  
 327. A. W. Joski, K. P. Sinha, Proc. Phys. Soc. 88, 985 (1966).  
 328. M. S. R. Chari, Phys. Stat. Sol. 19, 169 (1967).  
 329. J. T. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. 20, 1034 (1968).  
 330. В. А. Царев, Письма ЖЭТФ 8, 656 (1968).  
 331. В. В. Тарасенко, ФТТ 10, 1486 (1968).  
 332. В. Е. Зиновьев, Р. П. Кренцис, П. В. Гельд, ФММ 25, 1137 (1968).  
 333. В. Е. Зиновьев, Р. П. Кренцис, Л. Н. Петрова, П. В. Гельд, ФММ 26, 60 (1968).  
 334. Д. А. Гольдгаммер, Учен. записки МГУ, № 8 (1889); Учен. записки Каз. ун-та, кн. 4, 109 (1899).  
 335. П. И. Бахметьев, Wied. Ann. 43, 723 (1891).  
 336. W. Gerlach, Ann. der Phys. 8, 649 (1931); 12, 849 (1932).  
 337. W. Gerlach, H. Schneiderchan, Ann. der Phys. 6, 772 (1930).  
 338. E. Engler, Ann. der Phys. 14, 589 (1932); Zs. Phys. 74, 748 (1932).  
 339. H. H. Rotter, Proc. Phys. Soc. 49, 671 (1937).  
 340. И. Г. Фикадов, Н. П. Гражданкина, ДАН СССР 76, 847 (1950).  
 341. Н. С. Акулов, Zs. Phys. 59, 254 (1930); 80, 693 (1933).  
 342. J.-P. Jan, Solid State Physics, vol. 5, Acad. press, N. Y., 1957, p. 4.  
 343. Д. С. Штейнберг, Ф. Мирошниченко, Phys. Zs. UdSSR 3, 92, 602 (1933); 5, 241 (1934).  
 344. П. Храмов, Л. Львова, Zs. Phys. 89, 443 (1934).  
 345. Д. Феденев, ЖЭТФ 5, 886 (1935); 23, 828 (1953).  
 346. К. П. Белов, ЖЭТФ 5, 396 (1935); 8, 453 (1938).  
 347. Н. С. Акулов, Р. Г. Аннаев, ЖЭТФ 8, 334 (1938).  
 348. Р. Г. Аннаев, J. Phys. USSR 2, 289 (1945); ЖЭТФ 15, 529 (1945); ДАН СССР, 60, 639; 61, 1009 (1948); 67, 41 (1949).  
 349. Р. Г. Аннаев, ДАН СССР 64, 45 (1949); 66, 107 (1949).

350. Р. Г. Аннаев, Изв. туркм. фил. АН СССР № 4, 86 (1950).
351. Д. Феденев, А. Усков, Techn. Phys. USSR 5, 309 (1938).
352. Д. И. Волков, ЖЭТФ 9, 444, 798 (1939).
353. К. П. Белов, Д. М. Волков, ЖТФ 9, 1529 (1939).
354. Д. Феденев, И. Вampiлов, ЖЭТФ 9, 994 (1939).
355. К. П. Белов, ЖЭТФ 9, 685, 695 (1939).
356. Н. С. Акулов, Д. И. Волков, К. П. Белов, ЖЭТФ 5, 946 (1935).
357. П. Л. Капица, Proc. Roy. Soc. A119, 358 (1928); A123, 292 (1929).
358. W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. A109, 250, 570 (1925); Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 800 (1925).
359. S. Kaya, Sci. Rep. Tohoku Univ. 17, 1027 (1928).
360. Н. Н. Роттер, Phil. Mag. 13, 233 (1931); Proc. Roy. Soc. A132, 560 (1932).
361. Я. С. Шур, В. И. Дрожжина, ЖТФ 18, 149 (1948).
362. А. П. Комар, И. И. Портнягин, ДАН СССР 60, 569 (1948).
363. L. Vates, Proc. Phys. Soc. 58, 153 (1946).
364. С. В. Вонсовский, ЖТФ 18, 145 (1948).
365. R. Gans, J. Harlem, Ann. der Phys. 15, 516 (1932).
366. W. Döring, Ann. der Phys. 32, 259 (1938).
367. Н. С. Van Elst, Physica 24, 173 (1958); 25, 708 (1959).
368. Т. Д. Зотов, Я. С. Шур, ДАН СССР 86, 267 (1952).
369. И. Г. Факидов, Н. П. Гражданкина, А. К. Кикоин, ДАН СССР 68, 491 (1949).
370. И. Г. Фикадов, Н. П. Гражданкина, ДАН СССР 75, 19 (1950).
371. К. П. Белов, ДАН СССР 71, 261 (1950).
372. К. П. Белов, П. К. Панина, ЖЭТФ 21, 809 (1951).
373. Д. И. Волков, В. В. Зубов, ДАН СССР 71, 863 (1950).
374. П. А. Халилеев, Phys. Zs. UdSSR 7, 108 (1935).
375. L. W. McKeehan, Phys. Rev. 36, 948 (1930).
376. В. И. Зайцев, ЖЭТФ 19, 95 (1949).
377. В. И. Дрожжина, М. Г. Лужинская, В. М. Морозова, Я. С. Шур, Труды Ин-та физики металлов АН СССР № 15, 42 (1954).
378. A. Isin, R. V. Colleman, Phys. Rev. 137, A1609 (1965); 142, 372 (1966); J. Appl. Phys. 37, 1028 (1966).
379. И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов, ЖЭТФ 30, 220 (1955).
380. E. Fawcett, W. A. Reed, Phys. Rev. Lett. 9, 336 (1962); Phys. Rev. 131, 2463 (1963).
381. К. П. Белов, И. В. Буров, Ю. В. Ергин, А. В. Педько, Е. М. Савицкий, ЖЭТФ 47, 860 (1964).
382. A. R. Maskintosh, L. E. Sprane, Sol. State Comm. 2, 383 (1964).
383. И. К. Кикоин, Т. Н. Игошева, ЖЭТФ 46, 67, 1923 (1964).
384. И. К. Кикоин, Н. А. Бабушкина, Т. И. Игошева, ФММ 10, 4, 488 (1960).
385. Н. Роттер, Proc. Roy. Soc. A146, 362 (1934).
386. W. H. Kleiner, Phys. Rev. 142, 318 (1966).
387. С. В. Вонсовский, К. П. Родионов, ДАН СССР 75, 643 (1950).
388. С. В. Вонсовский, Л. Я. Кобелев, К. П. Родионов, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 569 (1952).
389. С. В. Вонсовский, К. П. Родионов, Труды Ин-та физики металлов, АН СССР № 15, 3 (1954).
390. К. П. Родионов, Труды Ин-та физики металлов АН СССР № 15, 10 (1954).
391. К. П. Родионов, В. Г. Шавров, ФММ 4, 385 (1957).
392. J. Smit, Physica 16, 612 (1951); 21, 877 (1955); 24, 39 (1958); Thesis, University of Leiden (1956).
393. J. Luttinger, Phys. Rev. 112, 739 (1958).
394. V. A. Marsocci, Phys. Rev. 137, A1842 (1965).
395. Н. А. Бабушкина, ФТТ 7, 2540 (1965).
396. Н. В. Волкенштейн, В. П. Дьякина, Письма ЖЭТФ 4, 396 (1966).
397. P. N. Dheer, Phys. Rev. 156, 637 (1967).
398. J. E. Christopher, A. Isin, R. V. Colleman, J. Appl. Phys. 38, 1322 (1967).
399. R. H. Walden, R. F. Cotellesa, J. Appl. Phys. 38, 1335 (1967).
400. Ш. Ш. Абельский, Ю. П. Ирхин, ФТТ 10, 2245 (1968).
401. W. A. Reed, E. Fawcett, J. Appl. Phys. 35, 754 (1964).
402. C. Schüller, Zs. angew. Phys. 15, 218 (1963).
403. Ч. Базан, Acta phys. Polon. 28, 777 (1965).
404. В. Г. Шавров, ФММ 13, 663 (1962).
405. Н. И. Давиденко, ФТТ 4, 3396 (1962).
406. F. Dannhauser, Zs. Phys. 166, 519 (1962).
407. Y. Toyozawa, Techn. Rep. ISSP, Ser. A, № 37 (1962).
408. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, Изв. АН СССР, сер. физ. 27, 1487 (1963).
409. А. А. Абдурахманов, Изв. АН УзССР 1, 79 (1964).

410. L. Berger, *Physica* 30, 1141 (1964).
411. В у-д и н ь К ы, *Phys. stat. sol.* 15, 739 (1966); ФММ 23, 400 (1967).
412. Л. Н. Петрова, ФТТ 10, 12 (1968).
413. Л. А. Шишкин, ФММ 26, 399 (1968).
414. A. Kundt, *Wied. Ann.* 49, 257 (1893).
415. A. W. Smith, *Phys. Rev.* 30, 1 (1910).
416. A. W. Smith, R. W. Sears, *Phys. Rev.* 34, 1466 (1929).
417. E. M. Pugh, *Phys. Rev.* 36, 1503 (1930).
418. E. M. Pugh, T. W. Lipper, *Phys. Rev.* 42, 709 (1932).
419. И. К. Кикоин, *Phys. Zs. UdSSR* 9, 1 (1936).
420. E. M. Pugh, *Phys. Rev.* 32, 824 (1928).
421. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ФММ 2, 377 (1956).
- 421a. А. П. Комар, Н. В. Волкенштейн, ДАН СССР 60, 785 (1948).
422. Н. В. Волкенштейн, М. И. Турчинская, ПТЭ № 4, 159 (1959).
423. E. M. Pugh, N. Rostoker, A. I. Schindler, *Phys. Rev.* 80, 688 (1950).
424. И. К. Кикоин, ЖЭТФ 10, 1242 (1940).
425. H. Kammerlingh-Oppnes, E. Oosterhuis, *Leid. Comm.*, № 139e (1936).
426. В. В. Парфенов, В. Р. Абельс, ДАН СССР 82, 877 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 597 (1952).
427. E. M. Pugh, N. Rostoker, A. I. Schindler, *Phys. Rev.* 83, 208 (1951).
428. J. P. Jan, H. M. Gijssman, *Physica* 18, 339 (1952).
429. A. I. Schindler, E. M. Pugh, *Phys. Rev.* 89, 295 (1953).
430. S. Foner, E. M. Pugh, *Phys. Rev.* 91, 20 (1953).
431. E. M. Pugh, N. Rostoker, *Rev. Mod. Phys.* 25, 151 (1953).
432. J. P. Jan, *Helv. Phys. Acta* 25, 677 (1955).
433. C. Koop, *Phys. Rev.* 95, 843 (1954).
434. A. I. Schindler, E. I. Salkovitz, *Phys. Rev.* 99, 1251 (1955).
435. S. Foner, *Phys. Rev.* 88, 955 (1952); 99, 1079 (1955); 101, 1648 (1956); 107, 1543 (1957).
436. E. A. Ascher, *Helv. Phys. Acta* 28, 667 (1955).
437. F. E. Allison, E. M. Pugh, *Phys. Rev.* 102, 1281 (1956); 107, 103 (1957).
438. А. В. Черемушкина, ФММ 6, 268 (1958); Вестн. МГУ, сер. мат., мех., физ. № 1, 121 (1958).
439. D. Rivier, *Helv. Phys. Acta* 30, 474 (1957); 35, 262 (1962).
440. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 35, 85 (1958).
441. Н. С. Акулов, А. В. Черемушкина, ДАН СССР 98, 35 (1954); 102, 45 (1955); ЖЭТФ 31, 152 (1956); 35, 518 (1958).
442. И. К. Кикоин, Е. М. Буряк, Ю. А. Муромкин, ДАН СССР 125, 1011 (1959).
443. А. И. Карчевский, В. И. Николаев, ФММ 11, 519 (1961); 12, 372 (1961).
444. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ЖЭТФ 38, 64 (1960).
445. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, И. К. Григорова, ФММ 19, 633 (1965).
446. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, В. П. Широковский, ФММ 11, 152 (1961).
447. S. Kevane, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* 91, 1372 (1953).
448. G. Anderson, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* 111, 1257 (1958).
449. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, Изв. АН СССР сер. физ. 25, 1379 (1961).
450. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ЖЭТФ 44, 825 (1963).
451. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ФММ 18, 26 (1964).
452. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, В. Е. Старцев, Э. В. Галюшина, Сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов», Изд. «Наука», М., 1964, стр. 79.
453. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ФММ 20, 508 (1965).
454. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ФТТ 7, 3215 (1965).
455. Н. В. Волкенштейн, И. К. Григорова, Г. В. Федоров, ЖЭТФ 50, 1505 (1966).
456. Н. В. Волкенштейн, Г. В. Федоров, ФТТ 8, 1895 (1966).
457. Н. В. Волкенштейн, И. К. Григорова, Г. В. Федоров, ЖЭТФ 51, 780 (1966).
458. R. S. Lee, S. Legvold, *Phys. Rev.* 162, 431 (1967).
459. Н. А. Бабюшкина, ФТТ 7, 3026 (1965).
460. J. J. Rhyne, *Phys. Rev.* 172, 523 (1968).
461. Ю. П. Ирхин, Докторская диссертация, Свердловск, 1968.
462. Н. С. Акулов, *Zs. Phys.* 87, 788 (1934).
463. В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ 9, 262 (1939).
464. В. Е. Рудницкий, ЖЭТФ 10, 744 (1940).
465. R. Hulme, *Proc. Roy. Soc. A135*, 237 (1932).

466. А. Г. Самойлович, Б. Л. Коньков, ЖЭТФ 20, 783 (1950).  
 467. Н. П. Патрахин, Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 604 (1952).  
 468. L. Bouckaert, M. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50, 58 (1936).  
 469. R. Karplus, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 95, 1154 (1954).  
 470. E. N. Adams, E. I. Blound, J. Phys. Chem. Sol. 10, 286 (1959).  
 471. C. Strachan, A. M. Murray, Proc. Phys. Soc. 73, 435 (1959).  
 472. W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 108, 590 (1957).  
 473. Ю. М. Каган, Л. А. Максимов, ФТТ 7, 530 (1965).  
 474. Ю. П. Ирхин, А. Н. Волошинский, Ш. Ш. Абельский, Phys. stat. sol. 22, 309 (1967).  
 475. Ю. П. Ирхин, В. Г. Шавров, ЖЭТФ 42, 1233 (1962).  
 476. Л. Э. Гуревич, И. Н. Ясиевич, ФТТ 4, 2854 (1962); 5, 2622 (1963).  
 477. H. R. Lerbauх, Phys. Rev. 150, 384 (1966).  
 478. Ш. Ш. Абельский, Ю. П. Ирхин, ФММ 14, 641 (1962).  
 479. Н. В. Волкенштейн, В. А. Новоселов, В. Е. Старцева, ЖЭТФ 60, 1078 (1971).  
 480. Ю. П. Ирхин, Ш. Ш. Абельский, ФТТ 6, 1635 (1964).  
 481. H. Brooks, Phys. Rev. 58, 909 (1940).  
 482. Л. Э. Гуревич, И. Н. Ясиевич, ФТТ 7, 582 (1965).  
 483. А. Н. Волошинский, ФММ 18, 492 (1964).  
 484. J. Kondo, Techn. Rept. ISSP, ser. A, № 45 (1962).  
 485. Д. И. Волков, Т. М. Козлова, Г. А. Шафигуллина, ФММ 26, 1101 (1968).  
 486. Д. И. Волков, Т. М. Козлова, Г. А. Шафигуллина, ФММ 27, 67 (1969).  
 487. Ю. П. Ирхин, В. Г. Постовалов, ФТТ 8, 437 (1966); 9, 1262 (1967).  
 488. R. Huguenan, D. Rivier, Helv. Phys. Acta 34, 770 (1961); 38, 900 (1965).  
 489. А. А. Абдурахманов, Вестн. МГУ, сер. физ., астр., № 2, 67 (1964).  
 490. M. Peter et al., Helv. Phys. Acta 44, 345 (1971).  
 491. Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 45, 511 (1963).  
 492. Е. И. Кондорский, Р. П. Васильева, ЖЭТФ 45, 401 (1963).  
 493. Е. И. Кондорский, ЖЭТФ 48, 506 (1965).  
 494. Д. И. Волков, Г. М. Козлова, ЖЭТФ 48, 65 (1965); ФММ 20, 355 (1965).  
 495. Г. М. Козлова, Вестн. МГУ 20, сер. III, № 5, 24 (1965).  
 496. A. C. Ehrlich, R. Hugnenin, D. Rivier, J. Phys. Chem. Sol. 28, 253 (1967).  
 497. F. E. Maganzana, Phys. Rev. 160, 421 (1967).  
 498. V. Christoph, Phys. stat. sol. 26, K17 (1968); Ann. der Phys. 22, 219 (1969).  
 499. Ш. Ш. Абельский, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ 44, 230 (1963); ФММ 19, 282 (1965).  
 500. J. Lavine, Phys. Rev. 114, 482 (1959); 122, 1273 (1961).  
 501. К. П. Белов, Е. П. Свирина, ЖЭТФ 37, 1212 (1959).  
 502. Е. П. Свирина, ФТТ 6, 3378 (1964).  
 503. Т. Окамура, J. Torizuka, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A3, 352 (1950).  
 504. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ 47, 298 (1964).  
 505. H. W. Lehmann, Phys. Rev. 163, 488 (1967); J. Appl. Phys. 39, 666 (1968).  
 506. А. А. Самохвалов, И. Г. Факидов, ФММ 4, 249 (1957).  
 507. W. Mann, Ann. der Phys. 2, 122 (1959).  
 508. Е. П. Свирина, М. А. Маликова, ФТТ 6, 3626 (1964), Вестн. МГУ, 20, сер. III, № 4, 94 (1965).  
 509. Е. П. Свирина, О. А. Маликова, М. А. Маликова, ФТТ 8, 1599 (1966).  
 510. F. Wang, R. Gravel, M. Restigian, J. Appl. Phys. 38, 1131 (1967).  
 511. С. В. Вонсовский, Ю. П. Ирхин, Е. А. Туров, В. Г. Шавров, Тезисы доклада на VI Всесоюзном совещании по физике низких температур, Свердловск, 1959, стр. 9.  
 512. С. В. Вонсовский, Труды Ин-та физики металлов. № 12, 9 (1949).  
 513. M. G. Cottam, R. B. Stinchcombe, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1, 1052 (1968).  
 514. R. C. Fivaz, J. Appl. Phys. 39, 1278 (1968).  
 515. S. Wako, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 21, 1712 (1966).  
 516. Е. И. Кондорский, ФММ 22, 168 (1966); ЖЭТФ 55, 558, 2367 (1968).  
 517. Вудинь Кы, ЖЭТФ 50, 1218 (1966); 54, 762 (1968); Phys. stat. sol. 26, 565 (1968).  
 518. Сб. «Optical properties an electronic structure of metals and alloys», ed. F. Abelés, North.-Holl. Publ. Comp. Amsterdam, 1966.  
 519. Г. С. Криничик, М. В. Четкин, УФН 98, 3 (1969).  
 520. В. В. Еременко, А. И. Беяева, УФН 98, 27 (1969).  
 521. W. Gerlach, Ann. der Phys. 25, 209 (1936).

522. L. Ornstein, J. van der Veen, *Physica* 3, 289 (1936); 6, 439 (1939).
523. H. König, *J. Opt. Soc. Amer.* 3, 101 (1948).
524. L. G. Schulz, *Adv. Phys.* 6, 102 (1957).
525. Л. А. Гольдгаммер, *Wied. Ann.* 45, 71 (1892).
526. P. Drude, *Wied. Ann.* 46, 353 (1892); 48, 122; 49, 690 (1893).
527. Г. Лорентц, Теория электронов, Гостехиздат, М., перевод с англ., 1965.
528. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, *ЖЭТФ* 16, 615 (1949).
529. А. И. Волошинский, Г. А. Болотин, *ФММ* 17, 481 (1964).
530. А. И. Волошинский, *ФММ* 18, 10 (1964).
531. М. И. Сергеев, М. Г. Черниковский, *ЖЭТФ* 4, 235 (1934).
532. С. П. Шубин, *ДАН СССР* 3, 15 (1935).
533. М. И. Сергеев, *ЖЭТФ* 18, 948 (1938).
534. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, *Phys. Rev.* 128, 1622 (1962).
535. B. R. Cooper, H. Ehrenreich, H. R. Philipp, *Phys. Rev.* 138, A494 (1965).
536. B. Segall, *Phys. Rev.* 125, 109 (1962).
537. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, D. J. Olechna, *Phys. Rev.* 131, 2469 (1963).
538. H. Ehrenreich, Сб. «Optical properties and electronic structure of metals and alloys», ed. F. Abelés, North-Holl. Publ. Comp., Amsterdam, 1966, p. 109.
539. J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 133, A1020 (1964); *J. Appl. Phys.* 39, 755 (1968).
540. G. A. Burdick, *Phys. Rev.* 129, 138 (1963).
541. М. М. Кириллова, Кандидатская диссертация, Свердловск, 1968.
542. М. М. Кириллова, Б. А. Чариков, *ФММ* 15, 315 (1963); 19, 495 (1965).
543. Л. А. Афанасьева, М. М. Кириллова, *ФММ* 23, 472 (1967).
544. Л. А. Афанасьева, М. М. Кириллова, М. М. Носков, *ФММ* 24, 617 (1967).
545. Г. А. Болотин, М. М. Кириллова, Л. В. Номерованная, М. М. Носков, *ФММ* 24, 617 (1967).
546. М. М. Кириллова, Г. А. Болотин, В. М. Маевский, *ФММ* 24, 95 (1967).
547. М. М. Кириллова, М. М. Носков, *ФММ* 26, 952 (1968).
548. М. М. Кириллова, Л. В. Номерованная, Г. А. Болотин, В. М. Маевский, М. М. Носков, М. С. Болотина, *ФММ* 25, 459 (1968).
549. J. Hanus, J. Feinleib, W. J. Scouler, *J. Appl. Phys.* 39, 1273 (1968); *Phys. Rev. Lett.* 19, 16 (1967).
550. C. Schüller, Сб. «Optical properties and electronic structure of metals and alloys», ed. F. Abelés, North-Holl. Publ. Comp., Amsterdam, 1966, p. 221.
551. A. J. Blodgett Jr., W. E. Spicer, A. Y. Yu, Сб. «Optical properties and electronic structure of metals and alloys», ed. F. Abelés, North-Holl. Publ. Comp. Amsterdam, 1966, p. 246.
552. C. S. Porter, E. G. Spenser, R. C. Le Crow, *J. Appl. Phys.* 29, 495 (1958).
553. R. C. Le Crow, D. L. Wood, J. F. Dillon, J. P. Remeika, *Appl. Phys. Lett.* 7, 27 (1965).
554. D. L. Wood, J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.* 38, 1038 (1967).
555. M. Tinkham, *Phys. Rev.* 124, 311 (1961); *J. Appl. Phys.* 33, 1248S (1962).
556. A. J. Sievers, M. Tinkham, *Phys. Rev.* 124, 321 (1961).
557. K. A. Wickersheim, R. L. White, *Phys. Rev. Lett.* 4, 123 (1960).
558. Г. С. Криничик, М. В. Четкин, *ЖЭТФ* 41, 673 (1961).
559. Г. С. Криничик, М. В. Четкин, *ЖЭТФ* 40, 729 (1961).
560. G. Busch, В. Магуар, Р. Вачтер, *Phys. Lett.* 23, 438 (1966).
561. R. W. Teale, D. W. Temple, *Phys. Rev. Lett.* 19, 904 (1967).
562. K. A. Wickersheim, R. A. Vuchanan, *J. Appl. Phys.* 38, 1048 (1967).
563. А. В. Соколов, *УФН* 50, 161 (1953).
564. W. Schütz, *Hand. Experim. Phys.* 16, 1 (1936).
565. M. von Laue, *Hand. Experim. Phys.* 18, 189 (1928).
566. А. В. Соколов, *ФММ* 3, 208 (1956).
567. Г. А. Болотин, А. В. Соколов, *ФММ* 12, 493, 625, 785 (1961).
568. Г. А. Болотин, Диссертация, Свердловск, 1968.
569. Г. С. Криничик, *Вестник МГУ* 12, 61 (1955).
570. Г. С. Криничик, М. В. Четкин, *ЖЭТФ* 36, 1924 (1959); *Оптика и спектроскопия* 6, 703 (1959).
571. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, *ЖЭТФ* 19, 705 (1949).
572. C. G. Darwin, *Proc. Roy. Soc. A* 151, 512 (1935).
573. P. N. Argures, *Phys. Rev.* 97, 334 (1955).
574. B. R. Cooper, *Phys. Rev.* 139, A1504 (1965).
575. J. C. Phillips, L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* 11, 556 (1963).
576. Г. С. Криничик, Р. Д. Нуралиева, *ЖЭТФ* 36, 1022 (1959); 42, 1442 (1962).
577. Г. С. Криничик, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 21, 1293 (1957); 28, 481 (1964).
578. Г. С. Криничик, Г. М. Нурмухамедов, *ЖЭТФ* 48, 34 (1965).

579. Г. С. Кринчик, В. А. Артемьев, *J. Appl. Phys.* **39**, 1276 (1968).
580. Г. С. Кринчик, Сб. «Optical properties and electronic structure of metals and alloys», ed. F. Abelés, North-Holl. Publ. Comp., Amsterdam, 1966, p. 484.
581. D. H. Martin, S. Doniach, K. J. Neal, *Phys. Lett.* **9**, 224 (1964).
582. S. Doniach, *J. Appl. Phys.* **39**, 751 (1968).
583. S. Doniach, Сб. «Optical properties and electronic structure of metals and alloys», ed. F. Abelés, North-Holl. Publ. Comp., Amsterdam, 1966, p. 471.
584. А. Н. Волошинский, Г. А. Болотин, *ФММ* **17**, 481 (1964).
585. А. Н. Волошинский, *ФММ* **18**, 10 (1964).
586. А. Н. Волошинский, В. С. Гусев, *ФММ* **19**, 660 (1965).
587. Л. Э. Гуревич, И. Н. Яснеевич, *ФТТ* **6**, 3341 (1964).
588. А. В. Ведяев, Е. И. Кондорский, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **30**, 9201 (1966); *ФММ* **24**, 193 (1967).
589. Е. И. Кондорский, А. В. Ведяев, *J. Appl. Phys.* **39**, 559 (1968).
590. Л. А. Афанасьева, А. Н. Волошинский, М. М. Носков, *ФММ* **21**, 288 (1966).
591. Л. А. Афанасьева, М. М. Носков, *ФММ* **22**, 787 (1966).
592. Л. А. Афанасьева, Г. А. Болотин, М. М. Носков, *ФММ* **22**, 828 (1966).
593. В. Г. Шавров, Е. А. Туров, *ЖЭТФ* **45**, 349 (1962).
594. Н. П. Непримеров, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 1288 (1957).
595. Г. В. Скороцкий, В. Ф. Захарченко, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 1297 (1957).
596. M. J. M. Leask, *J. Appl. Phys.* **39**, 908 (1968).
597. H. Schuchert, S. Hüfner, R. Fanlhaber, *J. Appl. Phys.* **39**, 1137 (1968).
598. М. В. Четкин, А. Н. Шалыт, *ЖЭТФ* **52**, 882 (1967); *J. Appl. Phys.* **39**, 561 (1968).
599. A. M. Stoffel, *J. Appl. Phys.* **39**, 563 (1968).
600. Г. С. Кринчик, М. В. Четкин, *ЖЭТФ* **38**, 1643 (1960).
601. М. В. Четкин, *ФТТ* **6**, 3753 (1964).
602. R. G. Wheeler, F. M. Reames, E. J. Wachtel, *J. Appl. Phys.* **39**, 915 (1968).
603. J. F. Dillon, Jr., *J. Appl. Phys.* **39**, 922 (1968).
604. А. Н. Левков, М. М. Носков, *Изв. вузов, Физика*, № 3, 76 (1958).
605. G. Y. Fan, J. H. Greiner, *J. Appl. Phys.* **39**, 1216 (1968).
606. Г. А. Смоленский, Р. В. Писарев, М. П. Петров, В. В. Москалев, И. Г. Синый, Р. М. Юдин, *J. Appl. Phys.* **39**, 568 (1968).
607. J. F. Dillon, *J. Appl. Phys.* **29**, 539 (1958).
608. R. W. Cooper, W. A. Crossley, J. L. Page, R. F. Pearson, *J. Appl. Phys.* **39**, 565 (1968).
609. E. Müller-Hartman, J. Zittard, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 428 (1971).
610. D. D. Sell, *J. Appl. Phys.* **39**, 1030 (1968).
611. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, *J. Appl. Phys.* **39**, 1035 (1968); см. перевод УФН **98**, 71 (1969).
612. T. Moria, *J. Appl. Phys.* **39**, 1042 (1968); см. перевод УФН **98**, 81 (1969).
613. Сб. «Спектроскопия и магнетооптика магнитоупорядоченных кристаллов», ч. I. Антиферромагнетики; ч. II, Ферриты и ферромагнетики, Харьков, 1966.
614. J. W. Halley, I. Silvera, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 654 (1965).
615. S. J. Allen, Jr., R. Loudon, F. L. Richards, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 463 (1966).
616. R. L. Greene, D. D. Sell, W. M. Yen, A. L. Schawlow, R. M. White, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 656 (1965); *J. Appl. Phys.* **37**, 1229 (1966).
617. P. Russell, D. McClure, J. Stout, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 176 (1966).
618. R. Newman, R. M. Cherenno, *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959).
619. A. Tauchida, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2497 (1966).
620. А. И. Беляева, В. В. Еременко, Н. Н. Михайлов, В. Н. Павлов, С. В. Петров, *ЖЭТФ* **50**, 1472 (1966).
621. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, L. E. Cheesman, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 84 (1966).
622. P. A. Fleury, S. P. S. Porto, R. Loudon, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 658 (1967).
623. А. И. Беляева, В. В. Еременко, *ЖЭТФ* **44**, 469 (1963).
624. В. В. Еременко, А. И. Беляева, *ФТТ* **5**, 2877 (1963).
625. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, Ю. Г. Литвиненко, *ЖЭТФ* **47**, 1733 (1964).
626. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, *Phys. Stat. Sol.* **12**, 627 (1965).
627. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, Л. Т. Харченко, *Письма ЖЭТФ* **3**, 233 (1966).
628. В. В. Еременко, Э. В. Матюшин, *Укр. физ. журнал* **11**, 902 (1966).
629. L. F. Johnson, R. E. Dietz, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 13 (1966).

630. J. Tylicki, F. L. Scarpace, M. W. Passow, W. M. Yen, Bull. Am. Phys. Soc. 12, 285 (1967).
631. M. Balkanski, P. Moch, R. G. Shulman, J. Chem. Phys. 40, 1897 (1964).
632. В. В. Еременко, А. И. Звягин, ФТТ 6, 1013 (1964).
633. В. В. Еременко, А. И. Беляева, ФТТ 6, 3646 (1964).
634. А. И. Звягин, В. В. Еременко, Укр. физ. журн. 10, 523, 636 (1965).
635. А. И. Беляева, В. В. Еременко, Н. Н. Михайлов, ЖЭТФ 49, 47 (1965).
636. А. И. Звягин, В. В. Еременко, В. И. Кутько, ФТТ 7, 3102 (1965).
637. D. S. McClure, R. Meltzer, S. Reed, P. Russell, J. W. Stout, Proc. Conf. Optical Properties of Ions in Crystals, John Hopkins Univ. (1966).
638. В. В. Еременко, А. И. Беляева, ФТТ, 6, 1967 (1964).
639. K. Aoyagi, J. Phys. Soc. Japan 22, 1516 (1967).
640. J. Ferguson, H. J. Guggenheim, Y. Tanabe, J. Appl. Phys. 36, 1046 (1965); J. Phys. Soc. Japan 21, 692 (1966).
641. R. Stevenson, Phys. Rev. 152, 531 (1966).
642. В. В. Еременко, Ю. А. Попков, В. П. Нивков, А. И. Беляева, ЖЭТФ 52, 454 (1967).
643. R. Stevenson, Canad. J. Phys. 44, 3269 (1966).
644. К. Кнох, R. G. Shulman, S. Sugano, Phys. Rev. 130, 512 (1963).
645. J. P. van der Ziel, Phys. Rev. 161, 483 (1967).
646. R. H. Silsbee, D. B. Fitch, Rev. Mod. Phys. 36, 432 (1964).
647. В. А. Попов, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 927 (1966).
648. Ф. Г. Басот, М. И. Каганов, ЖЭТФ 37, 1390 (1959).
649. R. J. Elliott, R. Loudon, Phys. Lett. 3, 189 (1963).
650. Y. R. Shen, N. Bloembergen, Phys. Rev. 143, 372 (1966).
651. R. Loudon, Adv. Phys. 17, 243 (1968).
652. A. V. Cardwell, Phys. Rev. 76, 125 (1949); 92, 554 (1953).
653. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, ДАН СССР 76, 197 (1951).
654. А. З. Векслер, ЖЭТФ 29, 201 (1955).
655. С. В. Вонсовский, А. В. Соколов, А. З. Векслер, УФН 56, 471 (1955).
656. I. Ames, R. L. Christensen, IBM, J. Res. Developm. 7, 34 (1963).
657. R. L. Long, Jr., V. W. Hugl, J. S. Greenberg, I. Ames, R. L. Christensen, Phys. Rev. 138, A1630 (1965).
658. А. Б. Ваганов, Д. Б. Диатроптов, ЖЭТФ 54, 1333 (1968).
659. А. У. С. Уи, W. E. Spicer, Phys. Rev. 167, 674 (1968).
660. Я. Г. Дорфман, Р. И. Янус, К. В. Григоров, М. Г. Черниковский, ЖЭТФ 1, 155 (1931).
661. Я. Г. Дорфман, Р. И. Янус, И. К. Кикоин, Zs. Phys. 54, 277, 989 (1928).
662. Л. Э. Гуревич, Г. М. Недлин, ЖЭТФ 45, 576 (1963); 46, 1056 (1964).
663. Л. Э. Гуревич, И. Я. Коренблит, ФТТ 6, 2471 (1964).
664. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 31, 202 (1956).
665. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ДАН СССР 122, 204 (1958).
666. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 39, 384 (1960).
667. G. Sarma, J. Phys. Chem. Sol. 24, 1029 (1963).
668. B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958).
669. D. Finomore, D. Hopkins, P. Palmer, Phys. Rev. Lett. 13, 891 (1965).
670. M. W. Klein, Phys. Rev. Lett. 16, 90 (1966).
671. B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 1, 449 (1958).
672. S. Skalski, O. Betheder-Matibet, P. R. Weiss, Phys. Rev. 136, A1500 (1964).
673. P. W. Anderson, H. Suhl, Phys. Rev. 116, 898 (1959).
674. J. Müller, M. Ricci, Helv. Phys. Acta 33, 459 (1960).
675. N. E. Phillips, B. T. Matthias, Phys. Rev. 121, 105 (1961).
676. R. M. Bozorth, D. D. Davis, A. J. Williams, Phys. Rev. 119, 1570 (1960).
677. B. T. Matthias, V. B. Compton, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. 115, 1597 (1959).
678. B. T. Matthias, E. Corenzwit, Phys. Rev. 100, 626 (1955).
679. J. Müller, Helv. Phys. Acta, 32, 141 (1959).
680. Н. В. Волкенштейн, Э. В. Галошина, ЖЭТФ 47, 812 (1964).
681. B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, A. M. Clogston, E. Corenzwit, R. C. S. Scherwood, Phys. Rev. Lett. 5, 542 (1960).
682. C. Herring, Physica, Suppl. 24, 184 (1958).
683. H. Suhl, B. T. Matthias, Phys. Rev. 114, 977 (1959).
684. W. Baltensperger, Helv. Phys. Acta 32, 197 (1959).
685. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ 39, 1781 (1960).

686. F. Reif, M. Wolf, Phys. Rev. Lett. 9, 315 (1962); Rev. Mod. Phys. 36, 238 (1964); Phys. Rev. 137, A557 (1965).
687. P. Fulde, K. Maki, Phys. Rev. 141, 275 (1966).
688. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 40, 1677 (1961).
689. Б. В. Карпенко, ФММ 9, 794 (1960).
690. А. И. Ахизер, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 36, 859 (1959).
691. А. И. Ахизер, И. А. Ахизер, ЖЭТФ 43, 2208 (1962).
692. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 47, 182 (1964).
693. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 49, 682 (1965); J. Appl. Phys. 39, 649 (1968).
694. Б. Т. Гейликман, ЖЭТФ 48, 1194 (1965).
695. А. А. Абрикосов, УФН 97, 403 (1969).
696. J. O. Linde, Ann. der Phys. 10, 52 (1931); 14, 353; 15, 219 (1932).
697. W. J. de Haas, J. de Boer, G. J. van den Berg, Physica 1, 1115 (1933/34) Comm., Leiden № 233b.
698. W. J. de Haas, G. J. van den Berg, Physica 3, 440 (1936); 4, 603 (1937); Comm. Leiden № 241d, 249d.
699. G. J. van den Berg, Thesis, Leiden Univ., 1938.
700. G. J. van den Berg, Low Temp. Phys., vol. 4, ed. C. J. Gorter, North-Holl. Publ. Comp., Amsterdam, 1964, p. 194; Proc. 9 Int. Conf. Low Temp. Phys., Plenum Press, N.Y., 1965, p. 955.
701. Н. Е. Алексеевский, Ю. П. Гайдук, ЖЭТФ 31, 947 (1956); 32, 1589 (1957).
702. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 32, 37 (1964).
703. M. D. Daybell, W. A. Steuert, Phys. Rev. Lett. 18, 398 (1967); 20, 195 (1968).
704. К. Куме, J. Phys. Soc. Japan 22, 1116, 1309 (1967); 23, 1226 (1967).
705. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 48, 992 (1965); Physics 2, 21 (1965).
706. H. Suhl, Phys. Rev. 138, A515 (1965), Physics 2, 39 (1965).
707. H. Suhl, D. Wong, Physics 3, 17 (1967).
708. С. В. Малеев, ЖЭТФ 51, 1940 (1966); 53, 1038 (1967).
709. С. Л. Гинзбург, Письма ЖЭТФ 6, 766 (1967); ЖЭТФ 54, 1455 (1968).
710. С. В. Малеев, ФММ 29, 1121 (1970).
711. Y. Nagao, Phys. Rev. 138, A1112 (1965); Progr. Theor. Phys. 37, 13 (1967).
712. D. R. Hamann, Phys. Rev. 158, 570 (1967).
713. R. Bloomfield, D. R. Hamann, Phys. Rev. 164, 856 (1967).
714. K. Yosida, Phys. Rev. 147, 223 (1966); Progr. Theor. Phys. 36, 875 (1966).
715. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 53, 1078, 2105 (1967).
716. P. W. Anderson, Phys. Rev. 164, 352 (1967).
717. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 36, 429 (1966); Phys. Rev. 154, 644 (1967).
718. J. A. Appelbaum, J. Kondo, Phys. Rev. Lett. 19, 906 (1967).
719. H. Ishii, K. Yosida, Progr. Theor. Phys. 38, 61 (1967).
720. J. R. Schrieffe, J. Appl. Phys. 38, 1143 (1967).
721. А. А. Абрикосов, Physics 2, 71 (1965).
722. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-Оглы, Препринт ОИЯИ, P4-4359, Дубна, 1969.
723. M. Fowler, K. Maki, Phys. Rev. 164, 484 (1967).
724. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 55, 380 (1968).
725. С. Л. Гинзбург, ФТТ 54, 380 (1968).
726. Н. В. Волкенштейн, В. Е. Старцев, Письма ЖЭТФ 7, 426 (1968).
727. T. van Peski-Tinbergen, A. J. Dekker, Physica 29, 917 (1963).
728. S. H. Liu, Phys. Rev. 132, 589 (1963).
729. В. Н. Файн, Я. Д. Ханин, Квантовая радиофизика, «Наука», 1965, стр. 579.
730. C. W. Trussel, Jr. E. Christopher, R. V. Coleman, J. Appl. Phys. 41, 1424 (1970).
731. А. Н. Волошинский, Е. А. Туров, Л. Ф. Савицкая, ФТТ 22, 3141 (1970).
732. Н. В. Волкенштейн, В. П. Дякина, ФММ 31, 773 (1971).
733. А. Н. Волошинский, А. Д. Коваленко, ФММ 31, 13 (1971).
734. A. Luther, W. J. Emeu, Phys. Rev. Lett. 27, 142 (1971).
735. Е. А. Туров, А. Н. Волошинский, Явления переноса в ферромагнитных металлах, Препринт ИФМ АН СССР, Свердловск 1971. См. также Summer School on the Theory of Magnetism of Metals, vol. II, Warszawa, 1970.
736. Е. А. Туров, В. Г. Шавров, ЖЭТФ 43, 2273 (1962).
737. А. И. Русинов, ЖЭТФ 56, 2047 (1969).
738. P. W. Shumate, Jr., R. W. Coleman, R. C. Fivaz, Phys. Rev. 1B, 394 (1970).



## ЯДЕРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В МАГНЕТИЗМЕ

### § 1. Введение

Ядерные методы исследований в физике конденсированных веществ вообще и в физике твердого тела, в частности, имеют два различных аспекта.

*Во-первых*, при взаимодействии атомных ядер твердого тела с электронами (в том числе и с электронами — носителями магнетизма кристаллов) они проявляют специфические свойства, отличные от свойств изолированных ядер. Здесь речь идет прежде всего о взаимодействиях СТС (см. гл. 3). Изучая эти свойства, можно получить добавочную ценную информацию о физическом состоянии электронной системы твердого тела и, в частности, о его магнитных свойствах. Наиболее ярко эта специфика свойств самих атомных ядер в твердом теле проявляется в двух явлениях: *ядерном магнитном резонансе (ЯМР) и эффекте Мессбауера*.

*Во-вторых*, экспериментальные методы ядерной физики и особые свойства атомных ядер в кристаллах могут быть непосредственно использованы как средства очень тонкой информации для изучения электронных свойств твердого тела. Конечно, при этом опять используется взаимодействие СТС между ядрами самого твердого тела или пучками нуклонов (например, нейтронов), с одной стороны, и электронами кристалла, с другой. Наиболее типичными и богатыми по своим результатам являются методы *структурной и магнитной нейтронографии* (дифракция нейтронов в кристалле), а также измерения, связанные с ЯМР и эффектом Мессбауера.

Оба эти аспекта применений методов ядерной физики в физике твердого тела удобнее всего проследить при конкретном описании и обсуждении следующих трех явлений: а) *нейтронной дифракции*, б) *ядерного магнитного резонанса (ЯМР)* и в) *эффекта Мессбауера*.

Ниже эти явления будут рассмотрены лишь как методы исследования свойств магнитно-упорядоченных веществ или веществ без магнитного порядка, но с магнитно активными (парамагнитными) примесями. При рассмотрении нейтронной дифракции мы также ограничимся только случаем магнитного рассеяния нейтронов магнитно активными электронами кристаллов (магнитная нейтронография).

### § 2. Магнитная нейтронография

**1. Общие замечания \*).** Явление дифракции нейтронов тесно связано с их волновой природой. Успех применения метода нейтронной дифракции для изучения атомной и в особенности магнитной структуры кристаллов обусловлен по крайней мере четырьмя «счастливыми» обстоятельствами.

*Во-первых*, длина волны  $\lambda$  всякого излучения, которое можно использовать для исследования расположения атомов в кристаллах, должна

\*) См. монографии Бэкона (1957), Изюмова и Озерова (1966), Турчина (1963), обзоры [1—6], а также гл. 20 и 22.

быть порядка минимального межатомного расстояния в них. т. е. постоянной решетки  $d$ . Так, например, широкое использование в рентгенографии характеристического рентгеновского излучения  $\text{Cu}$  с длиной волны  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$  объясняется как раз хорошим выполнением условия  $\lambda_{\text{Cu}} \approx \approx d$ . Для нейтронов с массой  $m_n$  и импульсом  $p = m_n v$  ( $v$  — скорость) длина волны  $\lambda_n$  по формуле де Бройля равна

$$\lambda_n = \frac{h}{m_n v}. \quad (26.1)$$

Достаточно интенсивные пучки нейтронов, с которыми практически возможны дифракционные исследования кристаллов, получают в ядерных реакторах. Нейтроны перед выходом из реактора проходят через замедлитель — тяжелую воду (или графит), находящуюся в изотермических условиях при температуре  $T$ . В результате многочисленных столкновений с атомами замедлителя скорость нейтронов пучка снижается до некоторого значения  $v$ . Поэтому при тепловом равновесии будем иметь

$$\frac{m_n v^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (26.2)$$

Из (26.1) и (26.2) следует, что

$$\lambda_n^2 = \frac{h^2}{3m_n k_B T}. \quad (26.3)$$

Обычно температура реактора и замедлителя лежит в интервале от  $0^\circ \text{C}$  до  $100^\circ \text{C}$ . Поэтому длины волн  $\lambda_n$ , соответствующие средним скоростям нейтронов, находящихся в тепловом равновесии в этом интервале температур, согласно (26.3), лежат в интервале  $1,55$ — $1,33 \text{ \AA}$ , т. е. близки к типичным значениям параметров кристаллических решеток  $d$ . Таких нейтронов на выходе из реактора оказывается больше всего. Это и является *первым* «счастливым» обстоятельством, обеспечивающим успех практического применения нейтронной дифракции в физике твердого тела.

*Во-вторых*, у нейтрона отсутствует электрический заряд. Это обеспечивает (из-за отсутствия потерь энергии на ионизацию электронных оболочек и т. п.) большую (по сравнению с параметром решетки  $d$ ) среднюю длину свободного пробега нейтрона в кристаллах.

*В-третьих*, у нейтронов имеется магнитный момент [см. формулу (3.3)]. Это делает нейтроны незаменимыми в дифракционных исследованиях магнитной электронной структуры кристаллов.

Нейтроны, попадая в кристалл, испытывают не только магнитное рассеяние на электронах: они также испытывают рассеяние на атомных ядрах, благодаря ядерному взаимодействию между нейтроном пучка и нуклонами ядер. Амплитуда этого ядерного рассеяния изменяется весьма нерегулярно с изменением атомного номера  $Z$  (в противоположность рентгеновским лучам, амплитуда рассеяния которых растет пропорционально  $Z$ ), поэтому амплитуды нейтронного ядерного рассеяния для соседних элементов в таблице Менделеева могут сильно различаться. Это позволяет с успехом применять структурную нейтронографию для изучения атомной структуры упорядочивающихся сплавов, например из системы типа  $\text{Fe} - \text{Ni}$ ,  $\text{Fe} - \text{Co}$  и т. п. \*).

И, наконец, *в-четвертых*, сечение ядерного рассеяния нейтронов оказалось того же порядка ( $10^{-24} \text{ см}^2$ ), что и магнитного. Это обстоятельство весьма существенно, так как позволяет одновременно с одинаковой точностью снимать магнитные и структурные нейтронограммы.

Пучки нейтронов формируются в реакторе с помощью коллиматора. В выходящем из реактора пучке нейтроны имеют максвелловское распре-

\*) Вопрос о применении ядерного рассеяния нейтронов для изучения явления упорядочения в сплаве впервые был рассмотрен в работе [7].

деление по скоростям, т. е. пучок оказывается не монохроматическим. Его можно искусственно сделать таким, если отразить его под брэгговским углом  $\vartheta$ , удовлетворяющим условию

$$n\lambda_n = 2d \cos \vartheta \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (26.4)$$

от монокристалла (например, Co, Cu и т. п.), поставленного на пути пучка (рис. 26.1)\*.

В общем случае информация о структуре кристалла (ядерной и магнитной) содержится как в угловом, так и в энергетическом распределении нейтронов. Рассеяние может быть упругое и неупругое. Оба эти случая мы сейчас кратко и рассмотрим.

**2. Упругое ядерное и магнитное рассеяние.** а. *Определение магнитных структур\*\**). Заметим прежде всего, что при упругом рассеянии информация о кристалле получается из углового распределения нейтронов.

Интенсивность упругого рассеянного монохроматического пучка нейтронов от атомных ядер кристалла, как функция угла рассеяния, имеет вид кривой с рядом острых пиков (см. рис. 22.1, а). Каждый из таких пиков соответствует отражению нейтронной волны от некоторой кристаллической плоскости с миллеровскими индексами  $(hkl)$  под углом Брэгга  $\vartheta_{(hkl)}$ , определяемым условием Вульфа — Брэгга (26.4), которое для  $n = 1$  в общем случае имеет вид

$$\lambda_n = 2d_{(hkl)} \sin \vartheta_{(hkl)}, \quad (26.5)$$

где  $d_{(hkl)}$  — расстояние между плоскостями с миллеровскими индексами  $(hkl)$  [см., например, Китайгородский (1950)]. Равенство (26.5) можно записать в векторной форме

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \boldsymbol{\tau} \quad \text{при} \quad |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|, \quad (26.6)$$

где  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  — соответственно волновые векторы падающего и рассеянного нейтрона (т. е.  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda_n$ ), направление вектора  $\mathbf{k}$  совпадает с направлением распространения волн, т. е. с направлением импульса падающего нейтрона  $\mathbf{p}$ ,  $\boldsymbol{\tau}/2\pi$  — вектор обратной решетки (рис. 26.2). Экспериментальное определение

углов  $\vartheta_{(hkl)}$  совместно с формулой (26.5) позволяет определить атомную структуру вещества.

\*). Обычно пользуются только отражением первого порядка ( $n = 1$ ). В отраженном от монокристалла пучке наблюдается разброс по длинам волн порядка  $0,05 \text{ \AA}$ , что заметно превышает разброс в монохроматических пучках рентгеновских лучей. Следует также помнить, что интенсивность нейтронных пучков значительно меньше, чем рентгеновских. Несмотря на это, нейтронная дифракция имеет другие указанные выше преимущества перед рентгеновской, а в области магнитных дифракционных изменений она вообще не имеет конкурентов.

\*\*). См. также гл. 22, § 3.

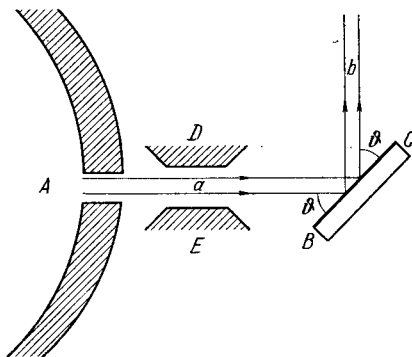


Рис. 26.1. Схема получения монохроматического отраженного пучка нейтронов. а — падающий пучок, выходящий из ядерного реактора А (максвелловское распределение скоростей); b — монохроматический пучок нейтронов после отражения от кристалла монокристалла ВС с параметром решетки d. Длина волны нейтрона в пучке равна  $\lambda = 2d \sin \vartheta$ , где  $\vartheta$  — угол падения и отражения пучка относительно поверхности кристалла; DE — коллиimator.

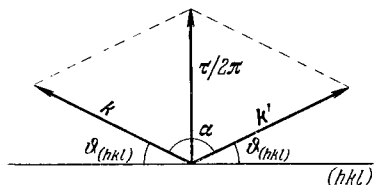


Рис. 26.2 К выводу формулы Вульфа — Брэгга (26.8),  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  — волновые векторы падающего и отраженного пучка нейтронов;  $\boldsymbol{\tau}/2\pi$  — вектор обратной решетки;  $\vartheta_{(hkl)}$  — угол падения и отражения по отношению к плоскости кристалла  $(hkl)$ ;  $\alpha$  — угол между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ .

Если кристалл имеет *упорядоченную магнитную структуру*, то возникает дополнительные брэгговские отражения от плоскостей, занятых атомами с одинаковой ориентацией магнитных моментов (образующих одну магнитную подрешетку, см. гл. 22). В случае ферромагнетика, состоящего из атомов одного сорта (и образующих, следовательно, одну подрешетку), магнитные брэгговские отражения совпадают с ядерными. В случае более сложной магнитной структуры могут возникать новые (магнитные) пики при упругом рассеянии нейтронов. Их положение определяется теми же условиями (26.5) или (26.6), что и для пиков ядерного рассеяния. Только под  $\tau$  нужно подразумевать вектор обратной магнитной решетки. Например, в случае антиферромагнетика с двумя коллинеарными антипараллельно намагниченными подрешетками магнитная электронная ячейка может оказаться вдвое больше кристаллохимической (гл. 22). Это приводит, очевидно, к тому, что любой из векторов обратной магнитной подрешетки вдвое меньше соответствующего вектора обратной кристаллохимической решетки. Как видно из соотношения (26.5), это приведет к появлению магнитного отражения в области малых углов. В качестве примера можно привести антиферромагнитное соединение  $MnO$ , в котором происходит удвоение элементарной магнитной ячейки по всем трем основным векторам (рис. 22.2, а).

Дальнейшие сведения, результаты конкретных исследований и ссылки на литературу см. гл. 22, § 3, а также обзоры [1—6].

б. *Определение магнитных форм-факторов*. В гл. 20, § 2 уже рассматривался вопрос о магнитном (нейтронном) форм-факторе в связи с проблемой определения распределения зарядовой и спиновой электронной плотностей в кристалле. Для  $s$ -состояния, когда у атома нет орбитального момента, амплитуда магнитного рассеяния нейтрона на атоме  $f_m$  дается формулой \*)

$$f_m = r_0 \gamma S F(\mathbf{q}), \quad (26.7)$$

где  $r_0 = e^2/2mc^2$  — электромагнитный радиус электрона,  $\gamma = -1,913$  — величина нейтронного магнитного момента в единицах  $\mu_{\text{яд}}$  [см. (3.3)],  $S$  — атомное спиновое квантовое число,  $F(\mathbf{q})$  — нейтронный магнитный форм-фактор [см. (20.5)]. Здесь

$$\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$$

вектор изменения импульса — нейтрона при рассеянии. В случае сферически-симметричного распределения спиновой плотности величина  $F(\mathbf{q})$  зависит лишь от модуля вектора  $\mathbf{q}$ , т. е. от  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\alpha/2)$ . Об определении форм-факторов и через них распределения спиновой плотности и индивидуальных атомных магнитных моментов см. гл. 20, § 2, книгу Изюмова и Озерова (1966), а также работы [12—14].

в. *Определение магнитных моментов атомов в сплавах из диффузного магнитного рассеяния нейтронов*. Магнитное рассеяние нейтронов открыло интересную возможность определения индивидуальных магнитных моментов атомов различных компонент в ферромагнитных сплавах по диффузному магнитному рассеянию нейтронов [см. §§ 43, 44 в книге Изюмова и Озерова (1966)]. Этот метод особенно интересен в случае полностью неупорядоченных или частично упорядоченных сплавов \*\*). Именно в этом случае используются результаты измерений упругого некогерентного диффузного рассеяния нейтронов. Не имея возможности подробно

\*) В силу явления замораживания орбитального момента в кристаллах  $d$ -металлов и их соединений формула (26.7) применима для этих случаев. Для РЗМ необходимо обобщить эту формулу [см. Изюмов и Озеров (1966) и работы [8—10]]. Из экспериментальных работ по определению магнитных форм-факторов в РЗМ (Тb) см. [11].

\*\*) В чистых металлах или полностью упорядоченных сплавах индивидуальный атомный момент можно определить из обычного анализа когерентного упругого рассеяния нейтронов (см. п. б).

остановиться на этом вопросе, напомним, что некоторые результаты уже были приведены выше в гл. 21, § 2, п. 4, а также укажем некоторые оригинальные работы [15—22]. Этот метод представляет также интерес для определения распределения магнитного момента вокруг атомов примесей в разбавленных растворах (см. работы [23—25] и обзор Лоу [26]).

**3. Неупругое рассеяние нейтронов \*).** При неупругом рассеянии нейтрона в кристалле энергия рассеянного нейтрона  $\mathcal{E}(p')$  может быть меньше или больше энергии падающего нейтрона  $\mathcal{E}(p)$  соответственно из-за потери энергии на рождение или возбуждение, например, фонона или магнона в кристалле с энергией  $\mathcal{E}_{\text{возб}}(p_{\text{возб}})$  или из-за приобретения этой энергии при ее поглощении нейтроном от кристалла. Для этих энергий, а также для соответствующих импульсов нейтрона  $p'$  и  $p$  и квазиимпульса возбужденной решетки  $p_{\text{возб}}$  должны выполняться законы сохранения

$$\mathcal{E}(p) - \mathcal{E}(p') = \pm \mathcal{E}_{\text{возб}}(p_{\text{возб}}), \quad (26.8)$$

$$p - p' + \tau = \pm p_{\text{возб}}. \quad (26.9)$$

Неупругое рассеяние нейтронов интересно именно тем, что при его изучении открывается возможность экспериментального определения законов дисперсии тех возбуждений решетки, которые участвуют в этом рассеянии. Эта возможность связана с тем, что в энергетическом распределении неупруго когерентно рассеянных нейтронов в любом направлении появляются пики, положение которых в силу законов сохранения (26.8) и (26.9) однозначно связано с энергией одного испущенного или поглощенного кванта возбуждения кристалла (фонона или магнона) при этом процессе рассеяния. Не вдаваясь в детали этого метода, приведем лишь в качестве иллюстрации несколько результатов по определению спин-волнового спектра ферро- и антиферромагнетиков.

На рис. 26.3 приведена дисперсионная кривая для типичного ферри-магнетика — магнетита, полученная в работе Брокхауза и Ватанабе [27] из исследований неупругого рассеяния нейтронов. Там же приведены теоретические кривые, рассчитанные Капланом [28] для акустической ветви спектра и одной из оптических ветвей (см. гл. 22). Закон дисперсии для спиновых волн типичного антиферромагнетика  $\text{MnF}_2$ , полученный по данным нейтронографической работы Лоу и др. [29] для двух направлений квазиимпульса, показан на рис. 26.4. Там же приведены теоретические кривые из работы Займана [30]. При разумных значениях обменных энергетических параметров получается весьма хорошее совпадение между теорией и экспериментом.

Наконец, упомянем еще, что неупругое рассеяние нейтронов позволяет определить важную для теории ферромагнетизма температурную зависимость энергии спиновых волн (см. гл. 19) через температурную зависимость ширины пиков диффузионного рассеяния. На рис. 26.5

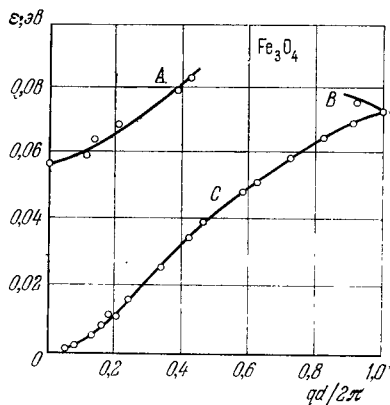


Рис. 26.3. Дисперсионные кривые  $\varepsilon(q)$  ферромагнетиков ( $\varepsilon$  — энергия,  $q$  — волновой вектор ферромагнетика), полученные с помощью неупругого рассеяния нейтронов для  $q \parallel [001]$ , при  $24^\circ \text{C}$ . А, В — оптическая, С — акустическая ветви спектра. Белые кружки — экспериментальные данные (Брокхауз и Ватанабе) [27]. Кривые были также рассчитаны теоретически (Каплан [28]).

\*) См. гл. 4 в книге Изюмова и Озерова (1966).

приведены результаты для магнетита [27]. Следует упомянуть также еще некоторые работы [31—39] по неупругому рассеянию нейтронов в магнито-упорядоченных кристаллах.

**4. Магнитное критическое рассеяние нейтронов.** Опыт показал (см. [40—44]), что магнитное рассеяние нейтронов в ферро- и антиферромагнетиках резко увеличивается при углах рассеяния, лежащих вблизи углов брэгговских магнитных отражений при температурах, близких к точкам Кюри или Нееля (ниже и выше их). Это явление полностью аналогично рассеянию света в жидкости вблизи критического состояния (критическая опалесценция). Отсылая читателей за подробностями к специальной литературе [см., например, §§ 20 и 48 в книге Изюмова и Озерова (1966)],

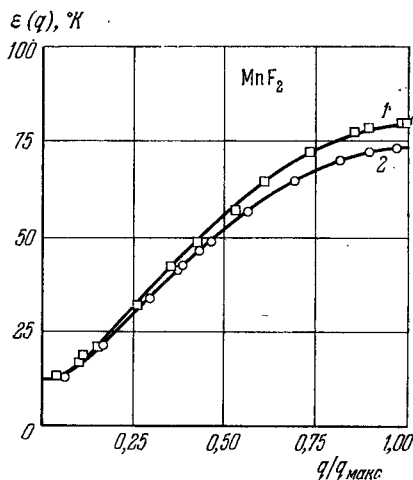


Рис. 26.4. Дисперсионные кривые  $\varepsilon(q)$  ферромагнонов в антиферромагнитном кристалле ( $\varepsilon$  — энергия,  $q$  — волновой вектор ферромагнонов), определенные по неупругому рассеянию нейтронов для двух направлений вектора  $q$ . 1—[001] и 2—[100] при 4,2° К (Лоу и др. [29]). Кривые бы и рассчитаны также теоретически (Займан [30]).

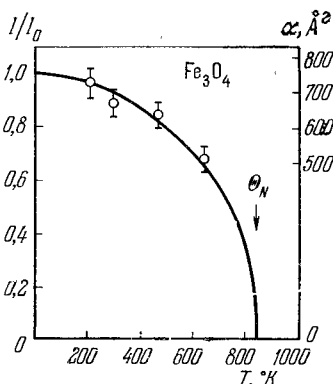


Рис. 26.5. Температурная зависимость относительной намагнитченности ( $1/I_0$ ) магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  $\Theta_N$  — точка Нееля. На шкале справа показаны пропорциональные намагнитченности значения величины  $\alpha(T)$  (где  $\varepsilon$  — энергия ферромагнона,  $q$  — его волновой вектор;  $\alpha$  — в единицах  $\text{Å}^2$ ). Белые кружки и вертикальные отрезки линий (показывающие разброс измеренных значений) — экспериментальные данные (Брокхауз и Ватанабе [27]).

отметим, что из нейтронных измерений можно при критическом рассеянии определить радиусы корреляции спиновых моментов в кристалле, которые находятся в прямой связи с его магнитными характеристиками. Так, например, в приближении молекулярного поля обратные значения радиусов корреляций в парамагнитной области  $k_1$  и эти значения для поперечной  $k_\perp$  и продольной  $k_\parallel$  спиновой слагающей по отношению к внешнему полю связаны с соответствующими магнитными восприимчивостями следующими соотношениями:

$$k_1^2 \approx \frac{1}{\chi_{\text{ПМ}}}, \quad k_\perp^2 \approx \frac{1}{\chi_{\perp}^{\text{ФМ}}}, \quad k_\parallel^2 = \frac{1}{\chi_{\parallel}^{\text{ФМ}}}. \quad (26.10)$$

Отсюда видно, что магнитное критическое рассеяние представляет большой интерес для теории магнитных переходов, поскольку, измеряя на опыте температурную зависимость параметров корреляции, можно найти температурный ход восприимчивости и сравнить его с теорией (см. гл. 19). На рис. 26.6 показана температурная зависимость параметра  $k_1^2$ , определенная экспериментально по данным работ [45, 46]; там же приведена теоретическая кривая, рассчитанная в [45, 46]. Дальнейшим исследованиям в этой области посвящены работы [47—58].

**5. Парамагнитное рассеяние.** Как мы видели в п. 4, в ферро- и антиферромагнетиках в парамагнитной области выше точек Кюри или Нееля имеет место критическое рассеяние нейтронов на «остатках» магнитного порядка. Однако, помимо этого, в парамагнетиках будет еще один эффект чисто парамагнитного рассеяния (при практическом отсутствии даже остатков магнитного порядка), обусловленного обменным взаимодействием между атомными спинами, которое приводит к некоторой неупругости рассеяния. Теорию этого рассеяния дали Ван-Флек [59] и де Жен [60]. Их расчет предсказал зависимость ширины линии рассеянных нейтронов от парамагнитной точки Кюри  $\Theta_{\text{пм}}$ , входящей в закон Кюри — Вейсса, и сечения от коэффициента диффузии спинов. Первые опыты провел Брокхауз [61] на соединениях  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; более детальное исследование принадлежит Крибье и Жакро [62] в  $\text{MnF}_2$ , Деницу и др. [63] в  $\text{MnO}$ . Дальнейшим исследованием парамагнитного рассеяния в различных металлах, сплавах и соединениях посвящены работы [64—76].

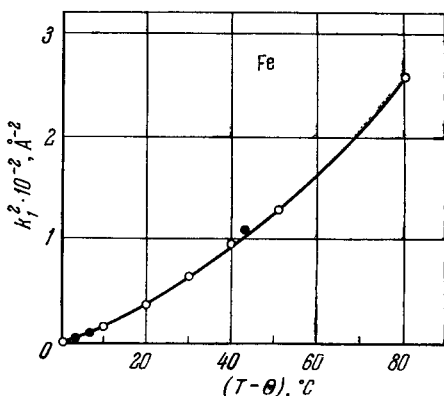


Рис. 26.6. Температурная зависимость обратных значений квадрата радиуса корреляции  $k_1^2$  для Fe. Радиус корреляции — величина, пропорциональная обратному значению парамагнитной восприимчивости  $k_1^2 \sim \chi_{\text{пм}}^{-1}$  [см. формулу (26.12)]. Температура отсчитывается от точки Кюри  $\Theta$  (Жакро и др. [45], Пассель и др. [46]).

### § 3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в магнитно-упорядоченных веществах

**1. Общие замечания.** Ядерный магнитный резонанс — резонансное поглощение энергии электромагнитного поля в веществе, обусловленное магнетизмом ядер (см. гл. 3), представляет собой один из самых тонких методов получения информации о локальном пространственном распределении зарядовой и спиновой плотностей в электронной системе твердого тела. Это прежде всего обусловлено тем, что магнитноактивное атомное ядро представляет собой практически *точечный зонд* в электронной системе кристалла. Здесь мы ограничимся лишь кратким изложением важнейших особенностей ЯМР в ферро-, ферри- и антиферромагнетиках \*), В качестве источников соответствующих сигналов при резонансных опытах могут служить магнитноактивные ядра как диамагнитных ионов, так и ионов элементов переходных  $d$ -групп и РЗМ.

Развитию методики ЯМР для исследования магнитно-упорядоченных сред было положено начало в 1953 г. работой Пулиса и Хардемана [79], в которой был открыт протонный резонанс в антиферромагнитном веществе  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . На ядрах переходных элементов ЯМР наблюдался Госсардом и Портисом [80] в кристалле кобальта на ядрах  $\text{Co}^{59}$ .

**2. Локальные магнитные поля на ядрах.** С помощью ЯМР в магнитно-упорядоченных кристаллах прежде всего оказывается возможным измерить локальные магнитные поля, создаваемые на ядрах кристалла его электронной системой.

Магнитная связь между отдельным ядром и электронной оболочкой иона в твердом теле осуществляется взаимодействием типа свертонкой структуры (СТС), описываемой гамильтонианом (3.13). Последнему можно придать вид [см. Абрагам (1963)] скалярного произведения оператора

\*) Более подробные сведения по этому вопросу см. в обзорах [77, 78] и в особенности в книге Турова и Петрова (1969).

локального магнитного поля  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}}$  на оператор спинового магнитного момента ядра  $g_{\text{яд}} \mu_{\text{яд}} \mathbf{I}$ . Согласно (3.13), имеем

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{эл}} = -g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \left[ \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{S}} + r^{-3} (\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{S}}) + 3r^{-5} \mathbf{r} (\hat{\mathbf{S}} \mathbf{r}) \right]. \quad (26.11)$$

Как и в (3.13), первый член называется фермиевским контактным полем, а второй и третий дают поля, создаваемые точечным магнитным диполем  $g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \hat{\mathbf{S}}$  и круговым током электронов ионной оболочки с угловым моментом  $\mathbf{L}$ . Расчет квантовомеханического среднего от оператора (26.11) требует знания распределения электронных зарядовой и спиновой плотности в кристалле. Обычно такие расчеты проводятся методом Хартри — Фока с использованием электронных вычислительных машин (ЭВМ). Подробности о способах вычисления и о природе локальных магнитных полей на ядрах можно найти, например, в обзорах [81, 82]. Здесь мы ограничимся лишь кратким перечнем основных результатов.

В кристаллах локальные поля на ядре иона элемента группы железа с недостроенным магнитно активным  $3d$ -слоем в основном определяются фермиевским контактным взаимодействием. Последнее отлично от нуля только для  $s$ -электронов, волновая функция которых не имеет узлов на ядре. Напротив, для  $s$ -электронов два последних дипольных члена в (26.11) равны нулю. Таким образом, фермиевскому контактному взаимодействию можно сопоставить эффективное магнитное поле, которое [см. (3.14)] равно

$$H_{\text{эфф}} = \frac{8\pi}{3} g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \mathbf{S} |\psi_s(0)|^2, \quad (26.12)$$

где  $|\psi_s(0)|^2 = \rho_s(0)$  — плотность  $s$ -электронов в точке, занятой ядром. Опыт показывает, что во многих магнитных веществах знак  $H_{\text{эфф}}$  оказывается отрицательным по отношению к электронной намагниченности кристалла. Анализ данных по измерению  $H_{\text{эфф}}$  для  $3d$ -металлов, ферритов-шпинелей, редкоземельных ферритов со структурой граната, а также ряда солей, позволил Ватсону и Фримену [81], в противоположность прежним высказываниям, например в известной работе Маршалла [83], утверждать, что основной вклад в  $H_{\text{эфф}}$  почти всегда дает обменная поляризация  $s$ -электронов ионных остовов кристаллической решетки со спиновой плотностью неспаренных  $d$ - или  $f$ -электронов. Как впервые было указано в работе [83], кроме вклада  $H_{\text{эфф}}$  из (26.12), в эффективное поле входит еще локальное магнитное поле  $H_{\text{лок}}$ , которое состоит из внешнего поля, размагничивающего поля поверхности образца и поля Лорентца  $(4\pi/3)\mathbf{I}$ , и поправки к нему для случая некубических кристаллов (поправка составляет не более  $10^{-3}$  части от поля Лорентца). Помимо этих полей, следует еще учитывать: 1) поле от контактного взаимодействия с электронами проводимости, поляризованными их обменной связью с  $d$ - или  $f$ -электронами; 2) поле от контактного взаимодействия с электронами проводимости, частично гибридизированными с  $d$ -электронами; 3) поле, обусловленное магнитным дипольным взаимодействием  $d$ -электронов; 4) поле от незамороженной части орбитальных моментов  $d$ - или  $f$ -электронов. Могут быть также еще и другие вклады в  $H_{\text{эфф}}$  (см. [81]).

Рассмотрим в качестве примера эффективное поле на ядрах в металлическом Fe. Основной отрицательный вклад здесь дают подмагнитные  $2s$ - и  $3s$ -слои ионного остова ( $\approx 400 \text{ кэ}$ ). Положительный вклад (порядка  $100 \text{ кэ}$ ) дают подмагнитные электроны проводимости, как это и предполагалось в [83]. Но вместе с тем, как показали Андерсон и Клогстон [84], может возникнуть отрицательное эффективное поле, возникающее из-за ковалентной связи электронов проводимости с электронами незаполненной  $3d$ -полосы.

В ферромагнитных сплавах  $3d$ -металлов могут быть добавочные источники внутреннего поля на ядрах растворенных веществ. Электроны про-



водимости (в основном бывшие  $4s$ -электроны) могут подмагничиваться  $3d$ -электронами ионов матрицы и примеси. Переходы  $3d$ -электронов между ионами матрицы и примеси могут также вызывать поляризацию замкнутых  $2s$ - и  $3s$ -слоев. Резонансные измерения величины внутренних полей на ядрах как диа-, так и парамагнитных ионов примесей указывают на существенный вклад в поле поляризации электронов проводимости [85—87]. В случае редкоземельных элементов недостроенный  $4f$ -слой электронной оболочки имеет гораздо меньший радиус, чем  $3d$ -слой в элементах группы железа. Кроме того, орбитальный момент у них не заморожен. Есть основания считать, что локальное поле на ядрах в РЗМ в основном определяется орбитальными и дипольными полями электронов  $4f$ -слоя. Поля на ядрах могут достигать  $10^6$ — $10^7$  э.

Металлическая связь в совокупности с примесью ковалентной связи переходных  $d$ -металлов обуславливает появление сильных локальных полей (до  $10^4$ — $10^5$  э) также на ядрах примесных немагнитных ионов в магнитно-упорядоченной матрице. Химическая связь, например ковалентная связь и перекрытие электронных оболочек, также приводит к магнитной поляризации оболочек немагнитных ионов в химических соединениях с участием магнитно активных ионов, а это в свою очередь может приводить к появлению локальных магнитных полей (порядка  $10^4$  э) на ядрах немагнитных ионов в таких соединениях. Впервые такие поля были обнаружены в работах Самойлова, Скляревского и Степанова [366, 367].

Обычно все перечисленные выше локальные магнитные поля, связанные с взаимодействием магнитного момента ядра с электронной оболочкой «своего» иона (даже если он «подмагничен» соседними магнитно активными ионами), и называют сверхтонкими полями (или полями взаимодействия СТС). Их следует отличать от локальных магнитных полей на ядрах, созданных прямым взаимодействием моментов ядер с электронными оболочками «чужих» магнитных ионов и обычно обусловленных в основном диполь-дипольной магнитной связью. Величина соответствующих дипольных полей не превышает нескольких сот тысяч эрстед. Конкретные данные по измерениям полей на ядрах см. ниже в табл. 26.2.

Оператор энергии взаимодействия СТС ядерного  $I$  и электронного  $S$  спина магнитного иона имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{СТС} = A_{СТС} \hat{S} \hat{I}, \quad (26.13)$$

где  $A_{СТС}$  — константа взаимодействия СТС,  $S$  — суммарный спин иона, который в случае ионов РЗМ надо заменить полным моментом  $\hat{J} = \hat{S} + \hat{L}$ . Постоянная  $A_{СТС}$  в кристаллах некубической симметрии в общем случае является тензором, отражающим симметрию данного кристалла.

В случае ядер немагнитных ионов оператор (26.13) для взаимодействия СТС, вызванного поляризацией внутренних заполненных слоев (в основном  $s$ -слоев) по аналогии с (26.13), имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{СТС} = \sum_j A_{СТС}(R_j) \hat{S}_j \hat{I}, \quad (26.14)$$

где суммирование проводится по узлам  $j$  ближайших магнитных ионов. Если ввести электронную и ядерную намагниченности магнитных подрешеток  $I_i(r)$  и  $m_i(r)$ , то формулы (26.13) и (26.14) можно записать в обычном виде для макроскопической трактовки. Тогда выражение для плотности энергии взаимодействия СТС в  $i$ -й подрешетке примет следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{СТС}(r) = A_{СТС}^0 \hat{I}_i(r) \hat{m}_i(r), \quad (26.15)$$

где  $A_{СТС}^0 = A_{СТС}/NgJg_{яд}\hbar^2$ ,  $N$  — число магнитных ионов данной подрешетки в единице объема.

Таким образом, для части локального поля на ядрах от взаимодействия СТС получим

$$\hat{H}_{\text{лок}}^{(i)}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{\text{СТС}}(\mathbf{r})}{\partial m_i(\mathbf{r})} = -A_{\text{СТС}}^0 \hat{I}_i(\mathbf{r}). \quad (26.16)$$

Формула (26.16) справедлива как для ферромагнетиков (одна подрешетка), так и для антиферро- и ферримагнетиков (две или более подрешетки).

Экспериментальные исследования показали, что в большинстве случаев векторы  $\hat{H}_{\text{лок}}(\mathbf{r})$  и  $\hat{I}(\mathbf{r})$  антипараллельны, т. е.  $A_{\text{СТС}}^0 > 0$  (и поэтому  $A_{\text{СТС}} > 0$ ). Тепловое движение создает разброс магнитных моментов атомов, а обменные и другие взаимодействия между ними приводят к усреднению момента каждого отдельного атома. В итоге на ядерный момент действует среднее статическое поле (26.16):

$$\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle = -A_{\text{СТС}}^0 \langle \hat{I} \rangle. \quad (26.17)$$

Частота ЯМР, равна частоте ларморовской прецессии в суммарном статическом магнитном поле, действующем на ядерный магнитный момент:

$$\omega_{\text{ЯМР}} = g_{\text{яд}} | \mathbf{H} + A_{\text{СТС}}^0 \langle \hat{I} \rangle |, \quad (26.18)$$

где  $\mathbf{H}$  — сумма внешнего поля и всех дипольных добавок (см. выше).

В парамагнитной области (при температурах выше точки Кюри или Нееля)  $\langle \hat{I} \rangle = \chi_{\text{пм}} \mathbf{H}$ . Следовательно, по (26.18) имеем

$$\omega_{\text{ЯМР}} = g_{\text{яд}} (1 - A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{пм}}) H. \quad (26.19)$$

В этом случае локальные поля  $\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle$  на ядрах приводят лишь к небольшому сдвигу резонансной частоты

$$\frac{\delta \omega_{\text{ЯМР}}}{\omega_{\text{ЯМР}}} = A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{пм}} \ll 1. \quad (26.20)$$

Этот сдвиг аналогичен сдвигу Найта [88] (обусловленному взаимодействием электронов проводимости металлов с ядерными магнитными моментами), но больше последнего для диамагнетиков. Кроме того, следует помнить, что в общем случае  $A_{\text{СТС}}^0$  и  $\chi_{\text{пм}}$  — тензоры.

В случае магнитно-упорядоченных веществ модуль средней намагниченности по порядку совпадает с намагниченностью насыщения соответствующей подрешетки  $\langle \hat{I} \rangle \approx I_s$ . Таким образом, в силу (26.17) имеем

$$\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle \approx A_{\text{СТС}}^0 I_s, \quad (26.21)$$

т. е. величина локального поля при  $T$ , близких к  $0^\circ \text{K}$ , будет близка к своему мгновенному (т. е. среднему квантовомеханическому) значению.

**3. Особенности ЯМР магнитно-упорядоченных веществ. а. Усиление ЯМР.** Резонансная частота и сигнал ЯМР в магнитно-упорядоченных веществах оказываются очень большими. Например, измерения частот ЯМР показывают, что они на два-три порядка больше, чем в этих же кристаллах в парамагнитной области во внешних полях порядка  $10^3$ — $10^4$  э. Точно так же измерения насыщения резонансной линии в кобальте с г. ц. к. решеткой показали, что эффективное радиочастотное поле на ядрах в  $10^3$  раз больше, чем приложенное переменное поле [89]. Можно указать две наиболее очевидные причины этих «усилений» ЯМР в ферромагнетиках.

*Первая* из них связана с продольной статической составляющей локального поля

$$\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle_z \approx -A_{\text{СТС}}^0 I_s, \quad (26.22)$$

где  $z$  — направление оси квантования электронных моментов в том месте, где расположено ядро. Согласно (26.17) для циклической частоты ЯМР

в этом поле имеем

$$\omega_{\text{ЯМР}} = |g_{\text{яд}} \langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle_z|. \quad (26.23)$$

В противоположность парамагнитной области, основной вклад в  $\omega_{\text{ЯМР}}$  будет давать член (26.22) от взаимодействия СТС. В случае ферри- и антиферромагнетиков с противоположно намагничеными подрешетками поле (26.21) будет векторной суммой полей всех подрешеток.

Вторая причина связана с поперечной динамической составляющей  $\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle_{\perp}$ . Резонансные квантовые переходы ядерных спинов индуцируются не внешним радиочастотным полем  $h_x$  с частотой  $\omega \approx \omega_{\text{ЯМР}}$ , а переменной слагающей внутреннего поля  $\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle_{\perp}$ , создаваемой этим внешним полем  $h_x$ . Действительно, поперечная переменная составляющая поля равна по (26.17)

$$\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle_{\perp} = -A_{\text{СТС}}^0 \langle \hat{I} \rangle_{\perp}. \quad (26.24)$$

Рассмотрим однодоменную ферромагнитную частицу, намагниченную до насыщения вдоль легкой оси, в которой под действием внешнего радиочастотного поля намагниченность вращается когерентно. Тогда

$$\langle \hat{I} \rangle_{\perp} = I_s \sin \vartheta \approx I_s \vartheta \approx \frac{I_s h_x}{H + H_{\text{аниз}}} = \chi_{\text{вр}} h_x, \quad (26.25)$$

где  $\vartheta$  — максимальный угол, который составляет вектор  $I_s$  с легкой осью  $z$  в результате процесса вращения (предполагается, что этот угол мал:  $\sin \vartheta \approx \vartheta$ ),  $\chi_{\text{вр}} = I_s / (H + H_{\text{аниз}})$  магнитная восприимчивость процесса вращения по отношению к радиочастотному полю  $h_x \ll H + H_{\text{аниз}}$ , где  $H$  — внешнее статическое поле, а  $H_{\text{аниз}}$  — эффективное магнитное поле анизотропии (см. гл. 23). Если размагничивающий фактор образца вдоль оси  $z$  равен  $N_z$ , то он также вносит вклад в поле анизотропии  $H_{\text{аниз}}$  величиной  $N_z I_s$  (см. гл. 23). Подставляя (26.25) в (26.24), находим, что на ядерный спин, кроме поля  $h_x$ , действует внутреннее переменное поле

$$\langle H_{\text{лок}} \rangle_{\perp} \approx -A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{вр}} h_x = \eta_{\text{дом}} h_x. \quad (26.26)$$

Величину

$$\eta_{\text{дом}} = -A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{вр}} = -\frac{A_{\text{СТС}}^0 I_s}{H + H_{\text{аниз}}} = \frac{\langle \hat{H}_{\text{лок}} \rangle_z}{H + H_{\text{аниз}}} \quad (26.27)$$

принято называть *коэффициентом усиления ЯМР* в однодоменном образце. Его величина при полях  $\langle H_{\text{лок}} \rangle_{\perp} \approx 10^5 - 10^6$  э и  $H + H_{\text{аниз}} \approx 10^3 - 10^4$  э лежит в интервале

$$\eta_{\text{дом}} \approx 10 \div 1000. \quad (26.28)$$

Усиление ЯМР на ядрах, расположенных внутри доменов, наблюдается, например, в чистых ферромагнитных металлах Fe, Co и Ni [90], в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [91] и антиферромагнетиках [92].

Еще большее усиление ЯМР происходит в том случае, когда ядро расположено в *граничном слое* между доменами ферромагнетика. Это объясняется тем, что в многодоменном ферромагнетике намагничивание в слабом переменном поле идет в основном путем обратимых смещений граничных слоев между доменами. При этих смещениях особенно сильное вращение испытывает локальная намагниченность внутри граничного слоя. Угол вращения  $\vartheta$  намагниченности в центре слоя при его смещении р.ч. полем  $h_x$  на расстоянии  $\Delta z$  равен  $\vartheta = \Delta z / \delta$ , где  $2\delta$  — эффективная толщина слоя.  $\Delta z$  можно выразить через изменение намагниченности  $\Delta I_x \equiv \chi_{\text{см}} h_x = 2I_s \Delta z / L$ , где  $L$  — толщина домена,  $\chi_{\text{см}}$  восприимчивость смещения. В результате процессы смещения дают для усиления

$$\eta_{\text{гр}} \approx \frac{-A_{\text{СТС}}^0 I_s \vartheta}{h_x} = -\frac{L}{2\delta} A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{см}} \quad (26.29)$$

в граничном слое и нуль вне его.

Величина  $\eta_{\text{гр}}$  обычно столь большая, что интегральный сигнал ЯМР от ядер граничных слоев значительно превосходит таковой от ядер в доменах, несмотря на то, что объем слоев мал по сравнению с объемом доменов. Действительно, поглощаемая при ЯМР мощность пропорциональна квадрату амплитуды р. ч. поля, действующего на ядерные моменты, так что интегральная мощность равна

$$P_{\text{дом}} \approx (\eta_{\text{дом}} h_x)^2, \quad (26.30)$$

$$P_{\text{гр}} \approx (\eta_{\text{гр}} h_x)^2 \frac{2\delta}{L}. \quad (26.31)$$

Следовательно, коэффициенты усиления по мощности равны

$$\eta_{\text{дом}}(P) = \eta_{\text{дом}}^2 = (A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{вр}})^2, \quad (26.32)$$

$$\eta_{\text{гр}}(P) = \eta_{\text{гр}}^2 \frac{2\delta}{L} = \frac{L}{2\delta} (A_{\text{СТС}}^0 \chi_{\text{см}})^2. \quad (26.33)$$

Поскольку  $\chi_{\text{см}} > \chi_{\text{вр}}$  и  $L \gg \delta$ , то обычно  $\eta_{\text{гр}}(P) \gg \eta_{\text{дом}}(P)$ . Это подтверждается тем, что в сильных полях, разрушающих доменную структуру, интенсивность сигнала ЯМР резко падает (см. [80, 93—95]). При выводе формулы (26.33) пренебрегалось зависимостью резонансной частоты (и ширины линии) от координаты по толщине граничного слоя, учет этого несколько усложнит картину явления (см. [394, 395]).

По вопросу о ЯМР в доменных границах см. также [96—109, 394, 395].

*б. Косвенное взаимодействие ядерных спинов через спиновые волны.* Спиновые волны благодаря взаимодействию СТС тоже связаны с ядерными моментами. Через эту связь осуществляется косвенное взаимодействие между ядерными спинами, обусловленное виртуальными процессами испускания (поглощения) спиновой волны магнона одним ядром с последующим поглощением ее другим ядром. Оператор этого косвенного взаимодействия ядерных моментов имеет вид

$$A_{\text{СН}}(\mathbf{R}_{12}) I_1^- I_2^+, \quad (26.34)$$

где  $I^\pm = I_x \pm iI_y$  — поперечные компоненты ядерных спинов,  $A_{\text{СН}}(\mathbf{R}_{12})$  — параметр взаимодействия, зависящий от расстояния  $\mathbf{R}_{12}$  между ядерными спинами \*). Продольные компоненты спинов  $I_z$  также взаимодействуют между собой. Однако при температурах, не очень близких к точкам Кюри или Нееля, оно заметно слабее взаимодействия (26.34). Последнее, таким образом, анизотропно, т. е. зависит от ориентации ядерных спинов относительно физически выделенного направления  $z$ , определяемого направлением намагниченности или осью антиферромагнетизма. Эта особенность отличает связь (26.34) от изотропной косвенной обменной связи, например типа Рудермана — Киттеля (см. гл. 20), имеющую вид  $A_{\text{РК}}(\mathbf{R}_{12}) I_1 I_2$ .

Взаимодействие (26.34) приводит в силу своего не скалярного характера к отличному от нуля второму моменту линии ЯМР (см. гл. 13) и, следовательно, вносит вклад в ширину линии. При заметной концентрации магнитноактивных ядер этот механизм уширения может быть одним из главных.

Более тонким является эффект, связанный с корреляцией движения ядерных спинов на расстояниях порядка эффективного радиуса взаимодействия (26.34). Он заключается в сдвиге частоты ЯМР при очень низких температурах по сравнению с ее значением (26.23) при средних температурах. Этот динамический сдвиг частоты пропорционален средней ядерной намагниченности  $\langle \hat{m} \rangle$  при данной температуре и его величина растет с понижением температуры, поскольку  $\langle \hat{m} \rangle \sim T_{\text{яд}}^{-1}$ , где  $T_{\text{яд}}$  — температура ядерной спин-системы [113].

\*) Это взаимодействие было введено и рассмотрено в работах Сула [110] и Накамура [111] (см. также [112, 113]). Поэтому в литературе появился термин «сул-накамуровское взаимодействие».

С этим же связан и обратный эффект сдвига электронной резонансной частоты, обусловленный эффективным полем

$$H_m = -\frac{\partial \langle \hat{\mathcal{H}}_{\text{СТС}} \rangle}{\partial I} = -A_{\text{СТС}}^0 \langle \hat{m} \rangle, \quad (26.35)$$

определяющим действие ядерной подсистемы на электронную [114].

Эти низкотемпературные сдвиги резонансных частот особенно заметны в антиферромагнетиках с анизотропией типа «легкая плоскость» (см. гл. 22), например в  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CrMnF}_3$  и в слабоанизотропных (кубических) антиферромагнетиках типа  $\text{RbMnF}_3$  и  $\text{KMnF}_3$ . В них при температурах порядка  $1^\circ \text{K}$  связь колебаний ядерных и электронных моментов становится столь сильной, что необходимо рассматривать единые колебания в целом всей ядерно-электронной спин-системы (см. [113, 115—117]). Здесь можно наблюдать ряд нелинейных интересных эффектов типа зависимости частоты и формы линий ЯМР и ЭПР от мощности радиочастотного поля, двойной электронной ядерный резонанс и т. п. (см. [114, 118, 119]).

*в. Зависимость от температуры ЯМР и релаксация.* Во многих опытах определялась температурная зависимость частоты  $\omega_{\text{ЯМР}}$ , а следовательно, и поля  $\langle \hat{H}_{\text{ЛОК}} \rangle$ . Поскольку, согласно (26.17), это поле пропорционально  $\langle \hat{I} \rangle$  и можно считать, что постоянная  $A_{\text{СТС}}^0$  в (26.17) не зависит от  $T$ , то измерения температурного хода  $\omega_{\text{ЯМР}}$  могут дать информацию о температурной зависимости средней намагниченности отдельных ионов. Подобные измерения были проведены на Fe [93], на некоторых сплавах [85, 87], на ионах  $\text{Mn}^{2+}$  в подрешетке шпинели  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [120], на ионах  $\text{Fe}^{2+}$  в обоих подрешетках железититриевого граната [121] (см. также работу [122]). Интересно отметить, что опыты по измерению ЯМР в Fe при различных внешних давлениях [123] показали, что величина  $A_{\text{СТС}}^0$  в (26.17) все же зависит от температуры ( $\sim T^2$ ), что может быть связано с возбуждением электронов в  $3d$ -полосу.

Времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций были измерены во многих магнитно-упорядоченных веществах. При этом была обнаружена диффузия спинов, подобная наблюдаемой в жидкостях [124]. Механизм спин-решеточной релаксации связан, по-видимому, с взаимодействием с электронами проводимости [89, 90]. В процессах релаксации при ЯМР большое значение имеет уже упомянутое выше сул-накамуровское взаимодействие, которое, например, ответственно за ширину линий ЯМР, наблюдаемых в антиферромагнетиках с неколлинеарной магнитной структурой, подобных  $\text{KMnF}_3$  [125]. Этот механизм, по-видимому, приводит также к смещению резонансной частоты [113, 126, 127]. По вопросу о ядерной релаксации в ферро- и антиферромагнетиках см. также работы [128—144].

**4. Основная информация о свойствах ферро- и антиферромагнетиков, получаемая с помощью ЯМР.** Как мы видели выше, из измерений частот ЯМР можно определить величину и знак локального магнитного поля на магнитно активных ядрах. По распределению этого поля в решетке можно судить о распределении спиновой плотности, т. е. локальной намагниченности электронной подсистемы кристалла. Знание последней имеет первостепенное значение для создания детальной теории магнитно-упорядоченных веществ.

В некоторых случаях ЯМР позволил выяснить тот или иной вид магнитной структуры. Так, например, был открыт слабый ферромагнетизм в антиферромагнетике  $\text{NiF}_2$  [92, 94]. В ферримагнитном хромите марганца  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  со сложной магнитной структурой изучение ЯМР позволило определить угол конуса, по которому располагаются векторы магнитных моментов этого кристалла [145].

В различных магнитно-упорядоченных соединениях измерение локальных магнитных полей на ядрах как магнитно активных, так

в особенности немагнитных ионов позволяет получить ценную информацию об участии в химической связи различных групп электронов [146—148].

В металлических сплавах, изучая с помощью ЯМР изменение распределения спиновой плотности в зависимости от состава сплава, можно проследить, как возникают магнитно-упорядоченные состояния. В случае сильно разбавленных сплавов ЯМР имеет интереснейшую область применения для исследования характера локализации магнитных моментов примесных атомов и, в частности, природы гигантских магнитных моментов некоторых примесей (см. гл. 21, а также [149, 150]).

Выше уже отмечалось, что измерения частот ЯМР можно использовать для прецизионного измерения температурной зависимости намагниченности ферромагнетика или намагниченностей подрешеток ферри- или антиферромагнетика. Более того, если в кристалле имеется несколько различных ядер, то по соответствующей резонансной частоте  $\omega_{\text{ЯМР}}$  можно найти температурный ход среднего магнитного момента каждого сорта ионов, на ядрах которых наблюдается ЯМР. Частоты могут различаться не только для разных ядер, но и для одинаковых ядер, находящихся в различных (в кристаллохимическом смысле) узлах кристаллической решетки. В случае примесных ядер было, например, обнаружено, что температурная зависимость магнитного момента, локализованного около этих ядер, может быть совсем иной, чем такая зависимость у самопроизвольной намагниченности матрицы (см. измерения в работе Жаккарини и др. [151], а также теоретический расчет Изюмова и Медведева [152]).

В области низких температур указанные измерения температурной зависимости намагниченности с помощью ЯМР имеют важное значение для проверки теории спиновых волн (см. гл. 19, а также [78]). Здесь подразумевается не только проверка предсказываемого теорией температурного хода  $I(T)$ , но также и выяснение существования такого чисто квантового эффекта, обусловленного нулевыми квантовыми колебаниями спинов, и заключающегося в том, что в ферритах и антиферромагнетиках  $\langle S_z \rangle - S \neq 0$  даже при  $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ .

Форма и ширина линий ЯМР, как мы видели выше, может существенно зависеть от свойств системы спиновых волн. Поэтому измерения ЯМР в этих случаях дают ценные сведения о свойствах спин-волновой системы (см. Туров и др. [153, 154]).

Для высоких температур наибольший интерес представляют измерения в непосредственной окрестности у точек Кюри или Нееля, поскольку они имеют большое значение для развития теории фазовых переходов второго рода (см. [155—158]).

Очень важным применением ЯМР в исследовании ферро- и антиферромагнетиков является изучение с его помощью доменной структуры и особенно, как уже отмечалось выше, граничных слоев между доменами (см. гл. 23, 24, а также [96—109, 159—192]).

#### § 4. Эффект Мессбауера и его применение в исследованиях магнетизма

В 1958 г. Мессбауер [193] открыл явление резонансного поглощения и испускания  $\gamma$ -квантов без отдачи атомными ядрами твердого тела, получившее название эффекта Мессбауера или ядерного гамма-резонанса (ЯГР)\*. Этот эффект нашел широчайшее применение в ядерной и общей физике. Особенно много ценных и важных результатов было получено в физике твердого тела и, в частности, в изучении магнитных свойств

\*) Теория эффекта Мессбауера и его многочисленные применения подробно изложены в обзорах [194—199, 213] и монографиях [200—202], а также в сборнике переводов оригинальных работ под редакцией и со вступительной статьей Ю. М. Кагана [203]. См. также обзоры [389 и 390].

кристаллов. Метод ЯГР также находит большое применение в химии, биологии и технике (см. обзор Гонзера [199] и Гольданского [198], а также монографию последнего [202]). Мы здесь лишь очень кратко изложим принцип метода ЯГР и его основные применения для изучения магнитно-упорядоченных веществ.

**1. Основные черты эффекта Мессбауера.** Рассмотрим прежде всего характер излучения  $\gamma$ -кванта энергии  $\mathcal{E}_\gamma = \hbar\omega_\gamma$  свободным ядром атома массы  $M$ . Если ядро до излучения покоилось, то после излучения по закону сохранения импульса суммарный импульс ядра  $Mv$  и кванта  $\mathcal{E}_\gamma/c$  должен равняться нулю:  $\mathcal{E}_\gamma/c + Mv = 0$ , где  $v$  — скорость отдачи ядра, равная по величине

$$v = \frac{\mathcal{E}_\gamma}{Mc}.$$

Следовательно, энергия отдачи  $\mathcal{E}_R$  равна

$$\mathcal{E}_R = \frac{Mv^2}{2} = \frac{\mathcal{E}_\gamma^2}{2Mc^2}. \quad (26.36)$$

Для характеристики излучения необходимо также знать время жизни возбужденного состояния  $\tau$  и связанную с ним соотношением неопределенности энергия — время ширину уровня  $\Gamma_\gamma = \hbar/\tau$ . Отношение ширины спектральной линии  $\Gamma_\gamma$  к энергии излученного кванта  $\Gamma_\gamma/\mathcal{E}_\gamma$  называют остротой резонанса. Очень важными характеристиками также являются отношения энергии отдачи  $\mathcal{E}_R$  к энергии кванта  $\mathcal{E}_R/\mathcal{E}_\gamma$  и к ширине уровня  $\mathcal{E}_R/\Gamma_\gamma$ .

Таблица 26.1

Сравнение основных параметров излучения оптического фотона ( $D$ -линия Na) и  $\gamma$ -кванта (возбужденного ядра  $^{119}\text{Sn}$ )

Основные параметры	Атом ( $D$ -линия Na)	Ядро $^{119}\text{Sn}$
Энергия кванта $\mathcal{E} = \hbar\omega$ , эв	2,1	23 800
Время жизни возбужденного состояния $\tau$ , сек	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Естественная ширина уровня $\Gamma$ , эв	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
Острота резонанса $\Gamma/\mathcal{E}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$10^{-12}$
Энергия отдачи излучателя $\mathcal{E}_R$ , эв	$10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Отношение энергии отдачи к энергии кванта: $\mathcal{E}_R/\mathcal{E}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$10^{-7}$
Отношение энергии отдачи к ширине уровня $\mathcal{E}_R/\Gamma$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$10^5$

В табл. 26.1 сравниваются эти основные параметры излучения для оптического фотона, возникающего при квантовом переходе в электронной оболочке атома ( $D$ -линия оптического линейчатого спектра Na) и для  $\gamma$ -кванта, излучаемого возбужденным ядром  $^{119}\text{Sn}$ . Из таблицы видно, что поскольку ширина линий  $\Gamma_\gamma$  для излучения оптического фотона и  $\gamma$ -кванта одинаковы, а энергия последнего на 4 порядка больше, избирательность ядерного резонанса в десятки тысяч раз больше атомного. Достаточно изменить энергию излучаемого или поглощаемого кванта на  $10^{-12}$  (одну триллионную) часть, чтобы полностью нарушить условия резонанса. Отсюда и следует необычайная заманчивость перспективы использования такой исключительной избирательности. Однако именно по этой причине и большой энергии отдачи долгое время ЯГР не был обнаружен. Действительно, линии испускания и поглощения смещаются от своего положения, которое определялось бы разностью  $\Delta\mathcal{E}$  между энергией возбуж-

денного ( $\mathcal{E}_1$ ) и основного ( $\mathcal{E}_0$ ) состояния излучателя. По закону сохранения энергии имеем

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_\gamma^{\text{изл}} + \mathcal{E}_R \text{ или } \mathcal{E}_\gamma^{\text{изл}} = \Delta\mathcal{E} - \mathcal{E}_R,$$

а поглощаемый  $\gamma$ -квант, который возбуждает ядро, должен также сообщить ему энергию отдачи, т. е.

$$\mathcal{E}_\gamma^{\text{полг}} = \Delta\mathcal{E} + \mathcal{E}_R.$$

Таким образом, линия излучения смещена относительно линии поглощения на величину удвоенной энергии отдачи (рис. 26.7)

$$\mathcal{E}_\gamma^{\text{полг}} - \mathcal{E}_\gamma^{\text{изл}} = 2\mathcal{E}_R.$$

Поскольку ширина линий  $\Gamma_\gamma$  на пять порядков меньше энергии  $\Gamma$  отдачи (см. последнюю строку в табл. 26.1), то ЯГР на свободных ядрах практически наблюдать нельзя. Только в 1951 г. был предложен и осуществлен первый эксперимент [204] по резонансному поглощению  $\gamma$ -квантов путем компенсации потери энергии на отдачу доплеровским сдвигом энергии испускаемых квантов.

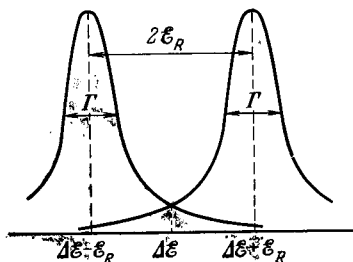


Рис. 26.7. Смещение линии излучения  $\mathcal{E}_\gamma^{\text{излуч}} = \Delta\mathcal{E} - \mathcal{E}_R$  относительно линии поглощения  $\mathcal{E}_\gamma^{\text{полг}} = \Delta\mathcal{E} + \mathcal{E}_R$  при отдаче ядра с энергией  $\mathcal{E}_R$ .  $\Delta\mathcal{E}$  — разность между энергией возбуждения и основного состояния ядра;  $\Gamma$  — естественная ширина линии. Если энергия  $2\mathcal{E}_R$  заметно больше ширины линии  $\Gamma$ , то резонансное поглощение невозможно.

Однако настоящий расцвет ЯГР стал возможен после открытия в 1958 г. Мессбауером [193] ядерного  $\gamma$ -резонанса вообще без отдачи. В своем опыте этот автор на примере изотопа  $^{191}\text{Ir}$  (для  $\gamma$ -лучей с энергией квантов в 129 кэв) осуществил такие условия, когда ядра излучатели и поглотители были сильно связаны химическими силами со своими соседями в кристалле. Энергии отдачи ( $10^{-3}$  эв) недостаточно для разрушения химической связи. Если при этом еще не оказывается возможным возбудить колебания решетки (т. е. излучать фононы, если энергия  $\gamma$ -кванта меньше дебаевской энергии  $k_B\Theta_D$ ), то отдачу будет испытывать вся

решетка \*). А поскольку в выражение энергии отдачи [см. (26.36)] масса  $M$  тела, испытывающего отдачу, входит в знаменатель, то энергия  $\mathcal{E}_R$  будет в этом случае исчезающе малой и будет иметь место неравенство  $\mathcal{E}_R \ll \Gamma_\gamma$ . Поэтому при этих условиях отдача уже не мешает наблюдению резонансных явлений с  $\gamma$ -квантами \*\*).

Одним из наиболее удобных для мессбауеровских опытов является ядерный переход изотопа  $^{57}\text{Fe}$  с энергией  $\gamma$ -квантов в 14,4 кэв. Изотоп  $\text{Fe}^{57}$  является удобным объектом экспериментов в силу того, что энергия  $\gamma$ -кванта сравнительно мала, время жизни возбужденного состояния этого перехода ( $\tau = 1,45 \cdot 10^{-7}$  сек) относительно велико, также велик полупериод распада (270 дней) материнского изотопа  $^{57}\text{Co}$ . Для магнитных исследований изотоп  $^{57}\text{Fe}$  обладает преимуществами в силу того, что  $\text{Fe}$

\*) Как при выстреле судового орудия, жестко связанного с судном, испытывает отдачу весь корабль.

\*\*) Аналогичная ситуация в теории резонансного захвата медленных нейтронов в кристаллах была развита Лембом еще в 1939 г. [205]. Квантовый расчет для случая  $\gamma$ -лучей был впервые проведен в работах Мессбауера [193] (см. также [206—209]). Несмещенная линия в спектре ЯГР для атомных ядер в кристалле будет, очевидно, существовать всегда. Интенсивность несмещенной линии может быть больше или меньше в зависимости от интенсивности возбуждения фононов. Во всяком случае с ростом температуры, когда число фононов растет, растет и вероятность их возбуждения (как это имеет место в статистике Бозе), и поэтому вероятность эффекта Мессбауера всегда уменьшается с ростом температуры.



является ферромагнетиком и входит во многие ферро-, ферри- и антиферромагнитные вещества. Естественное распространение изотопа  $^{57}\text{Fe}$  составляет 2,14%. Однако можно получить образцы, обогащенные этим изотопом. Вообще же уже изучено несколько десятков изотопов, для которых наблюдался эффект Мессбауера (см., например, список изотопов в обзорах [194, 213]).

Для наблюдения и применений эффекта Мессбауера, кроме изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , использовалось уже свыше 30 изотопов. Среди них упомянем изотоп  $^{119}\text{Sn}$ , впервые использованный в работах [210, 211] ( $\hbar\omega_\gamma = 23,8 \text{ кэВ}$ ,  $\tau \approx 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ ,  $^{67}\text{Zn}$  ( $\hbar\omega_\gamma \approx 92 \text{ кэВ}$ ,  $\tau \approx 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$  и с минимальным отношением  $\Gamma_\gamma/\hbar\omega_\gamma \approx 5 \cdot 10^{-16}$ , см. работу [212]), а также изотопы  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{187}\text{Re}$  и т. д.

Естественно, возникает вопрос: как же проще всего осуществить на практике наблюдение и измерение ЯГР. Для этого необходимо иметь излучатель с возбужденными ядрами и резонансный поглотитель  $\gamma$ -квантов со стабильными ядрами того же самого изотопа. Кроме того, необходимо регулируемым способом варьировать величину энергии излучаемого  $\gamma$ -кванта. Для этого проще всего воспользоваться эффектом Доплера, т. е. зависимостью частоты излучаемого кванта от скорости движения источника.

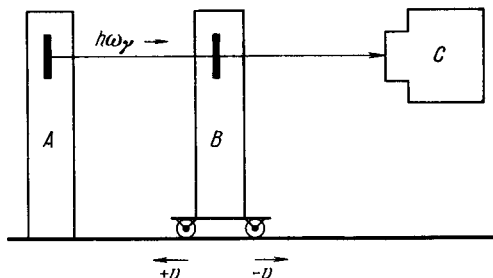


Рис. 26.8. Принципиальная схема установки для измерения ЯГР (эффекта Мессбауера). А — источник  $\gamma$ -квантов (неподвижный); В — поглотитель (подвижный); С — детектор ( $\gamma$ -счетчик);  $\pm v$  — скорость поглотителя относительно источника.

Благодаря чрезвычайной остроте  $\gamma$ -резонанса (см. табл. 26.1) необходимы очень малые скорости движения поглотителя относительно источника. А именно, для этой скорости  $v$  имеем

$$v = \frac{\Gamma_\gamma}{\mathcal{E}_\gamma} c.$$

Например, для  $^{119}\text{Sn}$  отношение  $\Gamma_\gamma/\mathcal{E}_\gamma \approx 10^{-12}$  и, следовательно ( $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$ ),

$$v \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ см/сек}.$$

На рис. 26.8 приведена схема измерительной установки, а на рис. 26.9 — кривая скорости счета  $\gamma$ -квантов (т. е. спектр ЯГР) от скорости движения поглотителя (или источника). Пик на кривой рис. 26.9 отвечает минимуму числа отсчетов  $\gamma$ -квантов в секунду, т. е. максимуму поглощения в окрестности определенной скорости движения \*). Таким образом, при измерении спектра ЯГР энергия испускаемого  $\gamma$ -кванта смещается благодаря эффекту Доплера. Когда эта энергия  $\gamma$ -кванта совпадает с одним из возможных переходов в ядре поглотителя, то происходит резонансное поглощение, которое и обнаруживается каким-либо подходящим детектором (например, сцинтилляционным или пропорциональным счетчиком).

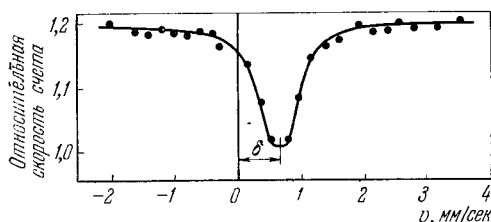


Рис. 26.9. Типичная кривая скорости счета прошедших через поглотитель  $\gamma$ -квантов в зависимости от скорости  $v$  поглотителя относительно источника (см. рис. 26.8).  $\delta$  — изомерный сдвиг линии (Фримен и Ватсон [82]).

\*) На рис. 26.9 указан также изомерный сдвиг линии ЯГР, который обусловлен изменением конечного радиуса ядра при ядерном  $\gamma$ -переходе из возбужденного состояния в основное. Этот сдвиг равен  $\delta = A [\rho_0(0) - \rho_1(0)]$ , где  $A$  — константа, определяемая свойствами ядра, а  $\rho_0(0)$  и  $\rho_1(0)$  — соответственно значения электронной плотности у ядра излучателя и ядра поглотителя (см., например, [213]).

Детальная квантовая теория эффекта Мессбауера и в первую очередь величины вероятности эффекта и его зависимости от температуры, связь этой зависимости со спектром частот колебаний кристалла, влияние примесей и т. п. была развита в работах Кагана с сотрудниками [214—217]. Некоторые другие вопросы теории эффекта рассмотрены в работах [218—222].

**2. Применение эффекта Мессбауера для изучения магнитных свойств кристаллов.** Энергетические уровни ядра расщепляются под действием магнитного поля (эффект Зеемана см. гл. 3). Обычные внешние магнитные поля, с которыми имеют дело в лабораториях (порядка  $10^4$  э), слишком слабы, чтобы дать хорошо разрешимые спектры ЯГР. Но здесь приходят

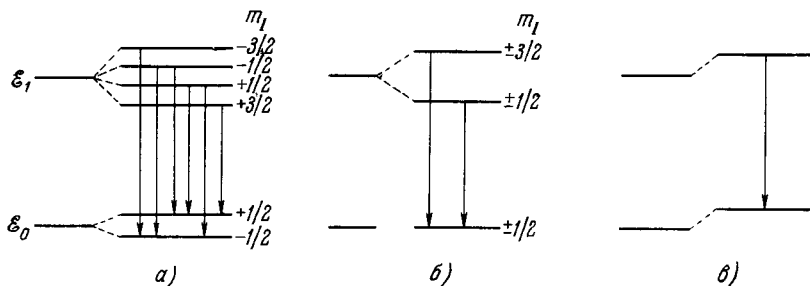


Рис. 26.10. Расщепления и смещения энергетических уровней СТС ядра  $^{57}\text{Fe}$  ( $\mathcal{E}_0$ —основной,  $\mathcal{E}_1$ —возбужденный уровни) и  $\gamma$ -переходы между этими уровнями (показаны вертикальными стрелками).  $m_I$  — магнитное квантовое число. а) В магнитном поле; б) под влиянием градиента электрического поля (квадрупольное расщепление); в) изомерный сдвиг (для случая, когда радиус ядра в основном состоянии больше радиуса ядра в возбужденном состоянии, т. е.  $R_{\text{осн}}^{\text{яд}} > R_{\text{возб}}^{\text{яд}}$ ).

«на помощь» сильные локальные магнитные поля на ядрах, о которых речь шла уже выше в § 2 (см. также детальный обзор Фримена и Ватсона [82]).

Сразу после открытия эффекта Мессбауера многие авторы независимо предложили использовать этот эффект для исследования СТС и ядерного эффекта Зеемана (см., например, работы [223—226]). Помещая ядра со спином  $I$  и магнитным моментом  $\bar{\mu}$  в магнитное поле  $H$ , мы получаем расщепление вырожденного по спину энергетического уровня ядра на  $2I + 1$  компоненту, с энергиями (отсчитываемыми от центра мультиплета)

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{магн}} = -m_I \bar{\mu} H, \quad (26.37)$$

где  $m_I$  — одно из  $2I + 1$  магнитных квантовых чисел, определяющих проекцию спина на направление поля

$$m_I = -1, -(I-1), \dots, (I-1), I.$$

Расщепление ядерных уровней может быть следствием не только действия магнитных, но и электрических полей. В ядрах со спином  $I > 1/2$  расщепление плотности заряда не является сферически-симметричным и в силу этого возникают *квадрупольные электрические моменты*. Поэтому энергия ядра во внешнем электрическом поле может зависеть от ориентации ядра относительно поля, что в свою очередь вызывает расщепление энергетических уровней для разных квантовых чисел  $m_I$  (при наличии градиента электрического поля). На рис. 26.10 показаны схемы расщепления СТС энергетических уровней в ядре изотопа  $^{57}\text{Fe}$ : а) в магнитном поле, б) под влиянием градиента электрического поля и в) под влиянием изомерного сдвига. Из схемы расщеплений на рис. 26.10, а видно, что для дипольного излучения правила отбора разрешают шесть мессбауеровских переходов. На рис. 26.11 приведены в качестве иллюстрации данные Кистнера и Саньяра [227] для линии  $14,4 \text{ кэВ}$   $^{57}\text{Fe}$  в поглотителе из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (излучатель — радиоактивные ядра  $^{57}\text{Co}$  вводились путем диффузии в образец нержавеющей стали). Линии на

рис. 26.11 имеют неодинаковые интенсивности, поскольку последние зависят от угла между направлением магнитного поля и направлением испускания, а также и от других факторов, например толщины образца

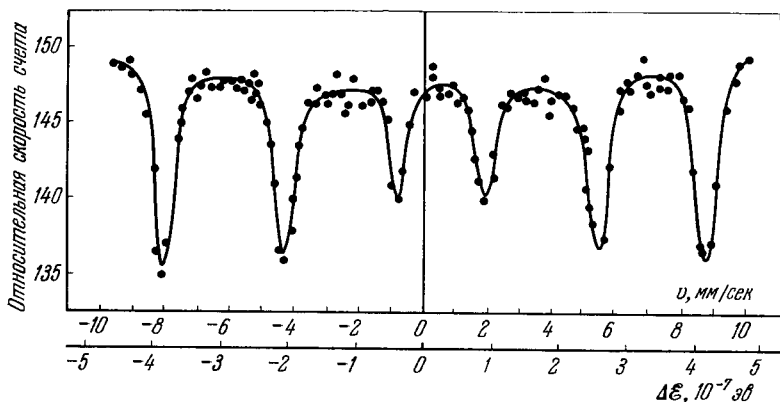


Рис. 26.11. Зеемановское расщепление в спектре ЯГР для линии 14,4 кэв ядра  $^{57}\text{Fe}$ , входящего в состав кристалла  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при облучении последнего  $\gamma$ -квантами иалучения от нерасщепленной линии в 14,4 кэв. По оси ординат отложена относительная скорость счета, по оси абсцисс — скорость источника (относительно поглотителя)  $v$  и соответствующее этой скорости изменение энергии  $\Delta\mathcal{E} = h\omega_\gamma(v/c)$  (Кистнер и Саньяр [227]).

поглотителя и т. п. Получающиеся спектры ЯГР показывают сильную температурную зависимость. Впервые это наблюдал Нэгл и др. [228]. На рис. 26.12 показана температурная зависимость относительного поля СТС  $H_{\text{эфф}}(T)/H_{\text{эфф}}(0)$ , полученная в более поздней работе [229]. Из графика видно, что эффективное поле на ядре равно нулю выше точки Кюри  $\Theta$ . При  $T < \Theta$  наблюдается пропорциональность между  $H_{\text{эфф}}$  и  $I$ . Однако даже в простом случае Fe, как показало сравнение с данными по измерению ЯМР [230—232], коэффициент пропорциональности  $A$  между  $H_{\text{эфф}}$  и  $I$  зависит от температуры

$$A = A_0(1 - 0,77 \cdot 10^{-7} T^2).$$

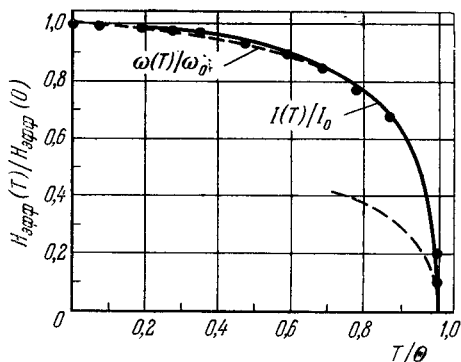


Рис. 26.12. Температурная зависимость эффективного магнитного поля  $H_{\text{эфф}}(T)$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в Fe (в относительных единицах  $H_{\text{эфф}}(T)/H_{\text{эфф}}(0)$ ) от  $T/\Theta$ , где  $\Theta$  — точка Кюри Fe). Точки — экспериментальные данные из работы Престона и др. [229]. Сплошная кривая — температурная зависимость намагниченности Fe ( $I(T)/I_0$ ), см. [391]). Верхняя пунктирная кривая — температурный ход частоты ЯМР в этом же материале ( $\omega(T)/\omega_0$ ), см. [392, 393]). Нижняя пунктирная кривая показывает температурную зависимость  $H_{\text{эфф}}(T)/H_{\text{эфф}}(0)$  вблизи точки Кюри (масштаб для этой кривой по оси абсцисс увеличен в 10 раз).

Выше температуры Кюри ( $773^\circ\text{C}$ ) спектр Fe сливается в одну линию. Направление эффективного поля определяют, исследуя величину внешнего магнитного поля (около 20 кэ) и положение линий в спектре ЯГР [234]. Во многих случаях эти исследования обнаружили, что эффективное поле антипараллельно намагниченности (т. е.  $H_{\text{эфф}} < 0$ ).

Эффект Мессбауера весьма интенсивно используется для определения эффективных полей на ядрах для очень широкого класса магнитных материалов — как в магнитно-упорядоченном, так и в парамагнитном состояниях. В табл. 26.2 (частично взятой из обзора [82] с добавлением результатов более поздних работ) приведены некоторые данные и указаны литературные источники. Можно указать еще некоторые работы, в которых

Эффективные магнитные поля  $H_{\text{эфф}}$  на атомных ядрах в различных магнитно-упорядоченных веществах, полученные по измерениям мессбауровских спектров<sup>1)</sup>

Ядро	Матрица	T, °K	$H_{\text{эфф}}$ , кэ	Литература
$^{57}\text{Fe}$	Fe	0 <sup>2)</sup>	-342	[229, 234, 235]
$^{57}\text{Fe}$	Fe	300 <sup>3)</sup>	330	[229, 234, 235]
$^{57}\text{Fe}$	Co	0	312	[236]
$^{57}\text{Fe}$	Co	300	-310	[237, 238]
$^{57}\text{Fe}$	Co (монокристалл)	77	$323,2 \pm 2,5$	[239]
$^{57}\text{Fe}$	Co	300	$316,6 \pm 2,5$	[239]
$^{57}\text{Fe}$	Ni	0	283	[236, 240]
$^{57}\text{Fe}$	Ni	0	$280 \pm 5$	[241]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$	0	365	[242]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ (упорядоченный)	300	$267,9 \pm 1$	[243]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ (неупорядоченный)	300	$320 \pm 1$	[243]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,27}\text{Pd}_{0,73}$	300	$285,5 \pm 1$	[243]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{FeCr}_2\text{S}_4$	61	203	[244]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Rb}_2\text{FeF}_4$	4,2	$364 \pm 2$	[245]
$^{57}\text{Fe}$ (в вершинах куба)	$(\text{Fe}_{3,6}\text{Ni}_{0,4})\text{N}$	300	$363 \pm 15$	[246]
$^{57}\text{Fe}$ (в вершинах куба)	$\text{Fe}_4\text{N}$	300	$345 \pm 10$	[246]
$^{57}\text{Fe}$ (в центрах граней)	$(\text{Fe}_{3,6}\text{Ni}_{0,4})\text{N}$	300	$220 \pm 15$	[246]
$^{57}\text{Fe}$ (в центрах граней)	$\text{Fe}_4\text{N}$	300	$215 \pm 10$	[246]
$^{57}\text{Fe}$ (в центрах граней)	$(\text{Fe}_3\text{Ni})\text{N}$	300	$205 \pm 15$	[246]
$^{57}\text{Fe}$	FeSn	77	160	[247]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_2\text{Ti}$	78	92	[248]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_2\text{Ti}$	300	$5 \pm 3$	[249]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_2\text{Zr}$	300	$190 \pm 10$	[248—250]
$^{57}\text{Fe}$	$\gamma\text{-FeMn}$	4,2—20	20—40	[251]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$	300	267	[252]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_2$	300	194	[248]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Zr}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{Fe}_2$	300	191	[248]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Zr}_{0,8}\text{U}_{0,2}\text{Fe}_2$	85	$185 \pm 4$	[250]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Zr}_{0,6}\text{U}_{0,4}\text{Fe}_2$	85	$17 \pm 4$	[250]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Zr}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{Fe}_2$	85	$85 \pm 4$	[250]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Zr}_{0,2}\text{U}_{0,8}\text{Fe}_2$	85	$49 \pm 4$	[250]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{UFe}_2$	85	$37 \pm 4$	[250]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{SmFe}_2$ , $\text{DyFe}_2$ , $\text{HoFe}_2$ , $\text{ErFe}_2$ , $\text{TmFe}_2$	78	$230 \pm 5$	[253]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{CeFe}_2$	78	$312 \pm 4$	[248, 253]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{YFe}_2$	300	188	[248]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Y}_x\text{Ho}_{1-x}\text{F}_2$ $x = 0,25; 0,50; 0,75$	300	200	[248]

Ядро	Матрица	T, °K	$H_{эфф}$ , кэ	Литература
$^{57}\text{Fe}$	$\text{FeF}_2$	78,2	330,5	[254]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{F}_2$	78,2	326,5	[254]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,762}\text{Zn}_{0,238}\text{F}_2$	58,4	316	[254]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,515}\text{Zn}_{0,485}\text{F}_2$	39,7	302	[254]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,259}\text{Zn}_{0,741}\text{F}_2$	19,3	290	[254]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{LaFeO}_3$	0	564	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{PrFeO}_3$	0	559	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{NdFeO}_3$	0	557	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{SmFeO}_3$	0	552	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{EuFeO}_3$	0	552	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{GdFeO}_3$	0	551	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{TbFeO}_3$	0	550	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{DyFeO}_3$	0	548	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{YFeO}_3$	0	549	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{HoFeO}_3$	0	548	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{ErFeO}_3$	0	546	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{TmFeO}_3$	0	545	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{YbFeO}_3$	0	546,5	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{LuFeO}_3$	0	543,5	[255]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Co}_{0,03}\text{Pd}_{0,97}$	4,2	$-310 \pm 9$	[237]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Co}_{0,08}\text{Pd}_{0,92}$	4,2	$-315 \pm 4$	[237]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Co}_{0,08}\text{Pd}_{0,92}$	88	330	[228]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Co}_{0,15}\text{Pd}_{0,85}$	4,2	$-296 \pm 8$	[237]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Co}_{0,30}\text{Pd}_{0,70}$	80	$-305 \pm 10$	[237]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,95}$	0	$276 \pm 3$	[240]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}$	0	$280 \pm 3$	[240]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$	0	$273 \pm 3$	[240]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}$	0	$266 \pm 3$	[240]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Cu}_{0,45}\text{Ni}_{0,55}$	0	$246 \pm 4$	[240]
$^{57}\text{Fe}$	$\text{Fe}_{0,8}\text{P}_{0,125}\text{Co}_{0,075}$ (аморф- ный)	4,2	$281 \pm 1$	[297]
$^{57}\text{Fe}^{2+}(\text{II})$ 4)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	30, 85, 300	$470 \pm 20$	[256—259]
$^{57}\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	300	$470 \pm 20$	[256—259]
$^{57}\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	30, 85	$510 \pm 20$	[256—259]
$^{57}\text{Fe}(\text{I})$ 4)	$\text{Fe}_3\text{Al}$ (упорядоченный)	300	$229 \pm 10$	[260, 261]
$^{57}\text{Fe}(\text{I})$	$\text{Fe}_3\text{Al}$ »	30	$246 \pm 10$	[260]
$^{57}\text{Fe}(\text{I})$	$\text{Fe}_3\text{Al}$ »	4,2	242	[261]
$^{57}\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{Al}$ »	300	$299 \pm 10$	[260, 261]
$^{57}\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{Al}$ »	30	$336 \pm 10$	[260]
$^{57}\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{Al}$ »	4,2	334	[261]
$^{57}\text{Fe}(\text{I})$	$\text{Fe}_3\text{Si}$	85	320	[262]
$^{57}\text{Fe}(\text{I})$	$\text{Fe}_3\text{Si}$	300	$305 \pm 10$	[262]
$^{57}\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{Si}$	85	205	[262]
$^{57}\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}_3\text{Si}$	300	$195 \pm 10$	[262]

Ядро	Матрица	T, °K	$H_{эфф}$ , кэ	Литература
$^{57}\text{Fe(I)}$	$\text{Fe}_5\text{Si}_3$	85	230	[262]
$^{57}\text{Fe(II)}$	$\text{Fe}_5\text{Si}_3$	85	130	[262]
$^{57}\text{Fe(I)}$	$\text{Fe}_{0,52}\text{Rh}_{0,48}$	300	277	[263]
$^{57}\text{Fe(II)}$	$\text{Fe}_{0,52}\text{Rh}_{0,48}$	300	384	[263]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	300	$510 \pm 20$	[256]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5})\text{O}_4$ (упорядоченный)	300	$508 \pm 20$	[264]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5})\text{O}_4$ (неупорядоченный)	300	$510 \pm 20$	[264]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	535	[265]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	78	$525 \pm 5$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	300	520	[227, 258, 265, 266]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	85	$515 \pm 20$	[256]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	300	$496 \pm 20$	[256, 264]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{CoO}$	298	0	[266]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{CoO}$	243	$426 \pm 5$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{CoO}$	169	$544 \pm 6$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{CoO}$	78	$557 \pm 6$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{CoO}$	298	0	[266]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{CoO}$	243	$169 \pm 3$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{CoO}$	169	$200 \pm 3$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{CoO}$	78	$180 \pm 10$	[266]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeF}_2$	0	340	[236, 267]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeF}_3$	4,2	$622 \pm 6$	[268]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeTiO}_3$	300	520	[269]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeTiO}_3$	20	70	[269]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{NiO}$	300	$471 \pm 5$	[270]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$	$\text{NiO}$	300	$221 \pm 4$	[270]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$(\text{Fe}_{0,77}\text{Al}_{0,23})_2\text{O}_3$	0	520	[265]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$(\text{Fe}_{0,77}\text{Al}_{0,23})_2\text{O}_3$	300	495	[265]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_3$	0	540	[265]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_2\text{O}_3$	300	435	[265]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_3$	0	540	[265]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,5})_2\text{O}_3$	300	430	[265]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{NiO}$	4,2	55	[271]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{NiO}$	300	216	[271]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}$	4,2	97	[271]
$^{57}\text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}$	90	170	[271]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (тетраэдр)	$\text{YFeG } ^5$	85	$460 \pm 15$	[272]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (тетраэдр)	$\text{YFeG } ^5$	300	$392 \pm 5$	[236, 273]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (октаэдр)	$\text{YFeG } ^5$	85	$535 \pm 15$	[272]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (октаэдр)	$\text{YFeG } ^5$	300	$485 \pm 15$	[272]

Ядро	Матрица	T, °K	$H_{эфф} \cdot \kappa^2$	Литература
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (окта-эдр)	YFeG <sup>5</sup> )	300	474±7	[236, 273]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (тетра-эдр)	DyFeG <sup>6</sup> )	85	460±2	[272]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (тетра-эдр)	DyFeG <sup>6</sup> )	300	395±15	[272]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (окта-эдр)	DyFeG <sup>6</sup> )	85	540±2	[272]
$^{57}\text{Fe}^{3+}$ (окта-эдр)	DyFeG <sup>6</sup> )	300	485±20	[272]
$^{57}\text{Co}$	Fe	4,5	-300±2	[274, 275]
$^{61}\text{Ni}$	Ni	300	-75	[276]
$^{119}\text{Sn}$	Mn <sub>2</sub> Sn	0	-200	[277—280]
$^{119}\text{Sn}$	Mn <sub>4</sub> Sn	0	-45	[277—279]
$^{119}\text{Sn}$	Fe <sub>0,99</sub> Sn <sub>0,01</sub>	0	-81±4	[281, 282]
$^{119}\text{Sn}$	Co <sub>0,99</sub> Sn <sub>0,01</sub>	0	-20±1,5	[282]
$^{119}\text{Sn}$	Ni <sub>0,99</sub> Sn <sub>0,01</sub>	0	18,5	[282]
$^{121}\text{Sb}$	MnSb	4,2	97	[283]
$^{148}\text{Nd}$	Fe	300	1680±290	[284]
$^{148}\text{Nd}$	Co	300	1100±190	[284]
$^{148}\text{Nd}$	Ni	300	107±18	[284]
$^{150}\text{Sm}$	Fe	300	1400	[285]
$^{150}\text{Sm}$	Co	300	1119±64	[285]
$^{150}\text{Sm}$	Ni	300	352±13	[285]
$^{150}\text{Sm}$	Gd	300	-295±30	[285]
$^{152}\text{Sm}$	Eu	20	600	[286]
$^{151}\text{Eu}$	Eu	0	265±5	[287]
$^{151}\text{Eu}$	Eu <sub>0,92</sub> Yb <sub>0,08</sub>	0	258±5	[287]
$^{151}\text{Eu}$	Eu <sub>0,08</sub> Yb <sub>0,92</sub>	0	160±9	[287]
$^{151}\text{Eu}$	Eu <sub>0,9</sub> Ba <sub>0,1</sub>	0	249±6	[287]
$^{151}\text{Eu}$	Eu <sub>0,5</sub> Ba <sub>0,5</sub>	0	206±6	[287]
$^{151}\text{Eu}$	Eu	4,2	264±8	[288, 289]
$^{151}\text{Eu}$	EuO	4,2	296	[288]
$^{151}\text{Eu}$	EuS	4,2	328	[288]
$^{155}\text{Gd}$	Gd	4,2	1000	[290]
$^{155}\text{Gd}$	Gd	80	10	[291]
$^{160}\text{Dy}$	DyFe <sub>2</sub>	4,2	6500	[292]
$^{161}\text{Dy}$	DyFeG <sup>6</sup> )	85	3500	[293, 294]
$^{161}\text{Dy}$	DyFeG <sup>6</sup> )	300	750	[293—295]
$^{166}\text{Ho}$	Er (монокристалл)	4,2	7780	[296]
$^{169}\text{Tm}$	TmFe <sub>2</sub>	0	7222	[307]
$^{184}\text{W}$	Fe	300	-438±53	[284]
$^{184}\text{W}$	Co	300	-320±38	[284]
$^{184}\text{W}$	Ni	300	-57±7	[284]
$^{186}\text{W}$	Fe	300	-473±56	[284]
$^{186}\text{W}$	Co	300	-341±41	[284]

Ядро	Матрица	T, °K	$H_{эфф}$ , кэ	Литература
$^{186}\text{W}$	Ni	300	$-64 \pm 8$	[284]
$^{189}\text{Os}$	Fe	4,2	$1100 \pm 2$	[297]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$	4,2	4300	[298]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,97}\text{Pt}_{0,03}$	4,2	$1190 \pm 40$	[299]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Co}_{0,97}\text{Pt}_{0,03}$	4,2	$860 \pm 40$	[299]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Ni}_{0,97}\text{Pt}_{0,03}$	4,2	$360 \pm 40$	[299]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,97}\text{Pt}_{0,03}$	4,2	$1260 \pm 100$	[300]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,90}\text{Pt}_{0,10}$	4,2	$1260 \pm 100$	[300]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$	4,2	$1240 \pm 100$	[300]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,70}\text{Pt}_{0,30}$	4,2	$1380 \pm 120$	[300]
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Fe}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$	4,2	1100	[300]
$^{197}\text{Au}$	Fe	4,2	1280	[301]
$^{197}\text{Au}$	Fe	4,2	$-1420 \pm 180$	[302, 303]
$^{197}\text{Au}$	Ni	4,2	$-340 \pm 60$	[302—304]
$^{197}\text{Au}$	Co (г. ц. к.)	4,2	$-990 \pm 120$	[303]
$^{197}\text{Au}$	Co (гекс. п. у.)	4,2	$-980 \pm 120$	[302—304]
$^{197}\text{Au}$	$\text{Fe}_{0,995}\text{Au}_{0,005}$	4,2	$1460 \pm 160$	[305, 306]
$^{197}\text{Au}$	$\text{Co}_{0,99}\text{Au}_{0,01}$	4,2	$1180 \pm 120$	[306]
$^{197}\text{Au}$	$\text{Ni}_{0,99}\text{Au}_{0,01}$	4,2	$530 \pm 160$	[306]
$^{197}\text{Au}$	$\text{Ni}_{0,99}\text{Au}_{0,01}$	4,2	$420 \pm 120$	[306]

## Примечания:

1) Настоящая таблица составлена в основном по данным обзора [82] с добавлением результатов более поздних работ.

2) В этом столбце 0 повсюду означает, что приведенные данные получены экстраполяцией на  $0^\circ \text{K}$ .

3) В этом столбце цифра 300 означает, что приведенные данные получены при комнатной температуре, т. е. в интервале  $295\text{—}300^\circ \text{K}$ .

4) Символы (I) и (II) повсюду соответствуют тому, что радиоактивное ядро занимает различные типы узлов в кристаллической г. ц. к. решетке сплава типа  $\text{A}_3\text{B}$ .

5) Иттриевый железный гранат.

6) Диспрозиевый железный гранат.

также определялось  $H_{эфф}$  с помощью различных изотопов в кристаллах Fe [289, 309—315], Ni [241, 284, 311, 316, 317], Co [284, 318], металлических сплавах [243, 300, 319—326], интерметаллических соединениях [327—330], гейслеровых сплавах [243, 331—333], редкоземельных металлах, их сплавах и соединениях [285, 292, 334—340], сильно разбавленных металлических сплавах  $d$ -металлов [341—345], антиферро- и ферромагнитных соединениях со структурой шпинели [346—351], граната [352—356] и других [357—360] высококоэрцитивных материалах [361], текстурованных образцах [362], на  $F$ -центрах в ионных кристаллах [363].

В работе [364] обсуждается новый метод прямого наблюдения создаваемых на ядрах дырками в  $K$ -оболочке атома, а в работе [365] исследуется мессбауеровский эффект Фарадея.

Как видно из табл. 26.2, большие эффективные поля наблюдаются не только на ядрах атомов переходных  $d$ -элементов, но также и немагнитных атомов, например Sn и Au. Впервые эти поля были обнаружены в работах Самойлова и др. [366—369] по анизотропии  $\gamma$ -излучения поляризованных ядер.

Любопытно, что спектры ЯГР наблюдались и в парамагнитной матрице (см., например, работу Обеншайна и др. [370] по наблюдению спектра ЯГР на ядрах Fe в парамагнитной соли  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в полях от 12 до



24 кэ; (см. также [371, 372, 373]). Объяснение этому эффекту дали Ван дер Уоуд и Деккер [374], которые связали появление спектра ЯГР в этом случае с флуктуациями магнитного поля на ядрах с частотой, сравнимой с частотой прецессии ядра. В работе [373] в парамагнитной соли  $\text{NH}_4(\text{Fe}, \text{Al})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  найдено  $H_{\text{эфф}} = -572 \pm 7$  кэ.

Интересны также исследования ЯГР в ферромагнитных сплавах (см., например, работы [240, 319, 375, 376]). В этих работах исследовалась зависимость величины  $H_{\text{эфф}}$  от концентрации сплава. Было найдено, что  $H_{\text{эфф}}$  в основном следует изменению величины среднего атомного магнитного момента сплава (см. кривую Слэтера — Полинга в гл. 21).

Спектры ЯГР применяются также для изучения влияния высоких давлений на свойства ферро- и антиферромагнетиков (см. [377—379]).

Представляет также интерес исследование *изомерного* сдвига в спектрах ЯГР, поскольку это дает дополнительную информацию о деталях распределения электронной плотности в кристаллах (см., например, работы [380, 381]). Измерения ЯГР позволяют определить параметры внутрискристаллического электрического поля (поля лигандов) (см. [382, 383]).

Косвенное обменное взаимодействие между *d*-ионами через электроны проводимости в разбавленных растворах с немагнитной матрицей также исследуется с помощью ЯГР (см. [368—370, 384—386]). В иттриевых ферритах-гранатах на введенных в них ядрах диамагнитного олова  $\{\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\} \{\text{Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\} \text{Fe}_3\text{O}_{12}$  были обнаружены поля  $H_{\text{эфф}}$ , индуцированные косвенным магнитным взаимодействием. Оказалось, что неспаренный *d*-электрон иона Fe через две химические связи Fe—O и O—Sn поляризует за счет этой косвенной обменной связи внутренние *s*-электроны иона Sn, что и объясняет обнаруженное поле  $H_{\text{эфф}}$  на ядре Sn (см. [387, 388]).

Из приведенного хотя и весьма краткого описания применений ЯГР в физике магнитных явлений уже становится очевидной вся «мощь» этого метода для получения очень ценной и детальной количественной информации о микроскопическом состоянии как электронной, так и ядерно-ионной подсистем в конденсированных телах.

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 26

1. Р. П. Озеров, УФН 45, 481 (1951); 47, 445 (1952).
2. Г. С. Жданов, Р. П. Озеров, УФН 76, 239 (1962).
3. C. Shull, E. Wollan, Сб. Solid State Physics, vol. 2, Acad. Press. N.Y., 1956, p. 138.
4. Ю. А. Изюмов, УФН 80, 31 (1963).
5. P. de Gennes, Сб. «Magnetism» (ed. H. Suhl, T. Rado), vol. III Acad. Press, N.Y., 1963, p. 115.
6. R. Nathans, S. Pickart, Сб. «Magnetism» (ed. H. Suhl, T. Rado), vol. III Acad. Press, N.Y., 1963, p. 211.
7. А. А. Смирнов, С. В. Вонсовский, J. Phys. USSR, № 5, 263 (1941).
8. G. Trammell, Phys. Rev. 92, 1387 (1953).
9. S. Odier, D. Saint-James, J. Phys. Chem. Sol., 17, 117 (1960).
10. M. Blume, A. Freeman, R. Watson, J. Chem. Phys. 37, 1345 (1962).
11. O. Steinsvoll, G. Shirane, R. Nathans, M. Blume, H. A. Alperin, S. J. Pickart, Phys. Rev. 161, 499 (1967).
12. R. M. Moon, W. C. Koehler, A. L. Tregoe, J. Appl. Phys. 37, 1036 (1966).
13. L. Hodges, N. D. Lang, H. Ehrenreich, A. J. Freeman, J. Appl. Phys. 37, 1449 (1966).
14. P. D. DeCicco, A. Kitz, Phys. Rev. 162, 486 (1967).
15. M. Collins, J. Forsyth, Phil. Mag. 8, 401 (1963).
16. M. Collins, R. Jones, R. Lowde, J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-411, 19 (1962).
17. А. А. Лошманов, ФММ 18, 178 (1964); Кристаллография 9, 377 (1964).
18. A. Paoletti, F. Ricci, J. Appl. Phys. 34, 1571 (1963).
19. G. Low, M. Collins, J. Appl. Phys. 34, 1195S (1963).
20. В. И. Гоманьков, А. А. Лошманов, Изв. АН СССР, сер. физ. 28, 444 (1964).
21. И. М. Пузей, В. И. Гоманьков, А. А. Лошманов, Изв. АН СССР сер. физ. 28, 440 (1964).
22. M. Collins, D. Wheeler, Proc. Phys. Soc. 82, 633 (1963).
23. M. Collins, G. Low, J. de phys. 25, 596 (1964); Proc. Phys. Soc. 86, 535 (1965).
24. I. A. Campbell, Proc. Phys. Soc. 89, 71 (1966).
25. W. Marshall, Proc. Phys. Soc. 1, C 88 (1968).
26. G. Low, J. Appl. Phys. 39, 1174 (1968); Zs. angew. Phys. 24, 254 (1968).

27. B. Brockhouse, H. Watanabe, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, Chalk River, 1962.
28. T. Kaplan, *Phys. Rev.* **109**, 782 (1958).
29. G. Low, A. Okazaki, R. Stevenson, K. Turberfield, *J. Appl. Phys.* **35**, 998 (1964).
30. J. M. Ziman, *Proc. Phys. Soc.* **65**, 540 (1952).
31. M. Hatherly, K. Hirakawa, R. Lowde, F. Mallett, *Phys. Rev.* **86**, 318 (1952).
32. G. A. Ferguson, Jr., A. W. Sáenz, S. Podger, *J. Appl. Phys.* **37**, 1050 (1966).
33. H. B. Moller, J. C. Gylden-Houman, A. A. Mackintosh, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 312 (1967); *J. Appl. Phys.* **39**, 807 (1968).
34. E. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 635 (1967).
35. T. Riste, R. M. Moon, W. C. Koehler, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 997 (1968).
36. N. Kroó, L. Pál, *J. Appl. Phys.* **39**, 453 (1968).
37. H. J. Guggenheim, M. T. Hutchings, B. D. Rainford, *J. Appl. Phys.* **39**, 1120 (1968).
38. G. A. T. Allan, D. D. Betts, *Canad. J. Phys.* **46**, 799 (1968).
39. P. Martel, R. A. Cowely, R. Stevenson, *Canad. J. Phys.* **46**, 1355 (1968).
40. H. Palevsky, D. Huges, *Phys. Rev.* **92**, 202 (1953).
41. G. Squires, *Proc. Phys. Soc.* **A67**, 248 (1954).
42. A. Mc Reynolds, T. Riste, *Phys. Rev.* **95**, 1161 (1954).
43. R. Lowde, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 69 (1958).
44. M. Wilkinson, S. Shull, *Phys. Rev.* **103**, 516 (1956).
45. B. Jacrot, J. Konstantinovic, G. Parette, D. Cribier, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, Chalk River, 1962.
46. L. Passell, K. Blinowski, T. Brun, P. Nielsen, *Proc. Intern. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 99.
47. C. Domb, M. Sykes, *Phys. Rev.* **128**, 168 (1962).
48. J. Gammel, W. Marshall, L. Morgan, *Proc. Roy. Soc.* **A275**, 257 (1962).
49. M. J. Cooper, R. Nathans, *J. Appl. Phys.* **37**, 1041 (1966).
50. D. Bally, B. Grabcev, M. Popovici, M. Totia, A. M. Lungu, *J. Appl. Phys.* **39**, 459 (1968).
51. T. Riste, *J. Appl. Phys.* **39**, 528 (1968).
52. L. Pál, E. Krén, G. Kádár, R. Szabó, T. Tarnóczy, *J. Appl. Phys.* **39**, 538 (1968).
53. Y. Hamaguchi, Y. Tsunoda, N. Kunitomi, *J. Appl. Phys.* **39**, 1227 (1968).
54. J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich, W. Marshall, P. A. Lindgard, *J. Appl. Phys.* **39**, 1229 (1968).
55. G. Parette, K. Deniz, *J. Appl. Phys.* **39**, 1232 (1968).
56. R. Nathans, F. Menzinger, S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* **39**, 1237 (1968).
57. J. Kocinski, *Acta phys. Polon.* **33**, 13 (1968).
58. J. Kocinski, L. Wojtczak, *Acta phys. Polon.* **35**, 61 (1969).
59. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **55**, 924 (1939).
60. P. de Gennes, *J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 223 (1958).
61. B. Brockhouse, *Phys. Rev.* **99**, 601 (1955).
62. P. Cribier, B. Jacrot, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, Chalk River, 1962.
63. K. U. Deniz, G. Venkataraman, N. S. Satyanuorthy, B. A. Dasanacharya, P. K. Iyengar, *Proc. Intern. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 322.
64. J. W. Cable, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **140**, 2003 A (1965).
65. K. Dwight, N. Menyuk, T. A. Kaplan, *J. Appl. Phys.* **36**, 1090 (1965).
66. M. F. Collins, R. Nathans, *J. Appl. Phys.* **36**, 1092 (1965).
67. M. F. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 973 (1965); *J. Appl. Phys.* **39**, 533 (1968).
68. E. A. Friedman, A. N. Goland, *Phys. Rev.* **147**, 457 (1966).
69. G. Caglioti, M. J. Cooper, V. J. Minkiewicz, *J. Appl. Phys.* **38**, 1245 (1967).
70. J. W. Cable, R. D. Lowde, C. G. Windsor, A. D. B. Woods, *J. Appl. Phys.* **38**, 1247 (1967).
71. H. R. Child, R. M. Moon, L. J. Raubenheimer, W. C. Koehler, *J. Appl. Phys.* **38**, 1381 (1967).
72. V. F. Sears, *Canad. J. Phys.* **45**, 2923 (1967).
73. T. H. Kwon, H. A. Gersch, *Phys. Rev.* **167**, 458 (1968).
74. T. M. Holden, B. M. Powell, A. D. B. Woods, *J. Appl. Phys.* **39**, 457 (1968).

75. A. D. B. Woods, *Canad. J. Phys.* 46, 1499 (1968).
76. C. G. Windsor, G. A. Briggs, M. Kestigian, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1, 940 (1968).
77. A. M. Portis, R. H. Lindquist, *C6. «Magnetism»*, vol. 2A, ed. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, N.Y., 1965, p. 357.
78. V. Jaccarino, *C6. «Magnetism»* (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. IIA, Acad. Press, N.Y., 1965, p. 307.
79. N. J. Poulis, G. E. G. Hardeman, *Physica* 19, 391 (1953).
80. A. G. Gossard, A. M. Portis, *Phys. Rev. Lett.* 3, 164 (1959).
81. R. E. Watson, A. J. Freeman, *Phys. Rev.* 123, 2027 (1961).
82. A. J. Freeman, R. E. Watson, *C6. «Magnetism»* (ed. G. T. Rado, H. Suhl) vol. IIA, Acad. Press, N.Y., 1965, p. 167.
83. W. Marshall, *Phys. Rev.* 110, 1280 (1958).
84. P. W. Anderson, A. M. Clogston, *Bull. Am. Phys. Soc.* 6, 124 (1961).
85. T. Kushida, A. H. Silver, Y. Koi, A. Tsujimura, *J. Appl. Phys.* 33, 1079 (1962).
86. V. Jaccarino, *J. Appl. Phys.* 32, 1023 (1961); *Proc. Intern. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 377.
87. L. H. Bennett, R. L. Streever, *J. Appl. Phys.* 33, 1093 (1962).
88. W. D. Knight, *Phys. Rev.* 76, 1259 (1949).
89. A. M. Portis, A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.* 31, 205S (1960).
90. M. Weger, E. L. Hahn, A. M. Portis, *J. Appl. Phys.* 32, 124S (1961).
91. E. L. Boyd, J. C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* 33, 1077 (1962).
92. R. G. Shulman, *Phys. Rev.* 124, 125 (1961).
93. J. I. Budnick, L. J. Bruner, R. J. Blume, E. L. Boyd, *J. Appl. Phys.* 32, 120S (1961).
94. R. G. Shulman, *J. Appl. Phys.* 32, 126S (1961).
95. R. L. Streever, L. H. Bennett, R. C. La Force, G. F. Day, *J. Appl. Phys.* 34, 1050 (1963).
96. J. M. Winter, *Phys. Rev.* 124, 453 (1961).
97. P. de Gennes, F. Hartmann-Boutron, *Compt. rend.* 253, 1662 (1961).
98. Z. Sroubek, *Чехосл. Физ. Журн.* 11, 764 (1961).
99. M. W. Muller, A. Sher, *Phys. Rev. Lett.* 8, 85 (1962).
100. A. C. Gossard, V. Jaccarino, J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.* 33, 1187S (1962).
101. J. Seiden, *Compt. rend.* 254, 1774 (1962).
102. D. I. Paul, *Phys. Rev.* 131, 178 (1963).
103. E. S. Pánek, *CS J. Phys.* B13, 732 (1963).
104. J. Herve, Le Dang Khoi, *Phys. Lett.* 13, 208 (1964).
105. M. Rubinstein, G. H. Stauss, *Phys. Lett.* 14, 277 (1965).
106. You-Hing Tchaou, Le Dang Khoi, *Compt. rend.* 260, 3886 (1965).
107. Le Dang Khoi, *Compt. rend.* 261, 1807, 2848 (1965).
108. B. A. Игнатченко, Ю. А. Куденко, *ФТТ* 8, 3677 (1966).
109. M. B. Stearns, *Phys. Rev.* 162, 486 (1967).
110. H. Suhl, *Phys. Rev.* 109, 606 (1958); *J. phys. rad.* 20, 333 (1959).
111. T. Nakamura, *Prog. Theor. Phys.* 20, 542 (1958).
112. P. G. de Gennes, *J. phys. rad.* 23, 510 (1962).
113. P. G. de Gennes, P. A. Pincus, F. Hartmann-Boutron, J. M. Winter, *Phys. Rev.* 129, 1105 (1963).
114. A. J. Heeger, A. M. Portis, D. T. Teaney, G. L. Witt, *Phys. Rev. Lett.* 7, 308 (1961).
115. Е. А. Туров, В. Г. Кулеев, *ЖЭТФ* 49, 248 (1965).
116. Л. Г. Оноприенко, *ФММ* 19, 481 (1965).
117. T. G. Blocker, *Phys. Rev.* 154, 446 (1967).
118. K. Lee, A. M. Portis, L. G. Witt, *Phys. Rev.* 132, 144 (1963).
119. А. С. Боровик-Романов, В. А. Тулин, *Письма ЖЭТФ* 1, 18 (1965).
120. A. J. Heeger, T. Houston, *J. Appl. Phys.* 35, 836 (1964); *Proc Intern. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 395.
121. C. Robert, *Compt. rend.* 251, 2685 (1960).
122. E. D. Jones, J. E. Hesse, *J. Appl. Phys.* 38, 1159 (1967).
123. G. B. Benedek, J. Armstrong, *J. Appl. Phys.* 32, 106S (1961).
124. A. M. Portis, *J. Phys. Soc. Japan* 17, Suppl. B-1, 81 (1962).
125. A. Nakamura, V. Minkiewicz, A. M. Portis, *J. Appl. Phys.* 35, 842 (1964).
126. A. M. Portis, G. Witt, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 34, 1052 (1963).
127. A. J. Heeger, D. T. Teaney, *J. Appl. Phys.* 35, 846 (1964).
128. A. Honma, *Phys. Rev.* 142, 306 (1966).
129. M. A. Bkowitz, I. J. Lowe, *Phys. Rev.* 142, 333 (1966).
130. P. Pincus, *Phys. Rev. Lett.* 16, 398 (1966).
131. A. Narath, A. T. Fromhold, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 17, 354 (1966).
132. N. Kaplan, R. Loudon, V. Jaccarino, H. J. Guggenheim, D. Beeman, P. Pincus, *Phys. Rev. Lett.* 17, 357 (1966).

133. T. Mizoguchi, M. Inoue, *J. Phys. Soc. Japan* 21, 1310 (1966).
134. J. A. Cowen, C. E. Taylor, *Phys. Lett.* 24A, 373 (1967).
135. Л. А. Бушвилл, М. Д. Цвиадладе, *Phys. Lett.* 24A, 634 (1967).
136. D. Веeman, *J. Appl. Phys.* 38, 1276 (1967).
137. R. H. Tancrell, R. V. Jones, *J. Appl. Phys.* 38, 1283 (1967).
138. D. Веeman, P. Pincus, *Phys. Rev.* 166, 359 (1968).
139. E. Fukushima, E. A. Uehling, *Phys. Rev.* 173, 366 (1968).
140. P. M. Richards, *Phys. Rev.* 173, 581 (1968).
141. A. C. Daniel, A. W. Bevan, Jr., R. J. Mahler, *J. Appl. Phys.* 39, 496 (1968).
142. C. E. Taylor, J. A. Cowen, *J. Appl. Phys.* 39, 498 (1968).
143. N. Kaplan, V. Jaccarino, R. T. Lewis, *J. Appl. Phys.* 39, 500 (1968).
144. D. Sherrington, *J. Appl. Phys.* 39, 502 (1968); *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)* 1, 748 (1968).
145. T. W. Houston, A. J. Heeger, *Phys. Lett.* 10, 29 (1964).
146. R. G. Shulman, S. Sugano, *Phys. Rev.* 130, 506 (1963).
147. К. Кнох, R. G. Shulman, S. Sugano, *Phys. Rev.* 130, 512 (1963).
148. S. Sugano, R. G. Shulman, *Phys. Rev.* 130, 517 (1963).
149. Sh. Ehara, *J. Phys. Soc. Japan* 19, 1313 (1964).
150. S. Kobayashi, J. I. Itoh, *J. Phys. Soc. Japan* 20, 1741 (1965).
151. V. Jaccarino, L. R. Walker, G. K. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* 13, 752 (1964).
152. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *ФТТ* 8, 2117 (1966).
153. Е. А. Туров, М. И. Куркин, О. Б. Соколов, *ФММ* 23, 786 (1967).
154. Е. А. Туров, М. И. Куркин, *ФММ*, 24, 27 (1967).
155. P. Heller, G. B. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* 8, 428 (1962); 14, 71 (1965); *Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964*, p. 97.
156. J. J. van Loeff, *Sol. State. Comm.* 4, 625 (1966).
157. S. D. Senturia, G. B. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* 17, 475 (1966).
158. M. Ebschitz, S. Strikman, D. Treves, *Sol. State Comm.* 4, 141 (1966).
159. T. Muto, S. Kobayashi, H. Hayakawa, *J. Phys. Soc. Japan* 20, 388 (1965).
160. Я. С. Шур, В. В. Сериков, *ФММ* 21, 298 (1966).
161. Я. Л. Бушвилл, Л. Б. Ватова, Н. Гиоргадзе, *ФТТ* 8, 1309 (1966).
162. М. И. Куркин, Н. Г. Парфенова, *ФТТ* 8, 1839 (1966).
163. R. E. Gegewarth, J. I. Budnick, S. Skalski, J. H. Wernick, *J. Appl. Phys.* 37, 1244 (1966).
164. Е. А. Туров, Н. И. Тимофеев, *ФММ* 24, 769 (1967).
165. J. M. Brettell, H. J. Heeger, *Phys. Rev.* 153, 319 (1967).
166. N. Kaplan, P. Pincus, V. Jaccarino, *J. Appl. Phys.* 37, 1239 (1966).
167. I. Amity, D. Shaltiel, *Phys. Rev.* 159, 473 (1967).
168. D. S. Wollan, H. J. Stapleton, *Phys. Rev.* 163, 207 (1967).
169. O. J. Lumpkin, *Phys. Rev.* 164, 324 (1967).
170. J. E. Templeton, D. A. Shirly, *Phys. Rev. Lett.* 18, 240 (1967).
171. E. F. Mendis, L. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 19, 1434 (1967).
172. D. Gill, D. Shaltal, *J. Appl. Phys.* 38, 765 (1967).
173. M. V. Stearns, *J. Appl. Phys.* 38, 1141 (1967).
174. K. C. Brog, W. H. Jones, Jr., J. G. Booth, *J. Appl. Phys.* 38, 1151 (1967).
175. T. W. Houston, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 38, 1285 (1967).
176. J. P. Корр, D. S. Schreiber, *J. Appl. Phys.* 38, 1373 (1967).
177. R. Hirakawa, S. Kadota, *J. Phys. Soc. Japan* 23, 756 (1967).
178. В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, Э. Г. Петров, *ФТТ* 10, 785 (1968).
179. В. Б. Устинов, С. П. Репников, Э. О. Сааков, В. А. Геряев, *ФТТ* 10, 1589 (1968).
180. Е. А. Туров, М. И. Куркин, *ФТТ* 10, 3222 (1968).
181. R. L. Streever, *Phys. Rev.* 173, 591 (1968).
182. R. L. Melcher, D. I. Bolef, R. W. H. Stevenson, *Phys. Rev. Lett.* 20, 453 (1968).
183. H. Benoit, J.-M. Drocourt, J. P. Legrand, J. P. Renard, *J. Appl. Phys.* 39, 1015 (1968).
184. N. M. Walcott, R. L. Falge, Jr., L. H. Bennett, R. E. Watson, *Phys. Rev. Lett.* 21, 546 (1968).
185. J. P. Renard, *J. de phys.* 29, 767 (1968).
186. R. E. Wabstedt, R. C. Sherwood, J. H. Wernick, *J. Appl. Phys.* 39, 555 (1968).
187. S. B. Berger, J. I. Budnick, T. J. Burch, *J. Appl. Phys.* 39, 658 (1968).
188. J. E. Schreiber, D. H. Anderson, *J. Appl. Phys.* 39, 1010 (1968).
189. S. Wittekoek, N. J. Poulis, *J. Appl. Phys.* 39, 1017 (1968).
190. J. Itoh, S. Kobayashi, N. Sano, *J. Appl. Phys.* 39, 1325 (1968).
191. T. W. Houston, A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. Sol.* 29, 1085 (1968).
192. R. D. Spence, P. A. von Dalen, *Acta Cryst.* A24, 494 (1968).

193. R. L. Mössbauer, Zs. Phys. 151, 124 (1958); Naturwiss. 45, 538 (1958); Zs. Naturforsch. 14a, 211 (1959).
194. Г. Н. Белозерский, Ю. А. Немиллов, УФН 72, 433 (1960).
195. Р. Мессбауер, УФН 72, 658 (1960).
196. Р. Паунд, УФН 72, 673 (1960).
197. Ф. Л. Шапиро, УФН 72, 685 (1960).
198. В. И. Гольданский, УФН 89, 333 (1966).
199. U. Gonser, Zs. Metallkunde 57, 85 (1966).
200. Г. Фрауенфельдер, Эффект Мессбауера перевод с нем., Атомиздат, М., 1964.
201. Г. Вертгейм, Эффект Мессбауера — принципы и применения, перевод с англ., «Мир», 1966.
202. В. И. Гольданский, Эффект Мессбауера и его применения в химии, Изд. АН СССР, М., 1963.
203. Сборник переводов «Эффект Мессбауера», под ред. Ю. М. Кагана, ИЛ, М., 1962.
204. P. V. Moon, Proc. Phys. Soc. 64, 76 (1951).
205. W. E. Lamb, Jr., Phys. Rev. 55, 190 (1939).
206. W. M. Visscher, Ann. of Phys. 9, 194 (1960).
207. H. J. Lipkin, Ann. of Phys. 9, 332 (1960); 18, 182 (1962); Phys. Rev. 123, 63 (1961).
208. K. S. Singwi, A. Sjölander, Phys. Rev. 120, 1093 (1960).
209. C. Tzara, J. phys. rad. 22, 303 (1961).
210. А. И. Алиханов, В. А. Любимов, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 1076 (1960).
211. R. Barloutaud, E. Cotton, J.-L. Pison, J. Quidort, Comp. rend. 250, 319 (1960).
212. P. P. Staig, D. E. Nagle, D. R. F. Cochran, Phys. Rev. Lett. 4, 561 (1960).
213. М. А. Кривоглаз, Эффект Мессбауера и его применение в физике твердого тела, Сб. «Итоги науки», Физика твердого тела (теория твердого тела), Институт научной информации, М., 1965, стр. 5.
214. Ю. М. Каган, ЖЭТФ 40, 312; 41, 659 (1961).
215. Ю. М. Каган, В. А. Маслов, ЖЭТФ 41, 1296 (1961).
216. Ю. М. Каган, Я. А. Иосилевский, ЖЭТФ 42, 259 (1962); 44, 284 (1963).
217. А. М. Афанасьев, Ю. М. Каган, ЖЭТФ 45, 1660 (1963); 47, 1108 (1964); 48, 327 (1965); 50, 271 (1966); Письма ЖЭТФ 2, 130 (1965); 8, 620 (1968).
218. М. И. Подгорецкий, А. В. Степанов, ЖЭТФ 40, 561 (1961).
219. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ 40, 1812 (1961).
220. М. В. Казарновский, А. В. Степанов, ЖЭТФ 42, 489 (1962).
221. И. П. Дзюб, А. Ф. Лубченко, ФТТ 3, 2275 (1961); Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 901 (1961); ДАН СССР 136, 66 (1961).
222. М. В. Казарновский, ЖЭТФ 38, 1652 (1960).
223. R. V. Pound, G. A. Rebka, Phys. Rev. Lett. 3, 554 (1959).
224. J. P. Schiffer, W. Marshall, Phys. Rev. Lett. 3, 556 (1959).
225. И. Я. Барит, М. И. Подгорецкий, Ф. Л. Шапиро, ЖЭТФ 38, 301 (1960).
226. В. А. Любимов, А. И. Алиханов, ЖЭТФ 38, 1912 (1960).
227. O. C. Kistner, A. W. Sanyar, Phys. Rev. Lett. 4, 412 (1960).
228. D. E. Nagle, H. Frauenfelder, R. D. Taylor, D. R. F. Cochran, B. T. Matthias, Phys. Rev. Lett. 5, 364 (1960).
229. R. S. Preston, S. S. Hanna, J. Hoberle, Phys. Rev. 128, 2207 (1962).
230. C. Robert, J. M. Winter, Compt. rend. 250, 3831 (1960).
231. J. S. Kouvel, R. H. Wilson, J. Appl. Phys. 32, 435 (1961).
232. Ф. Гальперин, С. Ларин, А. Шншков, ДАН СССР 89, 419 (1963).
233. F. van der Woude, G. A. Sawatzky, A. H. Morrish, Phys. Rev. 167, 533 (1968).
234. S. S. Hanna, J. Heberle, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Lett. 4, 513 (1960).
235. S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Lett. 4, 177 (1960).
236. G. K. Wertheim, J. Appl. Phys. 32, 1108 (1961).
237. D. Nagle, H. Frauenfelder, R. D. Taylor, D. R. F. Cochran, B. T. Matthias, Phys. Rev. 125, 490 (1962).
238. G. K. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 4, 403 (1960).
239. G. J. Perlow, C. E. Johnson, W. Marshall, Phys. Rev. 140, A875 (1965).
240. G. K. Wertheim, J. H. Wernick, Phys. Rev. 123, 755 (1961).
241. J. G. Dash, B. D. Dunlap, D. G. Howard, Phys. Rev. 141, 376 (1966); Phys. Rev. Lett. 15, 624 (1965).
242. C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, Proc. 2nd Intern. Mössbauer Conf., 1961, Wiley, New York, 1962, p. 142.

243. G. Longworth, *Phys. Rev.* **172**, 572 (1968).
244. G. R. Hoy, K. P. Singh, *Phys. Rev.* **172**, 514 (1968).
245. G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, H. J. Levinstein, D. N. E. Buchanan, R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **173**, 614 (1968).
246. G. Shirane, W. J. Takei, S. L. Ruby, *Phys. Rev.* **126**, 49 (1962).
247. E. A. Friedman, D. Nicholson, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) **7**, 402 (1962).
248. W. E. Wallace, L. M. Epstein, *J. Chem. Phys.* **35**, 2238 (1961).
249. C. W. Kocher, P. J. Brown, *J. Appl. Phys.* **33**, 1091S (1962).
250. S. Komura, N. Shikazono, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 323 (1963).
251. C. Kimball, W. D. Gerber, A. Arrott, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) **7**, 278 (1962).
252. F. E. Obenshain, L. D. Roberts, H. H. F. Wegener, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) **8**, 43 (1963).
253. G. K. Wertheim, J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **125**, 1937 (1962).
254. G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev.* **152**, 527 (1966).
255. M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).
256. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, E. Segal, *Phys. Rev.* **122**, 1447 (1961).
257. A. Ito, K. Ono, Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1465 (1963).
258. K. Ono, Y. Ishikawa, A. Ito, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 125S (1962).
259. I. Solomon, *Compt. rend.* **251**, 2675 (1960).
260. O. Kazus, Y. Ishikawa, A. Ito, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1747 (1962).
261. C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.* **81**, 1079 (1963).
262. S. Teruya, Y. Naomoto, N. Shikazono, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 797 (1963).
263. G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Elinn, R. Nathans, *Phys. Rev.* **131**, 183 (1963).
264. W. H. Kelly, V. J. Folen, M. Haas, W. N. Scheiner, G. B. Beards, *Phys. Rev.* **124**, 80 (1961).
265. G. Shirane, D. E. Cox, S. L. Ruby, *Phys. Rev.* **125**, 1158 (1962).
266. G. K. Wertheim, *Phys. Rev.* **124**, 765 (1961).
267. G. K. Wertheim, *Phys. Rev.* **121**, 63 (1961).
268. D. N. E. Buchanan, G. K. Wertheim, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) **7**, 227 (1962).
269. G. Shirane, D. E. Cox, W. J. Takei, S. L. Ruby, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1598 (1962).
270. V. G. Bhide, G. K. Shenoy, *Phys. Rev.* **143**, 309 (1966).
271. J. D. Siegwart, *Phys. Rev.* **155**, 285 (1967).
272. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, *Phys. Rev.* **122**, 743 (1961).
273. C. Alff, G. K. Wertheim, *Phys. Rev.* **122**, 1414 (1961).
274. J. G. Dash, R. D. Taylor, D. E. Nagle, P. P. Craig, W. M. Visscher, *Phys. Rev.* **122**, 1116 (1961).
275. J. G. Dash, R. D. Taylor, P. P. Craig, D. E. Nagle, D. R. F. Cochran, W. E. Veller, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 152 (1960).
276. F. E. Obenshain, H. H. F. Wegener, *Phys. Rev.* **121**, 1344 (1961); *Zs. Phys.* **163**, 17 (1962).
277. L. Meyer-Schützmeister, R. S. Preston, S. S. Hanna, *Phys. Rev.* **122**, 1717 (1961).
278. S. S. Hanna, L. Meyer-Schützmeister, R. S. Preston, D. H. Vincent, *Phys. Rev.* **120**, 2211 (1960).
279. S. S. Hanna, J. Heberle, J. Diaz, R. W. Reno, *Rev. Mod. Phys.* **36**, № 1, Part II, 407 (1964).
280. A. J. Boyle, D. St. Bunbury, C. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **77**, 1062 (1961).
281. O. C. Kistner, A. W. Sunyar, J. B. Sivan, *Phys. Rev.* **123**, 179 (1961).
282. A. J. F. Boule, D. St. Bunbury, C. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 553 (1960).
283. S. L. Ruby, G. M. Kalvius, *Phys. Rev.* **155**, 353 (1967).
284. P. Gilad, G. Coldring, R. Kalish, R. H. Herber, *Phys. Rev.* **151**, 281 (1966).
285. D. E. Murnick, L. Grodzins, J. D. Bronson, B. Herskind, R. R. Borchers, *Phys. Rev.* **163**, 254 (1967).
286. U. Atzmony, A. Mualem, S. Ofer, *Phys. Rev.* **136**, B1237 (1964).
287. S. Hufner, J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **173**, 448 (1968).
288. D. A. Shirley, R. B. Frankel, H. H. Wickman, *Rev. Mod. Phys.* **36**, № 1, Part. II, 392 (1964).
289. P. H. Barrett, D. A. Shirley, *Phys. Rev.* **131**, 123 (1963).

290. C. Littlejohn, L. Herzenberg, L. Meyer-Schutzmeister, L. L. Lee, Jr., S. S. Hanna, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) 7, 39 (1962).
291. L. Meyer-Schutzmeister. *Proc. 2nd Intern. Conf. Mössbauer Effect*, 1961, Wiley, New York, 1962, p. 190.
292. R. L. Cohen, *Phys. Rev.* 137, A1809 (1965).
293. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, *Phys. Rev. Lett.* 6, 467 (1961).
294. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, *Proc. 2nd Intern. Conf. Mössbauer Effect*, 1961, Wiley, New York, 1962, p. 177.
295. S. Ofer, P. Avivi, R. Bauminger, A. Marinov, S. G. Cohen, *Phys. Rev.* 120, 406 (1960).
296. R. A. Reese, R. G. Barnes, *Phys. Rev.* 163, 465 (1967).
297. B. Persson, H. Blumberg, M. Bent, *Phys. Rev.* 174, 1509 (1968).
298. G. W. Rothbery, N. Benczer-Koller, J. K. Harris, *Proc. 3d Intern. Conf. Mössbauer Effect*, *Rev. Mod. Phys.* 36, № 1, Part II, 1964, p. 357.
299. D. Agresti, E. Kankeleit, B. Persson, *Phys. Rev.* 155, 1339 (1967).
300. A. Buurn, L. Grodzins, N. A. Blum, J. Wulff, *Phys. Rev.* 163, 286 (1967).
301. R. L. Cohen, *Phys. Rev.* 171, 343 (1968).
302. D. A. Shirley, M. Kaplan, P. Axel, *Phys. Rev.* 123, 816 (1961).
303. R. W. Grant, M. Kaplan, D. A. Keller, D. A. Shirley, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2), 7, 601 (1962); *Rev. Mod. Phys.* 36, № 1, Part II, 352 (1964); *Phys. Rev.* 133, A1062 (1964).
304. L. D. Roberts, J. O. Thompson, *Bull. Am. Phys. Soc.* (2) 6, 230 (1961).
305. L. D. Roberts, J. O. Thompson, *Bull. Am. Phys. Soc.* 7, 350, 351 (1962).
306. L. D. Roberts, J. O. Thompson, *Phys. Rev.* 129, 664 (1963).
307. R. L. Cohen, *Rev. Mod. Phys.* 36, № 1, Part II, 393 (1964); *Phys. Rev.* 134, A94 (1964).
308. C. C. Tsuei, G. Longworth, S. C. H. Lin, *Phys. Rev.* 170, 603 (1968).
309. А. В. Коган, Е. И. Никулин, *ФТТ* 8, 3410 (1966).
310. А. В. Коган, В. Д. Кульков, Л. П. Никитин, *ФТТ* 8, 3555 (1966).
311. R. J. Holliday, D. A. Shirley, N. J. Stone, *Phys. Rev.* 143, 130 (1966).
312. H. de Waard, S. A. Drentje, *Phys. Lett.* 20, 38 (1966).
313. G. C. Pramila, S. G. Cohen, L. Grodzins, *Phys. Lett.* 24A, 7 (1967).
314. I. Campbell, A. A. Comes, *Sol. State Comm.* 6, 395 (1968).
315. K. Johansson, E. Karlsson, L. O. Norlin, P. N. Tandon, H. C. Jain, *Ark. Fys.* 37, 453 (1968).
316. V. G. Bhide, G. K. Shenoy, *J. Phys. Soc. Japan* 21, 625 (1966).
317. D. A. Shirley, S. S. Rosenblum, *Phys. Rev.* 170, 363 (1968).
318. A. P. Jain, T. E. Cranshaw, *Phys. Lett.* 25A, 421 (1967).
319. G. Bemski, X. A. La Silva, *J. Appl. Phys.* 35, 1081 (1964).
320. Н. Е. Алексеевский, В. Н. Анищенко, А. Л. Ерзнакян, В. П. Парфенова, В. С. Шпинель, *Письма ЖЭТФ* 3, 318 (1966).
321. M. Rubinstein, G. H. Strauss, M. V. Stearns, *J. Appl. Phys.* 37, 1334 (1966).
322. J. I. Budnick, J. Lechaton, S. Skalski, *Phys. Lett.* 22, 405 (1966).
323. F. W. D. Woodhams, R. E. Meads, J. S. Carlaw, *Phys. Lett.* 23, 419 (1966).
324. A. P. Jain, T. E. Cranshaw, *Phys. Lett.* 25A, 425 (1967).
325. А. Е. Балабанов, Н. Н. Делягин, А. Л. Ерзнакян, В. П. Парфенова, В. С. Шпинель, *ЖЭТФ* 55, 2136 (1968).
326. Л. И. Винокурова, В. И. Николаев, Е. В. Мельников, *ФММ* 26, 317 (1968).
327. R. F. Jackson, R. G. Schurlock, D. B. Utton, E. M. Wray, *Proc. Phys. Soc.* 85, 127 (1965).
328. А. Б. Анфисов, В. И. Николаев, *Письма ЖЭТФ* 4, 315 (1966).
329. V. Dreufus, P. Stetenko, D. Thoulouze, *Phys. Lett.* 24A, 454 (1967).
330. B. D. Dunlap, J. V. Durbu, Jr., C. W. Kimball, *Phys. Lett.* 25A, 431 (1967).
331. Р. Н. Кузьмин, Н. С. Ибрагимов, Г. С. Жданов, *ЖЭТФ* 50, 330 (1966).
332. В. В. Чекин, Л. Е. Даниленко, А. И. Коплиенко, *ЖЭТФ* 51, 711 (1966).
333. V. Caroli, A. Blandin, *J. Phys. Chem. Sol.* 27, 503 (1966).
334. S. Hüfner, P. Kienle, W. Wiedemann, H. Eicher, *Zs. Phys.* 182, 499 (1965).

335. Н. Н. Делягин, Хуссейн Эль Саис, В. С. Шпинель, ЖЭТФ 51, 95 (1966).
336. И. И. Лукашевич, В. В. Скляревский, К. П. Алешин, Б. Н. Самойлов, Е. П. Степанов, Н. И. Филиппов, Письма ЖЭТФ 3, 81 (1966).
337. H. H. Wickman, I. Nowik, J. H. Wernick, D. A. Shirley, R. V. Frankel, J. Appl. Phys. 37, 1246 (1966).
338. D. Bosch, F. Robell, P. Kienle, Phys. Lett. 22, 262 (1966).
339. R. E. Geguwarth, J. I. Budnick, S. Skalski, J. H. Wernick, Phys. Rev. Lett. 18, 9 (1967).
340. E. R. Seidel, G. Kaindl, M. J. Clauser, R. L. Mössbauer, Phys. Lett. 25A, 328 (1967).
341. N. Blum, L. Grodzins, Phys. Rev. 136, A133 (1964).
342. D. T. Edmonds, G. V. H. Wilson, Phys. Lett. 23, 431 (1966).
343. M. F. Cracknell, J. C. Gallop, G. V. H. Wilson, Phys. Lett. 24A, 719 (1967).
344. R. J. Borg, R. Booth, L. Himmel, D. N. Pirkork, C. E. Violet, Phys. Lett. 25A, 141 (1967).
345. I. R. Williams, G. V. H. Wilson, B. Window, Phys. Lett. 25A, 144 (1967).
346. В. И. Гольданский, М. Н. Девешева, Е. Ф. Макаров, Г. В. Новиков, В. А. Трухтанов, Письма ЖЭТФ 4, 63 (1966).
347. D. Kedem, T. Rothen, Phys. Rev. Lett. 18, 165 (1967).
348. J. F. Ullrich, D. H. Vincent, Phys. Lett. 25A, 731 (1967).
349. Е. Ф. Макаров, А. С. Марфуни, А. Р. Мкртыян, В. А. Новицкий, Р. А. Стукан, ФТТ 10, 913 (1968).
350. В. А. Боков, Г. В. Новиков, О. Б. Проскуряков, Ю. Г. Саксонов, В. А. Трухтанов, С. И. Юсуп, ФТТ 10, 1080 (1968).
351. G. A. Fatsear, R. Krishnan, J. Appl. Phys. 39, 1256 (1968).
352. К. П. Белов, И. С. Любутин, ЖЭТФ 49, 747 (1965).
353. И. С. Любутин, ФТТ 8, 643 (1966).
354. И. С. Любутин, В. А. Макаров, Е. Ф. Макаров, В. А. Новицкий, Письма ЖЭТФ 7, 370 (1968).
355. И. С. Любутин, Е. Ф. Макаров, В. А. Новицкий, ФТТ 10, 534 (1968).
356. J. J. van Loef, J. Appl. Phys. 39, 1258 (1968).
357. П. Н. Стеценко, Ю. И. Авксентьев, ЖЭТФ 47, 806 (1964).
358. М. П. Петров, Г. А. Смоленский, ЖЭТФ 50, 871 (1966).
359. S. S. Häfner, B. J. Evans, G. M. Kolvions, Sol. State Comm. 5, 17 (1967).
360. U. Betelsen, J. M. Knudsen, H. Krogh, Phys. stat sol. 22, 59 (1967).
361. J. S. van Wieringen, J. G. Rensen, Sol. State Comm. 4, 1 (1966).
362. Е. Е. Юрчиков, А. З. Меньшиков, В. А. Цурин, А. В. Калашникова, ФММ 26, 487 (1968).
363. Н. П. Баран, М. Ф. Дейген, С. С. Ищенко, М. А. Рубан, В. В. Удод, ФТТ 10, 1250 (1968).
364. В. И. Гольданский, Письма ЖЭТФ 7, 357 (1968).
365. R. M. Housley, U. Gonser, Phys. Rev. 171, 480 (1968).
366. Б. Н. Самойлов, В. В. Скляревский, Е. П. Степанов, ЖЭТФ 36, 644, 1944 (1959); 38, 359 (1960).
367. Б. Н. Самойлов, В. В. Скляревский, В. Д. Горбоченко, ЖЭТФ 41, 1783 (1961).
368. А. В. Коган, В. Д. Кульков, Л. П. Никитин, Н. М. Рейнов, И. А. Соколов, М. Ф. Стельмах, ЖЭТФ 40, 109 (1961).
369. N. J. Stone, B. G. Turrell, Phys. Lett. 1, 39 (1962).
370. F. E. Obenshain, L. D. Roberts, C. F. Coleman, D. W. Forster, J. O. Thomson, Phys. Rev. Lett. 14, 365 (1965).
371. H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, Phys. Rev. 152, 345 (1966).
372. S. Hufner, H. H. Wickman, C. E. Wagner, Phys. Rev. 169, 247 (1968).
373. L. E. Campbell, S. de Benedetti, Phys. Rev. 167, 556 (1968).
374. F. Van der Woude, A. J. Dekker, Phys. stat. sol. 9, 775 (1965); Sol. State Comm. 3, 319 (1965).
375. E. A. Fridman, W. J. Nicholson, J. Appl. Phys. 34, 1048 (1963).
376. A. I. Boyle, H. E. Hall, Rep. Prog. Phys. 25, 441 (1962).
377. C. K. Edge, R. Ingalls, P. Debrunner, H. G. Drickamer, H. Frauenfelder, Phys. Rev. 138, A729 (1965).
378. D. L. Raimondi, G. Jura, J. Appl. Phys. 38, 2133 (1967).
379. W. H. Southwell, D. L. Decker, H. B. Vanfleet, Phys. Rev. 171, 354 (1968).



380. S. Alexander, D. Treves, Phys. Lett. 20, 134 (1966).
381. R. S. Preston, Phys. Rev. Lett. 19, 75 (1967).
382. D. L. Uhrich, R. G. Barnes, Phys. Rev. 164, 428 (1967).
383. D. L. Uhrich, D. J. Genin, R. G. Barnes, Phys. Lett. 24A, 338 (1964).
384. R. J. Borg, R. Booth, C. E. Violet, Phys. Rev. Lett. 11, 463 (1963).
385. P. P. Craig, W. A. Steyert, Phys. Rev. Lett. 13, 802 (1964).
386. M. B. Stearns, S. S. Wilson, Phys. Rev. Lett. 13, 313 (1964).
387. В. И. Гольданский, В. А. Труханов, М. Н. Девышева, В. Ф. Белов, Письма ЖЭТФ 1, 31 (1965).
388. К. П. Белов, И. С. Любутин, Письма ЖЭТФ 1, 26 (1965).
389. G. K. Wertheim, Science 144, 253 (1964).
390. J. S. van Wieringen, Philips Techn. Rev. 28, 33 (1967).
391. H. H. Potter, Proc. Roy. Soc. A146, 362 (1934).
392. C. Robert, J. M. Winter, Compt. rend. 250, 3831 (1960).
393. Y. Koi, A. Tsujimura, T. Nihara, T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan 16, 1040 (1961).
394. Е. А. Туров, А. П. Танкеев, М. И. Куркин, Изв. АН СССР, сер. физ. 34, 382 (1970).
395. Е. А. Туров, А. П. Танкеев, М. И. Куркин, ФММ 28, 385 (1969); 29, 747 (1970).

## ЛИТЕРАТУРА

### І. ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Абрагам (1963) (A. Abragam), Ядерный магнетизм, перев. с англ., ИЛ.
- Абрикосов А. А., Халатников И. М. (1958), УФН 66, 177.
- Абрикосов, А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. (1962), Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, М.
- Акулов Н. С. (1939), Ферромагнетизм, ГИТТЛ, М.—Л.
- Альтшулер С. А., Козырев В. М. (1961), Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, М.
- Ансельм А. И. (1962), Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, М.—Л.
- Аркадьев В. К. (1934), Электромагнитные процессы в металлах, т. I, ОНТИ, М.—Л.
- Аркадьев В. К. (1936), Электромагнитные процессы в металлах, т. II, ОНТИ, М.—Л.
- Ахизер А. И., Берестецкий В. Б. (1959), Квантовая электродинамика, изд. 2-е, Физматгиз, М.
- Ахизер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. (1967), Спиновые волны, «Наука», М.
- Бальхаузен (1964) (C. J. Ballhausen), Введение в теорию поля лигандов, перев. с англ., «Мир», М.
- Бардин, Шриффер (1962) (J. Bardeen, J. Schriffer), Новое в изучении сверхпроводимости, перев. с англ., Физматгиз, М.
- Беккер, Дёринг (1939) (R. Becker, W. Döring), Ferromagnetismus, Springer Verlag, Berlin.
- Белов К. П. (1957), Уprungие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках, Гостехиздат, М.
- Белов К. П. (1959), Магнитные превращения, Физматгиз, М.
- Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. (1965), Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики, «Наука», М.
- Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. (1968), Релятивистская квантовая теория, часть 1 (из серии Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика, том IV), изд-во «Наука», М.
- Бете (1935) (H. Bethe) Квантовая механика простейших систем, перев. с нем., ОНТИ, М.
- Бете, Зоммерфельд (1938) (H. A. Bethe, A. Sommerfeld), Электронная теория металлов, перев. с нем., ОНТИ, М.
- Бете, Моррисон (1958) (H. A. Bethe, Ph. Morrison), Элементарная теория ядра, перев. с англ., ИЛ, М.
- Бете, Солпитер (1960) (H. A. Bethe, E. E. Salpeter), Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, перев. с англ., Физматгиз, М.
- Бир (1963) (A. C. Beer), Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Acad. Press, London.
- Блатт, Вайскопф (1954) (J. M. Blatt, V. F. Weisskopf), Теоретическая ядерная физика, перев. с англ., ИЛ, М.
- Блатт (1963) (J. M. Blatt), Теория подвижности электронов в твердых телах, перев. с англ., Физматгиз, М.—Л.
- Блатт (1964) (J. Blatt), Theory of Superconductivity, Acad. Press, New York, London.
- Блекмор (1964) (J. S. Blackmore), Статистика электронов в полупроводниках, перев. с англ., изд-во «Мир», М.
- Блин-Стойл (1967) (R. J. Blin-Stoyle), Theories of nuclear moments, Oxford Univ. Press, Oxford.
- Блох (1934) (F. Bloch), Молекулярная теория магнетизма, перевод с немецкого научно-технич. изд-во Украины, Харьков — Киев.

- Б л о х и н ц е в Д. И. (1961), Основы квантовой механики, 3-е изд., изд-во «Высшая школа», М.
- Б о г о л ю б о в Н. Н. (1949), Лекції з квантової статистики, «Радянська школа», Київ.
- Б о г о л ю б о в Н. Н., Т о л м а ч е в В. В., Ш и р к о в Д. В. (1958), Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд-во АН СССР, М.
- Б о з о р т (1956) (R. M. Vozorth), Ферромагнетизм, перев. с англ., ИЛ, М.
- Б о к и й Г. Б. (1960), Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, М.
- Б о м (1965) (D. Bohm), Квантовая теория, 2-е изд., Физматгиз, М.
- Б о м (1964) (D. Bohm), Общая теория коллективных переменных, перев. с англ., «Мир», М.
- Б о н ч - Б р у е в и ч В. Л., Т я б л и к о в С. В. (1961), Метод функций Грина в статистической физике, Физматгиз, М.
- Б о р н (1937) (M. Born), Оптика, перев. с нем., ОНТИ, Харьков — Киев.
- Б э к о н (1957) (J. Bacon), Диффракция нейтронов, перев. с англ. ИЛ, М.
- В а н - Ф л е к (1932) (J. H. Van Vleck), Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford Univ. Press, Oxford.
- В а н - Ф л е к (1940), Le Magnetism, vol. III, Proceedings on the Strasburg Congress on Magnetism, 1939, pp. 103—151.
- В е д е н с к и й Б. А., Л а н д с б е р г Г. С. (1929), Современное учение о магнетизме, ОГИЗ, М.
- В и г н е р (1961) (E. Wigner), Теория групп, перев. с англ. ИЛ, М.
- В и л ь с о н (1953) (A. H. Wilson), Theory of metals, 2d ed. Cambridge, Univ. Press. Cambridge [см. перевод 1-го издания: А. В и л ь с о н, Квантовая теория металлов, перев. с англ., Гостехиздат, 1944].
- В о л ь к е й н ш т е й н М. В. (1951), Молекулярная оптика, Гостехиздат, М.
- В о н с о в с к и й С. В. (1953), Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, М.
- В о н с о в с к и й С. В., Ш у р Я. С. (1948), Ферромагнетизм, Гостехиздат, М.
- Г а й т л е р (1956) (W. Heitler), Квантовая теория излучения, перев. с англ., ИЛ, М.
- Г е р ц б е р г (1948) (G. Herzberg), Атомные спектры и строение атомов 2-е изд., перев. с англ., ИЛ, М.
- Г и н з б у р г В. Л. (1946), Сверхпроводимость. Изд-во АН СССР, М.
- Г о м б а ш (1952) (P. Gombas), Проблема многих частиц в квантовой механике, перев. с нем., ИЛ, М.
- Г о р т е р (1949) (C. J. Gorter), Парамагнитная релаксация, перев. с англ., ИЛ, М.
- Г у г е н г о л ь ц (1967) (N. M. Hugenholtz), Квантовая теория систем многих тел. перев. с англ., «Мир», М.
- Г у д и н а ф (1969) (J. V. Goodenough), Магнетизм и химическая связь, перев. с англ., «Металлургия», М.
- Д а в ы д о в А. С. (1958), Теория атомного ядра, Физматгиз, М.
- Д а н л э п (1959) (W. C. Dunlap), Введение в физику полупроводников, перев. с англ., ИЛ, М.
- Д ж о н с (1968) (H. Jones), Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, перев. с англ., «Мир», М.
- Д и р а к (1960) (P. A. M. Dirac), Принципы квантовой механики, 4-е изд., перев. с англ., Физматгиз, М.
- Д о р ф м а н Я. Г. (1948), Магнитные свойства атомного ядра, Гостехиздат, М.
- Д о р ф м а н Я. Г. (1955), Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, М.
- Д о р ф м а н Я. Г. (1961), Диамагнетизм и химическая связь, Физматгиз, М.
- Д о р ф м а н Я. Г., К и к о и н И. К. (1934), Физика металлов, ГТТИ, М.—Л.
- Е л ь я ш е в и ч М. А. (1953), Спектры редких земель, Гостехиздат, М.—Л.
- З а й м а н (1962) (J. M. Ziman), Электроны и фононы, перев. с англ., ИЛ, М.
- З а й м а н (1966) (J. M. Ziman), Принципы твердого тела, перев. с англ., «Мир», М.
- З а й м о в с к и й А. С., Ч у д н о в с к а я Л. А. (1957), Магнитные материалы. Госэнергоиздат, М.
- З е й т ц (1949) (F. Seitz), Современная теория твердого тела, перев. с англ., Гостехиздат.
- З о м м е р ф е л ь д (1956) (A. Sommerfeld), Строение атома и спектры, тт. I, II, перев. с нем. Гостехиздат, М.
- И з ю м о в Ю. А., О з е р о в Р. П. (1966), Магнитная нейтронография, «Наука», М.
- И н г р а м (1958) (D. J. E. Ingram), Free Radicals as Studied by Electron Resonance, London.
- И н г р а м (1961) (D. J. E. Ingram), Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах перев. с англ., ИЛ, М.
- И о ф ф е А. Ф. (1957), Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, М.—Л.
- К а с п е р с (1964) (W. J. Caspers), Theory of spin relaxation, Interscience, New York.
- К а л л а у э й (1970), (J. Callaway), Теория зонной энергетической структуры, пер. с англ., изд. «Мир», М.
- К и т а й г о р о д с к и й А. И. (1950), Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, М.
- К и р ж и н ц А. А. (1963), Полевые методы теории многих частиц, Атомиздат, М.
- К и т т л е р (1963) (Ch. Kittel), Введение в физику твердого тела, 2-е изд., перев. с англ., Физматгиз, М.

- Киттель (1967) (Ch. Kittel), Квантовая теория твердых тел, перев. с англ., «Наука», М.
- Кнеллер (1962) (E. K n e l l e r), Ferromagnetismus, Springer Verlag, Berlin.
- Козман (1960) (W. Kausmann), Введение в квантовую химию, перев. с англ., ИЛ, М.
- Компанец А. С. (1957), Теоретическая физика, 2-е изд. Гостехиздат, М.
- Кондон и Шортли (1949) (E. V. Condon, G. Shortley) Теория атомных спектров, перев. с англ., ИЛ, М.
- Копферманн (1960) (H. Kopfermann), Ядерные моменты, перев. с нем., ИЛ, М.
- Коулсон (1965) (Ch. A. Coulson), Валентность, перев. с англ., «Мир», М.
- Кракнелл (1968) (A. P. Cracknell), Applied Group Theory, Pergamon Press Ltd, Oxford.
- Крейк, Теббл (1965) (D. J. Craik, R. S. Tebble), Ferromagnetism and ferromagnetic domains, North Holland Publ. Co., Amsterdam.
- Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. (1958), Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, М.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. (1957), Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, М.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. (1958), Механика, Физматгиз, М.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. (1960), Теория поля, 3-е изд., Физматгиз, М.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. (1963), Квантовая механика (нерелятивистская теория), 2-е изд., Физматгиз, М.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. (1964), Статистическая физика, «Наука», М.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. (1965), Теория упругости, «Наука», М.
- Ландау Л. Д., Смординский Я. А. (1955), Лекции по теории атомного ядра, Гостехиздат, М.
- Лившиц Б. Г. (1946), Физические свойства металлов и сплавов, Машгиз, М.
- Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. (1971), Электронная теория металлов, «Наука», М.
- Лорентц (1934) (H. Lorentz), Теория электронов, перев. с англ. Гостехиздат, М.
- Лоу (1962) (W. Low), Парамагнитный резонанс в твердых телах, перев. с англ., ИЛ, М.
- Любарский Г. Я. (1957), Теория групп пее применение в физике, Гостехиздат, М.
- Маделунг (1960) (E. Madelung), Математический аппарат физики, перев. с англ., Физматгиз, М.
- Маттис (1967) (D. C. Mattis), Теория магнетизма (Введение в изучение кооперативных явлений), перев. с англ., «Мир», М.
- Мендельсон К. (1963) (Mendelson), Физика низких температур, перев. с англ., ИЛ, М.
- Мигдал А. Б. (1965), Теория конечных ферми-систем и свойства атомных ядер, «Наука», М.
- Морриш (1965) (A. H. Morrish), The Physical Principles of Magnetism, John Wiley et Sons, Inc., N. Ym.
- Морс, Фешбах (1958) (P. M. Morse, H. Feshbach), Методы теоретической физики, т. I, перев. с англ., ИЛ, М.
- Морс, Фешбах (1960) (P. M. Morse, H. Feshbach), Методы теоретической физики, т. II, перев. с англ., ИЛ, М.
- Мотт, Джонс (1936) (N. F. Mott, H. Jones), The theory of the properties of Metals and Alloys, Oxford univ. press, Oxford.
- Нокс, Голд (1970) (R. S. Knox, A. Gold), Симметрия в твердом теле, перев. с англ., «Наука», М.
- Ормонт Б. Ф. (1950), Структура неорганических веществ, Гостехиздат, М.
- Пайерлс (1956) (R. Peierls), Квантовая теория твердых тел, перев. с англ., ИЛ, М.
- Пайнс (1955) (D. Pines), Solid State Physics, Vol. I, Acad. Press, N.Y.
- Пайнс (1963) (D. Pines), Проблема многих тел, перев. с англ., ИЛ, М.
- Пайнс, Нозьер (1967) (D. Pines, Ph. Nozières), Теория квантовых жидкостей. Нормальные ферми-жидкости, перев. с англ., «Мир», М.
- Пейк (1965) (G. E. Pake), Парамагнитный резонанс, перев. с англ., «Мир», М.
- Поливанов К. М. (1957), Ферромагнетики, Госэнергоиздат, М.—Л., М.
- Праттон (1967), (M. Prutton), Тонкие ферромагнитные пленки, перев. с англ., изд-во «Судостроение», Л.
- Рабкин Л. И. (1960), Высокочастотные ферромагнетики, Физматгиз, М.
- Рамзей (1953) (N. F. Ramsey), Nuclear Moments, Wiley, New York.
- Рамзей (1960) (N. F. Ramsey), Молекулярные пучки, перев. с англ., ИЛ, М.
- Реймс (1963) (S. Raimes), The wave mechanics of electrons in metals, North-Holland Publish. Comp., Amsterdam.
- Селвуд (1958) (P. Selwood), Магнетохимия, перев. с англ., ИЛ, М.
- Ситадзе, Сато (1964) Ферриты, перев. с япон., «Мир», М.
- Смарт (1968) (J. S. Smart), Эффективное поле в теории магнетизма, перев. с англ., «Мир», М.
- Смит (1957) (K. F. Smith), статья из сб. «Progress Nuclear Physics» 6, 52—107.
- Смит, Вейн (1962) (J. Smit, H. P. J. Wijn), Ферриты (физические свойства и практические применения), перев. с англ., ИЛ, М.

- Снеддон (1955) (I. Sneddon), Преобразования Фурье, ИЛ, М.
- Сноек (Снук) (1949) (J. L. Snoek), Исследования в области новых магнитных материалов, перев. с англ., ред. и дополнения С. В. Вонсовского, ИЛ, М.
- Соколов А. В. (1961), Оптические свойства металлов, Физматгиз, М.
- Собельман И. И. (1963), Введение в теорию атомных спектров, Физматгиз, М.
- Стонер (1964) (E. Stoner), Magnetism and matter, Methuen & Co., London.
- Суху (1967) (R. F. Soohoo), Магнитные тонкие пленки, перев. с англ., «Мир», М.
- Тамм И. Е. (1956), Основы теории электричества, изд. 6-е, Гостехиздат, М.
- Таулес (1963) (D. Thouless), Квантовая механика систем многих частиц, перев. с англ., ИЛ, М.
- Тер-Хаар (1961) (D. Ter Haar), Введение в физику систем многих частиц, перев. с англ., ИЛ, М.
- Туров Е. А. (1963), Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов, Изд-во АН СССР, М.
- Туров Е. А., Петров М. П. (1969), Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках, «Наука», М.
- Турчин В. Ф. (1963), Медленные нейтроны, Госатомиздат, М.
- Тябликов С. В. (1965), Методы квантовой теории магнетизма, изд-во «Наука» М.
- Фрезер (1931) (R. G. S. Fraser), Molecular Rays, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Фрелих (1936) (H. Fröhlich), Elektronentheorie der Metall, Springer Verlag, Berlin.
- Френкель Я. И. (1956), Собрание избранных трудов, т. I, Электродинамика, (Общая теория электричества), Изд-во АН СССР, М.—Л.
- Френкель Я. И. (1935), Электродинамика, Т. II, ОНТИ, М.—Л.
- Хамермеш (1966) (M. Hamermesh), Теория групп и ее применение к физическим проблемам, перев. с англ., «Мир», М.
- Хансен (1941) (M. Hansen), Структура бинарных сплавов, тт. I и II, перев. с англ., Металлургиздат, М.
- Хансен, Андерко (1962) (M. Hansen, K. Anderko), Структура двойных сплавов, перев. с англ., Металлургиздат, М.
- Харрисон (1963) (W. A. Harrison), Псевдопотенциалы в теории металлов, перев. с англ., «Мир», М.
- Хартри (1960) (D. R. Hartree), Расчеты атомных структур, перев. с англ., ИЛ.
- Хвольсон О. Д. (1923), Курс физики, т. 5, Госиздат РСФСР, Берлин.
- Хейне (1963) (V. Heine), Теория групп в квантовой механике, перев. с англ., ИЛ.
- Хунд (1927) (F. Hund) Linienspektren und periodischen System der Elemente, Springer Verlag, Berlin.
- Цидильковский И. М. (1960), Терромагнитные явления в полупроводниках Физматгиз, М.
- Чикацуми (1964) (S. Chikazumi), Physics of magnetism, Wiley, New York.
- Шенберг (1955) (D. Shoenberg), Сверхпроводимость, перев. с англ., ИЛ, М.
- Шифф (1957) (L. I. Schiff), Квантовая механика, 2-е изд., перев. с англ., ИЛ, М.
- Шокли (1953) (W. Shockley), Теория электронных полупроводников, перев. с англ., ИЛ, М.
- Шпольский Э. В. (1963), Атомная физика, изд. 5-е, т. I, Физматгиз, М.
- Шпольский Э. В. (1950), Атомная физика, изд. 3-е, т. II, Гостехиздат, М.
- Шютц (1936) (S. W. Schütz), Magnetooptik (ohne Zeeman-effekt), Handb. Experimental Physik, Bd. 16/1, Springer Verlag, Berlin.
- Юцис А. П., Левинсон И. Б., Вакагас В. В. (1960), Математический аппарат теории момента количества движения, Госполитнаучиздат, Литовской ССР, Вильнюс.
- Юцис А. П., Бандзайтис А. А. (1965), Теория момента количества движения в квантовой механике, изд-во «Минтис», Вильнюс.

## II. СБОРНИКИ ПО РАЗЛИЧНЫМ ВОПРОСАМ МАГНЕТИЗМА

### А. ОТДЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МАГНЕТИЗМА

- Современные проблемы электромагнетизма, ред. В. К. Аркадьев, Изд-во АН СССР, М., 1931.
- Проблемы электротехнического металла, ОТН АН СССР, ред. В. К. Аркадьев, Изд-во АН СССР, М., 1938.
- Практические проблемы электромагнетизма, ред. В. К. Аркадьев, изд-во АН СССР, М.—Л., 1939.
- Le Magnetism, Vol. 2, Vol. 3, Strassbourg, 1940.
- Проблемы ферромагнетизма и магнетодинамики, ред. В. К. Аркадьев, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1946.
- Проблемы современной физики, серия 3, вып. 5, «Ферромагнетизм», ИЛ, М., 1951.
- Проблемы современной физики, 4-й год изд., вып. 5, «Ферромагнетизм I», ИЛ, 1952.
- Проблемы современной физики, 5-й год изд., вып. 2, «Ферромагнетизм», ИЛ, 1953.
- Проблемы современной физики, 6-й год изд., вып. 6, «Ферромагнетизм», ИЛ, 1954.
- Проблемы современной физики, вып. 8, ИЛ, 1958.

- Beitrage zur Theorie des Ferromagnetismus und des Magnetisierungskurve, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- High Magnetic Fields, New York, 1962.
- Парамагнитный резонанс, ред. С. А. Альшулер и Б. М. Козырев, изд. Казанского ун-та, Казань, 1960.
- Ферромагнитный резонанс, ред. С. В. Вонсовский, Физматгиз, 1961.
- Антиферромагнетизм и ферриты, вып. 4 из серии «Итоги науки», Физико-математические науки, Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Micromagnetics, Ed. P. E. Marshak, Interscience publ. (J. Wiley et sons, Inc.), New York, 1962.
- Magnetic and electric resonance and relaxation (Proc. of the 10th colloque Ampéree, Einethven, July 2—7, 1962), ed. J. Smidt, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1963.
- Paramagnetic Resonance, ed. W. Low, vol. II, Acad. Press, New York, 1963.
- Paramagnetische Elektronenresonanz in Halbleitern, Festkörper Probleme II. Braunschweig, 1963.
- Magnetism, vol. I, Magnetic Ions in Insulators, their Interactions, Resonances and Optical Properties, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York, 1963.
- Magnetism, vol. IIA, Statistical Modelle, Magnetic Symmetry, Hyperfine Interactions and Metals, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York, 1965.
- Magnetism, vol. IIB, Interactions and Metals, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York, 1966.
- Magnetism, vol. III, Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains and Micromagnetics, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York, 1963.
- Magnetism, vol. IV, C. Herring, Exchange Interactions among Itinerent Electrons, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Acad. Press, New York, 1966.
- Тонкие ферромагнитные пленки, перев. с нем., ред. П. В. Телеснин, «Мир», 1964.
- Парамагнитный резонанс, изд. Казанского Гос. ун-та, Казань, 1964.
- Спектроскопия и магнетооптика магнитоупорядоченных кристаллов, ч. I, Антиферромагнетики; ч. II, Ферриты и ферромагнетики, Харьков, 1966.
- Magnetismus, Structur and Eigenshaften magnetischen Festkörpers, VEB Deutsch, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967.

#### Б. СБОРНИКИ ПЕРЕВОДОВ

- Физика ферромагнитных областей, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1951.
- Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1952.
- Антиферромагнетизм, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1956.
- Магнитная структура ферромагнетиков, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1959.
- Магнитные свойства металлов и сплавов, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1961.
- Теория ферромагнетизма металлов и сплавов, под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1963.
- Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, под ред. Я. С. Уманского, Р. А. Сурица, «Металлургия», 1966.

#### В. СБОРНИКИ ПО РАЗЛИЧНЫМ ПРОБЛЕМАМ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, СОДЕРЖАЩИЕ ОТДЕЛЬНЫЕ ОБЗОРЫ ПО ВОПРОСАМ МАГНЕТИЗМА

- Труды Института физики металлов, АН СССР, вып. 12, Изд-во АН СССР, М., 1949.
- Труды Института физики металлов АН СССР, вып. 15, Изд-во АН СССР, М., 1954.
- Труды Института физики металлов АН СССР, вып. 20, изд-во РИСО УФАН, Свердловск, 1958.
- Труды Института физики металлов АН СССР, вып. 22, изд-во ИФМ АН СССР, Свердловск, 1959.
- Труды Института физики металлов АН СССР, вып. 27 (некоторые вопросы магнетизма и прочности твердых тел), изд-во ИФМ АН СССР, Свердловск, 1968.
- Симметрия и структура кристаллов Изд-во АН СССР, 1949.
- Thermodynamics in Physical Metallurgy, Cleveland, 1950.
- Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950.
- Сборник памяти С. И. Вавилова, Изд-во АН СССР, 1952.
- Сборник памяти Г. С. Ландсберга, Изд-во АН СССР, 1959.
- Вопросы теории и применения редкоземельных металлов, «Наука», 1964.
- Итоги науки, Физика твердого тела (теория твердого тела), Изд-во АН СССР, Институт научной информации, 1965.
- Справочник по симметрии и физическим свойствам кристаллических структур, изд. МГУ, 1966.
- Спектроскопия кристаллов, «Наука», 1966.

Г. СБОРНИКИ ПЕРЕВОДОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ ПРОБЛЕМАМ  
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА,  
СОДЕРЖАЩИЕ ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ И ОБЗОРЫ  
ПО ВОПРОСАМ МАГНЕТИЗМА

- Сдвиг уровней атомных электронов, под ред. Д. Д. Иваненко, ИЛ, 1950.  
Полупроводниковые материалы, под ред. В. М. Тучкевича, ИЛ, 1954.  
Новейшее развитие квантовой электродинамики, под ред. Д. Д. Иваненко, ИЛ, 1954.  
Электрофизические свойства германия и кремния, под ред. А. В. Реканова, «Советское радио», 1956.  
Проблемы физики полупроводников, под ред. В. Л. Бонч-Бруевича ИЛ, 1957.  
Вопросы квантовой теории многих тел, под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, ИЛ, 1959.  
Физика низких температур, под ред. А. И. Шальникова, ИЛ, 1959.  
Теория сверхпроводимости, под ред. Н. Н. Боголюбова, ИЛ, 1960.  
Эффект Мессбауера, под ред. Ю. М. Каган, ИЛ, 1962.  
Лазеры, оптические когерентные квантовые генераторы и усилители, под ред. И. Е. Жаботинского, Т. Н. Шамонова, ИЛ, 1963.

Д. ЗАРУБЕЖНЫЕ СБОРНИКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ  
И ОБЗОРЫ ПО РАЗЛИЧНЫМ ВОПРОСАМ МАГНЕТИЗМА,  
А ТАКЖЕ ОТДЕЛЬНЫЕ ТОМА ПРОДОЛЖАЮЩИХСЯ ИЗДАНИЙ

- Semiconducting materials, Butterworths Sci. Publ. Ltd, London, 1951.  
Defects in Crystalline Solids, Bristol, 1954.  
Adv. in Electronics, vol. 2, Acad. Press, New York, 1950.  
Advances in Electronics and Electron Physics, vol. 6, Acad. Press, New York, 1954.  
Reports on Progress in Physics, vol. 15, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1952.  
Reports on Progress in Physics, vol. 16, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1953.  
Reports on Progress in Physics, vol. 18, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1955.  
Reports on Progress in Physics, vol. 21, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1958.  
Reports on Progress in Physics, vol. 23, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1960.  
Reports on Progress in Physics, vol. 28, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1965.  
Reports on Progress in Physics, vol. 29, p. I, II, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1966.  
Reports on Progress in Physics, vol. 30, p. I, II, Publ. Inst. Phys. and Phys. Soc., London, 1967.  
Solid State Physics, Bd. I, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press, New York, 1955.  
Solid State Physics, Bd. 2, Bd. 3, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press New York, 1956.  
Solid State Physics, Bd. 5, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press, New York, 1957.  
Solid State Physics, Bd. 11, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press, New York, 1960.  
Solid State Physics, Bd. 13, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press, New York, 1962.  
Solid State Physics, Bd. 14, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press, New York, 1963.  
Solid State Physics, Bd. 17, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Acad. Press, New York, 1965.  
Solid State Physics, Bd. 20, ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Acad. Press, New York, 1967.  
Solid State Physics, Bd. 21, ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Acad. Press, New York, 1968.  
Solid State Physics, Bd. 22, ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Acad. Press, New York, 1968.  
Solid State Physics, Supplement 4, ed. F. Seitz, D. Turnbull, A. C. Beer, Galvanomagnetic Effects on semiconductors, Acad. Press, New York, 1963.  
Progress in Low Temperature Physics, vol. 1, ed. C. Gorter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1955.  
Progress in Low Temperature Physics, vol. 2, ed. C. Gorter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1957.  
Progress in Low Temperature Physics, vol. 3, ed. C. Gorter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1961.  
Progress in Low Temperature Physics, vol. 4, ed. C. Gorter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1964.  
Progress in Low Temperature Physics, vol. 5, ed. C. Gorter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1967.  
Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Bd. 16, Springer Verlag, Berlin, 1958.  
Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Bd. 18/2, Springer Verlag, Berlin, 1966.  
Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Bd. 18/1 Springer Verlag, Berlin, 1968.  
Progress in Semiconductors, ed. A. F. Gibson, F. A. Kröger, R. E. Burgness, vol. 1, Heywood Sci. Book, London, 1956.  
Progress in Semiconductors, ed. A. F. Gibson, F. A. Kröger, R. E. Burgness, vol. 4, Heywood Sci. Book, London, 1959.

- Progress in Semiconductors, ed. A. F. Gibson, F. A. Kröger, R. E. Burgness, vol. 5. Heywood Sci. Book, London, 1960.
- Progress in Semiconductors, ed. A. F. Gibson, F. A. Kröger, R. E. Burgness, vol. 6. Heywood Sci. Book, London, 1962.
- The Fermi Surface, ed. W. A. Harrison, M. B. Webb, J. Wiley a. Sons, Inc., New York, London, 1960.
- Progress in very high pressure research, Acad. Press, New York, 1961.
- The Rare Earths, ed. F. H. Spedding, A. H. Daane, Wiley, New York, 1961.
- Inelastik Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA, Chalk River, 1962.
- Modern Probleme der Metallphysik, Herausgegeben von A. Seeger, Bd. 1 und 2, Springer Verlag, Berlin, 1966.

### III. ВСЕСОЮЗНЫЕ И МЕЖДУНАРОДНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ ПО РАЗЛИЧНЫМ ВОПРОСАМ МАГНЕТИЗМА

- Свердловск (1946), Изв. АН СССР, сер. физ. 11, № 5, 463—579; № 6, 593—700 (1947).
- Гренобль (1950), J. phys. rad. 12 № 11 (1951).
- Свердловск (1951), Изв. АН СССР, сер. физ. 16, № 4, 387—520; № 5, 523—620 (1952).
- Вашингтон (1952), Rev. Mod. Phys. 25, № 1, 1—351 (1953).
- Ленинград (1954), Изв. АН СССР, сер. физ. 18, № 3, 307—416; № 4, 419—520 (1954).
- Харьков (1954), Изв. АН СССР, сер. физ. 19, № 4, 387—488 (1955).
- Казань (1955), Изв. АН СССР, сер. физ. 20, № 11, 1199—1356 (1956).
- Москва (1956), Изв. АН СССР, сер. физ. 21, № 6, 787—904; № 8, 1038—1212; № 9, 1215—1336 (1957).
- Ленинград (1957), Изв. АН СССР, сер. физ. 22, № 10, 1159—1292 (1958).
- Вашингтон (1957), J. Appl. Phys. 29, 237—545 (1957).
- Гренобль (1958), J. phys. rad. 20, 70—442 (1959).
- Филадельфия (1958), J. Appl. Phys. 30, № 2, Suppl. 1 S — 323 S (1959).
- Кливленд (1958), Сб. «Магнитные свойства металлов и сплавов», перев. с англ., ИЛ, М. (1961).
- Детройт (1959), J. Appl. Phys. 31, № 2, Suppl., 1 S — 419 S (1960).
- Казань (1959), Сб. «Парамагнитный резонанс», Изд-во Казанского ун-та, Казань (1960).
- Минск (1959), Сб. «Ферриты», Изд-во АН БССР, Минск (1960).
- Нью-Йорк (1960), J. Appl. Phys. 32, № 3, Suppl. 1 S — 399 S (1961).
- Ленинград (1961), Изв. АН СССР, сер. физ. 25, № 11, 1314—1432; № 12, 1434—1536 (1961).
- Феникс (1961), J. Appl. Phys. 33, № 3, 1019—1387 (1962).
- Киото (1961), J. Phys. Soc. Japan 17, VI, 1—718; В III, 1—71 (1962).
- Орсей (1962), J. phys. rad. 23, 449—577 (1962).
- Питтсбург (1962), J. Appl. Phys. 34, 1005—1390 (1963).
- Атлантик-Сити (1962), J. Appl. Phys. 35, 737—1106 (1964).
- Ноттингем (1964), Proc. Int. Conf. Magnetism. Inst. Phys. and Phys. Soc., London (1965).
- Миннеаполис (1964), J. Appl. Phys. 36, 877—1280 (1965).
- Свердловск (1965), Изв. АН СССР, сер. физ. 30, № 6, 906—1084 (1966).
- Нью-Йорк (1965), J. Appl. Phys. 37, 939—1490 (1966).
- Вашингтон (1966), J. Appl. Phys. 38, 913—1530 (1967).
- Бостон (1967), J. Appl. Phys. 39, 363—1390 (1968).
- Иркутск (1968), Сб. «Физика магнитных пленок», Иркутск, 1968.
- Нью-Йорк (1968), J. Appl. Phys. 40, 915—1608 (1969).
- Филадельфия (1967), J. Appl. Phys. 41, 847—1442 (1970).
- Гренобль (1970), J. phys. rad. 32, № 2—3, CI, 1—1189 (1971).
- Красноярск (1971), Изв. АН СССР, сер. физ. 36, № 5—6 (1972).



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адиабатическое размагничивание 374, 375, 688  
 Азбеля — Канера резонанс 21, 266, 267  
 — — — на наклонных орбитах 275, 276  
 Акцепторы 229, 230  
 Альфвена гидродинамические волны 361  
 Ампера гипотеза 18, 43  
 — закон 43  
 — теорема 18  
 — — обобщенная 48  
 Аномалия спина электрона 24, 32, 39, 157  
 Антиферромагнетизм 10, 389, 398, 679  
 — нескомпенсированный 391, 398  
 — скомпенсированный 398  
 —, теория квазиклассическая 702—714  
 —, — термодинамическая 714—718  
 Антиферромагнетизма направления 680  
 Антиферромагнетика 17, 61, 64, 389, 680 и д.  
 —, магнетоэлектрический эффект 758, 759  
 —, оптические процессы 964  
 —, пьезомагнетизм 758, 759  
 —, слабый ферромагнетизм 680, 749—759  
 —, —, — продольный 757, 758  
 —, —, — спиновые волны 755—757  
 —, —, — слоистые 759, 760  
 —, —, — метамагнетизм 760, 761  
 —, —, — теория спиновых волн 718—724  
 Антиферромагнитные металлы 761, 762  
 Антиферромагнитный порядок 61, 65, 391, 398, 679  
 — — нескомпенсированный 61, 391, 398  
 — — скомпенсированный 61, 398  
 — резонанс 902, 903  
 Антиферромагноны 722  
 Атомное ядро, магнетомеханическое отношение 38  
 — —, магнитные моменты 36, 37, 38  
 Барнета опыт 394—396  
 — эффект 393—396  
 Бина опыты 99  
 Био и Савара закон 41  
 Блоха закон  $T^{3/2}$  для намагниченности 475, 655  
 — уравнение 296  
 — функция 189  
 Бозе — Эйнштейна статистика 468, 475  
 Больцмана кинетическое уравнение 257, 263, 320, 336  
 — статистика 360  
 Бора магнетон 24, 32, 58, 375  
 Бора магнетон эффективный 212  
 — правила квантования 197  
 — ядерный магнетон 36, 58, 375  
 Браве решетка 190  
 Бриллюэна зона 190, 192, 206, 214, 229  
 — — первая (приведенная) 190, 193, 489  
 — функция 109, 123, 500, 686  
 Ван-Левен — Терлецкого теорема 20, 54, 70, 170  
 Вейсса молекулярное поле 391, 400, 409  
 — — —, постоянная 402  
 Вещества сильномагнитные 60  
 — слабомагнитные 60  
 Вигнера интерполяционная формула 202  
 — теорема 140  
 Вика теорема 500  
 Водорода молекулы теория 456  
 Восприимчивость диамагнитная металлов 206  
 — — электронного газа 177, 178  
 — динамическая 278, 280  
 — измеренная 166  
 — парамагнитная 107, 110, 216, 220  
 — — ионов редких земель 121  
 — — молекул 128  
 — — переходных металлов 217  
 — — полупроводника 246  
 — — щелочных металлов 203  
 — — электронного газа 171  
 — полупроводника 235, 247, 251  
 — постоянная 166  
 — чистого парамагнитного металла 166  
 Вульфа — Брегга условие 594, 989  
 Гайтлера — Лондона — Гейзенберга модель 459, 544  
 Гальваномагнитные явления 313, 316  
 Гаусманит 724, 726  
 Гаусса теорема 42, 44  
 Гейзенберговский обменный интеграл 459  
 Гейслеровы сплавы 615, 1011  
 Геликоны 360—362  
 Гиперзвук 301  
 Гирици вектор 348  
 Гиромагнитное отношение 24  
 — — в парамагнетике 162, 163  
 — — — переходных металлах 222, 223  
 — — — сверхпроводнике 103  
 Гиромагнитный эффект в диамагнетиках 76, 103  
 — — — парамагнетиках 163  
 — — — сверхпроводниках 102  
 — — — ферромагнетиках 393, 455  
 Гиротропная среда 348, 350

- Гранат 64, 418, 679, 724, 726 и д.  
Грина функций метод 492—498, 578, 587, 588  
Группы, непересекающиеся классы сопряженных элементов 138  
— представлений 134  
— —, базис 134  
— — неприводимые 135—140, 151  
— — приводимые 135  
— —, размерность 134  
— —, характер 138  
— сопряженный элемент 138
- Движение инфинитное 195, 196  
— финитное 195, 197  
Двухзонная модель 325  
Дебаевская длина волны 188  
— температура 326, 931  
— частота колебания решетки 93  
Де Бройля длина волны 194  
Де Гааза — ван Альфена эффект 63, 183, 198, 199, 207—215, 274, 302, 359  
— — — в переходных металлах 214, 223  
— — — и диамагнетизм 209  
— — —, теория 181, 182, 207  
Дейтерон 36  
—, магнитный момент 37  
Диаграммная техника 215, 499—503  
Диамагнетизм 16, 69  
— атомов 77  
— газов 62  
— жидкостей и кристаллов 63  
— ионных остовов 62, 187  
— ионов 78—80, 161  
— молекул 80—82  
— переходных металлов 219  
— поляризационный 71  
— прецессионный 71, 75, 111  
— сверхпроводников 63  
— электронов проводимости металлов и полупроводников 63  
Диамагнетики 45, 58, 71  
—, кривая намагничивания 46  
Диамагнитные металлы 103, 104  
Диамагнитный эффект 16, 35, 58, 69  
— — ядерный 69  
Дирака монополю 33, 41  
— —, масса покоя 33  
Дислокации 246  
Диссипативные силы 466  
Домены 19, 388, 774 и д.  
—, блоховская граница 796  
—, гипотеза Вейсса 20, 774  
—, границы раздела 794  
—, граничный слой 796—799  
—, микромагнетизм 799  
Доноры 229, 230  
Дорфмана опыт 392  
Дрессельхауза опыт 201, 259  
Друде — Зинера формулы 959, 960  
Друде — Лорентца электронная теория 9, 254  
Дырки в металлах 332
- Есаки эффект 335
- Зеемана эффект 84, 283, 355, 1004  
— — аномальный 24  
— — на примесных уровнях 357  
— — — экситонах 357  
— — ядерный 1004
- Зеемановские уровни 254, 281, 285, 292, 300  
Зеемановский сдвиг энергии 157  
Зеемановское расщепление уровней 29—32, 57, 280, 292  
Зонная структура 672  
— теория 189—201, 220, 223, 229  
— — одноэлектронная 187
- Изотопический спин 94  
Интерметаллические соединения 1011
- Капицы линейный закон 324, 327, 333  
Квантовая жидкость 92  
— —, заряженная ферми-жидкость 92  
— —, незаряженная бозе-жидкость 92  
Квантовое число главное 25  
— — магнитное орбитальное 25  
— — — спиновое 24, 25  
— — орбитальное 25  
Кварков гипотеза 10, 15, 36  
Керра магнитооптический эффект в ферромагнетиках 359, 360, 817, 959, 962—964  
Кинетические эффекты 313, 562, 563  
Колера правило 325, 326  
— —, диаграмма Юсти — Колера 326  
Компенсация в металлах 332  
Кондо температура 970  
— эффект 969—974  
— — и магнитный порядок 971, 972  
— — — сверхпроводимость 972  
— —, теория 969—971  
Континуальное интегрирование 440  
Косвенная обменная связь в ферри- и антиферромагнетиках 687—702  
— — —, схема Крамерса — Андерсона 687—691  
Коэрцитивная сила 46, 840  
Коэффициент размагничивания 47  
Крамерса — Гейзенберга дисперсионная формула 355  
Крамерса — Кронига соотношение 278  
Крамерса теорема 152, 153  
Криомагнитные аномалии 125  
Кронекера символ 157, 467  
Кубо метод 120  
— — в теории парамагнитного резонанса 120  
Куперовские пары 93, 95, 99, 102, 440, 965  
Кюри — Вейсса закон 62, 124, 373, 404 и д.  
Кюри закон 19, 62, 117, 120, 124, 174, 373 и д.  
— постоянная 62  
— точка 19, 46, 60—64, 387, 401 и д.  
— — антиферромагнитная 390  
— —, влияние давления 419, 420  
— —, критические явления 431—438  
— — парамагнитная 62, 371, 412, 413  
— — — редкоземельных металлов 567, 589  
— — ферромагнитная 412, 413
- Лазер 293, 360  
Ландау диамагнетизм 10, 175 и д.  
— критерий 92, 93  
— теория ферромагнитных превращений 422—427  
— уровни 175—177, 180 и д.  
— формула 186  
Ланде фактор 27 и д. 576  
— — для ферромагнетиков 895



- Металлы переходные, характеристики 515, 516  
 — слабомагнитные 166  
 — — нормальные 166, 206  
 — — переходные 166, 204, 216  
 — — —, диамагнетизм 219  
 — — —, эффект де Гааза — ван Альфена 214  
 Метамагнетики 760  
 Механострикция 920  
 Молекулярное поле, метод Бете — Пайерлса — Вейсса 415  
 — —, феноменологическая теория 400—404  
 Мотта двухзонная модель 218  
 Найта смещение 175, 996  
 Намагниченность 44, 45, 107  
 — остаточная 46  
 — самопроизвольная 386, 387  
 Намагничивание истинное 386  
 — техническое 386  
 Напряженность магнитного поля 17  
 — — — токов 48  
 Нееля точка 63, 64, 390 и д., 729  
 —, влияние давления 419, 420  
 Нейтрон 36  
 —, длина волны де Бройля 988  
 —, магнитный момент 36  
 —, сечение ядерного рассеяния 988  
 Неопределенности соотношения 189  
 Нерста теорема 369, 736  
 — эффект 316  
 Нерста — Эттингсгаузена эффект 317  
 — — спонтанный эффект 956, 958  
 Нулевые колебания 93  
 Обменная энергия 397, 456—458  
 Обменное электростатическое взаимодействие 61, 65, 187, 203, 289, 392, 434, 463  
 Обменной энергии оператор по Гейзенбергу 460, 680  
 Обменносвязанные пары в диамагнетике 162  
 Обменный интеграл 458  
 Обратная решетка 195  
 Обратной решетки вектор 189  
 — — пространство 190  
 Онзагера соотношения 314, 315, 339, 340, 948  
 Орбитальные моменты, замораживание 123, 124, 130, 148—150, 157, 222, 574  
 — —, размораживание 149, 156, 157  
 Ортоферриты 724  
 Осциллятор линейный гармонический 176  
 Осцилляций магнетооптических эффект 357  
 Осцилляционные эффекты 10, 21, 197—199, 215, 338  
 — — термомагнитные 340, 341  
 Пайерлса формула 204  
 Парамагнетизм 107  
 — ванфлековский 35, 71, 75, 83, 111  
 — — в переходных металлах 222, 223  
 — — индуцированный 85, 161  
 — — собственный 86  
 — газов 62  
 — ионный в конденсированной фазе 62  
 — ионных остовов в кристаллах 63  
 — кислорода 72  
 Парамагнетизм молекул 126  
 — ориентационный 35, 71, 111  
 — паулиевский электронов проводимости 170—174, 206, 314  
 — — в переходных металлах 222  
 —, теория Лавжеева 107  
 —, — квантовомеханическая (Ван-Флека) 110  
 — электронов проводимости 63  
 Парамагнетики 17, 45, 58, 71 и д.  
 —, кривая намагничивания 46  
 Парамагнитное насыщение 122  
 Парамагнитные газы 121, 130  
 — кристаллы 130  
 Парамагнитный эффект 17, 19, 34, 58, 59, 69, 107  
 Паскаля правило 82  
 Паули матрицы 153  
 — принцип 29, 169 и д., 484  
 Пашен — Бака эффект 117  
 Перовскит 679, 724, 726, 727  
 Пипларда случай 95  
 — уравнение 95  
 Плазманы 188  
 —, плазменная частота 188, 259, 360  
 Поверхностный ток 313  
 Полуметаллы 230, 231  
 Полупроводник атомный 231  
 —, восприимчивость 235, 247, 253  
 — вырожденный 230  
 —, дырки 229, 230, 235, 261—265  
 —, закон действующих масс носителей тока 234  
 — примесный  $n$ -типа 230, 231, 234  
 — —  $p$ -типа 230, 231, 234  
 — — смешанного типа 231  
 —, примесные уровни 229  
 — с валентной связью 231  
 — — ионной связью 231  
 —, электронная структура 229  
 —, электроны проводимости 229, 235, 261, 263, 265  
 —, энергетический спектр 229, 230  
 —, —, валентная полоса 229  
 —, —, полоса проводимости 229  
 Полупроводника проводимость собственная 229  
 Полупроводников примесных теория 630  
 Полярон 253, 254, 300  
 Порядок антиферромагнитный нескомпенсированный 61, 391, 398  
 — — скомпенсированный 61, 398  
 — атомный магнитный 61, 65, 398  
 — ферримагнитный 391  
 — ферромагнитный 61, 65, 385, 392, 398  
 Постоянная тонкой структуры 32, 33  
 Протон, магнитный момент 36  
 —, спин 36  
 Пуассона распределение 245  
 — уравнение 201  
 — формула 208  
 Рассеяние света на магнитном поле 363  
 Редкоземельные металлы 564—566  
 — —, атомные магнитные структуры 567—572  
 — —, гальваномагнитные эффекты 572  
 — —, ионная модель 573, 574  
 — —, парамагнитная точка Кюри 589, 590  
 — —, парамагнитные свойства 566, 567  
 — —, поверхность Ферми 572, 573, 600—603

- Редкоземельные металлы, *s-f*-модель 564, 574—589  
 — —, спиральная магнитная структура 590—592, 599, 600  
 — —, сплавы 625  
 — —, фазовые переходы второго рода 598  
 — —, электронный энергетический спектр 572, 573  
 Релаксация время 278, 287, 291, 313  
 Релаксация парамагнитная 279, 280  
 — — спин-решеточная 279, 286, 288, 290, 430  
 — — спин-спиновая 279, 286, 430  
 — —, физический механизм 287—291  
 Риги — Ледюка эффект 317  
 Ридберг 203
- Сверхдиамагнетик 63, 91  
 Сверхпроводимость 89, 92, 93  
 — в металлах с магнитными ионами 965—969  
 — — — — —, теория 968, 969  
 — и ферромагнетизм 965, 966  
 —, разрушение током 101  
 —, теория Абрикосова 99  
 —, — Бардина, Купера, Шриффера 93—95, 98  
 —, — Гинзбурга — Ландау 98, 99  
 Сверхпроводник 89  
 — второго рода (жесткий) 91, 98—101  
 — — —, петли гистерезиса 100  
 —, гиромангнитное отношение 103  
 —, гиромангнитный эффект 102, 103  
 —, доменная структура 96  
 —, кривая индукции 91, 95, 96  
 —, — намагничивания 91, 95, 96, 100  
 —, критическая температура 89, 93  
 —, критическое магнитное поле 89  
 — первого рода (мягкий) 91, 98, 99, 101  
 Сверхтекучесть 92  
 Сверхтонкая структура спектральных линий 39, 132, 161, 372, 380, 993—996, 1004, 1005  
 — — — —, гамильтониан взаимодействия 39  
 — — — —, эффективное магнитное поле 40, 994  
 — —, фермиевское контактное поле 40, 994  
 Связь химическая ван-дер-ваальсовская 155  
 — — — — — ионная 81, 82, 85, 115  
 — — — — — ковалентная 81, 82, 85, 145, 146  
 Сексмита гиромангнитные опыты 164  
 Секулярное уравнение 158  
 Силсби гипотеза 101  
 Симметрия кристалла 420  
 — —, пространственная группа 421  
 — —, точечная группа 420  
 Слабмагнитные тела 90  
 Специальный принцип относительности 45  
 Спин-гамильтониана метод 159  
 Спин-магнитофонный резонанс 339  
 Спин-слой 256 и д.  
 — —, глубина 266, 880  
 Спин-эффект 293 и д., 878, 880  
 — — аномальный 266 и д.  
 Спиновая волна 467  
 Спиновые волны полярные 552  
 — комплексы 503
- Спиновых волн теория квантовая в ферромагнетике 472—483  
 — — — —, гамильтониан Гейзенберга 486—488  
 — — — —, Холстейна — Примакова формализм 488—490  
 Сплавов классификация 615, 616, 625  
 Сплавы гейслеровы 615  
 — ферромагнитные 615  
 — —, кривая Слатера — Полинга 622, 624  
 — —, теория бинарных сплавов 638—651  
 — —, точки Кюри 616—621  
 Стоячие волны спиновой плотности 222
- Тензор обратной эффективной массы фермиона 192  
 — эффективного фактора спектроскопического расщепления 159, 160  
 Теплового магнетосопротивления эффект 317  
 Тепловой ключ 377, 378  
 Термодинамики необратимых процессов соотношения 314  
 Термодинамический потенциал фермионов 178, 179  
 Термомангнитные явления 313, 317  
 Ток проводимости 314  
 Тонкая структура спектра 27, 39
- Фактор спектроскопического расщепления 31, 131, 158, 164, 895  
 Фарадея закон индукции 16, 18, 91, 880  
 — эффект 300, 817, 819, 959, 962—964  
 Ферми-газ 168, 174, 188, 200, 207  
 — —, магнитная восприимчивость 182  
 Ферми — Дирака статистика 169 и д.  
 — — функция распределения 172 и д.  
 Ферми-жидкости теория 188  
 Ферми-поверхность 168—171 и д.  
 — — в металле 537  
 — — — — — переходных металлах 223  
 — —, топологические свойства 192, 204  
 Ферми-энергия 169, 170 и д.  
 Ферримагнетизм 10, 21, 391, 398, 679  
 Ферримагнетики 46, 61, 64, 391, 679  
 —, кристалло-химическая структура 724—726  
 — с двумя подрешетками 727—736  
 — — — — — тремя подрешетками 737  
 Ферримагнитный резонанс 890, 901  
 Ферриты 391, 418, 678, 724, 884  
 Ферромагнетизм 20, 21, 314, 408  
 — переходных металлов 512—562  
 — — —, зонная модель 533, 552, 603  
 — — —, обменная модель 544—548  
 — — —, полярная модель 553—564, 603, 604, 629  
 — соединений урана 763  
 Ферромагнетизма критерий 221, 459, 527, 542  
 — теория 388, 455  
 — —, модель Гейзенберга 459, 486, 638, 659  
 — —, — коллективизированных электронов 455, 456, 525, 526  
 — —, — локализованных электронов 456  
 — —, формализм Холстейна — Примакова 488  
 Ферромагнетик, анизотропия 774, 833  
 —, —, закон Акулова 833

- Ферромагнетик, Магнетооптические явления 962—964  
 —, магнитная текстура 832, 837  
 —, магнитный гистерезис 839—850  
 —, — текстурный анализ 836  
 —, магнитострикция 919—925  
 —, — истинная 922  
 —, — объемная 922  
 —, — редкоземельных металлов и ферритов 923  
 —, — самопроизвольная 919  
 —, —, эффект Виллари 918  
 —, —, — Джоуля 918  
 —, начальная восприимчивость 826, 830, 831  
 —, — —, эффект Гопкинсона 831  
 —, нечетные кинетические эффекты 948  
 —, обратимая восприимчивость 826, 829—833  
 —, оптические свойства 958—962  
 —, основные свойства 385, 388  
 — прозрачный 962  
 —, теплопроводность 940, 941  
 —, термоэлектрические явления 965  
 —, фотоэффект 965  
 —, электрические свойства 925—940  
 Ферромагнетика магнетосопротивление 932, 941  
 — —, микроскопическая теория 948  
 — —, правила четных эффектов 942  
 — —, теория анизотропии четных эффектов 943—948  
 — намагничивание, закон приближения к насыщению 838, 839  
 — —, процессы вращения 826  
 — —, — — обратимые 833—837  
 — —, — смещения 826  
 — —, — — обратимые 833—837  
 Ферромагнетики 17, 46, 58, 61, 64, 385, 680  
 —, кривая намагничивания 46, 385, 774  
 —, магнитный гистерезис 826 и д.  
 —, наблюдение доменной структуры 812—826  
 —, — —, магнетооптические методы 816—818  
 —, — —, метод порошковых фигур 795, 812—825  
 —, петля гистерезиса 46  
 —, эффект Баркгаузена 811, 812  
 Ферромагнитные пленки тонкие 808—811, 854, 894  
 — — —, анизотропия 809  
 — — —, превращения 416  
 — —, теория Ландау 422—427  
 — частицы малые 800  
 — — —, однодоменное состояние 800—805  
 Ферромагнитные частицы малые, суперантиферромагнетизм 808  
 — — —, суперпарамагнетизм 805—808  
 Ферромагнитный резонанс 397, 886—891  
 — —, квантовая теория 891  
 — —, классическая теория 887—889  
 — —, релаксация 898  
 Ферромагноны 462, 512, 893  
 Флоксид 102  
 Фононы 93, 188, 257 и д.  
 Фотомагнитный эффект (Кикоина — Носкова) 279, 362, 363  
 Холла эффект 196 и д., 948—958, 963  
 — — спонтанный 949 и д.  
 Холла — Кикоина эффект 949  
 Хунда правила 28 и д.  
 Циклотронная частота 175, 194 и д.  
 Циклотронный резонанс 215, 250, 255—265 и д.  
 — — в металлах 265—278  
 — — — полупроводниках 256—265  
 — —, магнетоплазменные явления 278  
 Черенкова эффект 335  
 Шенфлиса обозначения 139, 421  
 Шмидта диаграммы 38  
 Шпинель 64 и д., 724—727 и д.  
 Штарка эффект 84, 130, 148, 150, 265, 372  
 Штерна — Герлаха опыт 20, 120  
 Шубникова — де Гааза эффект 21, 198, 274, 338, 339  
 Эйнштейна соотношение 314, 340  
 Эйнштейна — де Гааза опыт 103, 394, 395  
 — — эффект 393—396  
 Эжитон 253, 300, 964  
 Электрический метод охлаждения 368  
 — — —, пьезокалорический эффект 368  
 — — —, электрокалорический эффект 368  
 Электронный акустический парамагнитный резонанс 300, 301  
 — антиферромагнитный резонанс 254  
 — магнетизм 58  
 — парамагнитный резонанс 10, 21, 32, 162 и д.  
 Энергетическая зона 190, 229  
 — полоса 190, 229  
 Эттингсхаузена эффект 316  
 Ядерный магнетизм 36, 58, 62  
 — магнитный резонанс 10, 21, 38, 82 и д.  
 Яна — Теллера эффект 131 и д.