

В. А. БОКОВ

Физика магнетиков

Прикладная физика твердого тела



В. А. Боков

ФИЗИКА МАГНЕТИКОВ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 553100 – “Техническая физика”
для дисциплины “Прикладная физика твердого тела”*



Санкт-Петербург
2002

УДК 537.61/63
ББК 22.37 + 22.334
Б78

Боков В. А.

Б78 Физика магнетиков: Учеб. пособие для вузов / ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. — СПб.: Невский Диалект; БХВ-Петербург, 2002. — 272 с.: ил. — (Прикладная физика твердого тела).

Учебное пособие содержит современные представления о различных магнетиках: диамагнетиках, парамагнетиках, ферромагнетиках и антиферромагнетиках. Рассмотрены причины и виды магнитного упорядочения — ферромагнитного, антиферромагнитного и ферримагнитного. Приведены основы магнитной симметрии. Значительное внимание уделено магнитным материалам: ферритам-шпинелям, ферритам-гранатам, гексаферритам, аморфным магнетикам и спиновым стеклам. Рассмотрены явления магнитной анизотропии, магнитострикции, слабого ферромагнетизма, пьезомагнитный и магнитоэлектрический эффекты. Большое внимание уделено современным представлениям о магнитной структуре и динамике доменных границ в ферро- и ферримагнетиках, а также процессам намагничивания и формированию петель гистерезиса.

Даны основные представления о различных магнитных резонансах в магнитоупорядоченных кристаллах, спиновых волнах (магнитостатических и обменных), их параметрическом возбуждении и процессах релаксации.

Учебное пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области физики твердого тела и твердотельной электроники.

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук *В. В. Леманов*, д-р физ.-мат. наук *Б. А. Калинин*

*Издание осуществлено в рамках целевой программы Президиума РАН
«Поддержка молодых ученых»*

ISBN 5-7940-0118-6 («Невский Диалект»)
ISBN 5-94157-520-3 («БХВ-Петербург»)
ISBN 5-93634-014-7 (ФТИ им. А. Ф. Иоффе)

© В. А. Боков, 2002
© «Невский Диалект», 2002
© ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2002

Учебное издание

Владимир Александрович БОКОВ

Прикладная физика твердого тела. Физика магнетиков

Редактор *О. М. Рошенинко*

Издательство «Невский Диалект» 195220, Санкт-Петербург, Гражданский пр., 14.
Лицензия ЛР № 065012 от 18.02.1997.

Подписано в печать 27.11.2002. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитура TimesRoman. Усл. печ. л. 17. Тираж 2000 экз. Заказ № 3507

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП «Типография «Наука»
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12

Оглавление

Предисловие	4
1. Атомный магнетизм	7
1.1. Свободные атомы	7
1.2. Влияние кристаллического поля	16
2. Диамагнетизм и парамагнетизм	25
2.1. Диамагнетизм электронной оболочки атомов	25
2.2. Парамагнетизм	29
2.2.1. Парамагнетизм свободных атомов	29
2.2.2. Пара- и диамагнетизм электронов проводимости	37
3. Магнитное упорядочение	44
3.1. Теория молекулярного поля ферромагнетиков	45
3.2. Термодинамическая теория ферромагнитного фазового перехода	47
3.3. Обменное взаимодействие. Молекула водорода и модель Гейзенберга	49
3.4. Обменное взаимодействие в 3d-металлах	56
3.5. Обменное взаимодействие в металлах редких земель	58
3.6. Косвенное обменное взаимодействие	63
3.7. Антиферромагнетики	70
3.7.1. Теория молекулярного поля	73
3.7.2. Термодинамическая теория	78
3.8. Магнитная симметрия	81
3.9. Ферримагнетики	85
3.9.1. Ферриты шпинели	86
3.9.2. Теория Нееля	90
3.9.3. Ферриты-гранаты	95
3.9.4. Гексагональные ферриты	98
3.10. Перовскиты-манганиты	102
3.11. Магнитные полупроводники	106
3.12. Аморфные магнетики и спиновые стекла	108
4. Магнитная анизотропия и магнитострикция	116
4.1. Магнитная анизотропия	116
4.2. Магнитострикция	124
4.3. Слабый ферромагнетизм	130
4.4. Пьезомагнитный и магнитоэлектрический эффекты	138
5. Доменная структура и процессы намагничивания	140
5.1. Причины распада на домены и методы наблюдения доменов	140
5.2. Энергия и структура статических доменных границ	146
5.2.1. Стенка Блоха	148
5.2.2. Стенка Нееля	152

5.2.3.	Скрученная спиновая структура 180° -й доменной стенки	155
5.2.4.	Линии и точки Блоха	157
5.3.	Доменная структура одноосных ферромагнетиков	163
5.4.	Движение доменной стенки	168
5.4.1.	Уравнение Ландау и Лифшица	169
5.4.2.	Теоретическое рассмотрение движения одномерной стенки	171
5.4.3.	Гиротропная сила	176
5.4.4.	Экспериментальные данные и привлечение трехмерных моделей движения доменных стенок	177
5.5.	Динамика цилиндрических магнитных доменов	184
5.6.	Процесс намагничивания	191
5.7.	Стабилизация магнитного состояния и динамические эффекты процесса намагничивания	202
6.	Индукцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы	208
6.1.	Индукцированные полем спин-ориентационные фазовые переходы в антиферромагнетиках	208
6.2.	Индукцированные полем неколлинеарные магнитные структуры в ферромагнетиках	212
7.	Магнитные резонансы и спиновые волны	217
7.1.	Ферромагнитный резонанс	217
7.2.	Ферримагнитный резонанс	230
7.3.	Антиферромагнитный резонанс	233
7.4.	Спиновые волны	239
7.4.1.	Электродинамика плоских волн	240
7.4.2.	Магнитостатические волны	244
7.4.3.	Обменные спиновые волны	246
7.4.4.	Стоячие спиновые волны	248
7.4.5.	Спиновые волны в антиферромагнетиках	249
7.4.6.	Магноны	251
7.4.7.	Параметрическое возбуждение спиновых волн	253
7.4.8.	Процессы релаксации	257
Приложения		259
П.1.	Единицы измерения в системах СГС и СИ	260
П.2.	Единицы энергии и соотношения между ними	264
П.3.	Физические константы	265
Литература		265
Рекомендуемые книги		269

Предисловие

Предлагаемое читателю учебное пособие представляет собой последовательное изложение курса физики магнетиков, являющегося непосредственным продолжением общего курса физики твердого тела, и посвящено более подробному рассмотрению одного из разделов последнего. Курс входит в перечень дисциплин государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению 553.100 («Техническая физика») и дисциплинам 553.101 («Прикладная физика твердого тела: магнитные материалы, спиновые стекла»).

Цель учебника — ознакомить студентов с физическими источниками магнетизма, причинами и видами магнитного упорядочения в твердых телах, магнитными материалами, свойствами магнетиков, в том числе с магнитными резонансами и спиновыми волнами в магнитоупорядоченных кристаллах. Учебник предназначен для студентов и аспирантов, знакомых с основами электродинамики и квантовой механики и специализирующихся в области физики твердого тела и твердотельной электроники. Этим он отличается от немногочисленных курсов по магнетизму, изданных на русском языке и представляющих интерес главным образом для студентов, специализирующихся в области магнетизма.

Так, книга Г. С. Кринчика [Кринчик, 1985] написана для студентов физических факультетов университетов. Поэтому в ней большое внимание уделено ряду разделов физики твердого тела, касающихся магнетизма. В то же время даже в последнее издание не вошли новейшие достижения в области структуры и динамики доменных границ. Курс С. Тикадзуми [Тикадзуми, 1983; 1987], изданный на русском языке, охватывает большой круг вопросов, связанных с магнетизмом: от магнитных свойств атомов до методик магнитных измерений и магнитных свойств конкретных материалов. Оба тома, особенно второй, занимают среднее положение между учебным пособием и монографией, поэтому больше предназначены для студентов и аспирантов, специализирующихся по магнетизму. Следует отметить также небольшую книгу Г. А. Смоленского и В. В. Леманова «Ферриты и их техническое применение» [Смоленский и Леманов, 1975], которая представляет собой очень краткое изложение физики ферритов и их технического применения, поэтому никак не может считаться общим курсом физики магнитных явлений.

Отличие предлагаемого курса в том, что, несмотря на его компактность, в нем значительное внимание уделено тем магнитным материалам и их свойствам, которые нашли наибольшее применение в современной

технике. Это различные ферриты, их доменная структура, процессы движения доменных границ и вообще процессы перемагничивания, а также ферромагнитный резонанс и спиновые волны. В учебном пособии использована система единиц Гаусса как наиболее удобная в магнетизме. Автор старался по возможности привести выводы основных зависимостей, за исключением тех, которые требуют слишком громоздких вычислений (при желании читатель может познакомиться с ними в специальных монографиях, которые вошли в список дополнительной литературы, приведенной в конце книги). Что касается экспериментальных данных, то они ограничены приведением наиболее типичных классических зависимостей и нескольких таблиц с характеристиками некоторых магнетиков. Ограничено и число литературных ссылок. Подробный перечень литературы по отдельным разделам читатель может найти в специальных монографиях. Автор не включил в книгу магнитооптику и методики магнитных измерений, так как посчитал, что это самостоятельные дисциплины, которым должны быть посвящены отдельные монографии.

В основу учебного пособия положен курс физики магнетиков, который автор читает на кафедре физики твердого тела физико-технического факультета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Автор очень благодарен своим коллегам по ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН В. В. Волкову, Е. И. Головенчицу, В. А. Саниной, О. А. Чивилевой, взявших на себя труд прочитать рукопись и сделать ценные замечания.

АТОМНЫЙ МАГНЕТИЗМ

Магнетиками называются все тела, способные намагничиваться, т.е. тела, присутствие которых либо видоизменяет, либо создает магнитное поле. Магнитные свойства магнетиков определяются строением электронных оболочек атомов, входящих в вещество. Поэтому прежде всего рассмотрим строение электронных оболочек, причем приведем только те сведения, которые необходимы для понимания макроскопических магнитных свойств веществ.

1.1. Свободные атомы

Электрон обладает собственным моментом количества движения — спином p_s :

$$p_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (1.1)$$

где $s = \frac{1}{2}$ и $\hbar = h/(2\pi)$. Благодаря спину электрон обладает и собственным магнитным моментом μ_s :

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} = \frac{2\mu_B}{\hbar} p_s, \quad (1.2)$$

где μ_B — магнетон Бора:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс.}$$

Находясь в электронной оболочке атома, электрон обладает орбитальным моментом количества движения p_l , величина которого квантуется:

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.3)$$

где $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$ и n — главное квантовое число.
 s p d f g

Состояния электрона с различными орбитальными квантовыми числами обозначаются соответствующими им строчными латинскими

буквами s , p , d , f , g и т.д. Магнитный момент орбитального движения электрона определяется формулой:

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)} = \frac{\mu_B}{\hbar} p_l. \quad (1.4)$$

Так как заряд электрона отрицательный, магнитные моменты μ_s и μ_l направлены против соответствующих моментов количества движения, и если последние измерять в единицах \hbar , то

$$\mu_s = -2\mu_B p_s \quad (1.5)$$

и

$$\mu_l = -\mu_B p_l. \quad (1.6)$$

Если электрон находится в s -состоянии ($l = 0$), то его орбитальный момент количества движения и магнитный момент равны нулю. В этом случае электрон обладает только спином и спиновым магнитным моментом. Для гиромагнитных отношений — отношений магнитных моментов к соответствующим моментам количества движения — имеем

$$\gamma_s = \frac{2\mu_B}{\hbar} \quad \text{и} \quad \gamma_l = \frac{\mu_B}{\hbar}, \quad (1.7)$$

т. е. они отличаются в два раза.

Пространственное квантование

Наличие магнитного поля приводит к появлению оси пространственного квантования, относительно которой орбитальный момент количества движения и спин могут иметь только ограниченное число ориентаций (рис. 1.1). Проекции p_l в единицах \hbar называются орбитальными магнитными квантовыми числами и могут принимать значения $m_l = -l, -(l-1), \dots, l$ — всего $2l+1$ значений. Спин p_s может иметь только две ориентации, и соответственно, спиновое магнитное квантовое число имеет два возможных значения $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Таким образом, состояние электрона в атоме определяют 4 квантовых числа: n , l , m_l и m_s .

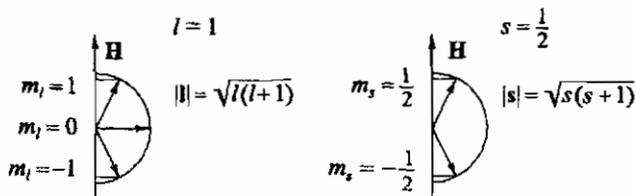


Рис. 1.1. Пространственное квантование орбитального момента количества движения и спина электрона (все в единицах \hbar)

Заполнение электронных оболочек

Рассмотрим теперь, как заполняются электронные оболочки атома. Если вокруг ядра вращается только один электрон, то возможным его состояниям отвечают энергетические уровни, каждому из которых соответствует определенный набор 4 квантовых чисел. Согласно принципу Паули, на каждом энергетическом уровне может находиться только два электрона с противоположно направленными спинами. В первом приближении — без учета взаимодействия между электронами — можно считать, что заполнение электронных оболочек происходит так, что электроны последовательно занимают эти уровни энергии, начиная с самого нижнего, соответствующего $n = 1$ и $l = 0$. На этом уровне могут находиться два электрона с $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Они образуют первую оболочку, которая обозначается как $1s^2$. Здесь первая цифра означает главное квантовое число, буква s показывает, что $l = 0$, и индекс 2 означает, что в оболочке находятся два электрона. Далее заполняется следующая оболочка с $n = 2$ и $l = 0$. Эту оболочку можно записать как $2s^2$. Следующей оболочкой является $2p$ с $n = 2$ и $l = 1$. В ней может находиться 6 электронов, поскольку $m_l = -1, 0, +1$ и $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Дальнейшее заполнение электронных оболочек иллюстрируется табл. 1.1. Полностью заполненные оболочки называются замкнутыми. Рассмотренная последовательность заполнения имела бы место, если бы не было взаимодействия между электронами. Из-за их взаимодействия между собой состояния с малыми n и большими l могут оказаться энергетически менее выгодными, чем с большими n , но меньшими l . Поэтому нормальное заполнение оболочек имеет место только до аргона, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Далее у калия электрон попадает не в $3d$ -, а в $4s$ -оболочку, и соответственно, электронная конфигурация у К — $\dots 3s^2 3p^6 4s^1$, а у Ca — $\dots 3s^2 3p^6 4s^2$, и только начиная с Sc заполняется $3d$ -оболочка. Ее заполнение заканчивается на Си с электронной конфигурацией $\dots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Отстают в заполнении и другие d -оболочки, а также f -оболочки, которые оказываются внутренними.

Таблица 1.1

Схема заполнения электронных оболочек

n	l				
	s	p	d	f	g
	0	1	2	3	4
1	2				
2	2	6			
3	2	6	10		
4	2	6	10	14	
5	2	6	10	14	18

Элементы, у которых происходит заполнение внутренних оболочек, называются переходными. Имеются следующие группы переходных элементов:

Группа железа

(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^x 4s^{1-2}$.

Группа палладия

(Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) — $\dots 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^x 5s^{0-2}$.

Группа платины

(La, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) — $\dots 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^x 6s^{1-2}$,
кроме La, у которого $4f^0$.

Группа редкоземельных элементов

(Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) —
 $\dots 4d^{10} 4f^x 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$.

Группа урана

(Ac, Th, Pa, U) — $\dots 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^x 6s^2 6p^6 6d^{1-2} 7s^2$.

Особенно отстают в заполнении f-оболочки, которые оказываются сильно экранированными внешними оболочками.

Спин, орбитальный и полный момент количества движения атома

Для общей характеристики многоэлектронного атома необходимы суммарные данные обо всей совокупности электронов. Если электронная оболочка замкнута, то, поскольку использованы все магнитные квантовые числа, как орбитальные, так и спиновые, сумма орбитальных моментов и сумма спинов равны нулю. Таким образом, для определения электронного состояния атома необходимо рассмотреть только не полностью заполненные оболочки. Обычно в атоме имеет место так называемая рассель-саундеровская связь, и отдельно складываются все орбитальные моменты количества движения и все спины электронов. Это обусловлено тем, что спин-орбитальное взаимодействие слабое и потому подавляется более сильным взаимодействием, приводящим к рассель-саундеровской связи.

Для суммарных орбитального (L) и спинового (S) моментов получим:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{p}_i; \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{p}_{s_i}. \quad (1.8)$$

Для проекции на ось квантования z имеем:

$$L_z = \hbar \sum_i m_{l_i} = \hbar M_L, \quad M_L = -L, -L+1, \dots, L; \quad (1.9)$$

$$S_z = \hbar \sum_i m_{s_i} = \hbar M_S, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S. \quad (1.10)$$

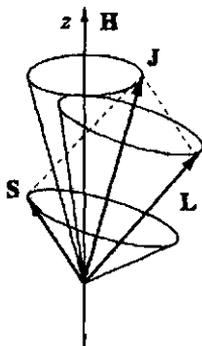


Рис. 1.2. Образование полного момента количества движения \mathbf{J} в результате сложения векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} , которые прецессируют вокруг вектора \mathbf{J} . В свою очередь, вектор \mathbf{J} прецессирует вокруг оси квантования z

Таким образом, L и S имеют смысл максимальных проекций на ось квантования при данных L и S . Собственные значения орбитального и спинового моментов количества движения следующие:

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \quad \text{и} \quad |\mathbf{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}. \quad (1.11)$$

Расстояние между уровнями энергий, соответствующих разным величинам L и S , составляет $10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$. Состояния с различными L обозначаются прописными латинскими буквами: $L = 0, 1, 2, 3, \dots$
 $S = \text{S, P, D, F, } \dots$

Благодаря спин-орбитальному взаимодействию вектора \mathbf{L} и \mathbf{S} оказываются связанными и прецессирующими вокруг одной и той же оси (рис. 1.2). Энергия спин-орбитального взаимодействия

$$W_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (1.12)$$

где λ — константа спин-орбитальной связи. Складываясь, вектора \mathbf{L} и \mathbf{S} образуют полный момент количества движения \mathbf{J} . Таким образом:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (1.13)$$

при этом

$$|\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad (1.14)$$

где J — квантовое число полного момента количества движения. Если $L > S$, то

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

и всего может принимать $2S + 1$ значений. Если же $L < S$, то

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

и может принимать $2L + 1$ значений.

Совокупность уровней энергий, соответствующих различным значениям J , т.е. разным ориентациям \mathbf{L} и \mathbf{S} относительно друг друга при одних и тех же величинах L и S , называется мультиплетом или термом, а число возможных уровней — мультиплетностью. Расстояния между уровнями в мультиплете невелики, так как определяются изменением энергии слабого спин-орбитального взаимодействия при изменении взаимной ориентации \mathbf{L} и \mathbf{S} , и составляют $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ для 3d-ионов и $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ для 4f-ионов.

Проекция J на ось квантования в единицах \hbar имеют дискретные значения

$$J_z = M_J \hbar, \quad \text{где } M_J = -J, -J + 1, \dots, J. \quad (1.15)$$

Состояние атома, соответствующего данному терму, принято обозначать, например, как $3^2P_{1/2}$. Это означает, что $n = 3$, $L = 1$, нижний индекс показывает, что $J = S$, а верхний указывает на мультиплетность $2S + 1 = 2$.

Магнитный момент свободного атома

Поскольку при построении оболочки складываются орбитальные моменты количества движения и спины, то складываются и соответствующие им магнитные моменты, образуя суммарный орбитальный (μ_L) и спиновый (μ_S) магнитные моменты. Будем далее считать, как это принято, что моменты количества движения измеряются в единицах \hbar . Тогда с учетом (1.6) и (1.8) получим:

$$\mu_L = \sum_i \mu_{l_i} = -\mu_B \sum_i p_{l_i} = -\mu_B L, \quad (1.16)$$

$$\mu_S = \sum_i \mu_{s_i} = -2\mu_B \sum_i p_{s_i} = -2\mu_B \sum_i p_{s_i} = -2\mu_B S. \quad (1.17)$$

Магнитный момент атома μ равен сумме μ_L и μ_S :

$$\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B(L + 2S). \quad (1.18)$$

Очевидно, что полностью заполненные оболочки не вносят вклад в магнитный момент атома. Сложение векторов \mathbf{L} , \mathbf{S} и μ_L и μ_S показано на рис. 1.3. Как видим, из-за того что γ_s в два раза больше, чем γ_l , μ_L и \mathbf{J} не коллинеарны. Вся связка векторов прецессирует вокруг \mathbf{J} , и определенной является только проекция μ на направление \mathbf{J} , которую мы обозначим как μ_J . Для μ_J можно получить следующую формулу:

$$\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad (1.19)$$

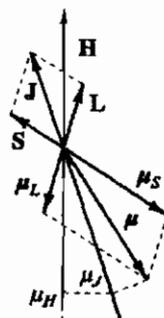


Рис. 1.3. Сложение векторов S и L и соответствующих им магнитных моментов μ_S и μ_L с образованием суммарного магнитного момента μ , проекции которого на направления J и H обозначены μ_J и μ_H

где g_J — фактор Ланде:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (1.20)$$

При $S = 0$ имеем $g_J = 1$, а при $L = 0$ получим $g_J = 2$. Поскольку для J имеет место пространственное квантование, то квантуется и проекция μ_J , которую мы обозначим как μ_H . Очевидно, что

$$\mu_H = g_J \mu_B M_J, \quad (1.21)$$

где

$$M_J = -J, -J+1, \dots, J.$$

Основное состояние атома. Правила Хунда

У атомов, имеющих незаполненные электронные оболочки, в общем случае возможен ряд состояний, зависящих от величин L , S и J . В веществе большинство атомов находится в наименее энергетическом состоянии, поэтому определение его представляет особый интерес. Этот наименее энергетический, или основной, уровень определяется следующими тремя правилами Хунда:

1. Основным является уровень с наибольшим при данной электронной конфигурации полным спином S .
2. При наибольшем S основному состоянию соответствует наибольший орбитальный момент L .
3. При заполнении первой половины оболочки J минимален, т.е. L и S антипараллельны ($J = L - S$), константа спин-орбитальной связи $\lambda > 0$, и энергия в терме увеличивается с ростом J (правильные

мультиплеты). При заполнении второй половины оболочки J максимален, т.е. L и S параллельны ($J = L + S$), $\lambda < 0$, и энергия в терме уменьшается с ростом J (обращенные мультиплеты).

Таким образом, третье правило Хунда определяет основной уровень терма.

Для иллюстрации правил Хунда рассмотрим сначала заполнение $2p$ -оболочки, которое схематически изображено на рис. 1.4, *а*, где каждая из 3 клеточек горизонтальных рядов соответствует одному из возможных значений орбитального квантового числа $m_l = +1, 0, -1$, а стрелками показано направление спинов. Рис. 1.4, *б* иллюстрирует, как изменяются величины L, S и J в ряду атомов от Be до Ne при заполнении $2p$ -оболочки, показанном на рис. 1.4, *а*.

Направления спинов, отвечающие первому правилу Хунда, для переходных элементов группы железа приведены в табл. 1.2. На рис. 1.5 величины S, L и J даны для 2-валентных ионов этих элементов, а на рис. 1.6 — для 3-валентных ионов редких земель. Заметим, что в группе железа Mn^{2+} находится в S -состоянии, т.е. $L = 0$. Имеющий ту же электронную конфигурацию ион Fe^{3+} также находится в S -состоянии. В ряду 3-валентных ионов редких земель в S -состоянии находится Gd^{3+} .

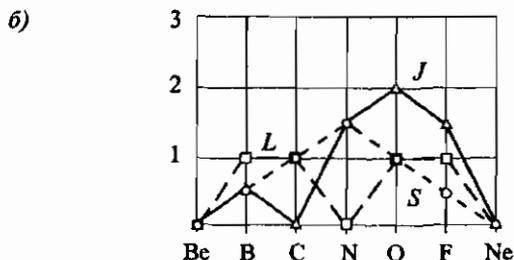
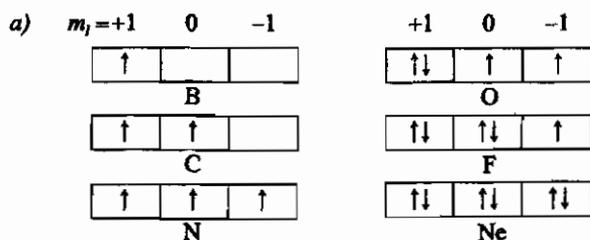
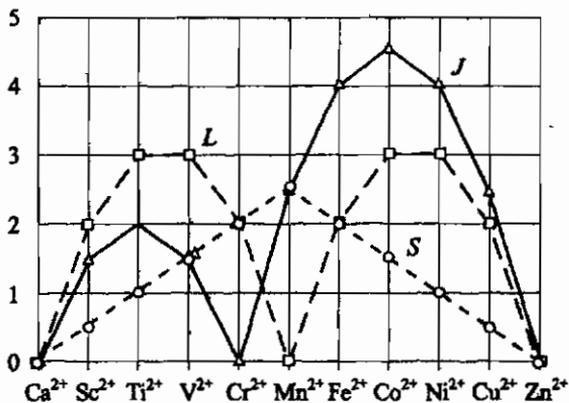
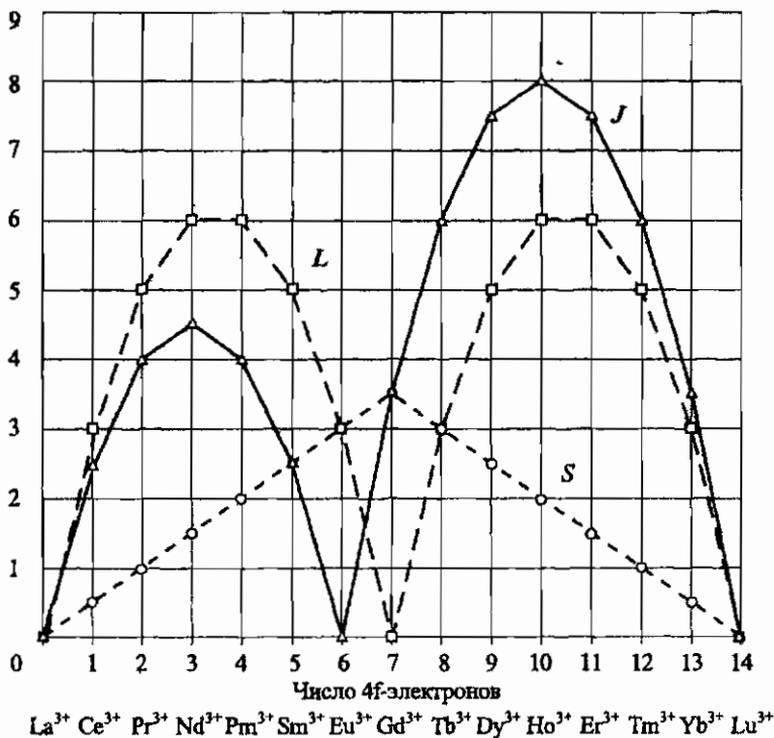


Рис. 1.4. Схемы заполнения $2p$ -оболочек атомов от В до Ne (*а*) и величины S, L и J для атомов от В до Ne (*б*)

Рис. 1.5. Величины S , L и J для двухвалентных ионов группы железаРис. 1.6. Величины S , L и J для трехвалентных ионов редких земель

1.2. Влияние кристаллического поля

Образовав кристалл, атомы уже не находятся в свободном состоянии, и их внешние оболочки существенно изменяются. Оставляя пока в стороне металлы, у которых магнитные свойства во многом определяются электронами проводимости, рассмотрим ситуацию с изменением электронных оболочек атомов, составляющих кристаллы неметаллов. При ионной связи атом металла отдает один или несколько электронов со своей одной или двух внешних оболочек и становится катионом. Если атом не относится к переходным элементам, то у катиона все электронные оболочки оказываются замкнутыми. Примером могут служить ионы K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Cu^+ , Zn^{2+} (см. табл. 1.2). Металлоиды, наоборот, захватывают электроны катионов, становясь анионами, при этом полностью застраивается незамкнутая оболочка, например у F^- и O^{2-} оказывается полностью заполненной 2p-оболочка, а у Cl^- — 3p-оболочка. Таким образом, в ионном кристалле магнитным моментом могут обладать лишь ионы переходных элементов, так как только они могут иметь не полностью заполненные оболочки.

В случае ковалентной связи благодаря перекрытию электронных оболочек соседних атомов происходит «обобществление» их внешних электронов с образованием гибридных орбиталей, на которых находятся два спаренных электрона (т. е. электроны с антипараллельными спинами). Следовательно, и в случае ковалентной связи атомы могут обладать магнитным моментом, если после образования ковалентной связи остается не полностью заполненной одна из оболочек, что возможно только для переходных элементов.

Таблица 1.2

Заполнение 3d- и 4s-оболочек с учетом ориентации спинов

Элемент	3d						4s
K							↑
Ca							↑↓
Sc	↑						↑↓
Ti	↑	↑					↑↓
V	↑	↑	↑				↑↓
Cr	↑	↑	↑	↑	↑		↑
Mn	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑		↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		↑↓
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓

У большинства неорганических веществ химическую связь нельзя считать ни чисто ионной, ни чисто ковалентной, но условие наличия магнитных моментов и в этом случае все то же, т.е. не полностью заполненная d - или f -оболочка. Таким образом, носителями магнитных моментов в кристалле являются локализованные d - и f -электроны. Изменение внешней электронной оболочки из-за образования химической связи в сочетании с действием электрических полей, создаваемых окружающими анион-катионами, может привести к частичному или даже полному снятию вырождения по пространственному распределению электронной плотности.

В случае чисто ионной связи действие окружающих катион-анионов, которые обычно называются лигандами, сводится к действию создаваемого ими электрического поля. Это поле получило название кристаллического поля. Теория кристаллического поля была развита Бете и Ван Флешом. В дальнейшем оказалось, что влияние ковалентных связей на состояние катиона с точки зрения локальной симметрии поля, которая может не совпадать с симметрией кристалла, эквивалентно действию кристаллического поля. Поэтому обычно когда речь идет о влиянии лигандов, то об их воздействии говорят как о действии кристаллического поля, понимая под этим результат влияния обоих факторов, причем увеличение ковалентности в химической связи приводит к усилению кристаллического поля.

По силе воздействия кристаллического поля принято различать следующие случаи:

1. Слабое поле — редкоземельные ионы с сильно экранированной $4f$ -оболочкой.
2. Среднее поле — ионы с $3d$ -оболочкой.
3. Сильное поле — ионы с $4d$ - и $5d$ -оболочками, входящие в ковалентные комплексы.

В случае слабого кристаллического поля оно слабее спин-орбитального взаимодействия и J остается «хорошим» квантовым числом, т.е. связь Расселля–Саундерса остается. Действие кристаллического поля приводит к частичному или полному снятию $(2J + 1)$ -кратного вырождения уровня, которое было у свободного иона.

При среднем поле действие кристаллического поля сильнее спин-орбитальной связи, поэтому понятие полного момента J теряет смысл. Что касается L и S , то они своего значения не теряют, но, как увидим ниже, пространственное вырождение орбитального момента частично или полностью снимается. По поводу спин-орбитального взаимодействия заметим, что оно может оказывать заметное влияние, но уже во втором порядке теории возмущения.

В случае сильного кристаллического поля это поле сильнее уже не только спин-орбитального взаимодействия, но и внутриатомного электростатического взаимодействия между электронами. Это приводит к нарушению правил Хунда. Следует отметить, что четкой границы между кристаллическими полями различной силы нет.

Рассмотрим теперь действие среднего и сильного полей на примере 3d-ионов. Волновая функция электрона, находящегося в атоме на стационарной орбите, должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.22)$$

где гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r). \quad (1.23)$$

Здесь $U(r)$ — потенциальная энергия и

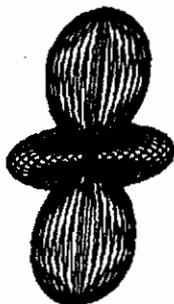
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Решением является функция

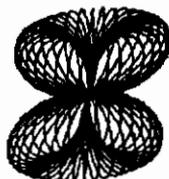
$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi). \quad (1.24)$$

Индексы n , l и m обозначают соответствующие квантовые числа, при этом $m \equiv m_l$. Для нашего рассмотрения особенно важны зависимости от полярного θ и азимутального φ углов:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (1.25)$$



$|m_l|=0$



$|m_l|=1$



$|m_l|=2$

Рис. 1.7. Угловые зависимости волновых 3d-функций для трех значений $|m_l|$ [Гикадзуми, 1983; 1987]

Функции $\Theta_{lm}(\theta)$ выражаются через присоединенные полиномы Лежандра и для $l = 2$ имеют следующие зависимости от θ :

$$\begin{aligned} m = 0: & \quad \Theta_{2,0} \propto 3 \cos^2 \theta - 1, \\ m = \pm 1: & \quad \Theta_{2,\pm 1} \propto \sin \theta \cos \theta, \\ m = \pm 2: & \quad \Theta_{2,\pm 2} \propto \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Если рассматривать ψ только как функцию r и θ , то, как видно из (1.24)–(1.26), ψ определяется квантовыми числами n , l и $|m|$. Вид этих функций представлен на рис. 1.7, где за ось квантования принята ось z . Видно, что различной ориентации орбитального момента, т.е. каждой величине $|m|$, соответствует свое распределение электронной плотности. Изменение знака m сводится просто к перемене направления вращения.

Рассмотрим теперь, как влияет на распределение электронной плотности 3d-иона кристаллическое поле в том случае, если ион находится в октаэдрическом окружении лигандов (рис. 1.8, а). $R_{nl}(r)$ всегда вещественное, а ψ_{nlm} — комплексное, кроме случая $m = 0$. Удобнее, когда ψ_{nlm} вещественное, поэтому, пользуясь тем, что уравнение Шредингера (1.22) линейное и любая линейная комбинация решений также является решением, можно в качестве последнего взять линейную комбинацию функций, соответствующих одинаковой величине $|m|$, т.е. при $l = 2$ это $m = 0, \pm 1, \pm 2$. Для рассмотрения влияния кристаллического поля удобнее эти функции записать в прямоугольных координатах. Таких

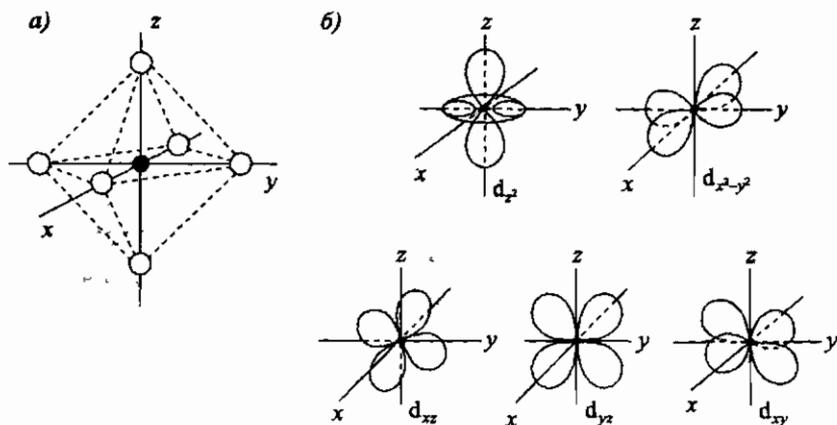


Рис. 1.8. Октаэдрическое окружение 3d-катиона (а): 3d-катион расположен в центре октаэдра, в вершинах которого находятся анионы — лиганды, например O^{2-} ; схематическое изображение волновых функций d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} (б)

функций пять, и они имеют вид:

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &\equiv \psi_0 \propto \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = \frac{(z^2 - x^2) + (z^2 - y^2)}{r^2}, \\
 d_{x^2-y^2} &\equiv \frac{(\psi_2 + \psi_{-2})}{\sqrt{2}} \propto \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}, \\
 d_{xy} &\equiv \frac{(\psi_2 - \psi_{-2})}{i\sqrt{2}} \propto \frac{xy}{r^2}, \\
 d_{xz} &\equiv \frac{(\psi_1 + \psi_{-1})}{\sqrt{2}} \propto \frac{xz}{r^2}, \\
 d_{yz} &\equiv \frac{(\psi_1 - \psi_{-1})}{i\sqrt{2}} \propto \frac{yz}{r^2}.
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

Схематическое изображение этих функций приведено на рис. 1.8, б. Очевидно, что для свободного иона все эти состояния вырождены. Поместим теперь ион в центр октаэдра, при этом оси 4-го порядка октаэдра (см. рис. 1.8, а) должны совпадать с осями координат волновых функций (1.27), так как распределение электронной плотности должно удовлетворять операциям симметрии октаэдра. Таким образом, 3d-орбиты располагаются относительно лигандов так, как это показано на рис. 1.8, б. Из-за отталкивания отрицательно заряженными лигандами электронов на 3d-орбитах вырождение этих орбит частично снимается. При этом лепесткам орбит энергетически наиболее выгодно располагаться между анионами, чему соответствуют орбиты d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , которые в силу равноправности осей вырождены. Две оставшиеся орбиты (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) энергетически менее выгодны, но также вырождены. Таким образом, пятикратно вырожденный уровень для свободного иона расщепляется на два: один трехкратно и второй двукратно вырожденные. Приняты следующие обозначения орбит:

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \equiv \begin{cases} e_g & \text{— по Милликену,} \\ d\gamma & \text{— по Бете;} \end{cases}$$

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \equiv \begin{cases} t_{2g} & \text{— по Милликену,} \\ d\epsilon & \text{— по Бете.} \end{cases}$$

Расстояние между t_{2g} - и e_g -уровнями обозначается как $10Dq$ или Δ и зависит от вида катиона, его заряда и геометрической конфигурации электронных оболочек лигандов. Если принять положение нерасщепленного уровня за нуль и энергии t_{2g} - и e_g -уровней обозначить как $E_{t_{2g}}$, E_{e_g} ,

то, воспользовавшись правилом положения центра тяжести, имеем

$$3E_{t_{2g}} + 2E_{e_g} = 0, \quad (1.28)$$

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq. \quad (1.29)$$

Решая совместно (1.28) и (1.29), получим

$$E_{e_g} = 6Dq, \quad E_{t_{2g}} = -4Dq.$$

Понижение симметрии поля приводит к дальнейшему снятию вырождения, что схематически показано на рис. 1.9. Если 3d-ион находится в тетраэдрическом окружении лигандов, то положения уровней инвертируются, т. е. нижним уровнем является e_g , а верхним — t_{2g} .

В кристаллическом поле средней силы, как уже отмечалось, первое правило Хунда (т. е. максимальный спин) выполняется, и поэтому говорят, что атом находится в высокоспиновом состоянии. Для этого случая расщепление уровня при октаэдрическом окружении с учетом ориентации спинов схематически представлено на рис. 1.10, а. Последовательное заполнение расщепленных уровней электронами показано на рис. 1.11. Расщепление за счет электростатического взаимодействия между электронами отражено направлением стрелок (спинов). Сначала заполняются t_{2g} - и e_g -уровни с одним направлением спинов, а затем уже с противоположными.

Для сильного кристаллического поля расщепление показано на рис. 1.12, и на рис. 1.13 приведено соответствующее распределение электронов по t_{2g} - и e_g -уровням. Видно, что правило Хунда нарушается. После заполнения наименьшего t_{2g} -уровня заполняется также t_{2g} -уровень,



Рис. 1.9. Расщепление уровня d-электрона в кристаллических полях различной симметрии

но с противоположным направлением спина электрона. Такие состояния ионов называются низкоспиновыми, и валентность в этом случае обозначается римскими цифрами, например Co^{III} , Ni^{III} . Заметим, что Co^{III} не обладает магнитным моментом.



Рис. 1.10. Расщепление уровней d-оболочки за счет внутриатомного электростатического взаимодействия между электронами и действия кубического кристаллического поля средней силы (знаками «+» и «-» отмечены противоположные ориентации спинов)

e_g									
t_{2g}									
Число электронов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Из них неспаренных	1	2	3	4	5	4	3	2	1
Орбитальное вырождение	3	3	1	2	1	3	3	1	2
	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
			Mn^{4+}						
		Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}		

Рис. 1.11. Распределение 3d-электронов по t_{2g} - и e_g -уровням при высокоспиновом состоянии

Теоретический анализ влияния кристаллического поля обычно начинается с теоретико-группового рассмотрения, которое из соображений симметрии позволяет получить классификацию уровней, их расщепление при понижении симметрии, однако не может предсказать порядок следования уровней и величины расщеплений.

Следует отметить, что существует фундаментальная теорема Крамерса, согласно которой при нечетном числе электронов кристаллическим полем вырождение полностью не снимается. Остается двукратное вырождение по спину, которое может быть снято только магнитным полем.



Рис. 1.12. Расщепление уровней d-оболочки в результате электростатического взаимодействия между электронами и действия сильного кристаллического поля (знаками «+» и «-» отмечены противоположные ориентации спинов)

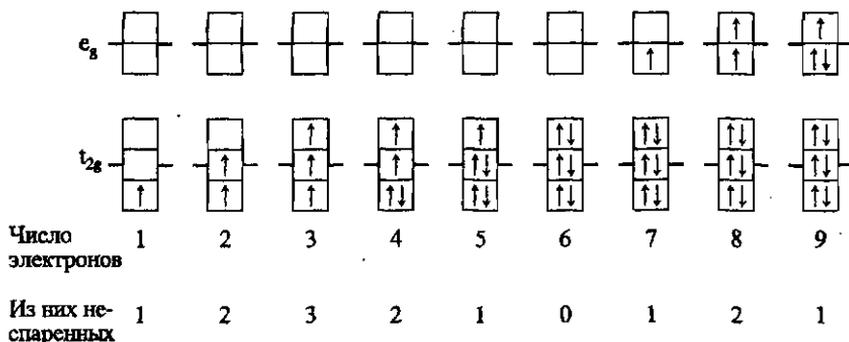


Рис. 1.13. Распределение электронов по t_{2g} - и e_g -уровням при низкоспиновом состоянии

Рассмотрим теперь, как влияет кубическое кристаллическое поле октаэдра на магнитные свойства 3d-иона в высокоспиновом состоянии, и начнем с одноэлектронного приближения. Для свободного иона все функции (1.27) вырождены. Можно брать их любую линейную комбинацию, и поэтому возможно любое значение l_z из дискретного набора $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. В кристаллическом поле вырождение функций (1.27) частично снимается, они распадаются на две группы. Теперь уже можно комбинировать только в пределах группы, т.е. брать комбинации t_{2g} -орбит и отдельно e_g -орбит. В первом случае комбинации $d_{xz} \pm id_{yz}$ приведут к функции с $\langle l_z \rangle = \pm 1$: Все другие комбинации d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} дадут $\langle l_z \rangle = 0$, так как функции ψ_{+1} и ψ_{-1} , а также ψ_{+2} и ψ_{-2} будут входить с одинаковым статистическим весом. Таким образом, поведение электрона на t_{2g} -уровне соответствует эффективному моменту $l' = 1$ с проекциями $m_l = +1, 0, -1$, т.е. эквивалентно p-электрону. Что касается электронов на e_g -уровне, то очевидно, что любые комбинации d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -функций приведут к $\langle l_z \rangle = 0$. Следовательно, в создании среднего отличного от нуля орбитального момента участвуют только электроны на t_{2g} -уровне. Посмотрим, что происходит при последовательном заполнении 3d-оболочки (см. рис. 1.11). Для d^1 -конфигурации орбитальное вырождение равно трем, как это уже отмечалось. Для d^2 -конфигурации орбитальное вырождение также трехкратное (дырка может иметь три значения m_l). Конфигурации d^3 соответствует орбитальный синглет, и орбитальный момент заморожен (все три значения m_l использованы). Конфигурации d^4 соответствует орбитальный дублет, но орбитальный момент все равно заморожен, так как четвертый электрон находится на e_g -уровне. При конфигурации d^5 ион находится в S-состоянии и $L = 0$. При заполнении второй половины 3d-оболочки, т.е. верхних t_{2g} - и e_g -уровней, последовательность изменения орбитального вырождения такая же, как и при заполнении первой половины. Таким образом, орбитальный момент не заморожен только в случае трехкратного орбитального вырождения, что соответствует конфигурациям d^1 , d^2 , d^6 и d^7 . Для остальных конфигураций орбитальный момент заморожен.

Энергия спин-орбитального взаимодействия W_{LS} отрицательная, и выгоднее, чтобы орбитальный момент был. Поэтому, если атом не находится в S-состоянии, имеется некая конкуренция между кристаллическим полем, стремящимся заморозить орбитальный момент, и спин-орбитальным взаимодействием, для которого орбитальный момент необходим и которое поэтому препятствует полному замораживанию орбитального момента. В результате орбитальный момент может оказаться не совсем замороженным и вносить какой-то вклад в магнитный момент атома.

Диамagnetизм и парамагнетизм

2.1. Диамagnetизм электронной оболочки атомов

Действие магнитного поля на атом, если он обладает магнитным моментом, в первую очередь сводится к стремлению магнитного момента ориентироваться по полю. Это явление будет рассмотрено в п. 2.2. Но помимо такого взаимодействия магнитное поле изменяет движение всех электронов в атоме независимо от того, в какой оболочке электрон находится.

Рассмотрим простую классическую модель движения электрона вокруг ядра (рис. 2.1). В отсутствие магнитного поля электрон с массой m движется по круговой орбите радиуса R с линейной скоростью v_0 , соответствующей угловой частоте ω_0 , при этом центробежная сила $F_{ц} = mv_0^2/R$ уравновешивается силой кулоновского притяжения электрона к ядру $F_{к}$, т. е.

$$\frac{mv_0^2}{R} = m\omega_0^2 R = F_{к} = \frac{e^2}{R^2}. \quad (2.1)$$

При включении поля \mathbf{H} на электрон действует также сила Лоренца

$$\mathbf{F}_{л} = -\frac{e}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}], \quad (2.2)$$

которая направлена в ту же сторону, что и центробежная сила. Теперь кулоновское притяжение уравновешивается суммой центробежной

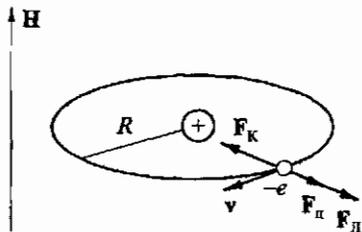


Рис. 2.1. Силы, действующие на электрон в атоме в присутствии магнитного поля

и лоренцевской сил. Если пренебречь изменением радиуса орбиты при включении поля, т. е. считать неизменным кулоновское притяжение, то из условия равновесия сил имеем:

$$\frac{mv_0^2}{R} = \frac{mv^2}{R} + \frac{e}{c} vH, \quad (2.3)$$

где v — скорость электрона после включения поля. После замены $v = \omega R$ получим

$$\omega^2 + \frac{eH}{mc} \omega - \omega_0^2 = 0, \quad (2.4)$$

откуда

$$\omega = -\frac{eH}{2mc} \pm \sqrt{\left(\frac{eH}{2mc}\right)^2 + \omega_0^2}. \quad (2.5)$$

Здесь $\omega_0 \approx e/(2mc) \cdot 10^9$ рад/с, таким образом, в достижимых полях $eH/(2mc) \ll \omega_0$ и можно считать

$$\omega = \omega_0 - \frac{eH}{2mc}. \quad (2.6)$$

Согласно теореме Лармора движущиеся заряды при включении магнитного поля сохраняют неизменным характер движения в системе координат, вращающейся с так называемой ларморовой частотой и равной как раз второму члену в (2.6). Если движение электрона по орбите свести к току i , охватывающему площадь S , то создаваемый этим током магнитный момент μ можно записать как

$$\mu = \frac{i}{c} S = \frac{e}{cT} \pi R^2 = \frac{eR^2 \omega}{2c}. \quad (2.7)$$

Здесь T — период обращения электрона на орбите. Принимая во внимание (2.6), из (2.7) получим

$$\mu = \frac{eR^2}{2c} \omega_0 - \frac{e^2 R^2}{4mc^2} H. \quad (2.8)$$

Второй член в (2.8) есть изменение магнитного момента в результате действия магнитного поля. Это изменение пропорционально полю и приводит к уменьшению магнитного момента. Другими словами, в результате приложения магнитного поля возникает магнитный момент, направленный против поля. Это явление и называется диамагнетизмом, и оно присуще всем электронам, находящимся в любой оболочке. Явление диамагнетизма можно трактовать как проявление электромагнитной индукции. Согласно правилу Ленца при включении магнитного

поля возникают такие изменения токов, которые приводят к созданию магнитного момента, направленного против поля.

Найдем теперь магнитный момент единицы объема вещества, т.е. намагниченность, а также магнитную восприимчивость. В (2.8) R^2 имеет смысл среднего по времени значения квадрата расстояния электрона от оси, совпадающей с направлением H . Если за эту ось принять ось z , то

$$R^2 = \overline{x^2} + \overline{y^2}. \quad (2.9)$$

Для сферически симметричной оболочки

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}. \quad (2.10)$$

Пусть радиус такой оболочки r . Тогда, учитывая

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} \quad (2.11)$$

и равенства (2.9) и (2.10), получим

$$R^2 = \frac{2}{3} \overline{r^2}. \quad (2.12)$$

Обозначим диамагнитную часть магнитного момента через μ_d . Из (2.8) и (2.12) получим

$$\mu_d = -\frac{e^2 \overline{r^2}}{6mc} H. \quad (2.13)$$

Это магнитный момент в расчете на один электрон. Если вещество состоит из атомов одного сорта и в оболочке каждого атома находятся z электронов, то для получения магнитного момента одного атома надо просуммировать (2.13) по всем электронам и для получения намагниченности M умножить эту сумму на N — число атомов в единице объема. Таким образом,

$$M = -\frac{e^2 N H}{6mc^2} \sum_{i=1}^{i=z} \overline{r_i^2}. \quad (2.14)$$

Соответственно, для магнитной восприимчивости χ имеем

$$\chi = -\frac{e^2 N}{6mc^2} \sum_{i=1}^{i=z} \overline{r_i^2}. \quad (2.15)$$

Это так называемая формула Ланжевена.

Магнитная восприимчивость, даваемая формулой (2.15), — величина безразмерная. Она соответствует единице объема вещества, и такую восприимчивость можно назвать объемной. В экспериментах легче определить массу образца, чем объем, поэтому чаще приводят магнитную восприимчивость, относящуюся к единице массы $\chi_p = \chi/\rho$, где ρ — плотность вещества. Используются восприимчивости, соответствующие одному молю (молярные) χ_M , а также грамм-ионные ($\chi_{\text{ион}}$) и грамм-атомные (χ_A).

Квантово-механическая теория диамагнетизма для атомов со сферически симметричной оболочкой дает для диамагнитной восприимчивости формулу, совпадающую с (2.15). Диамагнитная восприимчивость невелика — порядка 10^{-6} . Если атом обладает магнитным моментом, то, как будет показано в следующем параграфе, восприимчивость, связанная с ориентацией этого момента магнитным полем, на два порядка больше. Поэтому диамагнетизм электронных оболочек в этом случае дает лишь маленькую поправку к суммарной восприимчивости. Исключения составляют тяжелые атомы, у которых благодаря большому числу электронов диамагнитная поправка может достигать $\sim 10\%$. Если атомы вещества не обладают магнитным моментом, то единственным источником магнитной восприимчивости является диамагнетизм и вещество называется диамагнетиком. Диамагнетики, таким образом, имеют отрицательную магнитную восприимчивость и, следовательно, находясь в магнитном поле, обладают намагниченностью, направленной против поля.

Зависимость восприимчивости от числа электронов и радиусов их орбит особенно хорошо видна при сравнении восприимчивостей ряда инертных газов и изоэлектронных им ионов галогенов и щелочных металлов, величины которых приведены в табл. 2.1. С увеличением числа электронов в столбцах растет и восприимчивость. В строках, соответствующих изоэлектронным оболочкам, наибольшая восприимчивость у отрицательно заряженных ионов-щелочных металлов, а у атомов инертных газов — промежуточные величины. Такой характер изменения

Таблица 2.1

Магнитные восприимчивости: грамм-ионные ($\chi_{\text{ион}}$) — ионов галогенов и грамм-атомные (χ_A) — инертных газов

Ион	$\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$	Атом	$\chi_A \cdot 10^6$ (экспер.)	$\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$ (расчет)	Ион	$\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$
—	—	He	2,02	1,85	Li ⁺	1,0
F ⁻	9,1	Ne	7,0	5,7	Na ⁺	6,8
Cl ⁻	23,4	Ar	18 ÷ 19	18,9	K ⁺	14,9
Br ⁻	35	Kr	28 ÷ 29	31,7	Rb ⁺	22,5
I ⁻	50,6	Xe	42 ÷ 44	48,0	Cs ⁺	35,0

восприимчивости соответствует уменьшению радиусов электронных оболочек с увеличением заряда ядра от иона галогена к атому инертного газа и далее к иону щелочного металла. Для ионов инертных газов в табл. 2.1 указаны также расчетные значения восприимчивостей, полученные Слэтером. Видно хорошее согласие теории с экспериментом. Экспериментальные значения восприимчивостей для ионов получены из измерений галогенидов щелочных металлов, например NaCl, KCl и т. д., и определения восприимчивости, приходящейся на один тот или иной ион, в предположении, что восприимчивость соли равна сумме восприимчивостей составляющих ее ионов. Для диамагнетиков сложного состава хорошо себя зарекомендовала формула, предложенная Паскалем:

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_{A_i} + \lambda. \quad (2.16)$$

Здесь χ_M — молярная восприимчивость соединения, состоящего из n_i атомов i -го сорта; χ_{A_i} — постоянная Паскаля, имеющая смысл атомной восприимчивости атомов i -го сорта; λ — постоянная, зависящая от природы связей между атомами.

Постоянные Паскаля отличаются от соответствующих атомных восприимчивостей простых соединений, но они неизменны в пределах того или иного класса веществ. Формула Паскаля особенно часто используется для органических соединений.

Атомная магнитная восприимчивость диамагнетиков в газообразном состоянии от температуры не зависит. У неполярных жидкостей температурный коэффициент очень мал. Восприимчивость заметно меняется при изменении агрегатного состояния. Так, у воды при 0°C $\chi_p = -0,716 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$, а у льда $\chi_p = -0,700 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$.

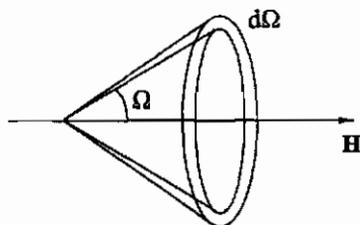
2.2. Парамагнетизм

2.2.1. Парамагнетизм свободных атомов

Рассмотрим классическую теорию парамагнетизма (Ланжевен, 1905 г.). Пусть имеется идеальный газ магнитных диполей с магнитными моментами μ_0 и концентрацией N . При этом взаимодействие между диполями явно не учитывается, но считается, что диполи участвуют в тепловом движении и при столкновениях направления магнитных моментов меняются. Если такой газ магнитных диполей находится в магнитном поле, то каждый диполь обладает потенциальной энергией

$$U = -\mu_0 H \cos \theta, \quad (2.17)$$

где θ — угол между μ_0 и H . Допустим, что для распределения диполей по энергии выполняется статистика Больцмана. Тогда вероятность того, что

Рис. 2.2. Телесные углы Ω и $d\Omega$

диполь направлен под углом θ к направлению поля, пропорциональна $e^{-U/(kT)} = e^{\mu_0 H \cos \theta / (kT)} = e^{a \cos \theta}$, где $a = \mu_0 H / (kT)$. Вероятность $p(\theta)$ нахождения диполя в телесном угле $d\Omega$ (рис. 2.2), т.е. что диполь составляет с полем угол в интервале θ и $\theta + d\theta$, равна:

$$p(\theta) = \frac{e^{a \cos \theta} d\Omega}{\int_{\Omega} e^{a \cos \theta} d\Omega} = \frac{e^{a \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{a \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta}. \quad (2.18)$$

Для намагниченности M , т.е. магнитного момента единицы объема, имеем:

$$M = \mu_0 N \overline{\cos \theta} = \mu_0 N \int_0^{\pi} \cos \theta p(\theta) d\theta = \mu_0 N \frac{\int_0^{\pi} e^{a \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta}. \quad (2.19)$$

Введем обозначение $x = \cos \theta$. Тогда (2.19) примет вид:

$$M = \mu_0 N \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx}, \quad (2.20)$$

где

$$\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a}). \quad (2.21)$$

Для определения интеграла, стоящего в числителе (2.20), продифференцируем (2.21) по a :

$$\frac{\partial}{\partial a} \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = \int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx = \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) - \frac{1}{a^2} (e^a - e^{-a}). \quad (2.22)$$

Из формулы (2.20), учитывая (2.21) и (2.22), для намагниченности получим:

$$M = \mu_0 N \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = \mu_0 N \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \right) = \mu_0 N L(a). \quad (2.23)$$

Функция $L(a)$ называется функцией Ланжевена. При $a \rightarrow \infty$, что соответствует случаю, когда магнитная энергия много больше тепловой, $L(a) \rightarrow 1$ и $M = \mu_0 N$, т.е. все диполи направлены по полю. При комнатной температуре такое условие реально недостижимо, так как при магнитном моменте в μ_B необходимо поле порядка 10^6 Э. Но при 1 K $\mu_B H / (kT) \sim 1$ уже при 10^4 Э.

При условии $a \ll 1$ функцию $L(a)$ можно разложить в ряд:

$$L(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots - \frac{1}{a} \cong \frac{a}{3}. \quad (2.24)$$

Тогда для намагниченности получим

$$M = \frac{\mu_0 N a}{3} = \frac{\mu_0^2 N}{3kT} H, \quad (2.25)$$

а для восприимчивости имеем

$$\chi = \frac{\mu_0^2 N}{3kT} = \frac{C}{T}. \quad (2.26)$$

Эта температурная зависимость восприимчивости представлена на рис. 2.3 и называется законом Кюри (1895 г.), а коэффициент C — постоянной Кюри. Обратная магнитная восприимчивость линейно зависит от температуры, при этом угол наклона определяется величинами N

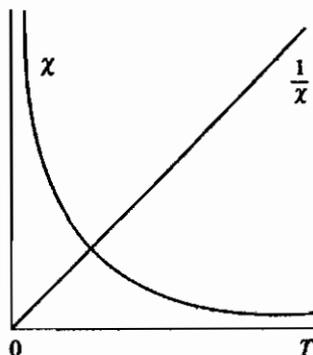


Рис. 2.3. Зависимости от температуры магнитной восприимчивости и ее обратной величины для парамагнетика

и μ_0 . Закон Кюри позволяет по экспериментальным данным и известной концентрации магнитных атомов определять их магнитный момент.

Так как на самом деле для магнитных атомов имеет место пространственное квантование, то необходимо рассматривать не непрерывное распределение магнитных диполей по направлению в пространстве, а возможные дискретные ориентации, определяемые условием пространственного квантования (1.21). Можно считать, что, как и в классическом случае, справедливо статистическое распределение Больцмана. Энергия атома в магнитном поле определяется теперь магнитными квантовыми числами M_J и равна

$$U = -g_J \mu_B M_J H. \quad (2.27)$$

Для вычисления намагниченности поступаем так же, как и при классическом рассмотрении, но вместо интегрирования по всем ориентациям магнитного момента будем суммировать по всем возможным значениям M_J . Таким образом,

$$\begin{aligned} M &= g_J \mu_B N \frac{\sum_{M_J=-J}^{M_J=+J} M_J \exp[g_J \mu_B M_J H / (kT)]}{\sum_{M_J=-J}^{M_J=+J} \exp[g_J \mu_B M_J H / (kT)]} = \\ &= g_J \mu_B J N \left(\frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} a - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{1}{2J} a \right) = g_J \mu_B J M_B J(a), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где $a = g_J \mu_B J H / (kT)$ и $B_J(a)$ — функция Бриллюэна. В сильных полях и при низких температурах $a \rightarrow \infty$, $\operatorname{cth}(\dots) \rightarrow 1$ и $B_J(a) \rightarrow 1$. В итоге при полном насыщении

$$M = g_J \mu_B N J. \quad (2.29)$$

Величина намагниченности, определяемая формулой (2.29), отличается от полученной при классическом рассмотрении. В последнем случае для магнитного момента атома следует брать величину, даваемую формулой (1.18), и тогда для намагниченности имеем

$$M = g_J \mu_B N \sqrt{J(J+1)}. \quad (2.30)$$

В тех случаях, когда ионы у кристалла находятся в S-состоянии или орбитальный момент заморожен, экспериментальные данные хорошо согласуются с формулой (2.28) (рис. 2.4) и намагниченность в пределе стремится к величине, даваемой формулой (2.29).

При $a \ll 1$ функцию Бриллюэна можно разложить в ряд:

$$B_J(a) = \frac{J+1}{3J} a - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} a^3 + \dots \quad (2.31)$$

Если оставить только первый член, то из (2.28) для магнитной восприимчивости имеем:

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)N}{3kT}. \quad (2.32)$$

Эта формула совпадает с формулой (2.26), полученной при классическом рассмотрении, если считать, что эффективный магнитный момент дается (1.19).

В случае если ион находится в S-состоянии или орбитальный момент заморожен,

$$\chi = \frac{4\mu_B^2 S(S+1)N}{3kT}. \quad (2.33)$$

При приведенном выше рассмотрении считается, что все атомы находятся в основном состоянии.

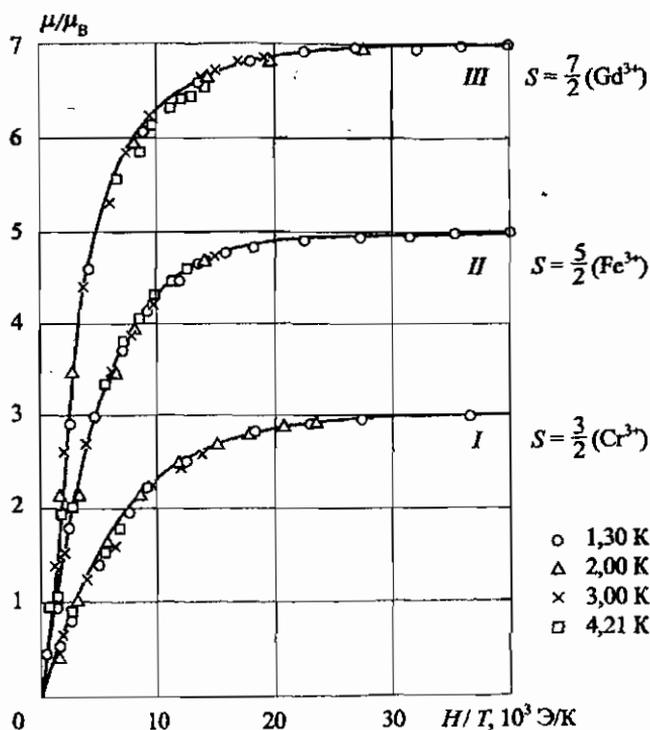


Рис. 2.4. Кривые намагничивания парамагнитных солей: I — хромо-никелевые квасцы, II — железо-аммониевые квасцы, III — гидросульфат гадолиния. Экспериментальные точки сняты при различных температурах: \circ — 1,30 К; \triangle — 2,00 К; \times — 3,00 К; \square — 4,21 К; сплошные кривые — теоретические, вычисленные при помощи функций Бриллюэна [Henry, 1952]

Строгая квантово-механическая теория парамагнетизма с учетом возбужденных состояний была разработана Ван Флеком [Van Vleck, 1932] в предположении, что энергия, обусловленная магнитным полем, мала по сравнению с расстояниями между невырожденными уровнями атома, а также по сравнению с тепловой энергией ($\mu_B H \ll kT$). Магнитная восприимчивость согласно этой теории состоит из суммы трех членов: ориентационного парамагнетизма, диамагнетизма и так называемого поляризационного парамагнетизма, или парамагнетизма Ван Флека. Ориентационная часть магнитной восприимчивости — это та часть, которая связана с ориентацией магнитного момента атома, находящегося в основном состоянии, и этот член совпадает с формулой закона Кюри. Член, соответствующий диамагнетизму, совпадает с формулой, полученной выше из простого классического рассмотрения. Третий член дает положительный вклад в магнитную восприимчивость и, следовательно, соответствует парамагнетизму. Эта часть восприимчивости не зависит от температуры. Поляризационный парамагнетизм обусловлен деформацией электронной оболочки атома или иона под действием магнитного поля и имеет место в тех случаях, когда электронная оболочка не сферически симметрична или не имеет оси симметрии, совпадающей с направлением поля. С точки зрения квантовой механики ванфлековский парамагнетизм обусловлен виртуальными переходами между энергетически наименьшим состоянием n и возбужденными состояниями n' . Формула для соответствующей восприимчивости имеет вид

$$\chi_{\text{ПВФ}} = 2N \sum_{n'=1}^p \frac{|\langle n | \hat{M}_z | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_n}. \quad (2.34)$$

Здесь N — число атомов, E_n и $E_{n'}$ — энергии основного и возбужденного состояний. Считается, что поле направлено по оси z . Вклад каждого члена в сумму (2.34) тем больше, чем меньше разность энергий $E_{n'} - E_n$. Если нет теплового возбуждения вышележащих уровней, то $\chi_{\text{ПВФ}}$ не зависит от температуры. Классическим примером является ион Eu^{3+} , основное состояние которого — синглет $J = 0$, и при температурах ниже 100 К ориентационная восприимчивость отсутствует. В то же время первое возбужденное состояние лежит не очень высоко, и поэтому у соединений с Eu^{3+} величина $\chi_{\text{ПВФ}}$ достигает $\sim 10^{-2}$ и при низких температурах от температуры не зависит. Ванфлековский парамагнетизм сильно выражен и у ионов Sm^{2+} .

В табл. 2.2 приведены магнитные моменты ионов редких земель, определенные экспериментально и вычисленные теоретически с учетом и без учета парамагнетизма Ван Флека. Видно, что для большинства редких земель поправка невелика. Исключением являются самарий

Таблица 2.2

Характеристики редкоземельных ионов

Ион	Электронная конфигурация	Основной уровень	Фактор Ланде (g_J)	$\mu_{\text{теор}}$ (μ_B)	$\mu_{\text{теор}} (\mu_B)$ с учетом парамагнетизма Ван Флека	$\mu_{\text{жсп}}$ (μ_B)
La ³⁺	4f ⁰	¹ S ₀	0	0	0	диамагн.
Ce ³⁺	4f ¹	² F _{5/2}	0,857	2,54	2,56	2,39
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	0,800	3,58	3,62	3,6
Nd ³⁺	4f ³	⁴ I _{9/2}	0,727	3,62	3,68	3,62
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	0,600	2,68	2,83	—
Sm ³⁺	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0,286	0,84	1,55	1,54
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₀	0	0	3,4	3,61
Gd ³⁺	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	2,00	7,94	7,94	8,2
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	1,00	9,7	9,7	9,6
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	1,33	10,6	10,6	10,5
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₆	1,25	10,6	10,6	10,5
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	1,20	9,6	9,6	9,5
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	1,17	7,6	7,6	7,2
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	1,14	4,5	4,5	4,4
Lu ³⁺	4f ¹⁴	¹ S ₀	0	0	0	диамагн.

и европий. Однако в общем случае большим ванфлековским парамагнетизмом при низких температурах обладают соединения с редкоземельными ионами, имеющими четное число электронов в 4f-оболочке, у которых в результате действия кристаллического поля нижний уровень является синглетом и расстояние до первого возбужденного состояния невелико. Это ионы Pr³⁺, Tm³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺. Соединения, содержащие парамагнитные ионы с синглетным основным состоянием, часто называются ванфлековскими парамагнетиками. У ионов редких земель при температурах, при которых kT порядка расстояния между уровнями в мультиплете, вклад в магнитную восприимчивость дают как ориентационная, так и ванфлековская части парамагнетизма. Результирующая восприимчивость описывается сложной формулой Ван Флека.

Для переходных элементов 3d-группы характерны узкие мультиплеты с расстояниями между уровнями много меньшими kT , и поэтому атомы могут находиться в состояниях с различными J . Теория Ван Флека для этого случая дает следующую формулу для парамагнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{\mu_B^2 N}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)]. \quad (2.35)$$

Таким образом, выполняется закон Кюри. Можно считать, что в этом случае связь между орбитальным и спиновым магнитными моментами мала и они квантуются в пространстве независимо друг от друга.

Адиабатическое размагничивание

Широко используемое охлаждение при адиабатическом расширении газов имеет определенное ограничение. При адиабатическом процессе $\delta Q = dU + p dv = 0$, где dU — внутренняя энергия, p — давление и v — объем. Следовательно, $dU = -p dv$ и $(dU/dT)dT = -p dv$. Так как $dU/dT = c_p$, то $c_p dT = -p dv$ и при $dv > 0$ получим $dT < 0$, т.е. температура понижается. Однако при низких температурах даже гелий в газообразном состоянии существует только при низких давлениях. Поэтому процесс адиабатического расширения малоэффективен.

В 1926–1927 гг. независимо друг от друга Джоком и Дебаем был предложен способ охлаждения путем адиабатического размагничивания парамагнетиков. Идея метода заключается в том, что если процесс размагничивания происходит при адиабатических условиях, то работа, затрачиваемая на создание беспорядка в магнитной системе, совершается за счет внутренней энергии тела, что и приводит к понижению температуры. Этим способом удается понизить температуру до $\sim 10^{-3}$ К. Принципиальная схема установки для такого охлаждения приведена на рис. 2.5. В качестве парамагнетика используются обычно соли квасцов, содержащие 3d-ионы, например $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Предварительно объем 2 заполняется газообразным гелием при давлении $\sim 10^{-1}$ мм для создания теплового контакта с объемом, заполненным жидким гелием. Пары гелия из этого объема

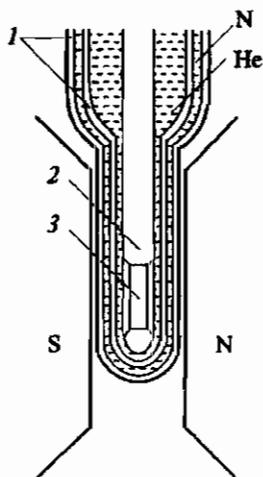


Рис. 2.5. Схема установки для парамагнитного охлаждения: 1 — вакуумные оболочки, 2 — объем с регулируемым давлением паров гелия, 3 — парамагнитная соль

откачиваются, при этом температура понижается до ~ 1 К. Включается магнитное поле, соль намагничивается, затем объем 2 откачивается и магнитное поле отключается. Парамагнитная соль размагничивается при адиабатических условиях.

2.2.2. Пара- и диамагнетизм электронов проводимости

Парамагнетизм электронов проводимости

Если бы мы рассматривали электроны проводимости в металлах в классическом представлении, как газ свободных частиц, то получили бы, что металлы должны обладать большой парамагнитной восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри. На самом деле магнитная восприимчивость металлов не столь велика и слабо зависит от температуры. Объясняется это тем, что электроны проводимости в металле подчиняются статистике Ферми–Дирака, что, как показал Паули (1927 г.), кардинальным образом меняет подход к рассмотрению их магнитных свойств.

Плотность состояний свободных электронов в металле G как функция энергии электронов E описывается формулой

$$G(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (2.36)$$

Будем считать, что температура близка к 0 К, все состояния с энергией меньше энергии Ферми E_F заполнены и

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3}, \quad (2.37)$$

где N — число электронов в единице объема. При отсутствии поля сумма проекций спинов всех электронов на любую ось равна нулю, что схематически отражено на рис. 2.6, а, и суммарная намагниченность равна нулю. При приложении поля у всех электронов со спином по полю энергия понизится на величину $\mu_B H$, а у электронов со спином против поля — на такую же величину повысится (рис. 2.6, б). Так как уровень Ферми для всех электронов должен быть один и тот же, $\frac{1}{2} G(E_F) \mu_B H$ (считаем $\mu_B H \ll E_F$) электронов из левой части перейдет в правую (рис. 2.6, в), и таким образом, электронов с магнитным моментом по полю станет больше на Δn . Очевидно, что

$$\Delta n = G(E_F) \mu_B H. \quad (2.38)$$

Тогда для намагниченности имеем

$$M = \mu_B \Delta n = G(E_F) \mu_B^2 H. \quad (2.39)$$

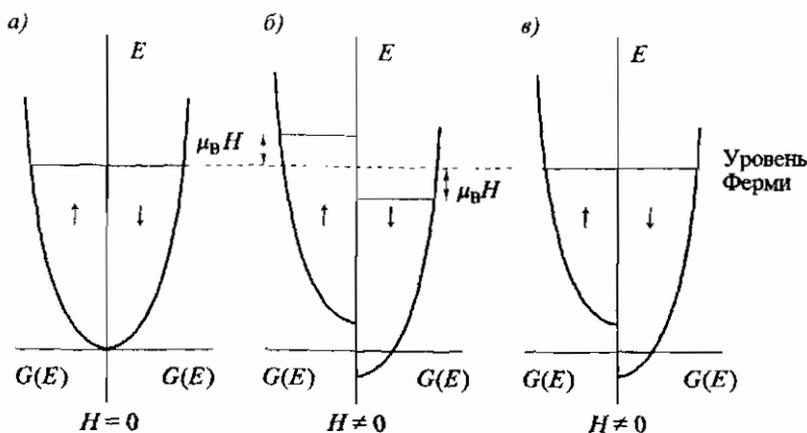


Рис. 2.6 Иллюстрация паулевского парамагнетизма: \uparrow — спины направлены против поля, \downarrow — спины направлены вдоль поля

Используя (2.36) и (2.37), окончательно получим

$$M = \frac{3\mu_B^2 N H}{2E_F}. \quad (2.40)$$

Таким образом, парамагнитная восприимчивость электронов проводимости в металле

$$\chi_p^{\text{эл}} = \frac{3\mu_B^2 N}{2E_F}. \quad (2.41)$$

Как видно, $\chi_p^{\text{эл}}$ не зависит от температуры и по величине значительно меньше той восприимчивости, которая при тех же условиях следовала бы закону Кюри, так как в знаменателе вместо тепловой энергии kT стоит величина, на два-три порядка большая.

Диамагнетизм электронов проводимости

Ландау [Ландау, 1930] показал, что электроны проводимости обладают наряду с парамагнетизмом также и диамагнетизмом. При движении свободного электрона сила Лоренца, закручивающая траекторию электрона, уравнивается центробежной силой, откуда легко получить, что круговая частота движения электрона

$$\omega_{\text{ц}} = \frac{eH}{mc}. \quad (2.42)$$

Величина $\omega_{\text{ц}}$ в два раза больше ларморовой круговой частоты электрона в атоме и называется циклотронной частотой. Если магнитное поле

направлено по оси z , то круговое прецессионное движение можно разложить на два взаимно перпендикулярных колебательных движения вдоль осей x и y . Эти колебательные движения согласно квантовой механике квантуются и имеют дискретный спектр энергий

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_{\text{ц}}, \quad (2.43)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ — квантовое число осциллятора. Что касается движения электрона вдоль оси z , то оно не изменяется и соответствующая энергия равна $p_z^2/(2m)$, где p_z — компонента импульса вдоль оси z . Теперь для полной энергии электрона при учете (2.42) имеем

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_{\text{В}}H \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (2.44)$$

Таким образом, энергия электрона «частично» квантуется. Квантование относится к движению в плоскости xy , и энергия, соответствующая этому движению, в магнитном поле распадается на дискретные уровни (уровни Ландау) с расстояниями между уровнями

$$\Delta E = 2\mu_{\text{В}}H \left[\left(n + 1 + \frac{1}{2}\right) - \left(n + \frac{1}{2}\right) \right] = 2\mu_{\text{В}}H. \quad (2.45)$$

Соответствующий движению в плоскости xy импульс p_{\perp} также квантуется. Действительно, $p_{\perp} = (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$, а так как $E_n = p_{\perp}^2/(2m)$, то, учитывая (2.43), получим

$$p_{\perp} = \left[4m\mu_{\text{В}}H \left(n + \frac{1}{2}\right) \right]^{1/2}. \quad (2.46)$$

Квантование величины p_{\perp} приводит к тому, что в пространстве импульсов сфера Ферми заменяется набором вписанных в нее концентрических цилиндров с общей осью, совпадающей с осью z (рис. 2.7), и если до приложения магнитного поля все состояния внутри сферической поверхности Ферми равномерно заполнены, то после его приложения возможные состояния находятся на поверхностях коаксиальных цилиндров.

Чтобы определить намагниченность, надо найти распределение электронов по возможным состояниям. Число квантовых состояний, соответствующих данному n и величинам p_z , лежащим в интервале от p_z до $p_z + dp_z$, равно числу состояний в объеме пространства импульсов в виде цилиндрического кольца высотой dp_z , радиусом p_z и шириной dp_{\perp} , объем которого $2\pi p_{\perp} dp_{\perp} dp_z$. Из (2.46) следует, что

$$p_{\perp} dp_{\perp} = 2m\mu_{\text{В}}H \Delta n = 2m\mu_{\text{В}}H = \frac{e\hbar}{c} H. \quad (2.47)$$

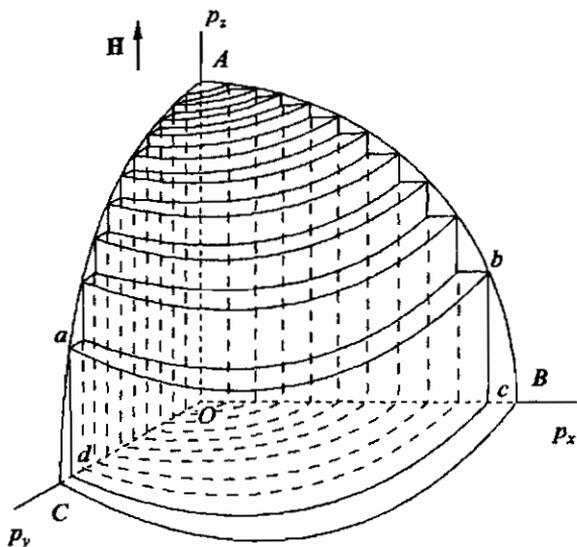


Рис. 2.7. Иллюстрация расщепления квазинепрерывного спектра электронного газа в магнитном поле, направленном вдоль оси z . Составляющая импульса p_z осталась непрерывной; p_x и p_y квантуются по условию (2.46), и возможные значения p_x , p_y и p_z лежат внутри сферы Ферми (на рисунке — один ее октаэдр $OABC$) на поверхностях концентрических цилиндров ($abcd$), вписанных в сферу Ферми

при $\Delta l = 1$. Величина элементарной ячейки в фазовом пространстве — h^3/H , а при учете двух возможных ориентаций спина — $h^3/(2H)$. Для статистического веса G_n , учитывая (2.47), имеем

$$G_n = 2\pi p_{\perp} dp_{\perp} dp_z \frac{2V}{h^3} = \frac{2eVH}{ch^2} dp_z, \quad (2.48)$$

где V — объем образца металла.

Теперь можно написать, чему равна статистическая сумма

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2eVH}{ch^2} \exp\left(-\frac{\mu_B H(2n+1) + p_z^2/(2m)}{kT}\right) dp_z = \\ &= \frac{eVH}{ch^2} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{\text{sh}[\mu_B H/(kT)]} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\mu_B H/(kT)}{\text{sh}[\mu_B H/(kT)]}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Зная Z , найдем намагниченность:

$$M = kTN \frac{d \ln Z}{dH} = -\mu_B N ch \left(\frac{\mu_B H}{kT} - \frac{kT}{\mu_B H} \right) = -\mu_B N \cdot L \left(\frac{\mu_B H}{kT} \right). \quad (2.50)$$

Здесь $L[\mu_B H/(kT)]$ — функция Ланжевена. В случае $\mu_B H \ll kT$ функцию Ланжевена можно разложить в ряд (2.24), и если ограничиться первым членом, то получим

$$\chi_{\text{л}}^{\text{эл}} = -\frac{\mu_B^2 N}{3kT}. \quad (2.51)$$

Таким образом, электроны проводимости обладают наряду с парамагнитной также и диамагнитной восприимчивостью. Формула (2.51) справедлива для невырожденного газа электронов, имеющего классическое распределение Максвелла–Больцмана. В действительности электронный газ вырожден и свободные состояния имеются только в узком интервале энергий порядка kT вблизи уровня Ферми. Число электронов, находящихся в этом интервале энергий, обозначим как n_F ; при этом

$$n_F = G(E_F)kT. \quad (2.52)$$

Подставляя сюда выражение для $G(E)$ (2.36) при $E = E_F$ и учитывая (2.37), получим

$$n_F = \frac{3kTN}{2E_F}. \quad (2.53)$$

Теперь, заменяя в (2.50) N на n_F , окончательно для диамагнитной восприимчивости имеем

$$\chi_{\text{л}}^{\text{эл}} = -\frac{\mu_B^2 N}{2E_F}. \quad (2.54)$$

Эта восприимчивость не зависит от температуры и составляет по абсолютной величине ровно одну треть от парамагнитной (см. формулу (2.41)). Таким образом, окончательно для магнитной восприимчивости электронов проводимости запишем:

$$\chi^{\text{эл}} = \frac{\mu_B^2 N}{E_F}. \quad (2.55)$$

Экспериментальные результаты

У нормальных (непереходных) металлов магнитная восприимчивость определяется вкладами, которые дают электроны проводимости и диамагнетизм ионного остова. Как мы видели, такие вклады мало зависят от температуры, и это хорошо согласуется с экспериментом. Что касается вычисления величин магнитной восприимчивости, то здесь возникает

вопрос о величине восприимчивости ионного остова, которая определяется косвенно, и о том, какая часть валентных электронов участвует в электропроводности, что фактически неизвестно.

В табл. 2.3 приведены экспериментальные величины восприимчивостей, а также восприимчивости ионного остова. У металлов V группы Периодической системы элементов (Bi, Sb) большая по абсолютной величине диамагнитная восприимчивость. По-видимому, это объясняется тем, что только незначительная часть валентных электронов участвует в проводимости.

Таблица 2.3

Экспериментальные величины грамм-атомных (χ_A) и объемных (χ) магнитных восприимчивостей нормальных металлов, а также расчетные грамм-ионные ($\chi_{\text{ион}}$) восприимчивости ($T \cong 300$ К)

Металл	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$	Ион	$\chi_{\text{ион}} \cdot 10^6$
Li	+1,89	+24,6	Li ⁺	-1
Na	+0,68	+16,1	Na ⁺	-6,5
K	+0,47	+21,35	K ⁺	-14
Rb	+0,33	+18,2	Rb ⁺	-23
Cs	+0,42	+29,9	Cs ⁺	-36
Cu	-0,76	-5,41	Cu ⁺	-18
Ag	-2,1	-21,5	Ag ⁺	-34
Au	-2,9	-29,6	Au ⁺	-40
Be	-1,83	-9,02	Be ²⁺	-0,4
Mg	+0,95	+13,25	Mg ²⁺	-2,9
Ca	+1,7	+44,0	Ca ²⁺	-10,4
Sr	+2,65	+91,2	Sr ²⁺	-20
Ba	+0,56	+20,4		
Zn	-1,24	-11,4	Zn ²⁺	-13
Cd	-1,52	-19,7	Cd ²⁺	-27
Hg	-2,25	-33,3	Hg ²⁺	-40,6
Al	+1,67	+16,7	Al ³⁺	-2,5
Ga	-1,84	-21,7		
In	-0,8	-12,6	In ³⁺	-32
α Tl	-3,37	-58,0	Tl ³⁺	-48
Sn (бел.)	+0,276	+4,5	Sn ⁴⁺	-28
Sn (сер.)	-0,184	-3,7		
Pb	-1,36	-24,86	Pb ⁴⁺	-42
As	-0,42	-5,5		
Sb	-5,9	-107,0		
Te	-2,0	-40,8		
Bi	-13,0	-284,0		

Таблица 2.4

Грамм-атомные (χ_A) и объемные (χ) магнитные восприимчивости переходных металлов ($T \cong 300 \text{ K}$)

Элемент	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$	Элемент	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_A \cdot 10^6$
Sc	19,0	286	La	4,93	112
Ti	14,4	161	Yb	7,95	250,0
V	28,5	296	Lu	18,7	336,0
Y	8,17	196	Hf	4,6	70,0
Zr	8,40	121,0	Ta	13,9	152,0
Nb	18,9	212,0	W	5,6	55,0
Mo	8,5	82,5	Re	7,33	65,5
Tc	2,5	270	Os	0,11	9,5
Ru	5,18	44,0	Ir	4,06	35,0
Rh	12,4	101,0	Pt	20,8	189,0
Pd	63,5	558,0	U	52,8	414,0

У переходных металлов магнитные свойства определяются в первую очередь магнитными моментами не полностью заполненных d- и f-оболочек. Все эти металлы являются парамагнетиками и обладают восприимчивостью на один-два порядка большей, чем у нормальных парамагнитных металлов, и с более сильной температурной зависимостью. Восприимчивости ряда переходных металлов указаны в табл. 2.4.

Магнитное упорядочение

В твердых телах с большим содержанием переходных элементов группы железа или редких земель взаимодействие между атомами, обладающими магнитными моментами, приводит к возникновению при температуре, характерной для каждого вещества, магнитного упорядочения, т.е. к наличию определенного дальнего порядка в направлениях магнитных моментов атомов. Наиболее простым типом упорядочения является ферромагнитное, при котором магнитные моменты всех атомов параллельны. Суммирование магнитных моментов всех атомов приводит к наличию макроскопической спонтанной намагниченности M_s . Давно известно, что ферромагнетиками являются некоторые 3d-металлы с высокими температурами перехода в магнитоупорядоченное состояние, а именно Fe (1044 К), Co (1388 К), Ni (627 К), из редкоземельных металлов — Gd (293 К).

Встает вопрос: благодаря какому взаимодействию возникает магнитное упорядочение? Простая оценка показывает, что это не может быть просто диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов атомов. Действительно, при температуре появления магнитного упорядочения T_C энергия магнитного диполя в магнитном поле должна быть порядка тепловой энергии, т.е. $\mu H \approx kT_C$. Отсюда

$$H \approx \frac{kT_C}{\mu} \cong \frac{1,4 \cdot 10^{-16} \cdot 10^3}{2 \cdot 10^{-20}} = 0,7 \cdot 10^7 \text{ (Э)}$$

(считалось, что $\mu = 2\mu_B$). Как показывают расчеты, диполь-дипольное взаимодействие на несколько порядков слабее и может привести к магнитному упорядочению только при температуре ~ 1 К.

Первый шаг в решении проблемы возникновения ферромагнитного упорядочения был сделан Вейссом (1907 г.), который ввел некое молекулярное поле, пропорциональное намагниченности. Это позволило объяснить не только появление спонтанной намагниченности и ее зависимость от температуры, но и температурную зависимость магнитной восприимчивости. Природа сил взаимодействия, приводящих к магнитному упорядочению, была установлена в 1927 г. практически одновременно Френкелем и Гейзенбергом.

3.1. Теория молекулярного поля ферромагнетиков

Вейсс предположил, что на магнитный момент каждого атома действует некое молекулярное поле H_m , пропорциональное намагниченности, т. е.

$$H_m = \lambda M, \quad (3.1)$$

где λ — коэффициент молекулярного поля. Далее, считается, что формула для намагниченности в магнитном поле, полученная для невзаимодействующих магнитных диполей, применима и в этом случае, но при учете того, что на диполи действует не только внешнее, но и молекулярное поле H_m . Тогда вместо формулы (2.19) можно написать

$$M = \mu_0 N \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0(H+\lambda M)}{kT} \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0(H+\lambda M)}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta} = \mu_0 N L(\alpha), \quad (3.2)$$

где обозначено

$$\alpha = \frac{\mu_0(H + \lambda M)}{kT}, \quad (3.3)$$

откуда

$$M = \frac{kT}{\mu_0 \lambda} \alpha - \frac{H}{\lambda}. \quad (3.4)$$

Намагниченность должна удовлетворять одновременно уравнениям (3.2) и (3.4). Решение будем искать графически как пересечение кривых зависимостей M от α — кривой функции Ланжевена и прямой линии (рис. 3.1). При $H = 0$ и высоких температурах решения нет, т. е. $M = 0$, но с понижением температуры наклон прямой уменьшается. При некоторой температуре T_C , которая называется температурой (или точкой)

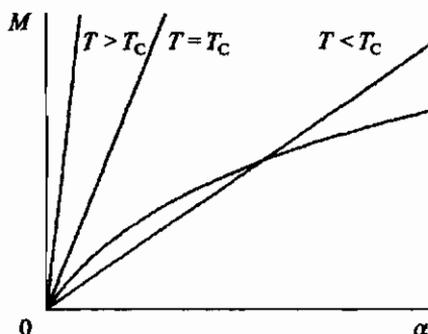


Рис. 3.1. Зависимость намагниченности от α по (3.2) и (3.4) при различных температурах

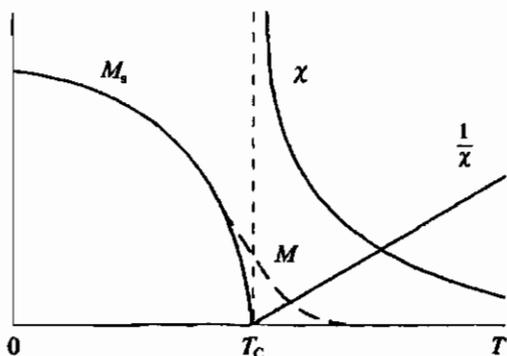


Рис. 3.2. Зависимости от температуры: спонтанной намагниченности M_s , намагниченности M при $H \neq 0$, χ и $1/\chi$ для ферромагнетика по теории молекулярного поля

Кюри, прямая становится касательной к кривой Ланжевена в начале координат, а с понижением температуры появляется точка пересечения. Намагниченность растет с понижением температуры, стремясь к $\mu_0 N$ при $T \rightarrow 0$. Так как $H = 0$, то это спонтанная намагниченность. Таким образом, введение молекулярного поля позволяет объяснить возникновение спонтанной намагниченности, и можно показать, что

$$M_s \propto (T_C - T)^{1/2}. \quad (3.5)$$

Такая зависимость (рис. 3.2) неплохо согласуется с экспериментом в области не очень больших значений $(T_C - T)$, хотя чаще показатель степени не $1/2$, а $1/3$. При низких температурах теория молекулярного поля также дает температурную зависимость намагниченности, не совсем совпадающую с экспериментом. Лучшее согласие показывает формула, полученная Блохом из теории спиновых волн:

$$M_s = \mu_0 N \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right). \quad (3.6)$$

При наличии внешнего поля совместное решение (3.2) и (3.4) имеется при любых температурах, поэтому, строго говоря, фазового перехода нет.

Найдем теперь магнитную восприимчивость выше температуры Кюри. Принимая во внимание (3.2), можно записать:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 N L'(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial H}. \quad (3.7)$$

Из (3.3) имеем

$$\frac{\partial \alpha}{\partial H} = \frac{\mu_0}{kT} + \frac{\lambda \mu_0}{kT} \cdot \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\mu_0}{kT} + \frac{\lambda \mu_0}{kT} \chi. \quad (3.8)$$

При высоких температурах $\alpha \ll 1$, и в разложении $L(\alpha)$ (2.24) можно ограничиться первым членом $\alpha/3$. Подставляя при этом условия (3.8) в (3.7) и решая относительно χ , получим:

$$\chi = \frac{\mu_0^2 N / (3k)}{T - \lambda \mu_0^2 N / (3k)}. \quad (3.9)$$

Производные от M по α из (3.2) и (3.4) равны, соответственно,

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha} = \mu_0 N L'(\alpha) \cong \frac{1}{3} \mu_0 N, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha} = \frac{kT}{\lambda \mu_0}. \quad (3.11)$$

В точке Кюри, т. е. при $T = T_C$, эти производные равны, и, приравнявая их, получим

$$T_C = \frac{\lambda \mu_0^2 N}{3k}. \quad (3.12)$$

Теперь, учитывая (3.12), формулу для магнитной восприимчивости (3.9) можно переписать в виде:

$$\chi = \frac{\mu_0^2 N}{3k(T - T_C)} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (3.13)$$

Это так называемый закон Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости ферромагнетика, а C называется постоянной Кюри, $C = \mu_0^2 N / (3k)$. Зависимости $\chi(T)$ и $1/\chi(T)$ схематически представлены на рис. 3.2.

Если μ_0 заменить на μ_j по формуле (1.18), то вместо (3.13) и (3.12) получим, соответственно,

$$\chi = \frac{g_j^2 \mu_B^2 J(J+1)N}{3k(T - T_C)}, \quad (3.14)$$

$$T_C = \frac{g_j^2 \mu_B^2 J(J+1)\lambda N}{3k}. \quad (3.15)$$

3.2. Термодинамическая теория ферромагнитного фазового перехода

Для рассмотрения физических свойств ферромагнетиков можно использовать термодинамическую теорию фазовых переходов второго рода, развитую Ландау. В качестве параметра, характеризующего изменение симметрии при фазовом переходе, можно взять величину относительной намагниченности или просто намагниченность. Для простоты будем

считать, что состояние ферромагнетика определяется только величиной намагниченности, а влияние более слабых взаимодействий, которые будут рассмотрены ниже, учитывать не будем. Тогда для той части термодинамического потенциала ферромагнетика Φ , которая зависит от намагниченности, можно написать разложение в ряд по четным степеням намагниченности и ограничиться членами четвертого порядка:

$$\Phi = \frac{1}{2} a M^2 + \frac{1}{4} b M^4 - H M. \quad (3.16)$$

Учтены только четные степени, так как Φ должен быть инвариантен относительно изменения направления намагниченности на обратное и считается, что $M \parallel H$. Условиями минимума Φ являются

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = a M + b M^3 - H = 0, \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial M^2} = a + 3b M^2 > 0. \quad (3.18)$$

При $H = 0$ уравнение (3.17) имеет два корня: $M = 0$ и

$$M = \sqrt{-\frac{a}{b}}. \quad (3.19)$$

Первое решение соответствует $T > T_C$, и при этом из (3.18) следует, что $a > 0$. Очевидно, что второе решение соответствует области со спонтанной намагниченностью. Поскольку Φ должен иметь минимум при сколь угодно малой M , то в этой области $a < 0$. Что касается b , то при всех температурах $b > 0$. При $T > T_C$ эти условия соответствуют наличию только одного экстремума — при $M = 0$, а при $T < T_C$ обеспечивают минимум Φ при $M \neq 0$, и удовлетворяется условие вещественности M в (3.19). На рис. 3.3 приведены зависимости Φ от M при нескольких

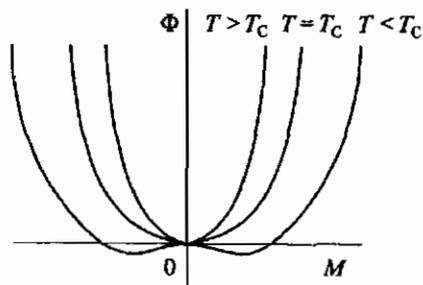


Рис. 3.3. Зависимость термодинамического потенциала Φ от намагниченности ферромагнетика при трех температурах

температурах. Из условия непрерывности Φ следует, что $a = 0$ при $T = T_C$. Таким образом, a является функцией температуры. Разлагая a по степеням $(T - T_C)/T_C$ вблизи T_C и ограничиваясь первым членом, получим

$$a = a' \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (3.20)$$

где a' — некий коэффициент. Подставляя это выражение для a в (3.19), запишем:

$$M_s = \left[\frac{a'(T_C - T)}{bT_C} \right]^{1/2}. \quad (3.21)$$

Зависимость M_s от температуры такая же, как следует из формулы (3.5).

Найдем теперь магнитную восприимчивость. Продифференцируем (3.17) по H и при условии $M = 0$, т. е. при $T > T_C$, получим $\chi = 1/a$. Поскольку a зависит от температуры по (3.20), то видно, что χ следует закону Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{T_C}{a'(T - T_C)}. \quad (3.22)$$

3.3. Обменное взаимодействие. Молекула водорода и модель Гейзенберга

Гайтлер и Лондон в 1927 г. провели квантово-механическое рассмотрение молекулы водорода и получили, что энергия такой молекулы зависит от взаимной ориентации спинов принадлежащих молекуле двух электронов. Этот результат и явился отправной точкой для Френкеля и Гейзенберга в объяснении взаимодействия, приводящего к возникновению магнитного упорядочения.

Рассмотрим кратко ход решения задачи молекулы водорода. Схематически расположение ядер и электронов двух атомов водорода представлено на рис. 3.4. Там же приведены обозначения необходимых расстояний.

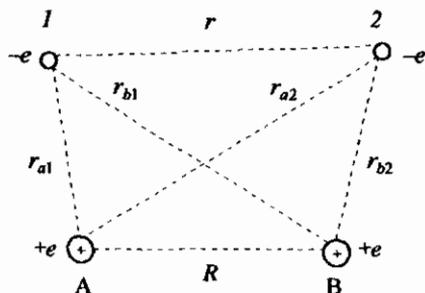


Рис. 3.4. Схематическое изображение молекулы водорода

Совокупность координат электронов 1-го и 2-го атомов обозначим q_1 и q_2 соответственно. Уравнение Шредингера для всей молекулы запишется в виде:

$$\left\{ \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(R, r, r_{a1}, r_{a2}, r_{b1}, r_{b2})] \right\} \Psi(q_1, q_2) = 0, \quad (3.23)$$

где Δ_i — оператор Лапласа,

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2};$$

U — электростатическая энергия,

$$U = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}.$$

Уравнение решается методом последовательных приближений. При нулевом приближении $R \rightarrow \infty$, $r_{a1} \ll r_{a2}$, $r_{b2} \ll r_{b1}$ и задача распадается на две задачи об атоме водорода. Пусть у атома А 1-й электрон, а у атома В 2-й с волновыми функциями $\psi_a(q_1)$ и $\psi_b(q_2)$ соответственно и наимизший уровень каждого из атомов есть E_0 . Тогда волновые функции $\psi_a(q_1)$ и $\psi_b(q_2)$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \left[\Delta_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_0 + \frac{e^2}{r_{a1}} \right) \right] \psi_a(q_1) &= 0, \\ \left[\Delta_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_0 + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \right] \psi_b(q_2) &= 0. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Будем теперь рассматривать совокупность двух атомов как единую систему. Тогда волновая функция для системы $\Psi_0(q_1, q_2)$ равна произведению волновых функций для отдельных электронов как вероятность двух независимых событий, т. е.

$$\Psi_0(q_1, q_2) = \psi_a(q_1)\psi_b(q_2) \quad \text{или} \quad \Psi_0(q_1, q_2) = \psi_a(q_2)\psi_b(q_1), \quad (3.25)$$

так как электроны неразличимы. Такой системе соответствует энергия $2E_0$. Так как уравнение Шредингера линейное, то его решением является и линейная комбинация функций (3.25), т. е.

$$\Psi_0(q_1, q_2) = \alpha \psi_a(q_1)\psi_b(q_2) + \beta \psi_a(q_2)\psi_b(q_1). \quad (3.26)$$

Функции ψ_a и ψ_b нормированы, т. е.

$$\int |\psi_a(q)|^2 d\tau = \int |\psi_b(q)|^2 d\tau = 1, \quad (3.27)$$

где $d\tau$ — элемент объема, и интегрирование ведется по всему конфигурационному пространству. Будем полагать также, что функции,

относящиеся к разным ядрам, ортогональны, т. е.

$$\int \psi_a^*(q) \psi_b(q) d\tau = 0. \quad (3.28)$$

Положение об ортогональности основано на том, что обе функции быстро убывают при удалении от ядра. Однако при сближении ядер перекрытие будет иметь место и ортогональность точно не соблюдается, но поправка будет иметь величину второго порядка малости, и для нас она несущественна.

Перейдем теперь от нулевого к следующему, первому, приближению и учтем те взаимодействия, которыми при большом расстоянии между ядрами можно было пренебречь. Пусть эти взаимодействия дают поправку к энергии E' . Таким образом, для полной энергии имеем:

$$E = 2E_0 + E'. \quad (3.29)$$

Предположим, что Ψ_0 (3.26) является решением уравнения Шредингера (3.23), и подставим в него Ψ_0 . При этом учтем уравнения (3.24) и аналогичные им для $\psi_a(q_2)$ и $\psi_b(q_1)$. В результате подстановки получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \alpha \left[E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} \right] \psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + \\ + \beta \left[E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \psi_a(q_2) \psi_b(q_1) = 0. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Задача сводится к подбору таких значений α , β и E' , при которых уравнение удовлетворяется.

Умножим уравнение (3.30) на $\psi_a^*(q_1) \psi_b^*(q_2)$ и проинтегрируем по всему конфигурационному пространству. Затем уравнение (3.30) умножим на $\psi_a^*(q_2) \psi_b^*(q_1)$ и тоже проинтегрируем. При интегрировании примем во внимание (3.27) и (3.28). В результате получим два однородных уравнения для определения α , β и E' :

$$\begin{aligned} \alpha(E' - C) - \beta J &= 0, \\ \alpha J - \beta(E' - C) &= 0. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Здесь C — электростатическая энергия двух атомов с одним электроном у каждого

$$C = \frac{e^2}{R} + \int \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) |\psi_a(q_1)|^2 |\psi_b(q_2)|^2 dq_1 dq_2. \quad (3.32)$$

а J — обменный интеграл:

$$J = \int \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \psi_a^*(q_1) \psi_b^*(q_2) \psi_a(q_2) \psi_b(q_1) dq_1 dq_2. \quad (3.33)$$

Физический смысл J не имеет классической аналогии. Хотя эта энергия и электростатическая по своей природе, но она является следствием чисто квантового эффекта — неразличимости частиц, поэтому имеется конечная вероятность для электрона 1 находиться в оболочке атома В, а для электрона 2 — в оболочке атома А. Система уравнений (3.31) имеет решение, если ее детерминант равен нулю, откуда получим $E' = C \pm J$, и решениями (3.31) являются $\alpha = \pm\beta$. Таким образом, у уравнения (3.30) два решения:

$$\Psi_0^{(1)}(q_1, q_2) = \alpha [\psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + \psi_a(q_2) \psi_b(q_1)] \quad (3.34)$$

с энергией

$$E^{(1)} = 2E_0 + C + J \quad (3.35)$$

и

$$\Psi_0^{(2)}(q_1, q_2) = \alpha [\psi_a(q_1) \psi_b(q_2) - \psi_a(q_2) \psi_b(q_1)] \quad (3.36)$$

с энергией

$$E^{(2)} = 2E_0 + C - J. \quad (3.37)$$

Расстояние между этими уровнями энергии равно $2J$. Какое из состояний выгоднее, зависит от знака J . Отметим, что $\Psi_0^{(1)}$ является решением симметричным, так как не меняет знака при перестановке электронов, а $\Psi_0^{(2)}$ — решение антисимметричное, поскольку при перестановке электронов знак меняется.

В проведенном рассмотрении не учитывалось наличие у электронов спинов и магнитных моментов. Волновая функция, полностью описывающая состояние системы, должна отражать и ориентацию в пространстве спинов. Пусть σ_1 и σ_2 — спиновые координаты первого и второго электронов, а $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ — соответствующая им функция. Очевидно, что если спины параллельны, то спиновая функция симметричная, если антипараллельны — то антисимметричная. Если не учитывать спин-орбитального взаимодействия, то полную волновую функцию системы $\Psi^{(i)}(q, \sigma)$ можно представить как произведение двух функций: одна из которых зависит от пространственных координат, а вторая — от ориентации спинов:

$$\Psi^{(i)}(q, \sigma) = \Psi_0(q_1, q_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (3.38)$$

Согласно принципу Паули в системе из любого числа электронов осуществляются лишь те состояния, волновые функции которых антисимметричны относительно перестановки как пространственных, так и спиновых координат любой пары электронов. Следовательно, функция $\Psi(q, \sigma)$ должна быть антисимметричной, и чтобы это выполнялось, симметрии функций $\Psi_0^{(i)}(q_1, q_2)$ и $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ не должны совпадать. Поэтому антипараллельной ориентации спинов соответствует функция $\Psi_0^{(1)}(q_1, q_2)$, а параллельной — $\Psi_0^{(2)}(q_1, q_2)$. Таким образом, мы получили важный вывод: энергия молекулы зависит от взаимной ориентации спинов электронов $E^{(1)} \equiv E_{\uparrow\downarrow}$ и $E^{(2)} \equiv E_{\uparrow\uparrow}$. Вычисленные зависимости $E_{\uparrow\downarrow}$, $E_{\uparrow\uparrow}$ и C от расстояния между ядрами атомов водорода приведены на рис. 3.5. Пунктиром показана зависимость, полученная из эксперимен-

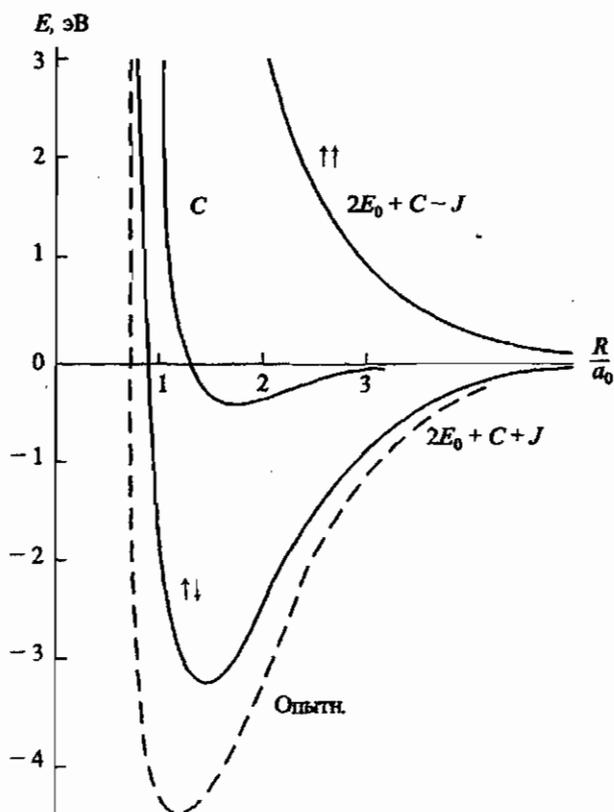


Рис. 3.5. Расчетные зависимости $E_{\uparrow\downarrow}^{(1)}$, $E_{\uparrow\uparrow}^{(2)}$ и C от расстояния между ядрами атомов водорода. Пунктирная кривая получена из экспериментальных данных; a_0 — боровский радиус атома водорода

тальных данных. Видно, что глубокий минимум энергии имеет место для антипараллельной ориентации спинов.

Хотя обменный интеграл и имеет электростатическую природу, он связан с чисто квантовым эффектом и, в отличие от кулоновской энергии, очень быстро уменьшается с расстоянием, так как зависит от перекрытия электронных волновых функций. В исходный гамильтониан спиновые переменные явно не входят, поэтому удобно ввести некий эффективный гамильтониан, действующий только на спиновые переменные, и для этого использовать операторы спинов электронов \hat{s}_1 и \hat{s}_2 . В единицах \hbar собственные значения квадратов этих векторов равны:

$$s_1(s_1 + 1) = s_2(s_2 + 1) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}. \quad (3.39)$$

Для собственного значения квадрата результирующего спина S молекулы имеем

$$S(S + 1) = (s_1 + s_2)^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2s_1s_2 = \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + (2s_1s_2)_{\text{соб.знач.}} \quad (3.40)$$

Отсюда собственное значение s_1s_2 равно $-\frac{3}{4}$, если $S = 0$, и $\frac{1}{4}$, если $S = 1$.

Теперь можно написать гамильтониан, действующий только на спиновые переменные и имеющий собственные значения $E_{\uparrow\downarrow}$ и $E_{\uparrow\uparrow}$ для $S = 0$ и $S = 1$ соответственно:

$$\hat{H} = \frac{1}{4} E_{\uparrow\downarrow} + \frac{3}{4} E_{\uparrow\uparrow} + (E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}) s_1 s_2. \quad (3.41)$$

Если в (3.41) опустить члены, не зависящие от операторов спина, то получим так называемый гамильтониан обменного взаимодействия

$$\hat{H}_{\text{обм}} = -2J \hat{S}_1 \hat{S}_2. \quad (3.42)$$

Из (3.35) и (3.37) имеем $J = \frac{1}{2} (E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow})$, т.е. он определяет величину расщепления состояний с антипараллельным и параллельным направлениями спинов. По порядку величины обменный интеграл составляет $J \sim \xi e^2 / R$, где ξ порядка 0,1, и определяется степенью перекрытия волновых функций электронов.

Идея Френкеля и Гейзенберга заключалась в том, что причиной упорядочения магнитных моментов атомов является именно обменное взаимодействие, которое благодаря своей электростатической природе достаточно сильное. Если считать, что спины локализованы на атомах, и не учитывать орбитальный момент (модель Гейзенберга), то гамильтониан системы атомов можно записать в виде:

$$\hat{H}_{\text{обм}} = - \sum_{\alpha, \beta} 2J_{\alpha\beta} \hat{S}_\alpha \hat{S}_\beta. \quad (3.43)$$

Под \hat{S}_α и \hat{S}_β будем понимать полные спины атомов. Из гамильтониана (3.43) можно получить выражение для обменной энергии в квазиклассическом приближении. Для этого заменим $\hat{H}_{\text{обм}}$ на обменную энергию $E_{\text{обм}}$, а произведение операторов спинов — на скалярное произведение векторов спинов. Тогда для энергии обменного взаимодействия i -го иона со всеми другими ионами имеем:

$$E_{i \text{ обм}} = - \sum_{j (j \neq i)} 2J_{ij} S_i S_j. \quad (3.44)$$

Очевидно, для того чтобы магнитные моменты атомов были параллельны, т.е. было ферромагнитное упорядочение, необходимо, чтобы обменный интеграл был положительным. Будем считать, что все магнитные атомы одинаковы и находятся в S -состоянии. Тогда, умножив и разделив (3.44) на $4\mu_B^2$, получим:

$$E_{i \text{ обм}} = -2\mu_B S_i \sum_j \frac{2J_{ij} 2\mu_B S_j}{4\mu_B^2} = -\mu_i \sum_j \frac{2J_{ij} \mu_j}{4\mu_B^2}. \quad (3.45)$$

Так как обменное взаимодействие быстро убывает с расстоянием, то будем считать, что достаточно учесть взаимодействие только с ближайшими магнитными соседями, число которых обозначим через z . Теперь, опуская индексы у J , для $E_{i \text{ обм}}$ имеем

$$E_{i \text{ обм}} = -\frac{2J\mu_i z}{4\mu_B^2} \langle \mu_j \rangle. \quad (3.46)$$

Будем считать, что обменная энергия, приходящаяся на один ион, эквивалентна энергии взаимодействия магнитного момента этого иона с неким эффективным обменным полем H_E , т.е. $E_{i \text{ обм}} = -\mu_i H_E$. Тогда, принимая $\langle \mu_i \rangle = M/N$, где N — число магнитных атомов в единице объема, для H_E получим:

$$H_E = \frac{2Jz}{4\mu_B^2 N} M. \quad (3.47)$$

В такой интерпретации обменное поле эквивалентно молекулярному полю Вейсса, и λ в (3.1) равна:

$$\lambda = \frac{2Jz}{4\mu_B^2 N}. \quad (3.48)$$

Подставив (3.48) в (3.15), получим

$$T_C = \frac{2JzS(S+1)}{3k}. \quad (3.49)$$

Несмотря на всю грубость сделанных допущений, формула (3.49) может вполне служить для оценок величины J по T_C и наоборот.

3.4. Обменное взаимодействие в 3d-металлах

В 3d-металлах волновые функции 3d-электронов заметно перекрываются, что приводит к существенной коллективизации этих электронов, которые вместе с валентными электронами образуют смешанную ферми-жидкость. Теория ферромагнетизма в 3d-металлах развивалась Блохом (1929 г.), Стонером (1936 г.) и другими учеными. Модель коллективизированных электронов, предложенная Стонером, основана как раз на учете особенностей зонной структуры 3d-металлов. На рис. 3.6 схематически представлены функции плотности состояний для 4s-электронов проводимости $G_s(E)$ и 3d-электронов $G_d(E)$ для металлов с полностью и не полностью заполненной 3d-полосой. Допустим, при не полностью заполненной 3d-полосе в ферромагнитном состоянии из-за обменного взаимодействия происходит сдвиг подзон, соответствующих разным направлениям спинов, на величину так называемого обменного расщепления, т.е. подзоны смещаются аналогично тому, как смещались функции распределения свободных электронов парамагнитного металла во внешнем магнитном поле (см. рис. 2.6). При этом может быть два случая: 1) 3d-подполосы смещены так, что одна из них полностью заполнена, уровень Ферми расположен вне ее и проходит через вторую не полностью заполненную подполосу (рис. 3.7, а); 2) обе полосы не полностью заполнены (рис. 3.7, б), и уровень Ферми проходит через них. В случае парамагнитного металла с полностью заполненной 3d-полосой для спинов обеих ориентаций в отсутствие внешнего магнитного поля смещения полос нет (рис. 3.8). Ферромагнетизм в такой модели

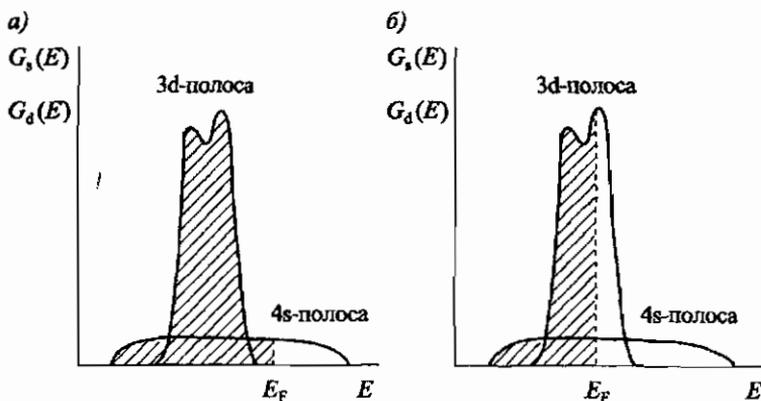


Рис. 3.6. Функции плотности состояний для 4s-электронов $G_s(E)$ и 3d-электронов $G_d(E)$: а — металл с полностью заполненной электронами 3d-полосой; б — переходный металл: 3d-полоса не полностью заполнена электронами

возможен, если в результате сдвига энергетических подполос, соответствующих разным ориентациям спинов, часть электронов перейдет из полосы (+) в полосу (-) и это будет энергетически выгодно. Пусть в парамагнитном состоянии число электронов в единице объема в полосах (+) и (-) равно, соответственно, n_+ и n_- и $n_+ = n_- = N/2$, где N — полное число электронов. Число электронов, перешедших из одной полосы в другую и приходящихся на единицу объема, обозначим

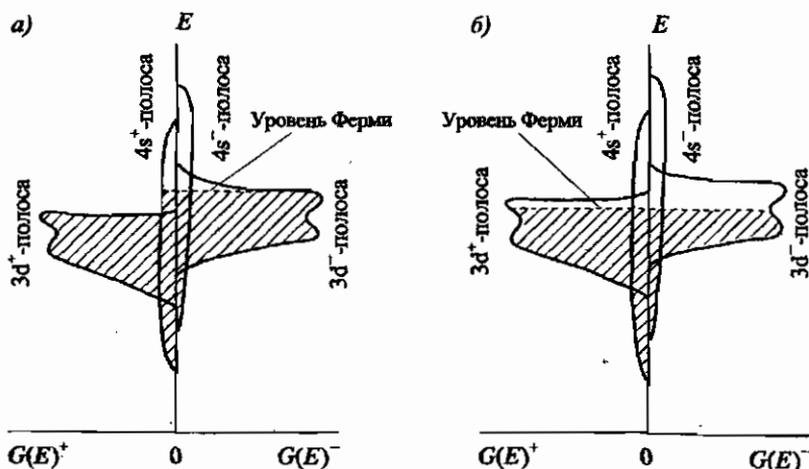


Рис. 3.7. Функции плотности состояний для 3d- и 4s-полос для электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов



Рис. 3.8. Функции плотности состояний в перекрывающихся 3d- и 4s-полосах для электронов с противоположно ориентированными проекциями спинов в случае непереходного металла

через ν , а сдвиг энергетических полос, связанный с обменным взаимодействием, — через δE . Переход электронов приведет к увеличению кинетической энергии в расчете на единицу объема на $\nu \delta E$. Обменная энергия зависит от взаимодействия пар электронов с одинаковыми спинами, поэтому пропорциональна квадрату числа электронов в каждой подполосе и обменной энергии, приходящейся на пару электронов ($\epsilon_{\text{обм}}$). При возникновении намагниченности для выигрыша обменной энергии $\Delta E_{\text{обм}}$ имеем:

$$\Delta E_{\text{обм}} = -\epsilon_{\text{обм}} \left[\left(\frac{N}{2} + \nu \right)^2 + \left(\frac{N}{2} - \nu \right)^2 - 2 \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] = -2|\epsilon_{\text{обм}}|\nu^2. \quad (3.50)$$

Чтобы возникло ферромагнитное состояние, общее суммарное изменение энергии должно быть отрицательное:

$$2|\epsilon_{\text{обм}}|\nu^2 > \nu \delta E. \quad (3.51)$$

Можно считать, что у поверхности Ферми $\nu \cong \frac{1}{2} G(E_F) \delta E$, и тогда условие возникновения ферромагнетизма сводится к выполнению неравенства

$$G(E_F) \epsilon_{\text{обм}} > 1. \quad (3.52)$$

Таким образом, для возникновения ферромагнетизма необходимы: 1) высокая плотность состояний вблизи уровня Ферми и 2) большая отрицательная обменная энергия. Первое условие выполняется лучше при узкой 3d-полосе. У переходных металлов 3d-группы в начале ряда 3d-полоса более широкая и сильно гибридизирована с 4s- и 4p-полосами, а величина $\epsilon_{\text{обм}}$ ближе к значениям для свободных электронов. В конце ряда (Fe, Co, Ni) 3d-полоса уже менее гибридизирована, $\epsilon_{\text{обм}}$ сравнительно велико и ближе к величине, характерной для изолированного атома. Все это способствует возникновению ферромагнетизма у этих металлов. Модель Стонера является очень упрощенной. Предполагается однородное распределение компонент спина в пространстве, тогда как в действительности имеется определенная локализация. Следует отметить, что кристаллы Cr и α -Mn являются антиферромагнетиками.

3.5. Обменное взаимодействие в металлах редких земель

У атомов редких земель не полностью заполненная 4f-оболочка является внутренней, и перекрытия волновых функций 4f-электронов, принадлежащих соседним атомам, практически нет. Поэтому связующим звеном

служат электроны проводимости. Впервые идея обменной связи между локализованными магнитными электронными оболочками через электроны проводимости была высказана Шубиным и Вонсовским (1934 г.). В дальнейшем эти представления применительно к редким землям (s-f-модель) развивал Зинер (1951 г.), а также Рудерман, Киттель, Касуйя и Иосида (1954–1957 гг.). Разработанная ими модель получила название «РККИ-обмен».

Рассмотрим кратко расчет s-f-взаимодействия, сделанный Зинером в рамках приближения молекулярного поля. Энергии взаимодействия, приходящиеся на один узел, запишем в виде $-\frac{1}{2} J_{ff} m_f^2$ для f-f-взаимодействия, $-J_{sf} m_f m_s$ — для s-f-взаимодействия. Здесь J_{ff} , J_{sf} — соответствующие энергетические параметры взаимодействия, аналогичные константам молекулярного поля; m_f и m_s — средняя относительная намагниченность f- и s-электронов. Причем s-электроны считаются сами по себе парамагнитными, и тогда энергия, затраченная на их намагничивание, равна $\frac{1}{2} M_s H = \frac{1}{2} M_s^2 / \chi_n$. Обозначая плотность электронов через N , считая $M_s = \mu_B m_s N$ и заменяя χ_n по формуле (2.41) за вычетом диамагнетизма, окончательно для энергии, затраченной на намагничивание s-электронов и приходящейся на один узел, находим:

$$\frac{M_s^2}{2N\chi_n} = \frac{\mu_B^2 m_s^2 N^2 E_F}{2N\mu_B^2 N} = \frac{m_s^2 E_F}{2}.$$

Если записать эту энергию в виде $\frac{1}{2} J m_s^2$, то получим, что $J \sim E_F$.

Обменные энергии отрицательные, энергия, затраченная на намагничивание s-электронов, положительная, и тогда для полной энергии имеем:

$$E(m_s, m_f) = -\frac{1}{2} J_{ff} m_f^2 - J_{sf} m_s m_f + \frac{1}{2} J m_s^2. \quad (3.53)$$

Минимум этой энергии при условии $|m_f| \leq m_{f\text{макс}}$ и $|m_s| \leq m_{s\text{макс}}$ имеет место при

$$m_f = m_{f\text{макс}} \quad \text{и} \quad m_s = \frac{J_{sf}}{J} m_f. \quad (3.54)$$

Обычно $J_{sf} \approx 10^{-14} \div 10^{-13}$ эрг, $J \sim E_F \approx 10^{-11} \div 10^{-12}$ эрг и, следовательно, $J_{sf}/J \approx 0,1 \div 0,01$. Таким образом, подмагничивание парамагнитных s-электронов дает намагниченность, составляющую 1 ÷ 10% намагниченности f-электронов. Подставив (3.54) в (3.53), получим

$$E_{\text{мин}}(m_f) = -\frac{1}{2} \left(J_{ff} + \frac{J_{sf}^2}{J} \right) m_f^2. \quad (3.55)$$

То, что стоит в скобках, соответствует эффективному параметру обменного взаимодействия 4f-электронов $J_{\text{ffэфф}}$:

$$J_{\text{ffэфф}} = J_{\text{ff}} + \frac{J_{\text{sf}}^2}{J}. \quad (3.56)$$

Второй член соответствует косвенной обменной связи с интегралом обмена

$$J_{\text{косв}} = \frac{J_{\text{sf}}^2}{J} \approx \frac{J_{\text{sf}}^2}{E_{\text{F}}}. \quad (3.57)$$

$J_{\text{косв}}$ всегда положителен, и поэтому s-f-взаимодействие способствует ферромагнетизму. Критерием ферромагнетизма является выполнение условия

$$J_{\text{ff}} + \frac{J_{\text{sf}}^2}{E_{\text{F}}} > 0. \quad (3.58)$$

Если считать, что $J_{\text{ff}} \approx 0$ из-за малого перекрытия 4f-оболочек атомов, то магнитное упорядочение обусловлено s-f-взаимодействием и, следовательно, $J_{\text{sf}}^2/E_{\text{F}} \sim kT_{\text{C}}$. Откуда

$$J_{\text{sf}} \approx (kT_{\text{C}}E_{\text{F}})^{1/2}, \quad (3.59)$$

и упорядочение ферромагнитное. Более точные расчеты по РККИ-модели показали, что благодаря участию электронов проводимости взаимодействие между редкоземельными атомами является дальнедействующим, т.е. убывающим с расстоянием не по экспоненциальному, а по степенному закону. Кроме того, взаимодействие носит осциллирующий характер, т.е. с расстоянием периодически меняется знак, что приводит к образованию сложных магнитных структур геликоидальных или синусоидальных, которые приведены на рис. 3.9. Геликоидальные структуры делятся на ферромагнитные с наличием результирующего магнитного момента и антиферромагнитные. Следует заметить, что кристаллическая решетка почти у всех редкоземельных металлов гексагональная с плотной упаковкой. Исключением является только Sm, решетка у которого ромбоэдрическая, а также Eu и Yb, имеющие, соответственно, объемноцентрированную и гранецентрированную решетки.

В случае ферромагнитного геликоида (рис. 3.9, б) магнитные моменты атомов при переходе от слоя к слою в кристаллической решетке поворачиваются вокруг выделенной оси так, что их проекция на эту ось не изменяется, а проекция на базисную плоскость равномерно вращается. В случае антиферромагнитного геликоида магнитные моменты либо лежат в базисной плоскости и равномерно вращаются

(простой антиферромагнитный геликоид, см. рис. 3.9, *a*), либо проекция магнитного момента на базисную плоскость вращается, а проекция на выделенную ось периодически меняет направление (циклоидальный геликоид, см. рис. 3.9, *z*). При синусоидальной структуре (см. рис. 3.9, *в*) периодически изменяются величина и направление магнитных моментов, но они остаются коллинеарными относительно выделенной оси. Периоды

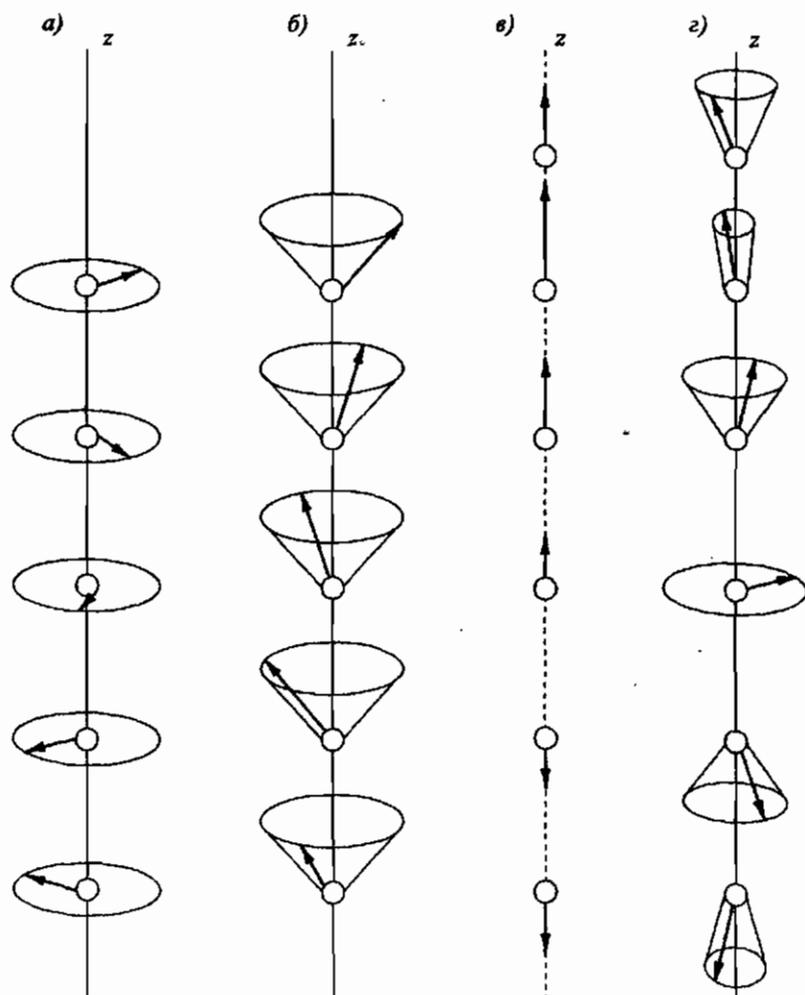


Рис. 3.9. Типы магнитных структур кристаллов редкоземельных металлов: *a* — простой антиферромагнитный геликоид; *б* — ферромагнитный геликоид; *в* — синусоидальная структура; *z* — циклоидальный геликоид

Таблица 3.1

**Температуры магнитных фазовых переходов и магнитные структуры
в ряду редкоземельных металлов от Gd до Tm**

Gd	$T < 298$ К, коллинеарный ферромагнетик		
Tb	$T < 219$ К, коллинеарный ферромагнетик	$219 \text{ К} < T < 230$ К, антиферромагнитный геликоид	
Dy	$T < 85$ К, коллинеарный ферромагнетик	$85 \text{ К} < T < 179$ К, антиферромагнитный геликоид	
Ho	$T < 20$ К, ферромагнитный геликоид	$20 \text{ К} < T < 133$ К, антиферромагнитный геликоид	
Er	$T < 20$ К, ферромагнитный геликоид	$20 \text{ К} < T < 50$ К, циклоидная структура	$50 \text{ К} < T < 85$ К, синусоидальная структура
Tm	$T < 20$ К, коллинеарный ферромагнетик	$20 \text{ К} < T < 60$ К, синусоидальная структура	

магнитной и кристаллографической структур в общем случае не совпадают, не совпадают также периоды вращения проекций магнитных моментов на базисную плоскость и изменений проекций на выделенную ось.

Качественно образование простой геликоидальной структуры можно представить как конкуренцию трех взаимодействий: ферромагнитного — между атомами в соседних слоях, антиферромагнитного — между атомами в плоскостях, следующих за ближайшими, и одноосной кристаллографической анизотропией (этот вид взаимодействия будет рассмотрен в гл. 4), старающейся уложить магнитные моменты в базисную плоскость.

Экспериментальные данные о температурах перехода в состояния с ферро- или антиферромагнитным упорядочением для всех редкоземельных металлов представлены на рис. 3.10, а в табл. 3.1 для металлов «тяжелых» редких земель (от Gd до Tm) приведены реализующиеся магнитные структуры и области температур их существования.

Характерным являются низкие температуры антиферромагнитного упорядочения у той части редких земель, у которой происходит заполнение первой половины 4f-оболочки. Резкий скачок имеет место у Gd, который ферромагнетик, и далее с увеличением числа 4f-электронов

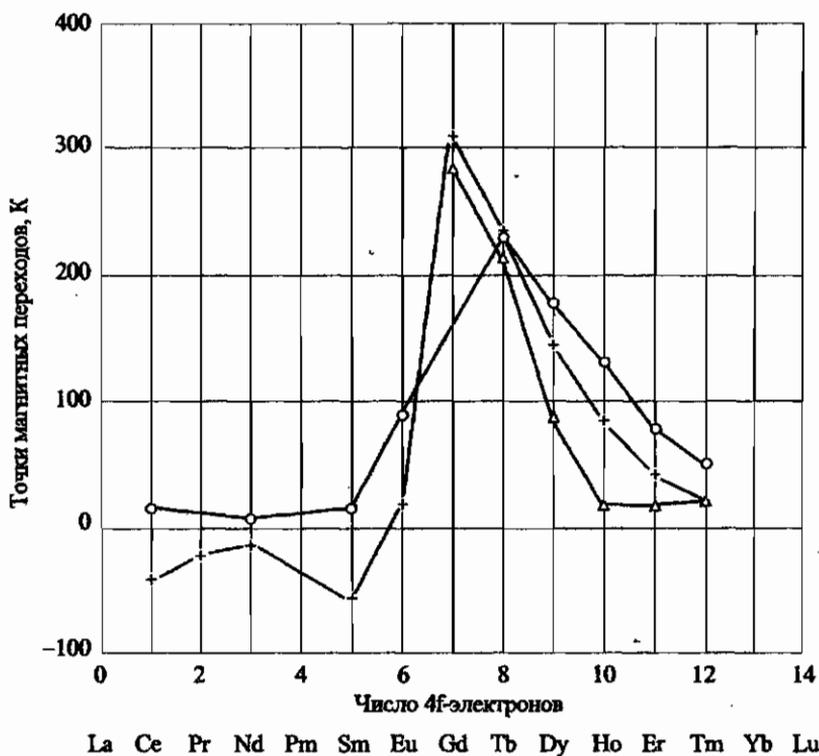


Рис. 3.10. Некоторые характеристики редкоземельных металлов: + — асимптотическая точка Кюри; о — температура перехода в антиферромагнитное состояние; Δ — температура перехода в ферромагнитное состояние

температура магнитного упорядочения падает, а самой низкотемпературной фазой является ферромагнитная. Вообще можно отметить, что положительная парамагнитная точка Кюри у «тяжелых» редких земель свидетельствует о преобладании ферромагнитной связи между магнитными моментами.

3.6. Косвенное обменное взаимодействие

Большинство веществ, обладающих магнитным упорядочением ниже некоторой температуры, не металлы, а диэлектрики или полупроводники. Атомы с магнитным моментом в кристаллической решетке таких соединений не являются ближайшими соседями, их разделяют анионы. Поэтому прямого перекрытия 3d- или 4f-волновых функций нет и,

следовательно, роль прямого обменного взаимодействия ничтожна, так же как и косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости. Обменное взаимодействие в таких случаях осуществляется через электроны анионов и называется косвенным обменным взаимодействием или, чтобы его отличить от взаимодействия через электроны проводимости, сверхобменом, реже, суперобменом.

Модель косвенного обменного взаимодействия через анионы была предложена Крамерсом (1934 г.) и наиболее полно разработана Андерсоном [Anderson, 1950]. Основную идею Крамерса можно продемонстрировать на примере гипотетической цепочки из 3 ионов $M_1-O^{2-}-M_2$. M_1 и M_2 — два катиона переходного металла, у каждого из которых один электрон на d-оболочке. Между катионами находится ион кислорода с двумя электронами на p-оболочке (180° -связь). В основном состоянии все упомянутые электроны локализованы на своих ионах. Что касается их спинов, то у ионов кислорода они спарены, а у катионов никак не скоррелированы ни между собой, ни со спинами электронов кислорода. Далее предполагается, что возможно возбужденное состояние, при котором один из p-электронов кислорода переходит на d-оболочку, скажем, катиона M_2 (рис. 3.11, а). Благодаря сильному внутриатомному обменному взаимодействию по правилу Хунда спины теперь уже двух d-электронов катиона M_2 должны быть параллельны. Оставшийся неспаренный p-электрон на ионе кислорода вступает в антиферромагнитное обменное взаимодействие с d-электроном катиона M_1 , и, таким образом, спины катионов M_1 и M_2 оказываются скоррелированными друг с другом ферромагнитно, что можно трактовать как косвенную обменную связь. Очевидно, что

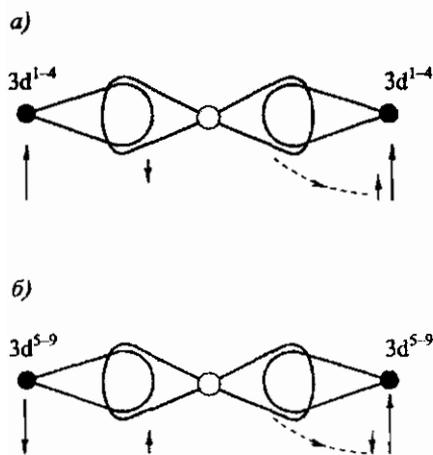


Рис. 3.11. Схематическое изображение косвенного обменного взаимодействия по Крамерсу-Андерсону: а — возбужденное состояние при заполнении 3d-оболочки катионов меньше чем наполовину; б — возбужденное состояние при заполнении 3d-оболочки катионов наполовину и более

спины d-электронов будут параллельны, если d-оболочки катионов заполнены меньше чем наполовину. Если заполнение наполовину или больше, то спин перешедшего p-электрона будет ориентирован антипараллельно суммарному спину d-электронов катиона M_2 , что приведет к антипараллельности спинов d-электронов на катионах M_1 и M_2 , т.е. к антиферромагнитному косвенному обменному взаимодействию (рис. 3.11, б). При такой трактовке связи волновая функция системы должна быть суперпозицией волновых функций основного и возбужденного состояний.

Предполагался учет и других возбужденных состояний, например так называемого поляризованного эффекта, который заключается в спиновой поляризации электронной оболочки аниона. При отсутствии взаимодействия с катионами центры тяжести p-электронов аниона с противоположно направленными спинами совпадают. При наличии катионов с d-электронами из-за обменного взаимодействия между p- и d-электронами потенциальная энергия электронов понижается, если их спины параллельны. Это приводит к оттягиванию p-электронов с соответствующей ориентацией спинов к катионам. Центры тяжести электронов с противоположными спинами уже не совпадают, при этом из-за антипараллельности спинов p-электронов спины d-электронов оказываются скоррелированными антиферромагнитно. Поляризованный эффект невелик, и им обычно пренебрегают.

Рассматривался и механизм образования косвенной обменной связи за счет одновременного перехода двух электронов аниона на оба соседних катиона, например переход $Mn^{2+} - O^{2-} - Mn^{2+}$ в возбужденное состояние $Mn^+ - O - Mn^+$.

Как показали расчеты, в теории обменного взаимодействия Крамерса–Андерсона абсолютная величина эффективного обменного интеграла пропорциональна квадрату интеграла переноса электрона между p-орбиталью кислорода и возбужденной d-орбиталью катиона. Отсюда следует важный вывод: так как элементы p- и d-орбиталей имеют форму вытянутых лепестков (гантелей), то интеграл переноса будет наибольший, когда ионы лежат на одной прямой (180° -связь), т.е. когда перекрытие волновых функций наибольшее; второй вывод, который следует из теории, это чем больше электроотрицательность аниона, тем меньше перекрытие волновых функций его электронов с волновыми функциями соседних катионов. Отсюда следует, что, например, в ряду халькогенидов MnO , MnS , $MnSe$, $MnTe$, в котором электроотрицательность анионов уменьшается, косвенное обменное взаимодействие усиливается. Это действительно наблюдается, хотя есть примеры, когда данное правило и не выполняется. Отметим, что зависимость характера косвенного

обменного взаимодействия от заполнения 3d-оболочки также не всегда определяется по тому правилу, которое следует из рассмотренной простой модели.

Вообще анизотропный характер 3d-орбит магнитных катионов и p-орбит анионов приводит к зависимости перекрытия их волновых функций от взаимной ориентации орбит. Такие возможные ориентации при 180° -связи приведены на рис. 3.12. Как видим, интегралы перекрытия орбиталей, соответствующих уровню e_g , с орбиталями p_π (рис. 3.12, а) и орбиталей, соответствующих уровню t_{2g} , с орбиталями p_σ (рис. 3.12, з) равны нулю, что означает взаимную ортогональность этих пар орбит. Таким образом, при 180° -связях возможно перекрытие e_g - p_σ - и t_{2g} - p_π -орбит, т.е. σ - и π -связи, при этом перекрытие при σ -связи существенно больше, чем при π -связи.

Учет анизотропного характера орбиталей в сочетании с экспериментальными данными по характеру магнитного упорядочения в соединениях с различными 3d-ионами позволили Гуденафу [Гуденаф, 1968] и Канамори [Kanamoto, 1959] сформулировать правила косвенного обменного взаимодействия. В дальнейшем эти полуэмпирические правила нашли подтверждение в теории, развитой Андерсоном. Правила

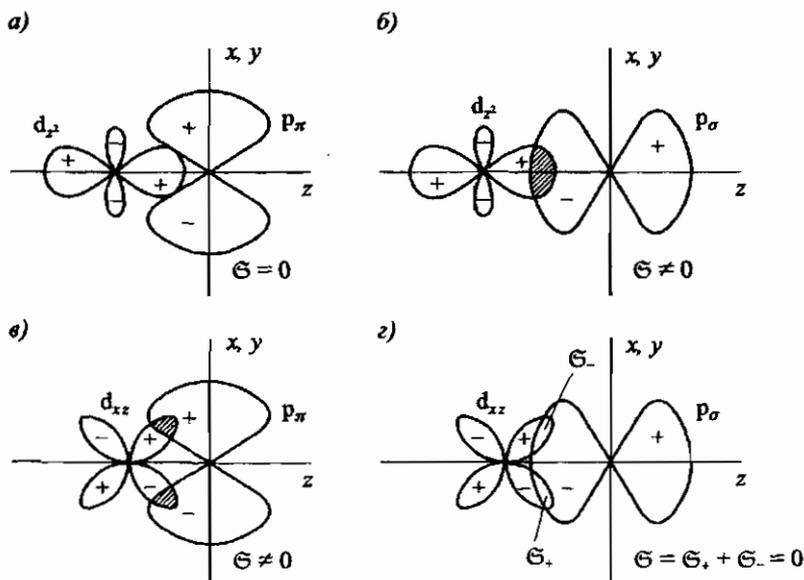


Рис. 3.12. Примеры взаимной ориентации 3d-орбит катионов и p-орбит анионов при 180° -й связи, S — интеграл перекрытия

Гуденафа–Канамори с учетом дополнений Андерсона [Anderson, 1963] формулируются следующим образом:

I. Антиферромагнитное взаимодействие осуществляется, если оба катиона имеют наполовину заполненные орбиты, которые перекрываются

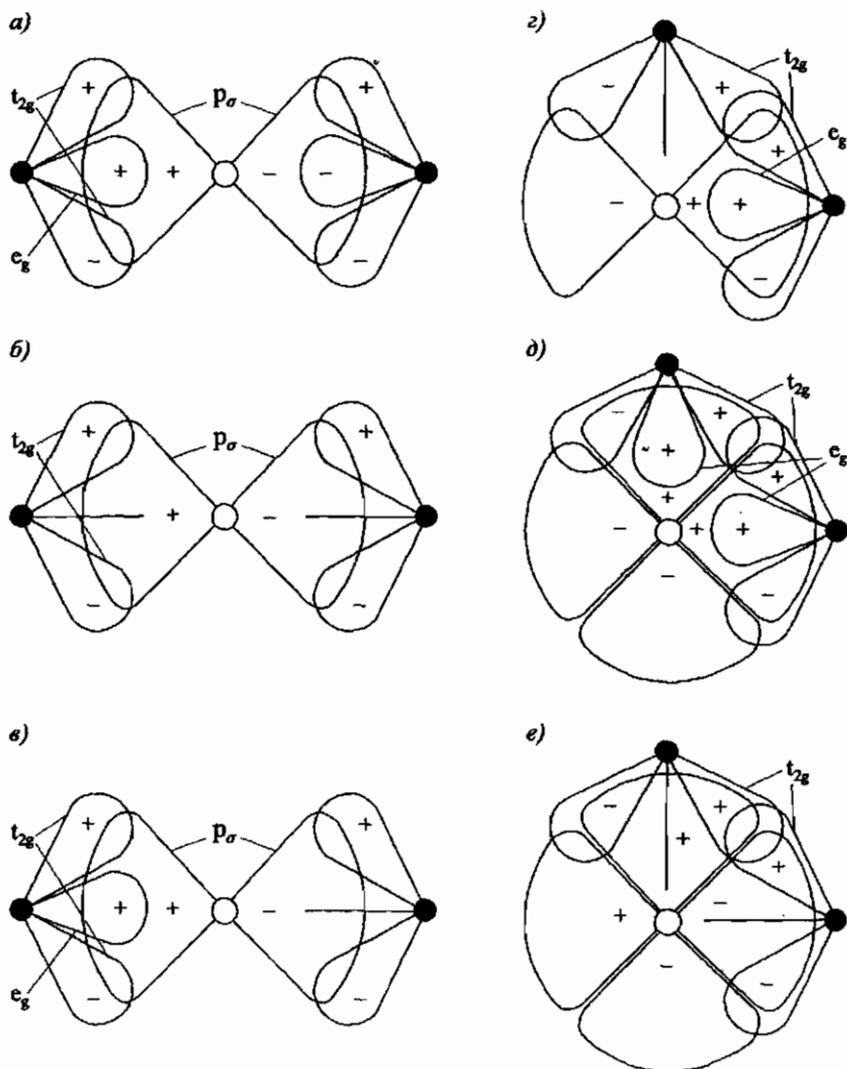


Рис. 3.13. Иллюстрация косвенных 180° -х (а, б, в) и 90° -х (г, д, е) взаимодействий. Черточка вместо лепестка означает незаполненную орбиту

с одной и той же промежуточной орбитой аниона. При октаэдрическом окружении это может быть в следующем трех случаях:

- 1) при 180° -связи, когда наполовину заполненными орбитами являются орбиты e_g -типа и взаимодействие осуществляется через σ -связь (рис. 3.13, а). В этом случае антиферромагнитное взаимодействие особенно сильное;
- 2) при 180° -связи, когда наполовину заполнены орбиты t_{2g} -типа и взаимодействие осуществляется через π -связи (рис. 3.13, б). Такое антиферромагнитное взаимодействие слабее, чем в первом случае, так как меньше перекрытие волновых функций катионов и анионов;
- 3) при 90° -связи, когда у одного катиона наполовину заполненные орбиты принадлежат e_g -типу, а у другого — t_{2g} -типу (рис. 3.13, г). В этом случае одна и та же орбита промежуточного аниона является для первого катиона p_σ , а для второго p_π .

II. Ферромагнитное взаимодействие осуществляется, если наполовину заполненные орбиты расположены так, что не дают отличного от нуля интеграла перекрытия с одной и той же орбитой промежуточного аниона из-за их ортогональности. Это взаимодействие обычно слабее антиферромагнитного и в октаэдрических комплексах имеет место в следующих случаях:

- 1) при 180° -связи, если у одного катиона наполовину заполнена орбита e_g -типа, а у другого — орбита t_{2g} -типа, т.е. с одной стороны — σ -связь, а с другой — π -связь (рис. 3.13, в);
- 2) при 90° -связи, если у обоих катионов наполовину заполнены орбиты одного и того же типа, т.е. e_g и e_g (рис. 3.13, д) или t_{2g} и t_{2g} (рис. 3.13, е). В этом случае связь σ - σ или π - π . 90° -взаимодействие слабее 180° -взаимодействия.

Обменное взаимодействие между магнитными катионами, находящимися в октаэдрах, удобно проиллюстрировать на примере соединений, имеющих структуру типа перовскита, в которой 3d-ионы (ионы В на рис. 3.14) расположены в центре октаэдров, в вершинах которых находятся ионы кислорода или фтора. Обычно соединения с этой структурой имеют элементарную ячейку либо кубическую, либо несколько искаженную, чаще всего ромбическую, и, строго говоря, в таком случае определяющее обменное взаимодействие не совсем 180° -е, но это, как правило, мало отражается на характере взаимодействия. Зная распределение 3d-электронов по орбиталям t_{2g} и e_g типов для переходных элементов

группы железа, можно сопоставить экспериментальные данные о магнитных структурах с правилами Гуденафа–Канамори–Андерсона.

В соединениях YFeO_3 , LaFeO_3 , FeF_3 , CoF_3 ионы железа трехвалентные и наполовину заполнены как t_{2g} , так и e_g -орбиты. Лепестки e_g -орбит располагаются так, как это показано на рис. 3.15, а. Поэтому магнитная структура определяется в первую очередь наиболее сильным антиферромагнитным взаимодействием по правилу I, 1, и у каждого магнитного

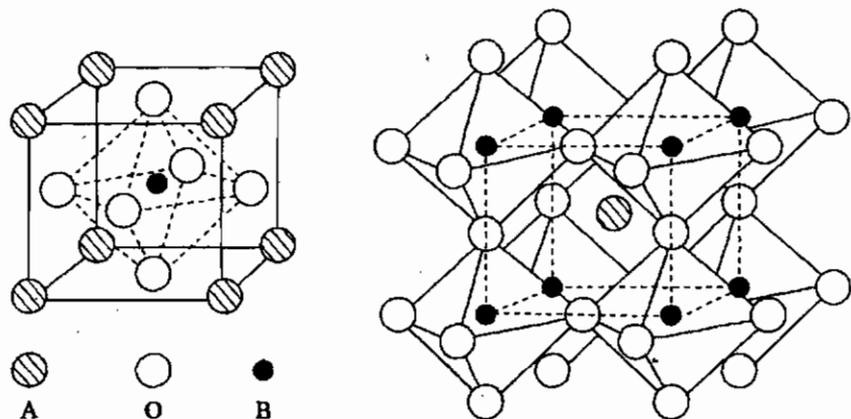


Рис. 3.14. Структура типа перовскита

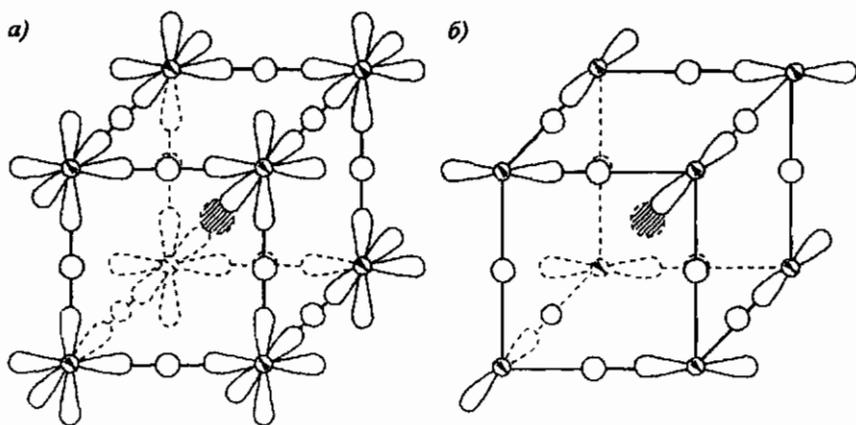


Рис. 3.15. Расположение e_g -орбиталей $3d$ -катиона в структуре перовскита: а — при электронной конфигурации $3d^5$; б — при электронной конфигурации $3d^4$

иона ближайший магнитный сосед имеет противоположное направление магнитного момента. Такая же магнитная структура у LaCrO_3 , CaMnO_3 и SrF_3 . Причем e_g -орбиты у 3d-ионов в этих соединениях не заняты, и взаимодействие осуществляется по правилу 1,2 и является антиферромагнитным. В случае LaMnO_3 у Mn^{3+} в e_g -состоянии находится один электрон. Считается, что из-за искажения элементарной ячейки вырождение этого уровня снимается и электрон находится на d_{z^2} -орбите, при этом происходит упорядочение в расположении лепестков данных орбит (рис. 3.15, б). Таким образом, в горизонтальных плоскостях связь, близкая к 180° -й, через анион соответствует правилу II, 1 и является ферромагнитной, а между горизонтальными плоскостями она соответствует правилу I, 2 и антиферромагнитная.

3.7. Антиферромагнетики

Как мы видели, обменное взаимодействие может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным, требующим антипараллельной ориентации магнитных моментов взаимодействующих атомов. Если антиферромагнитное взаимодействие является определяющим, то магнитное упорядочение может быть таким, что макроскопическая намагниченность будет равна нулю. Предположение о возможности существования подобных магнитных структур впервые было сделано Ландау [Ландау, 1933], который считал, что в галлоидных солях 3d-элементов, имеющих слоистую кристаллическую структуру, в слоях между магнитными атомами взаимодействие ферромагнитное и магнитные моменты ионов параллельны, а между слоями — антиферромагнитное и магнитные моменты слоев антипараллельны. Таким образом, суммарная намагниченность равна нулю. Вещества с магнитным упорядочением, но не обладающие макроскопической намагниченностью, называются антиферромагнетиками.

У антиферромагнетиков при возникновении магнитного упорядочения обычно имеют место максимумы магнитной восприимчивости, теплоемкости и другие аномалии, характерные для фазового перехода второго рода. Хотя такого рода аномалии на температурных зависимостях наблюдались у многих соединений, прямые экспериментальные доказательства антиферромагнитного упорядочения были получены только при нейтронографических исследованиях Шаллом и др. [Shull *et al.*, 1951a; Shull *et al.*, 1951b]. Наличие магнитного момента у нейтрона приводит к взаимодействию нейтрона с магнитными моментами атомов в кристаллической решетке. Благодаря такому взаимодействию поток монохроматических нейтронов испытывает дифракцию не только на периодически расположенных в пространстве атомных ядрах, но и на

Таблица 3.2

Магнитные характеристики некоторых антиферромагнетиков

Вещество	T_N , К	θ_a , К
MnO	116	-610
MnS	165	-528
MnF ₂	67	-82
MnF ₃	47	8
RbMnF ₃	55	-190
FeF ₂	79	-117
FeCl ₂	24	48
FeO	198	-570
FeSO ₄	21	-30,5
CoO	291	-330
CoF ₂	37,7	-52,7
NiO	525	-2470
NiCl ₂	52	67
KNiF ₃	253	-843
KCuF ₃	220	-355
CuSO ₄	34,5	-77,5
CuF ₂ · 2H ₂ O	26	-37
Cr ₂ O ₃	307	-485

периодически расположенных магнитных моментах, рассеяние на которых по интенсивности сравнимо с рассеянием на ядрах. То, что так называемые магнитные рефлексы связаны с магнитным упорядочением, легко проверяется: выше температуры магнитного упорядочения они не наблюдаются. Это иллюстрируют приведенные на рис. 3.16 нейтронограммы MnO. Магнитная структура этого оксида, полученная на основании нейтронограммы, показана на рис. 3.17. Оказалось, что антиферромагнетизм — явление очень распространенное. Практически всегда при такой концентрации атомов 3d-металлов в кристаллах, при которой обменное взаимодействие осуществляется через 1–2 аниона, происходит антиферромагнитное упорядочение. Антиферромагнетиками являются и некоторые 3d-металлы, а именно хром и марганец, а также, как уже упоминалось, ряд редких земель. Некоторые из антиферромагнетиков представлены в табл. 3.2.

Магнитная система антиферромагнетика включает в себя две или более так называемые магнитные подрешетки, каждая из которых состоит из атомов, магнитные моменты которых параллельны, но векторная сумма намагниченностей подрешеток равна нулю. Наиболее простым

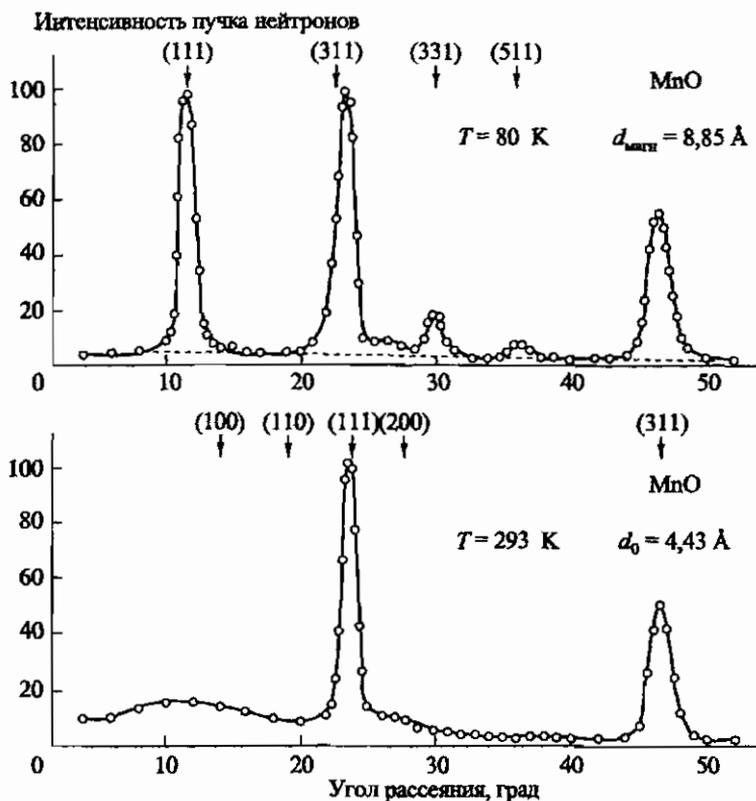


Рис. 3.16. Нейтронограммы MnO при температурах ниже ($T = 80 \text{ K}$) и выше ($T = 293 \text{ K}$) точки Нееля; $d_{\text{магн}}$ и d_0 — параметры магнитной и кристаллографической элементарных ячеек

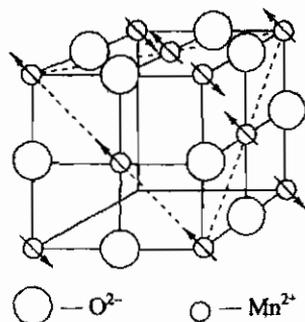


Рис. 3.17. Магнитная структура MnO. Стрелками показаны направления магнитных моментов

случаем является коллинеарная структура, при которой намагниченности подрешеток коллинеарны и делятся на антипараллельные пары.

3.7.1. Теория молекулярного поля

Теория антиферромагнетика с двумя магнитными подрешетками в приближении теории молекулярного поля была создана Неелем [Neel, 1948]. Пусть атомы А и В образуют простую кубическую решетку (рис. 3.18) и магнитные моменты атомов А направлены в одну сторону, а атомов В — в противоположную, что отражено на рис. 3.18 знаками «+» и «-». Считаем, что атомы А и В различаются только направлением магнитного момента. Намагниченности подрешеток обозначим через M_A и M_B . Предполагается, что молекулярные поля, действующие на ионы, являются суммой двух полей, одно из которых пропорционально M_A , а другое — M_B . Таким образом, для молекулярных полей, действующих на ионы А (H_{mA}) и ионы В (H_{mB}), в самом общем виде можно написать:

$$H_{mA} = w_{AA}M_A + w_{AB}M_B, \quad (3.60)$$

$$H_{mB} = w_{BA}M_A + w_{BB}M_B.$$

Будем считать, что узлы, в которых находятся ионы А и В, эквивалентны, поэтому $w_{AA} = w_{BB} = w_1$. Естественно также считать, что $w_{AB} = w_{BA} = w_2$. Так как рассматривается антиферромагнетик, то $M_A = -M_B$. С учетом всего этого равенства (3.60) приобретают вид:

$$H_{mA} = (w_1 - w_2)M_A, \quad (3.61)$$

$$H_{mB} = (w_1 - w_2)M_B.$$

Коэффициент $w_2 < 0$ и $|w_2| \gg w_1$, так как атомы своей подрешетки находятся во второй координационной сфере и взаимодействие между ними слабее, чем между атомами, находящимися в разных подрешетках. Выражения для молекулярных полей аналогичны формуле (3.1) для

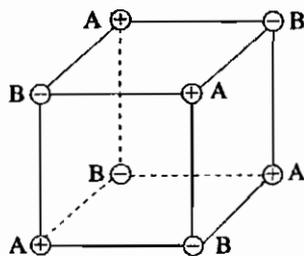


Рис. 3.18. Пример простой кубической антиферромагнитной решетки. Магнитные моменты атомов А и В направлены в противоположные стороны

ферромагнетика, поэтому, используя эту аналогию, вместо (3.2) для намагниченностей подрешеток можно сразу записать:

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{1}{2} \mu_0 N L \left(\frac{\mu_0 (w_1 - w_2) M_A}{kT} \right), \\ M_B &= \frac{1}{2} \mu_0 N L \left(\frac{\mu_0 (w_1 - w_2) M_B}{kT} \right). \end{aligned} \quad (3.62)$$

Здесь μ_0 — магнитный момент иона, N — число магнитных ионов в единице объема. Намагниченность подрешеток можно было выразить и через функцию Бриллюэна. Температурные зависимости намагниченностей подрешеток, получающиеся из решения уравнений (3.62), имеют тот же характер, что и температурная зависимость спонтанной намагниченности ферромагнетика (см. рис. 3.2). Температура, при которой появляется намагниченность подрешеток, называется температурой, или точкой, Нееля (T_N). Ее можно определить тем же путем, что и температуру Кюри ферромагнетика, и по аналогии с (3.12) получим:

$$T_N = \frac{\mu_0^2 N (w_1 - w_2)}{6k}. \quad (3.63)$$

Рассмотрим теперь температурную зависимость магнитной восприимчивости. При приложении магнитного поля вдоль намагниченностей подрешеток их намагниченности уже не будут одинаковы по величине, и вместо выражений (3.62) следует написать

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{1}{2} \mu_0 N L \left(\frac{\mu_0 (H + w_1 M_A + w_2 M_B)}{kT} \right), \\ M_B &= \frac{1}{2} \mu_0 N L \left(\frac{\mu_0 (H + w_2 M_A + w_1 M_B)}{kT} \right). \end{aligned} \quad (3.64)$$

Здесь считалось, что поле действует в положительном направлении. Продифференцируем эти уравнения по H :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_A}{\partial H} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu_0^2 N}{kT} L'(\alpha_1) \left(1 + w_1 \frac{\partial M_A}{\partial H} + w_2 \frac{\partial M_B}{\partial H} \right), \\ \frac{\partial M_B}{\partial H} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu_0^2 N}{kT} L'(\alpha_2) \left(1 + w_2 \frac{\partial M_A}{\partial H} + w_1 \frac{\partial M_B}{\partial H} \right). \end{aligned} \quad (3.65)$$

Здесь α_1 и α_2 — аргументы функций Ланжевена (3.64) для А- и В-подрешеток соответственно. Сложив уравнения (3.65), получим выражение

для восприимчивости:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial(M_A + M_B)}{\partial H} = \frac{\mu_0^2 N}{2kT} L'(\alpha_1) \left[2 + (w_1 + w_2) \frac{\partial M_A}{\partial H} + (w_1 + w_2) \frac{\partial M_B}{\partial H} \right]. \quad (3.66)$$

Рассмотрим теперь парамагнитную область температур. Поскольку здесь $\alpha_i \ll 1$, то в разложениях функции Ланжевена (2.24) можно оставить только первый член, и тогда $L'(\alpha_i) = 1/3$. Подставляя это значение $L'(\alpha_i)$ в (3.66) и разрешая относительно χ , имеем

$$\chi = \frac{\mu_0^2 N}{3k(T - \theta_a)} = \frac{C}{T - \theta_a}, \quad (3.67)$$

где θ_a — асимптотическая, или парамагнитная, точка Кюри:

$$\theta_a = \frac{\mu_0^2 N (w_1 + w_2)}{6k} \quad \text{и} \quad C = \frac{\mu_0^2 N}{3k}. \quad (3.68)$$

Получилась зависимость, аналогичная закону Кюри-Вейсса для ферромагнетиков, но поскольку $w_2 < 0$ и $|w_2| > w_1$, то $\theta_a < 0$. Подставив (3.63) и (3.68) в (3.67) получим, что в точке Нееля $\chi = -1/w_2$.

Закон Кюри для парамагнетиков и законы Кюри-Вейсса для ферро- и антиферромагнетиков можно рассматривать как единый закон Кюри. Различие только в том, что у ферромагнетиков благодаря положительному коэффициенту молекулярного поля эффективная температура понижается, а у антиферромагнетиков из-за превалирующего влияния отрицательного молекулярного поля со стороны другой подрешетки эффективная температура повышается. Другими словами, если в случае ферромагнетиков обменное взаимодействие стремится все магнитные моменты сделать параллельными, т.е. увеличить восприимчивость, то в случае антиферромагнетиков обменное взаимодействие стремится обратить намагниченность в нуль и, следовательно, восприимчивость уменьшить. Из формул (3.63) и (3.68) вытекает, что

$$\frac{\theta_a}{T_N} = \frac{w_1 + w_2}{w_1 - w_2}. \quad (3.69)$$

Отсюда видно, что $|\theta_a| = T_N$, если $w_1 \ll |w_2|$, т.е. если влияние своей подрешетки пренебрежимо мало. В общем случае $|\theta_a|$ может быть и меньше, и больше T_N . Если взаимодействие со своей подрешеткой ферромагнитное, то с его ростом $|\theta_a|$ уменьшается, если же антиферромагнитное, то увеличивается.

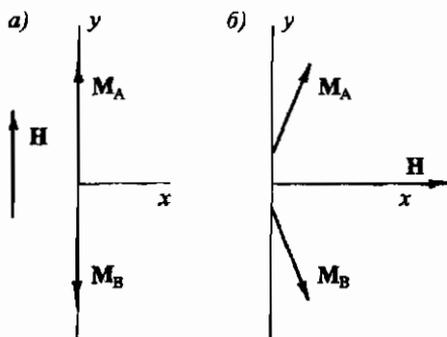


Рис. 3.19. Направления намагниченностей двухподрешеточного антиферромагнетика при поле, приложенном параллельно (а) и перпендикулярно (б) антиферромагнитной оси

Ниже точки Нееля необходимо различать восприимчивость в поле, перпендикулярном (χ_{\perp}) и параллельном (χ_{\parallel}) антиферромагнитной оси. Эти ситуации схематически изображены на рис. 3.19. Если поле приложено перпендикулярно антиферромагнитной оси (рис. 3.19, а), то магнитные моменты ионов, а следовательно, и намагниченности подрешеток повернутся к оси x и для компонент молекулярного поля, действующего на ионы А-подрешетки, можно написать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_{\text{mA}})_x &= w_1 M_{Ax} + w_2 M_{Bx}, \\ (\mathbf{H}_{\text{mA}})_y &= w_1 M_{Ay} + w_2 M_{By}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Так как подрешетки симметричны, то

$$M_{Bx} = M_{Ax}, \quad M_{By} = -M_{Ay}. \quad (3.71)$$

Учитывая (3.71), уравнения (3.70) переписуются в виде

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_{\text{mA}})_x &= (w_1 + w_2) M_{Ax}, \\ (\mathbf{H}_{\text{mA}})_y &= (w_1 - w_2) M_{Ay}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Отношение M_{Ax}/M_{Ay} равно отношению полей, направленных, соответственно, вдоль осей x и y . Так как вдоль оси y действует помимо молекулярного и внешнее поле, то для отношения компонент намагниченностей имеем:

$$\frac{M_{Ax}}{M_{Ay}} = \frac{H + (\mathbf{H}_{\text{mA}})_x}{(\mathbf{H}_{\text{mA}})_y} = \frac{H + (w_1 + w_2) M_{Ax}}{(w_1 - w_2) M_{Ay}}. \quad (3.73)$$

Решая это уравнение относительно M_{Ax} , получим

$$M_{Ax} = -\frac{H}{2w_2}. \quad (3.74)$$

Учитывая (3.71), для χ_{\perp} напишем:

$$\chi_{\perp} = \frac{M_{Ax} + M_{Bx}}{H} = -\frac{1}{w_2}. \quad (3.75)$$

Таким образом, χ_{\perp} не зависит от температуры.

Рассмотрим теперь χ_{\parallel} . В этом случае, решая (3.66) относительно восприимчивости и учитывая (3.68), получим

$$\chi_{\parallel} = \frac{3CL'(\alpha)}{T - 3L'(\alpha)\theta_a}. \quad (3.76)$$

Используя правило Лопиталья, найдем, чему равно χ_{\parallel} при $T \rightarrow 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi_{\parallel} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{3CL''(\alpha)\partial\alpha/\partial T}{1 - 3L''(\alpha)\theta_a\partial\alpha/\partial T} = 0. \quad (3.77)$$

В формулах (3.76) и (3.77) необходимо использовать полное выражение для функции Ланжевена, т. е. (2.23). На рис. 3.20 представлены графики температурных зависимостей магнитной восприимчивости в парамагнитной и антиферромагнитной фазах.

Независимость от температуры χ_{\perp} и обращение в нуль χ_{\parallel} при $T \rightarrow 0$ можно объяснить, исходя из самых общих соображений. При антиферромагнитном упорядочении на магнитные атомы в А- и В-подрешетках действуют сильные обменные поля, направленные в противоположные стороны. Если внешнее поле прикладывается перпендикулярно антиферромагнитной оси, то при этом, как уже отмечалось, его действие сводится к небольшому повороту магнитных моментов атомов. Так как внешнее поле много меньше обменного, практически при всех температурах ниже точки Нееля эффект от его воздействия не зависит от температуры.

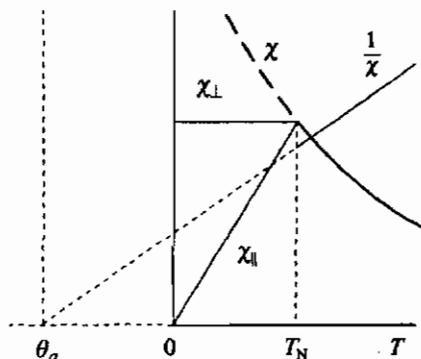


Рис. 3.20. Температурные зависимости χ и $1/\chi$ в парамагнитной области, а также χ_{\perp} и χ_{\parallel} двухподрешеточного антиферромагнетика

В случае приложения внешнего поля параллельно антиферромагнитной оси возникновение намагниченности связано также с поворотом магнитных моментов атомов, но в данном случае поворот обусловлен взаимодействием поля с компонентой магнитных моментов, перпендикулярной антиферромагнитной оси. По мере понижения температуры средняя величина этой компоненты уменьшается и обращается в нуль при $T = 0$, когда достигается полное упорядочение. Взаимодействие поля с компонентами магнитных моментов атомов, направленными вдоль и против обменного поля, действующего на атомы одной и другой подрешеток, не дает вклада в намагниченность, так как, во-первых, внешнее поле на много порядков меньше обменного и, во-вторых, изменения величин этих компонент намагниченности имеют противоположные знаки.

3.7.2. Термодинамическая теория

Для теоретического рассмотрения антиферромагнетиков с успехом применима термодинамическая теория. Как было показано Ландау, по известной симметрии кристалла при температурах выше точки фазового перехода второго рода можно определить возможные классы симметрии в низкотемпературной упорядоченной фазе. Применительно к антиферромагнетикам такое рассмотрение было успешно развито Дзялошинским [Дзялошинский, 1957]. Считается, что магнитные моменты атомов (S_i) локализованы и вблизи точки фазового перехода термодинамический потенциал Φ можно разложить в ряд по степеням компонент векторов S_i . При этом в разложение войдут только четные степени компонент, так как Φ должен быть инвариантным относительно изменения направления всех векторов S_i на обратное. Кроме того, разложение должно быть инвариантным относительно всех преобразований пространственной группы кристалла. Минимум Φ соответствует равновесным S_i , т.е. стабильной магнитной структуре кристалла.

Рассмотрим простейший случай — одноосный антиферромагнетик с двумя магнитными подрешетками в элементарной ячейке. Термодинамический потенциал удобно записать в виде разложения по степеням компонент векторов

$$\mathbf{l} = S_1 - S_2 \quad \text{и} \quad \mathbf{m} = S_1 + S_2, \quad (3.78)$$

которые преобразуются независимо при всех операциях симметрии пространственной группы кристалла. Очевидно, что \mathbf{m} — средний магнитный момент элементарной ячейки, а вектор \mathbf{l} называется вектором антиферромагнетизма или антиферромагнитным вектором. Вблизи точки фазового перехода \mathbf{l} и \mathbf{m} малы и в разложении Φ достаточно учесть

только члены второго порядка. Добавим еще один член четвертого порядка с l^4 , поскольку $l \gg m$. Таким образом, можно написать:

$$\Phi = \frac{A}{2} l^2 + \frac{B}{2} m^2 + \frac{a}{2} m_z^2 + \frac{b}{2} l_z^2 + \frac{C}{4} l^4 - mH. \quad (3.79)$$

Члены, не зависящие от ориентации векторов l и m (следовательно, S_1 и S_2) относительно кристаллографических осей кристалла, соответствуют обменной энергии, третий и четвертый члены представляют энергию анизотропии, природа которой будет рассмотрена в гл. 4, а последний член есть энергия во внешнем магнитном поле. Условия минимума Φ приводят к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial l_x} &= (A + Cl^2)l_x = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial l_y} &= (A + Cl^2)l_y = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial l_z} &= (A + b + Cl^2)l_z = 0. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Отсюда возможны два решения, соответствующие двум состояниям:

$$\begin{aligned} 1) \quad l_z \neq 0, \quad l_x = l_y = 0; \quad l^2 &= -\frac{A+b}{C}, \quad \Phi_1 = -\frac{(A+b)^2}{4C}; \\ 2) \quad l_z = 0; \quad l^2 &= -\frac{A}{C}, \quad \Phi_2 = -\frac{A^2}{4C}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

В парамагнитной области минимуму Φ соответствует $m = l = 0$, поэтому $A > 0$ и $B > 0$. Ниже точки перехода $B > 0$, так как иначе кристалл был бы ферромагнитным, а $A < 0$. Из сравнения Φ_1 и Φ_2 из (3.81) следует, что ориентация вектора антиферромагнетизма по выбранной оси (z) или в плоскости, перпендикулярной ей, зависит от знака b . При $b < 0$ вектор l ориентирован вдоль оси, при $b > 0$ — перпендикулярно ей. В точке фазового перехода коэффициент A (или $A + b$, но $|A| \gg |b|$) обращается в нуль, поэтому его можно разложить в ряд по степеням $(T - T_N)$, и если ограничиться первым членом, то

$$A = \lambda(T - T_N). \quad (3.82)$$

Откуда, учитывая (3.81), получим температурную зависимость намагниченностей подрешеток

$$l = \left[\frac{\lambda}{C} (T_N - T) \right]^{1/2}. \quad (3.83)$$

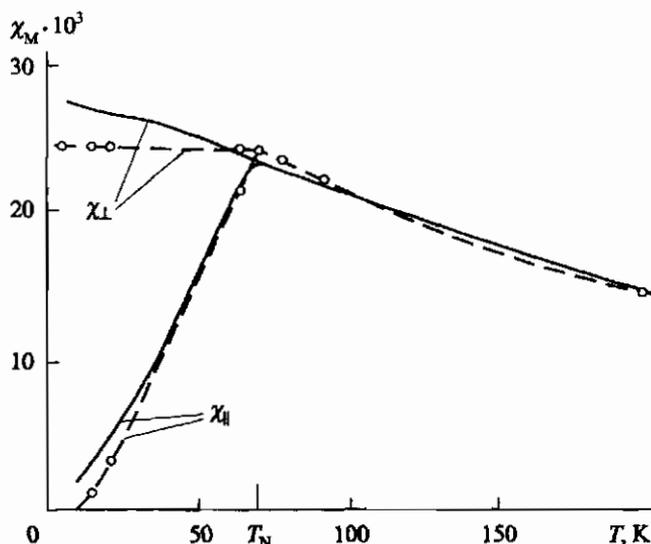


Рис. 3.21. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла MnF_2 . Кривая с точками — по данным [Bizette & Tsai, 1954]; сплошная кривая — по данным [Stout & Griffel, 1949]

В парамагнитной области $l = 0$, и минимизация потенциала (3.79) при $H \neq 0$ по трем компонентам m приводит к следующим формулам:

$$m_x = \frac{H_x}{B}; \quad m_y = \frac{H_y}{B}; \quad m_z = \frac{H_z}{B + a}. \quad (3.84)$$

Таким образом, коэффициент B есть обратная восприимчивость. Отметим, величина a определяет анизотропию восприимчивости в парамагнитной области, которая невелика, так как $B \gg a$. Возможно рассмотрение восприимчивости и в антиферромагнитной области, а также анализ поведения антиферромагнетика в сильных полях (см. п. 6.1). Термодинамическое рассмотрение антиферромагнетиков особенно интересно при сложных магнитных структурах, где удастся, исходя из структуры и симметрии кристалла, предсказать возможные магнитные структуры.

Пример температурной зависимости магнитной восприимчивости, полученной экспериментально, приведен на рис. 3.21. Следует отметить, что столь хорошее согласие с простой теорией наблюдается не часто. При сложных магнитных структурах максимума магнитной восприимчивости в точке Нееля может и не наблюдаться. При температуре Нееля, как это и должно быть при фазовом переходе второго рода, имеет место максимум теплоемкости, который особенно хорошо проявляется в тех

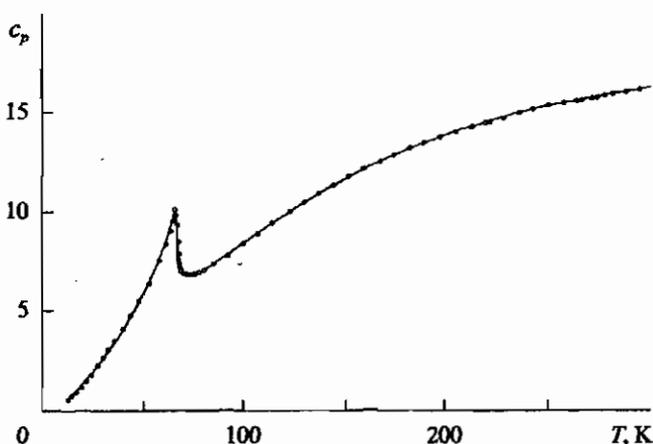


Рис. 3.22. Температурная зависимость теплоемкости MnF_2 [Stout & Adams, 1942]

случаях, когда фазовый переход происходит при низкой температуре и решеточная часть теплоемкости невелика (рис. 3.22).

3.8. Магнитная симметрия

При изучении кристаллов большое значение имеет учение о симметрии, которое не только важно для описания их структуры, но и дает также возможность предсказывать симметрию физических свойств и существование различных эффектов. У кристаллов с магнитным упорядочением помимо атомов, симметрия расположения которых описывается в рамках обычной кристаллографии, в узлах кристаллической решетки, а чаще только в части узлов находятся магнитные моменты. Отсюда следует, что если включить в рассмотрение эти моменты, то классическое описание симметрии кристалла уже не будет справедливо. Необходимо учесть наличие магнитных моментов, которые являются аксиальными векторами, или псевдовекторами с симметрией $\frac{\infty}{m}$, и их можно представить как круговые токи (рис. 3.23).

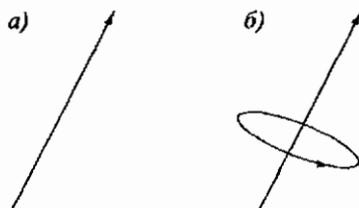


Рис. 3.23. Полярный (а) и аксиальный (б) векторы

Все уравнения механики являются инвариантными относительно изменения знака времени, т.е. замены t на $-t$. Обозначим эту операцию как R . Очевидно, что операция R , действуя на токи, изменяет их направление на обратное и для магнитного момента атома можно написать, что

$$R\mu(\mathbf{r}) = -\mu(\mathbf{r}), \quad (3.85)$$

т.е. направление магнитного момента изменяется на обратное. Если операция R сама по себе является операцией симметрии кристалла, то это значит, что в кристалле нет магнитного упорядочения. Это очевидно, так как, с одной стороны, раз R — операция симметрии, то

$$R\mu(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r}), \quad (3.86)$$

с другой стороны, справедливо (3.85). Оба равенства совместимы только при $\mu(\mathbf{r}) = 0$. На особенность операции инверсии времени по отношению к магнитным свойствам впервые было указано Ландау и Лифшицем [Ландау и Лифшиц, 1964].

Рассмотрим теперь на примере простой объемноцентрированной решетки, к каким изменениям ее симметрии приведет ферромагнитное упорядочение магнитных моментов в ее узлах. Некоторые элементы симметрии такой ячейки приведены на рис. 3.24, *а*. С появлением магнитного упорядочения (рис. 3.24, *б*) исчезают ось четвертого порядка и одна из зеркальных плоскостей. Вместо них появляются две новые операции симметрии, одну из которых можно представить как совокупность оси

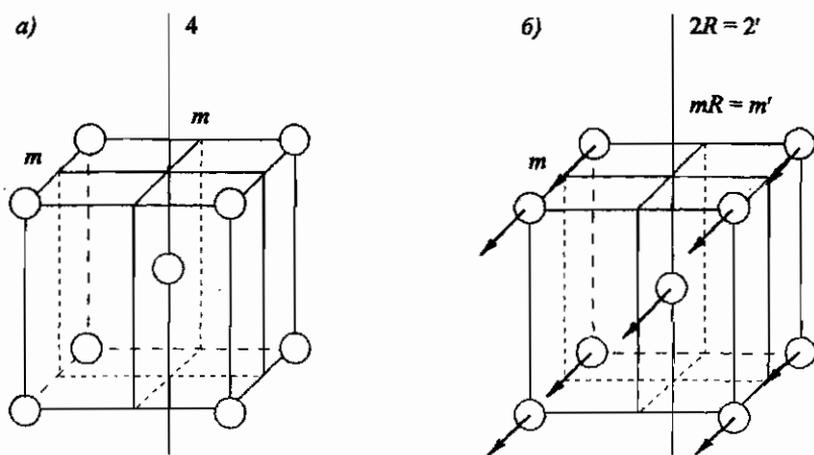


Рис. 3.24. Объемноцентрированная кубическая элементарная ячейка без магнитного упорядочения (*а*) и с магнитным упорядочением (*б*)

второго порядка и операции R , т.е. $2R$, а вторую — как совокупность зеркальной плоскости и операции R , т.е. mR . Итак, наличие магнитного упорядочения может приводить к появлению новых элементов симметрии, которые являются комбинацией обычных элементов симметрии с операцией R .

Шубниковым [Шубников, 1951] была развита теория так называемой черно-белой симметрии или антисимметрии, которая являлась результатом введения новой операции — операции антисимметрии, преобразующей точку (фигуру) в точку (фигуру) другого цвета. В отличие от операции отождествления 1 (перехода системы в саму себя), операция антиотождествления была обозначена как $1'$. Операция $1'$ может описать изменение любого свойства фигуры на противоположное и, в частности, изменение направления магнитного момента на противоположное. Поэтому операции R и $1'$ изоморфны. Если обозначить через g любую кристаллографическую операцию симметрии, то соответствующая ей антиоперация g' является комбинацией этой операции и операции антиотождествления, т.е. $g' = g1'$. Очевидно, что в случае магнитной симметрии $g' \equiv gR$. Далее будем пользоваться только интернациональными обозначениями и под $1'$ понимать операцию R . Тогда кристаллографическим операциям поворота $1, 2, 3, 4, 6$ и инверсионным поворотам $\bar{1}, \bar{2}(=m), \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ соответствуют антиповороты $1', 2', 4', 6'^*$ и инверсионные антиповороты $\bar{1}', \bar{2}'(=m), \bar{3}', \bar{4}', \bar{6}'$. Таким образом, операции магнитной симметрии $2R$ и mR (рис. 3.24, б) в интернациональных обозначениях запишутся, соответственно, как $2'$ и m' .

Введение операции $1' = R$ увеличивает число точечных и пространственных групп. Вывод всех точечных групп (классов) магнитной симметрии был сделан Шубниковым в терминах черно-белой симметрии и Тавгером и Зайцевым [Тавгер и Зайцев, 1956; Тавгер, 1958] в терминах магнитной симметрии. Всего имеется 122 класса магнитной симметрии. При этом 32 класса не содержат ни $1'$, ни g' . Это так называемые белые, или одноцветные, или полярные классы. Они обозначаются как обычные кристаллографические классы. Еще 32 класса содержат $1'$ саму по себе. Это серые, или бесцветные, или нейтральные классы. К обычным кристаллографическим обозначениям добавляется $1'$, например $321', m3m1'$. На то, что точечная группа серая, указывает также наличие в символе знака $3'$. Так, вместо $321'$ можно написать $3'2$, а вместо $m3m1'$ — $m3'm$. Далее оставшиеся 58 классов (черно-белые, или двухцветные, или смешанной полярности) не содержат $1'$, но содержат наряду с кристаллографическими операциями также антиоперации g' .

*) Операция $3'$ не является элементом симметрии, так как трехкратное повторение $3'$ эквивалентно операции $1'$.

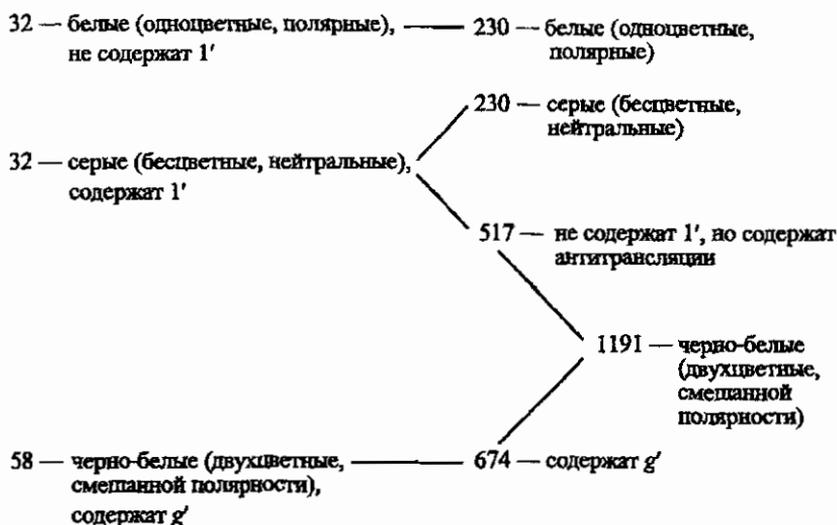


Рис. 3.25. Связь между шубниковскими группами и точечными магнитными группами

Ферромагнетизм допускает 31 класс, из которых 13 белые и 18 черно-белые. Все 122 класса допускают магнитное упорядочение. Что касается пара- и диамагнетиков, то они описываются серыми классами, но, как мы увидим ниже, к серым же классам относятся и некоторые антиферромагнетики.

Пространственные группы магнитной симметрии, называемые шубниковскими группами, наряду с преобразованиями обычных пространственных групп — трансляциями, инверсионными и винтовыми поворотами на $\pi/2$ и $\pi/3$ и кратными им, зеркальными и скользящими отражениями и инверсией — содержат также преобразования в сочетании с инверсией времени — антитрансляции; обычные, инверсионные и винтовые антиповороты; зеркальные и скользящие антиотражения, а также антиинверсии. Всего насчитывается 1651 шубниковская группа [Заморзаев, 1957], которые можно разбить на несколько групп (рис. 3.25).

Имеется 230 шубниковских групп, которые являются белыми (полярными, одноцветными), т.е. не содержат никаких антиопераций и совпадают с обычными федоровскими группами. Этим шубниковским группам соответствуют белые точечные группы. Далее имеется 230 серых (нейтральных, бесцветных) шубниковских групп, которые наряду с обычными операциями симметрии содержат операцию антиотождествления. Таким шубниковским группам соответствуют серые (бесцветные, нейтральные) точечные группы. Остальные шубниковские группы, а именно 1191,

Таблица 3.3

**Распределение кристаллов с различными магнитными свойствами
по группам магнитной симметрии**

Шубниковские группы	Точечные группы		
	90 белых и черно-белых точечных групп		32 серые точечные группы
	31 ферромагнитная группа	59 антиферромагнитных групп	
1421 белая и черно-белая группа	Ферромагнетики (275 шубниковских групп)	Антиферромагнетики (629 шубниковских групп)	Антиферромагнетики; магнитная ячейка больше химической (517 шубниковских групп)
230 серых групп	—	—	Без магнитной структуры (230 шубниковских групп)

черно-белые (двухцветные, смешанной полярности), из них 517 содержат операцию антипереноса. В кристаллах, входящих в эту группу, антиферромагнитная элементарная ячейка не совпадает с химической — происходит удвоение по 1, 2 или 3 параметрам и при немагнитных воздействиях макроскопические магнитные свойства не проявляются. Такие шубниковские группы относятся к серым точечным группам. Прочие 674 черно-белые шубниковские группы не содержат антипереносов и операции $1'$ и относятся к 58 черно-белым точечным группам. Распределение кристаллов по группам магнитной симметрии приведено в табл. 3.3.

Следует отметить, что учение о магнитной симметрии в рамках шубниковских групп неприменимо к геликоидальным и зонтичным магнитным структурам в тех случаях, когда такие структуры не обладают трансляционной периодичностью.

3.9. Ферримагнетики

На примере редкоземельных металлов мы видели, что магнитное упорядочение может быть весьма сложным, и там это связано с особенностью обменного взаимодействия. Но, оказывается, могут быть случаи, при которых магнитное упорядочение не сводится к ферро- или антиферромагнетизму. Хотя упорядочение магнитных моментов в такого рода соединениях и обусловлено антиферромагнитным обменным взаимодействием,

но эти соединения обладают спонтанной намагниченностью, и причем значительной, что делает их больше похожими на ферромагнетики. Такие соединения получили название ферримагнетиков. Классическим примером ферримагнетиков являются ферриты шпинели.

3.9.1. Ферриты шпинели

Ферриты шпинели кристаллизуются в структуре минерала шпинели $MgAl_2O_4$. Общую формулу ферритов шпинелей можно записать как $MO-Fe_2O_3$, где M — двухвалентные ионы металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} или комбинация одно- и трехвалентного металлов, например $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ ($Li_{0,5}^+Fe_{0,5}^{3+}O-Fe_2O_3$).

Структура шпинели является одной из плотных кубических упаковок шаров, в узлах которых находятся большие по размерам ($r = 1,3 \text{ \AA}$) ионы кислорода, образующие гранецентрированную решетку. В такой плотной шаровой упаковке имеются междуузлия двух типов: тетраэдрические — в центрах тетраэдров, в вершинах которых находятся ионы кислорода, и октаэдрические — в центрах октаэдров из ионов кислорода. Число тетраэдрических междуузлий равно удвоенному количеству узлов плотной упаковки (в данном случае кислорода), а число октаэдрических междуузлий в два раза меньше. В междуузлиях обоих видов располагаются ионы металлов, имеющие ионный радиус $r = (0,6 \div 0,8) \text{ \AA}$, но не все тетраэдрические и октаэдрические междуузлия, которые дальше будем называть тетраэдрическими и октаэдрическими положениями, заняты ионами металлов, поэтому имеется возможность различных отклонений от идеальной структуры шпинели. На рис. 3.26 представлена элементарная ячейка феррита со структурой шпинели. Обозначены не все атомы, но

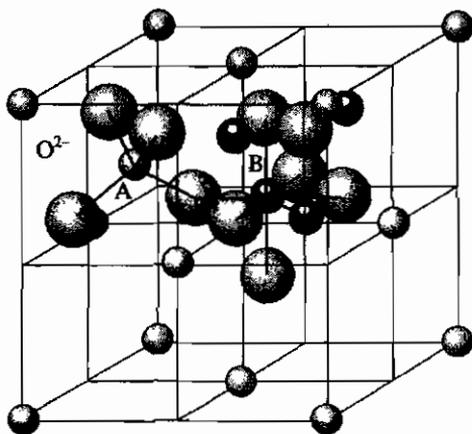


Рис. 3.26. Элементарная ячейка феррита со структурой шпинели

зато выделены соседние октаэдр и тетраэдр, что, как будет видно далее, имеет важное значение при рассмотрении обменных взаимодействий.

Почти все ферриты шпинели кубические и относятся к пространственной группе $O_h^1 - Fd\bar{3}m$. Элементарная ячейка имеет размеры $\sim 8,5 \text{ \AA}$; 8 ионов металла занимают позиции $8(a)$ в центре тетраэдров, 16 — располагаются в позициях $16(d)$ в октаэдрах, а 32 иона кислорода находятся в позициях $32(e)$. Совокупность тетраэдрических положений обычно называют подрешеткой А, а октаэдрических — подрешеткой В. По распределению ионов металла по тетраэдрическим и октаэдрическим положениям ферриты шпинели можно разделить на три группы:

1. Нормальные шпинели — все 2-валентные ионы находятся в тетраэдрических положениях, а все 3-валентные — в октаэдрических. Символически такое распределение можно записать как $(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$. К нормальным шпинелям относятся $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$.
2. Обращенные шпинели — все 2-валентные ионы находятся в октаэдрических положениях, одна половина 3-валентных ионов — также в октаэдрических, а другая — в тетраэдрических. Общую формулу можно записать как $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Обращенными шпинелями являются $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и магнетит $Fe_3O_4 - (Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$.
3. Разупорядоченные шпинели — 2- и 3-валентные ионы металлов распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим положениям произвольно и общую формулу можно записать как $(Fe_{2x}^{3+}M_{1-2x}^{2+})[Fe_{2-2x}^{3+}M_{2x}^{2+}]O_4$. К разупорядоченным шпинелям относится $MgFe_2O_4$.

В обращенных шпинелях в октаэдрической подрешетке разновалентные ионы обычно распределены статистически, но в некоторых случаях ниже определенной температуры происходит их упорядочение, например в литиевом феррите $(Fe^{3+})[Li_{0,5}Fe_{1,5}^{3+}]O_4$ ниже 1000 К образуется дальний порядок в распределении ионов лития и железа. Предполагается, что в магнетите ниже 115 К происходит упорядочение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Долгое время наблюдавшаяся величина намагниченности магнетита оставалась загадкой. Действительно, если магнитные моменты 2- и 3-валентных ионов железа параллельны, то в расчете на формульную единицу, учитывая, что магнитные моменты ионов Fe^{2+} равны $4\mu_B$, а Fe^{3+} — $5\mu_B$, магнитный момент должен составлять $4\mu_B + (5 \cdot 2)\mu_B = 14\mu_B$. Реально же магнитный момент составляет всего $4,1\mu_B$. Объяснение этому было найдено Неелем [Neel, 1948], который предположил, что магнитные моменты ионов, находящихся в октаэдрах и тетраэдрах, направлены антипараллельно, поэтому магнитные моменты ионов Fe^{3+} в октаэдрах и тетраэдрах компенсируют друг друга.

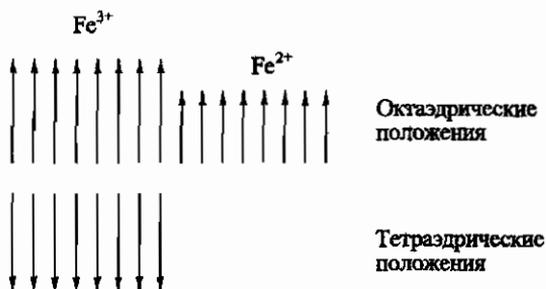


Рис. 3.27. Направления магнитных моментов атомов железа в элементарной ячейке магнетита

В итоге намагниченность равна сумме магнитных моментов ионов Fe²⁺ и по величине совпадает с экспериментальным значением. Схематически эта ситуация представлена на рис. 3.27. Общую формулу с учетом магнитного упорядочения можно записать как $(\overline{\text{Fe}^{3+}})[\overline{\text{Fe}^{2+}}\overline{\text{Fe}^{3+}}]\text{O}_4$. Таким образом, магнитная система состоит из двух коллинеарных, но неэквивалентных магнитных подрешеток — тетраэдрической и октаэдрической; в результате имеется спонтанная намагниченность. Такой случай магнитного упорядочения был назван Неелем ферримангнетизмом. Подобной магнитной структурой обладают и другие ферриты шпинели.

Магнитное упорядочение, предложенное Неелем, находит свое объяснение при рассмотрении косвенных обменных взаимодействий в структуре шпинели. Наиболее сильным взаимодействием является А–О–В. У кислородных тетраэдра и октаэдра — общая вершина (см. рис. 3.26), поэтому расстояния между катионами и ионом кислорода невелики, а угол связи $\sim 125^\circ$, т. е. весьма благоприятен для сверхобмена. Соседние кислородные октаэдры имеют общие ребра и угол связи В–О–В $\sim 90^\circ$, что существенно менее благоприятно для обмена. На слабость взаимодействия В–О–В указывает, например, тот факт, что цинковая шпинель ZnFe_2O_4 , которая является нормальной и все ионы железа которой находятся только в октаэдрах, — это антиферромагнетик с очень низкой точкой Нееля $\sim 9\text{ К}$. И наконец, взаимодействие А–О–А еще слабее. Угол связи здесь $\sim 80^\circ$. Таким образом, по убыванию абсолютной величины обменные интегралы располагаются в ряду $J_{\text{AB}}, J_{\text{BB}}, J_{\text{AA}}$. Все эти взаимодействия антиферромагнитные, и поскольку взаимодействие А–О–В значительно сильнее остальных, то в результате реализуется коллинеарная магнитная структура, предложенная Неелем. Ферримангнетики по существу являются не полностью скомпенсированными антиферромагнетиками.

Правильность магнитной структуры, предложенной Неелем, подтверждается экспериментальными результатами, например изменением величины намагниченности в ряду так называемых смешанных ферритов шпинелей на основе обращенных шпинелей. Замещая часть двухвалентных ионов на ионы Zn^{2+} и учитывая, что ионы цинка предпочитают занимать тетраэдрические положения, получим твердый раствор с общей формулой $(\overline{Fe}_{1-x}^{3+} \overline{Zn}_x^{2+})[\overline{Fe}_{1+x}^{3+} \overline{M}_{1-x}^{2+}]O_4$, из которой видно, что, независимо от вида магнитного иона M^{2+} по мере увеличения концентрации ионов Zn^{2+} из-за уменьшения магнитного момента тетраэдрической подрешетки суммарный магнитный момент должен увеличиваться и стремиться к $10\mu_B$ в расчете на формульную единицу при $x = 1$, т.е. к величине магнитного момента двух ионов Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке. На рис. 3.28 приведены результаты таких исследований. Видно, что при малых x имеется полное соответствие предсказанию модели. Отклонение с ростом x связано с эффектом так называемого диамагнитного разбавления, т.е. с уменьшением концентрации магнитных ионов. Правильность гипотезы Нееля для магнитной структуры ферритов шпинелей была подтверждена также нейтронографическими исследованиями и исследованиями

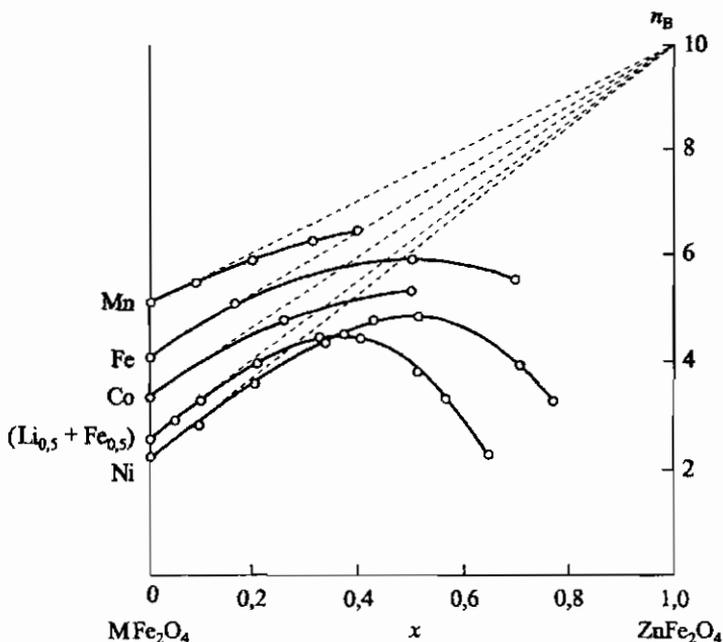


Рис. 3.28. Магнитные моменты насыщения твердых растворов $Zn_x M_{1-x} Fe_2 O_4$ в магнетонах Бора в расчете на формульную единицу [Gorter, 1950]

Таблица 3.4

Распределение катионов, температура Кюри и намагниченности насыщения некоторых простых ферритов шпинелей

Формула	Распределение катионов		Моменты ионов, μ_B		Результирующий момент, μ_B		T_C , °C	$4\pi M_s$, Гс	
	(A)	(B)	(A)	(B)	теор.	эксп.		0 K	300 K
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	Fe^{3+}	$Li_{0,5}^+ + Fe_{1,5}^{3+}$	5	0+2,5	2,5	2,6	575	4200	3900
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Mg^{2+} + Fe^{3+}$	5	0+5	0	1,1	440	1800	1500
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Cu^{2+} + Fe^{3+}$	5	1+5	1	1,3		2000	1700
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Ni^{2+} + Fe^{3+}$	5	2+5	2	2,3	585	3800	3400
$MnFe_2O_4$	$Mn_{0,8}^{2+} + Fe_{0,2}^{3+}$	$Mn_{0,2}^{2+} + Fe_{1,8}^{3+}$	5	5+5	5	4,6	300	7000	5000
$FeFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	5	4+5	4	4,1	585	6400	6000
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Co^{2+} + Fe^{3+}$	5	3+5	3	3,7	520	6000	5300

с помощью эффекта Мёссбауэра. В табл. 3.4 для некоторых простых ферритов шпинелей показано распределение катионов по подрешеткам, а также приведены температуры Кюри и намагниченности насыщения.

3.9.2. Теория Нееля

Неелем [Neel, 1948] была развита теория коллинеарных ферримагнетиков, которая базируется на представлении о молекулярном поле. Ниже рассмотрим основные выводы этой теории. Для простоты будем считать, что в соединении имеются магнитные атомы только одного вида с магнитным моментом μ_0 и концентрацией N . Магнитные атомы занимают два неэквивалентных положения А и В. Пусть λ и μ — доли магнитных ионов в подрешетках А и В соответственно. Таким образом, $\lambda + \mu = 1$. Обозначим через M_A намагниченность при температуре T в том случае, если бы все магнитные атомы находились в подрешетке А, а через M_B — в случае, если бы все магнитные атомы находились в подрешетке В. Тогда действительные намагниченности подрешеток А и В равны, соответственно, λM_A и μM_B и для суммарной намагниченности M имеем:

$$M = \lambda M_A + \mu M_B. \quad (3.87)$$

Эффективные поля, действующие на ионы в А- и В-подрешетках, обозначим, соответственно, как H_A и H_B и будем считать, что каждое из них состоит из двух слагаемых: одно пропорционально намагниченности

своей подрешетки, второе — чужой подрешетки. Для \mathbf{H}_A и \mathbf{H}_B тогда имеем:

$$\mathbf{H}_A = n(\alpha\lambda\mathbf{M}_A - \mu\mathbf{M}_B), \quad (3.88)$$

$$\mathbf{H}_B = n(\beta\mu\mathbf{M}_B - \lambda\mathbf{M}_A), \quad (3.89)$$

где n , $n\alpha$ и $n\beta$ — коэффициенты молекулярного поля ($n > 0$). Взаимодействие между подрешетками считается отрицательным, т.е. намагниченности подрешеток антипараллельны; α и β — безразмерные параметры, знак и величина которых характеризуют внутривидовые взаимодействия в относительных единицах, при этом за единицу измерения принят коэффициент молекулярного поля для междоузельного взаимодействия, т.е. n . В парамагнитной области считается, что выполняется закон Кюри, тогда для намагниченностей подрешеток имеем:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_A &= \frac{C}{T} (\mathbf{H} + \mathbf{H}_A), \\ \mathbf{M}_B &= \frac{C}{T} (\mathbf{H} + \mathbf{H}_B). \end{aligned} \quad (3.90)$$

Здесь $C = N\mu_0^2/(3k)$. Исключая из (3.87)–(3.90) \mathbf{M}_A , \mathbf{M}_B , \mathbf{H}_A и \mathbf{H}_B , получим

$$\mathbf{H} = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{C[T - nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta)]} \mathbf{M}, \quad (3.91)$$

откуда

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \quad (3.92)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi_0} &= n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta), \\ \sigma &= n^2C\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2, \\ \theta &= nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta). \end{aligned} \quad (3.93)$$

Выражение для обратной восприимчивости (3.92) представляет собой гиперболу с асимптотой

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0}, \quad (3.94)$$

пересекающую ось температур (рис. 3.29) в точке

$$\theta_0 = -\frac{C}{\chi_0}. \quad (3.95)$$

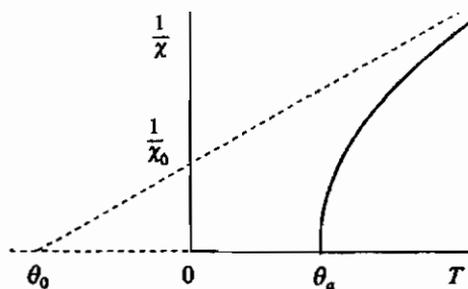


Рис. 3.29. Температурная зависимость $1/\chi$ ферримагнетика

Эта температура называется асимптотической точкой Кюри. Восприимчивость обращается в бесконечность при температуре

$$\theta_a = \frac{nC}{2} \left(\lambda\alpha + \mu\beta - \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu} \right). \quad (3.96)$$

Ниже этой температуры возникает магнитное упорядочение. Для реализации такого состояния необходимо, чтобы $\theta_a > 0$. Из (3.91) и (3.96) следует, что $\theta_a = 0$ при

$$\alpha\beta = 1. \quad (3.97)$$

Если рассматривать α и β как прямоугольные координаты, то отрицательная ветвь гиперболы (3.97) разделяет плоскость $\alpha\beta$ на две части (рис. 3.30, а). Та часть, в которой находится начало координат, соответствует таким α и β , при которых $\theta_a > 0$. Это область ферримагнетизма. В другой части этой плоскости $\theta_a < 0$, что соответствует парамагнетизму.

Ниже температуры θ_a появляются спонтанные намагниченности подрешеток λM_{As} и μM_{Bs} , которые определяются из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} M_{As} &= NgS\mu_B B_s \left[\frac{gS\mu_B n(\alpha\lambda M_{As} - \mu M_{Bs})}{kT} \right], \\ M_{Bs} &= NgS\mu_B B_s \left[\frac{gS\mu_B n(\beta\mu M_{Bs} - \lambda M_{As})}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Результирующая спонтанная намагниченность $M_s = |\lambda M_{As} - \mu M_{Bs}|$ и может быть вычислена из уравнений (3.98). Анализ температурной зависимости M_s для различных величин параметров α , β , λ и μ привел к результатам, которые можно продемонстрировать на рис. 3.30, а

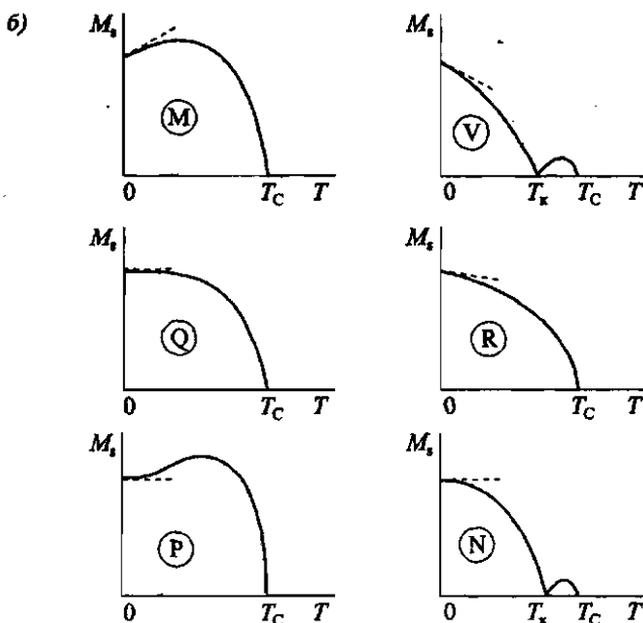
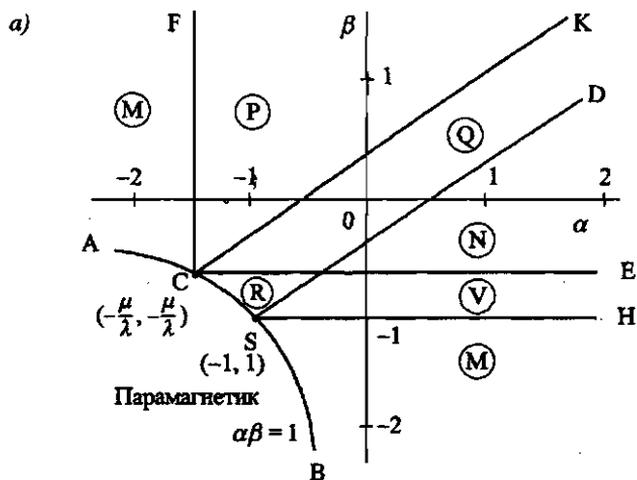


Рис. 3.30. Диаграмма различных магнитных состояний двухподрешеточного ферримагнетика в плоскости $\alpha\beta$ при отрицательном взаимодействии между подрешетками ($\lambda/\mu = 2/3$) (а) и возможные температурные зависимости спонтанной намагниченности двухподрешеточного ферримагнетика (б) [Neel, 1948]

для $\lambda/\mu = 2/3$. Около $T = 0$ в различных областях плоскости $\alpha\beta$ имеем:

FCE — $M_{As} = M_{Bs} = M$, намагниченности максимальны;

ECB — $M_{As} = M$, M_{Bs} не насыщена;

ACF — $M_{Bs} = M$, M_{As} не насыщена;

ASD — $M_s \parallel M_{Bs}$ везде;

HSB — $M_s \parallel M_{As}$ везде;

DSH — $\begin{cases} M_s \parallel M_{Bs} & \text{при } T = 0, \\ M_s \parallel M_{As} & \text{при } T \text{ вблизи } \theta_a. \end{cases}$

Таким образом, в области DSH при $T = 0$ спонтанная намагниченность параллельна намагниченности подрешетки В, а около точки Кюри — намагниченности подрешетки А. Отсюда следует, что при некоторой температуре, которая называется точкой компенсации T_k , спонтанная намагниченность меняет свою ориентацию, проходя через нуль. Схематически этот случай температурных зависимостей спонтанных намагниченностей представлен на рис. 3.31. Вообще для двухподрешеточного нееелевского ферримагнетика теория молекулярного поля даст несколько возможных типов температурной зависимости спонтанной намагниченности, которые схематически изображены на рис. 3.30, б. Можно отметить еще одну особенность температурного хода намагниченности, которую дает теория молекулярного поля. В некоторых случаях, как видно из рис. 3.30, б, при повышении температуры от $T = 0$ спонтанная намагниченность увеличивается. Это противоречит результату квангово-механического рассмотрения, предсказывающего и в случае ферримагнетизма выполнение закона Блоха.

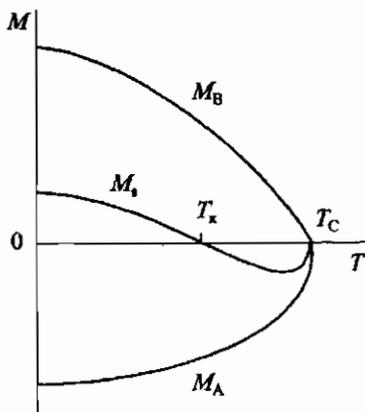
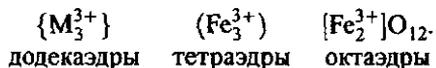


Рис. 3.31. Температурная зависимость намагниченностей подрешеток А и В, а также результирующей спонтанной намагниченности в том случае, если существует точка компенсации T_k .

Теория Нееля предполагает, что межподрешеточное взаимодействие А–В много сильнее, чем внутривподрешеточное А–А или В–В, следствием чего и является коллинеарная ориентация магнитных подрешеток. В случае сильного внутривподрешеточного взаимодействия возможно образование неколлинеарных магнитных структур; например, если внутривподрешеточное взаимодействие для одной из подрешеток антиферромагнитное и сравнимо с межподрешеточным взаимодействием, то возможно образование треугольной магнитной структуры.

3.9.3. Ферриты-гранаты

Ферриты-гранаты имеют общую формулу $M_3Fe_5O_{12}$, где М — трехвалентный ион Y^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , и кристаллизуются в изоморфной структуре минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Пространственная группа ферритов-гранатов $O_h^{10}-Ia\bar{3}d$. Элементарная ячейка имеет размеры $\sim 12 \text{ \AA}$ и содержит 8 формульных единиц (160 атомов): 96 — O^{2-} , 40 — Fe^{3+} и 24 — M^{3+} . Катионы находятся в трех положениях: в тетраэдрах (24d), октаэдрах (16a) и додекаэдрах (24c), образованных ионами кислорода. Фрагмент структуры феррита-граната показан на рис. 3.32. Тетраэдрические и октаэдрические положения заняты ионами Fe^{3+} , а додекаэдрические M^{3+} . Распределение катионов можно записать следующим образом:



Наиболее сильное обменное взаимодействие отмечается между тетраэдрическими и октаэдрическими ионами железа, т.е. в цепочке $(Fe)-O-[Fe]$, где угол связи $\sim 127^\circ$. Это взаимодействие отрицательное и намного сильнее, чем внутри тетраэдрической и октаэдрической подрешеток, поэтому намагниченности этих подрешеток антипараллельны. Из трех обменных связей через ионы кислорода у катионов, находящихся в додекаэдрах, $\{M\}-O-(Fe)$, $\{M\}-O-[Fe]$ и $\{M\}-O-\{M\}$, наиболее сильным является первое, т.е. с тетраэдрическими ионами железа, при этом данное взаимодействие отрицательное и значительно слабее, чем между железными подрешетками. На слабую обменную связь додекаэдрической подрешетки указывает тот факт, что температуры Кюри всех ферритов-гранатов очень близки (563 ± 15) К. Таким образом, магнитную структуру феррита-граната можно записать в виде $\{\vec{M}_3\}(\vec{Fe}_3)[\vec{Fe}_2]O_{12}$. Все экспериментальные данные хорошо согласуются с такой магнитной структурой. Действительно, в расчете на формульную единицу магнитный момент $Y_3Fe_5O_{12}$ по расчету составляет $5\mu_B$ (магнитный

момент одного иона Fe^{3+}), а экспериментальное значение — $4,96\mu_{\text{B}}$. Для $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ расчет дает $16\mu_{\text{B}}$, экспериментальное же значение — $15,2\mu_{\text{B}}$. В отличие от гадолиниевого феррита-граната, у ферритов с другими редкими землями согласие не столь хорошее, так как такие катионы находятся не в S-состоянии и их орбитальный момент оказывается частично замороженным. Температурная зависимость спонтанной намагниченности для некоторых ферритов-гранатов приведена на рис 3.33. Видно, что у многих гранатов имеется точка компенсации. Это объясняется тем, что при низких температурах из-за большого магнитного момента редкоземельного иона сумма намагниченностей додекаэдрической и октаэдрической подрешеток больше, чем намагниченность тетраэдрической подрешетки. С повышением температуры намагниченность додекаэдрической подрешетки быстро падает, при некоторой температуре суммарная намагниченность проходит через нуль, и далее уже превалирует намагниченность тетраэдрической подрешетки.

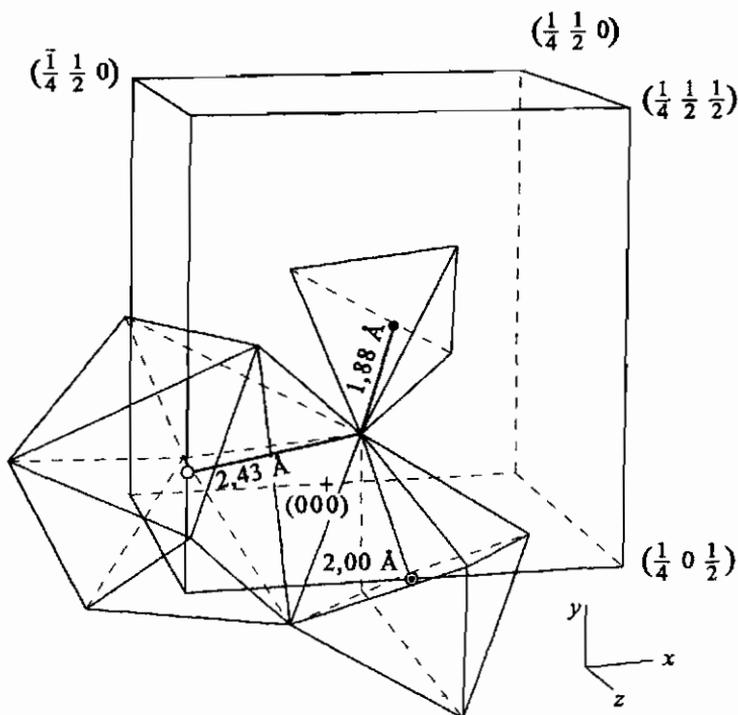


Рис. 3.32. Фрагмент кристаллической структуры феррита-граната иттрия: • — ионы Fe^{3+} в тетраэдрах; ○ — ионы Fe^{3+} в октаэдрах; □ — ионы Y^{3+} в додекаэдрах. Ионы кислорода находятся в вершинах тетраэдров, октаэдров и додекаэдров

Между простыми ферритами-гранатами возможно образование взаимных твердых растворов. Синтезированы и замещенные ферриты-гранаты с заменой ионов Fe^{3+} на Al^{3+} , Ga^{3+} или Si^{4+} , Ge^{4+} , V^{5+} с одновременным введением в додекаэдрическую подрешетку Ca^{2+} для сохранения стехиометрии, а также составы со значительным содержанием ионов V^{3+} в додекаэдрической подрешетке.

Ферриты-гранаты обладают рядом физических свойств, которые делают их незаменимыми для многих физических исследований и технических применений. Это большое электрическое сопротивление до $\sim 10^{12}$ Ом·см, очень малая ширина линии ферромагнитного резонанса и малые потери в диапазоне СВЧ, оптическая прозрачность в тонких слоях. Для физических исследований и практического применения очень важно то, что магнитные свойства ферритов-гранатов можно менять в широких пределах изменением химического состава и условиями синтеза.

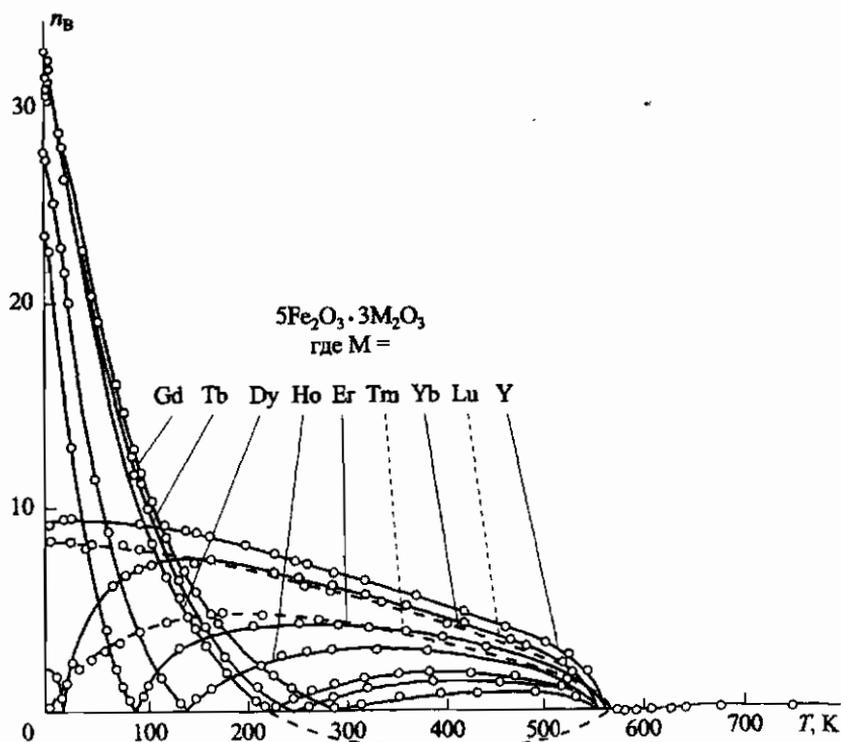


Рис. 3.33. Намагниченности насыщения ферритов-гранатов в магнетонах Бора на молекулу $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$ [Panthelet, 1958]

3.9.4. Гексагональные ферриты

Большую группу ферримagnetиков представляют гексаферриты — ферриты с гексагональной кристаллической структурой. Такие соединения образуются в системе окислов $M^I O - M^{II} O - Fe_2 O_3$. Здесь M^I обозначает двухвалентный ион с большим ионным радиусом — Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , а M^{II} соответствует двухвалентным ионам переходных элементов группы железа — с небольшими ионными радиусами Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (табл. 3.5).

Кристаллическая структура гексаферритов состоит из чередующихся слоев с плотной кубической и гексагональной упаковками ионов кислорода. Слои располагаются перпендикулярно гексагональной оси. Наиболее простыми гексаферритами являются магнитоплюмбит $PbFe_{12}O_{19}$ (аналог минерала магнитоплюмбита с примерной формулой $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$) и ферроксиюр $BaFe_{12}O_{19}$, в которых отсутствует компонента $M^{II}O$. Оба эти соединения имеют близкую кристаллическую структуру, которую можно представить как чередующиеся вдоль гексагональной оси c блоки типов S, S*, R и R* (рис. 3.34). Блоки S- и S*-типа имеют структуру шпинели с осью $[111]$ вдоль оси c . Каждый из них содержит два слоя кислорода и состоит из восьми ионов кислорода и шести ионов железа. Блоки типа R и R* гексагональные, состоят из трех слоев кислорода и содержат одиннадцать ионов кислорода, шесть ионов железа и в случае ферроксиюра — один ион бария, замещающий один из ионов кислорода (см. рис. 3.34). Блоки типа S* и R* отличаются от блоков типа S и R только тем, что они повернуты относительно них на 180° вокруг оси c . Слой, имеющий ион бария, вместе с прилежащими к нему слоями из ионов кислорода образует гексагональную упаковку. В элементарной ячейке,

Таблица 3.5

Ионные радиусы некоторых двухвалентных ионов

Ион	Радиус, Å	Ион	Радиус, Å
O^{2-}	1,34	Mg^{2+}	0,74
Ca^{2+}	1,06	Mn^{2+}	0,91
Sr^{2+}	1,27	Fe^{2+}	0,80
Ba^{2+}	1,43	Co^{2+}	0,78
Pb^{2+}	1,32	Ni^{2+}	0,74
		Zn^{2+}	0,83
		Cu^{2+}	0,80

содержащей две формульные единицы, блоки чередуются в последовательности RSR^*S^* (см. рис. 3.34). Структура такого типа называется структурой типа М. Ионы Fe^{3+} в ней занимают положения трех типов: октаэдрические, тетраэдрические и гексаэдрические. Последние имеют пятикратное кислородное окружение, которое образует бипризму из двух тетраэдров, имеющих общую грань. Что касается магнитной структуры, то в шпинельных блоках магнитные моменты ионов железа, занимающих октаэдрические положения, антипараллельны магнитным моментам ионов железа в тетраэдрах. Таким образом, шпинельный

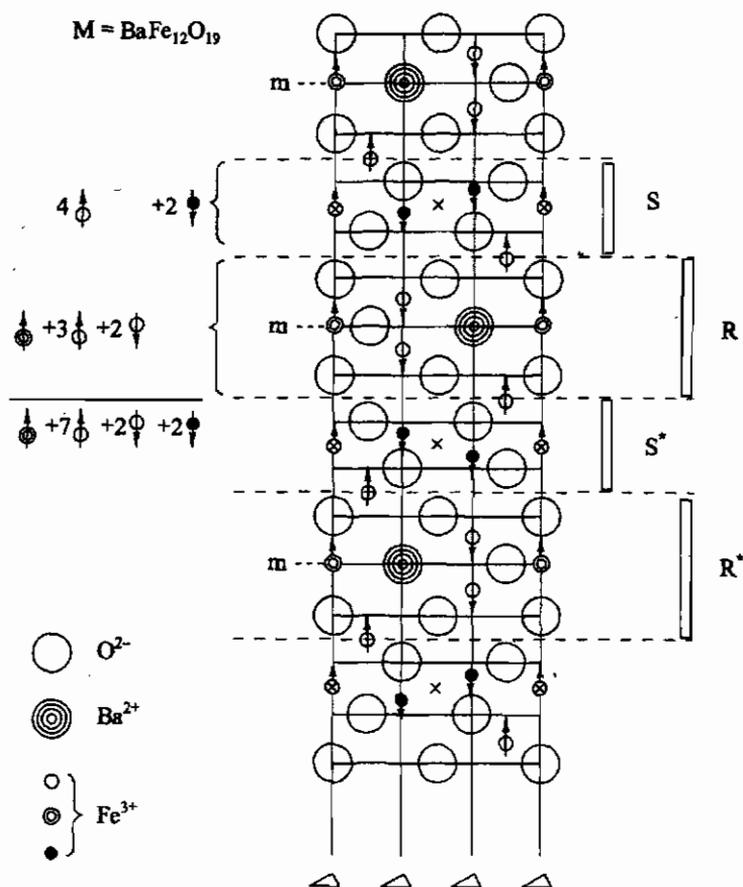


Рис. 3.34. Расположения атомов в соединениях гексаферритов типа М (m — плоскость зеркального отражения)

блок имеет магнитный момент $(4-2) \cdot 5\mu_B = 10\mu_B$. В гексагональном блоке магнитный момент иона железа в гексаэдрическом положении параллелен магнитным моментам ионов в трех октаэдрах и антипараллелен магнитным моментам остальных двух ионов в октаэдрах, т.е. гексагональный блок имеет магнитный момент $(1+3-2) \cdot 5\mu_B = 10\mu_B$. Таким образом, суммарный магнитный момент равен $20\mu_B$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением.

В гексаферритах более сложного состава присутствует еще один гексагональный блок Т, который состоит из четырех слоев кислорода, а ионы бария замещают некоторые ионы кислорода в двух соседних слоях (рис. 3.35). Ряд соединений с различными комбинациями структурных блоков и их символические обозначения приведены в табл. 3.6, а в табл. 3.7 даны некоторые магнитные характеристики представителей гексаферритов с различной структурой. Возможен синтез большого числа гексаферритов с различными комбинациями блоков, и длина элементарной ячейки может достигать нескольких сотен ангстрем. Большинство гексаферритов — одноосные ферримангнетики с осью легкого намагничивания вдоль гексагональной оси, но гексаферриты группы Y имеют плоскость легкого намагничивания и называются феррокспланами. Гексаферриты Co_2Y и Co_2Z при температурах ниже 215 К обладают конусом легких направлений. Непростая кристаллическая структура, разное кислородное окружение магнитных ионов — все это создает сложную картину обменных взаимодействий и может привести даже

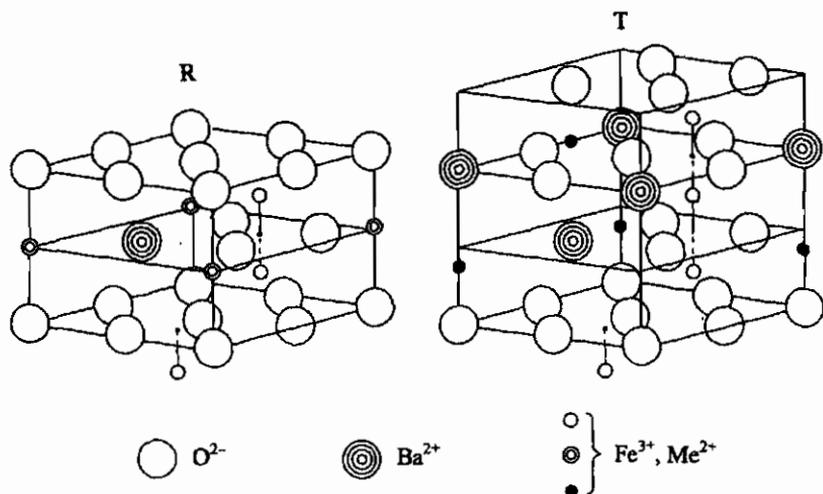


Рис. 3.35. Расположение атомов в слоях R- и T-типов

к образованию геликоидальной магнитной структуры, как в случае $(\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9})\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

Благодаря разнообразным магнитным свойствам, высоким точкам Кюри и большой намагниченности гексаферриты находят широкое применение в технике. У одноосных гексаферритов коэрцитивная сила может достигать нескольких десятков килоэрстед, и такие составы широко применяются для изготовления постоянных магнитов. Узкие линии ферромагнитного резонанса всего в несколько эрстед и большие константы анизотропии позволяют применять гексаферриты в различных устройствах СВЧ-диапазона. Ферроксилены являются уникальными магнитными материалами, обладающими значительной магнитной проницаемостью вплоть до частот в несколько сотен мегагерц, что позволяет использовать их в СВЧ-устройствах.

Таблица 3.6

Данные о структуре некоторых гексаферритов

Химический состав	Символ	Вид и чередование блоков	Число слоев в гексагональной ячейке	Длина ячейки вдоль гексагональной оси, Å
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	M	RSR*S*	10	23,2
$\text{BaM}_2^{\text{II}}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	W	RSSR*S*S*	14	32,8
$\text{Ba}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Y	(RTS) ₃	3 × 6	43,5
$\text{Ba}_3\text{M}_2^{\text{II}}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	Z	RSTSR*S*T*S*	22	52,3

Таблица 3.7

Магнитные свойства некоторых гексаферритов

Химический состав	Обозначение	Намагниченность насыщения, $4\pi M$, Гс (комнатная темп-ра)	Точка Кюри, T_C , °C
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)	BaM	4780	450
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)	PbM	4020	452
$\text{BaMn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($\text{BaO} \cdot 2\text{MnO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Mn_2W	3900	415
$\text{BaFe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Fe_2W	5220	455
$\text{Ba}_2\text{Mn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($2\text{BaO} \cdot 2\text{MnO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Mn_2Y	2100	290
$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{32}$ ($2\text{BaO} \cdot 2\text{CoO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Co_2W	2300	340
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ($3\text{BaO} \cdot 2\text{CoO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Co_2Z	3350	410

3.10. Перовскиты-манганиты

Своеобразным классом магнетиков являются манганиты со структурой перовскита с ионами марганца в 3- и 4-валентном состоянии. Это твердые растворы, общую формулу которых можно записать как $\text{La}_{1-x}\text{M}^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$. Здесь М — двухвалентные ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Вместо лантана может быть Pr^{3+} или Nd^{3+} .

Возможны и комбинации 3-валентных ионов. В ряду таких твердых растворов в некотором интервале значений x — примерно от 0,2 до 0,6 — наблюдаются ферромагнитные свойства со спонтанной намагниченностью, соответствующей спиновым магнитным моментам 3- и 4-валентных ионов марганца. Ферромагнитные составы, как правило, имеют почти кубическую элементарную ячейку — лишь с небольшими

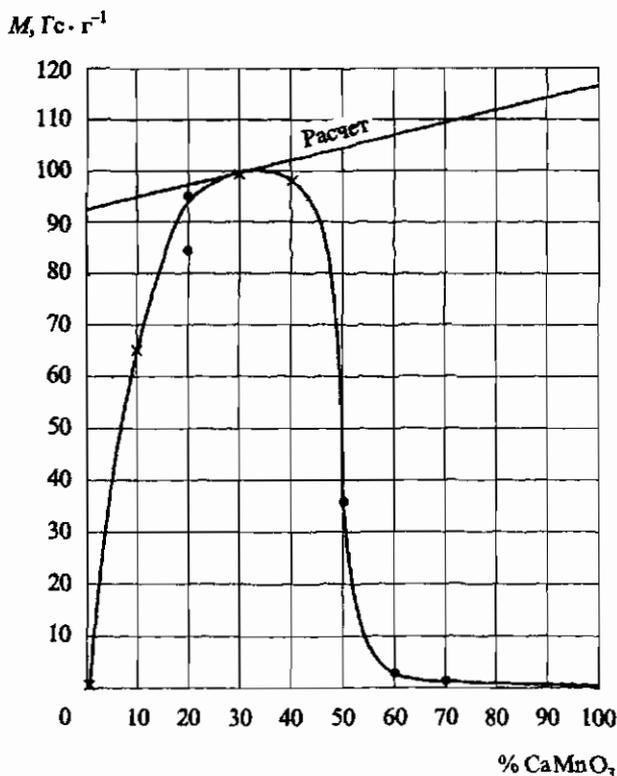


Рис 3.36. Зависимость намагниченности насыщения от состава твердых растворов $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$. Прямая линия — вычисленная зависимость с учетом только спиновых магнитных моментов [Jonker & van Santen, 1950]

ромбобэдрическими или моноклинными искажениями. Зависимость намагниченности насыщения от состава для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ изображена на рис. 3.36. Крайние соединения LaMnO_3 и CaMnO_3 — антиферромагнетики. Небольшая спонтанная намагниченность у LaMnO_3 связана со слабым ферромагнетизмом (подробно о слабом ферромагнетизме см. п. 4.3). Ферромагнетизм можно получить и путем создания нестехиометрических составов; так, ферромагнетиком является $\text{LaMnO}_{3,11}$.

Особенностью манганитов-перовскитов является также очень сильная зависимость электрических свойств от соотношения концентраций 3- и 4-валентных ионов марганца. Температурные зависимости удельных сопротивлений различных составов твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ приведены на рис. 3.37, а на рис. 3.38 представлена магнитная фазовая

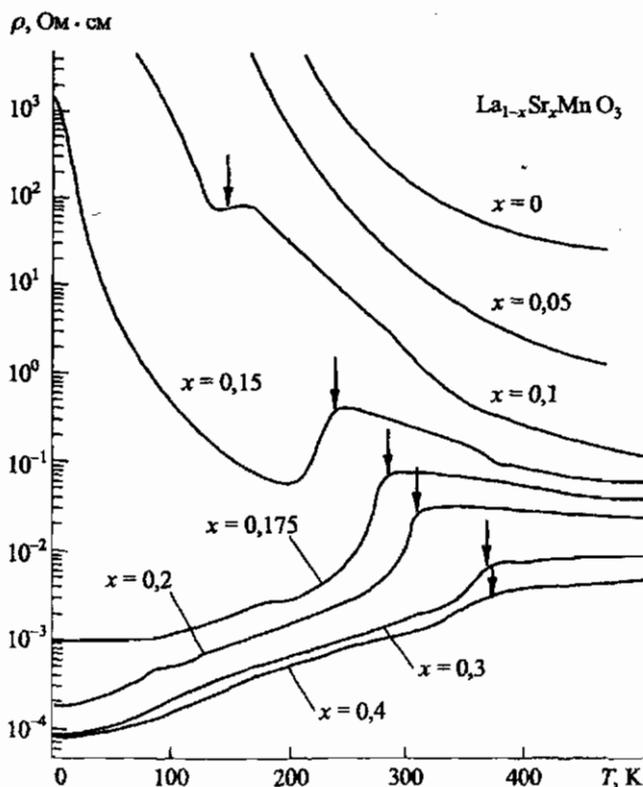


Рис. 3.37. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Стрелками показаны температуры магнитного упорядочения [Urushibara *et al.*, 1995]

диаграмма. Видно, что с ростом x происходит переход электропроводности, характерной для диэлектрика, к металлической электропроводности, при этом примерно на 200° повышается температура магнитного упорядочения.

Электрические свойства ферромагнитных составов очень чувствительны к магнитному полю и обладают гигантским магнитосопротивлением. На рис. 3.39 представлены температурные зависимости удельного сопротивления одного из составов в различных магнитных полях, а также относительное магнитосопротивление $\delta_0 = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$ при поле в 15 Тл. Наибольшая величина магнитосопротивления $\delta_H = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(H)$ получена на пленках твердых растворов $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$: при 125 К $\delta_H = -8,3 \cdot 10^5 \%$ и при 57 К $\delta_H = -10^8 \%$ [Gong *et al.*; 1955].

Первые попытки объяснения столь необычных магнитных и электрических свойств основывались на наблюдавшемся сочетании ферромагнитного упорядочения с высокой электропроводностью, что и послужило причиной привлечения теории так называемого двойного обмена Зинера [Zener, 1951a; 1951b; De Gennes, 1960]. Предполагается, что «лишний» электрон на Mn^{3+} по сравнению с Mn^{4+} может переходить с иона Mn^{3+} на ион Mn^{4+} и обратно, т. е. непрерывно происходит чередование

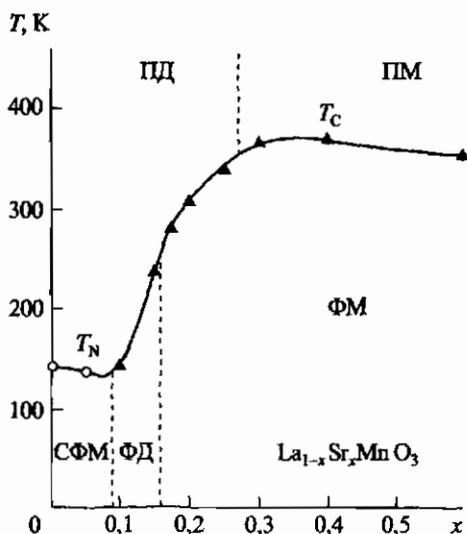


Рис. 3.38. Фазовая диаграмма твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: ПД — парамагнитный диэлектрик; ПМ — парамагнитный металл; СФМ — слабый ферромагнетик; ФД — ферромагнитный диэлектрик; ФМ — ферромагнитный металл [Urushibara *et al.*, 1995]

конфигураций $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+} = Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$. При этом электрон переходит не непосредственно с одного иона марганца на другой, а через промежуточный ион кислорода. Считается, что мигрирующий электрон поляризован сильным внутриобменным взаимодействием и, согласно правилу Хунда, его спин параллелен спину ионного остова. Так как переход электрона происходит без изменения направления спина, то энергия системы понижается, если спины ионов марганца параллельны. Предполагалось, что у составов с намагниченностью, меньшей ферромагнитной, магнитная структура неколлинеарная.

Выдвигалось и альтернативное объяснение ферромагнетизма, основанное на том, что косвенное обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} по правилу Гуденафа–Канамори–Андерсона преимущественно ферромагнитное. В тех случаях, когда намагниченность меньше ферромагнитной, также предполагалась неколлинеарная магнитная структура. Однако в дальнейшем стали склоняться к тому, что манганиты с Mn^{3+} и Mn^{4+} неоднородны и Mn^{4+} преимущественно концентрируется около 2-валентных катионов. Такая неоднородность по составу приводит

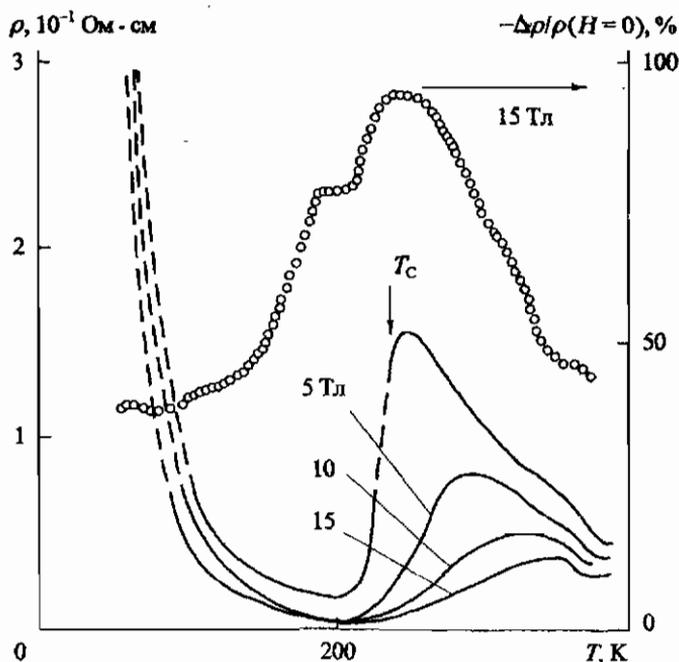


Рис. 3.39. Температурная зависимость удельного сопротивления образца $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ в различных магнитных полях. Светлые кружки — δ_0 в поле 15 Т [Urushibara *et al.*, 1995]

к неоднородности по магнитному упорядочению. Предполагается, что имеются ферромагнитные и антиферромагнитные области. Отношение объемов, занимаемых этими областями, зависит от состава, и поэтому нет необходимости допускать наличие неколлинеарных магнитных структур. Основанием для вывода о магнитной неоднородности служат главным образом результаты нейтронографических исследований [Wollan & Koehler, 1955], которые показывают сосуществование ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочений. Окончательного объяснения магнитных свойств смешанных манганитов пока нет.

3.11. Магнитные полупроводники

Монохалькогениды европия

Двухвалентный европий образует с халькогенами O, S, Se и Te простые соединения — монохалькогениды типа EuX с простой кубической структурой типа NaCl (пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$). Эти соединения относятся к полупроводникам с широкой запрещенной зоной и широкой зоной проводимости. Стехиометрический EuO при комнатной температуре имеет сопротивление $10^8 \div 10^{10}$ Ом·см, но при легировании 3-валентными ионами редких земель или при наличии вакансий по кислороду электропроводность может увеличиться на 11–12 порядков.

Наиболее интересны магнитные свойства монохалькогенидов европия. Оказалось, что EuO , EuS — ферромагнетики, EuSe — метамагнетик (о метамагнетизме см. п. 6.1) и EuTe — антиферромагнетик. Некоторые характеристики этих соединений приведены в табл. 3.8.

Температуры магнитного упорядочения невысокие, но, например, для EuO температура Кюри может быть повышена до 130 К при частичной (до 5 ÷ 8%) замене европия на самарий. В твердых растворах $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}$ самарий двухвалентный, хотя сам монооксида не образует. Двухвалентный ион европия находится в $^8S_{7/2}$ -состоянии и не обладает

Таблица 3.8

Параметры элементарной ячейки и магнитные характеристики монохалькогенидов европия

Монохалькогенид	a , Å	Магнитная структура: Ф — ферромагнетик, АФ — антиферромагнетик	T_C или T_N , К	$4\pi M_s$, Гс
EuO	5,144	Ф	69,4	24 300
EuS	5,965	Ф	16,5	15 400
EuSe	6,195	Ф–АФ	3,8 ÷ 4,6	13 800
EuTe	6,598	АФ	9,6	–

орбитальным моментом. У Eu^{2+} 4f-электроны экранированы, да и радиус их мал, поэтому ферромагнитное упорядочение в EuO и EuS реализуется благодаря тому, что имеется незаполненная 5d-облочка.

Ферромагнитные халькогенидные шпинели

Существует ряд халькогенидных шпинелей хрома с общей формулой MCr_2X_4 , где М — это Cd, Hg, Zn, Cu, а X — это S или Se. Все эти соединения кристаллизуются в структуре нормальной шпинели (пространственная группа $O_h^7-Fd\bar{3}m$). Таким образом, ионы Cr^{3+} занимают только октаэдрические положения. В табл. 3.9 приведены некоторые данные об этих соединениях. Большинство из них являются ферромагнетиками с намагниченностью насыщения при 4,2 К $4\pi M_s = 4500$ Гс, что соответствует $(2,7 \div 2,8)\mu_B$ на один ион Cr^{3+} при теоретической величине $3\mu_B$. Соединения с цинком — антиферромагнетики со спиральной (ZnCr_2S_4) или геликоидальной (ZnCr_2Se_4) магнитными структурами. Шпинели HgCr_2S_4 свойственен метамагнетизм: при $T < 25$ К в слабом поле это антиферромагнетик, в сильном — ферромагнетик, а при температурах выше 25 К — типичный ферромагнетик. Заметим, что CuCr_2S_4 и CuCr_2Se_4 , обладающие наиболее высокими температурами Кюри, имеют металлическую проводимость.

У непроводящих халькогенидных шпинелей ферромагнитное упорядочение обусловлено 90° -м обменным взаимодействием между ионами Cr^{3+} , находящимися в октаэдрах. По правилу Гуденафа–Канамори–Андерсона такое взаимодействие t_{2g} -электронов ионов хрома через π -связи ионов халькогена являются ферромагнитным. В случае металлической проводимости или легированных кристаллов, обладающих металлической проводимостью, имеет место как 90° -е косвенное обменное взаимодействие, так и обменное взаимодействие через электроны проводимости.

Таблица 3.9

Некоторые данные о халькогенидных шпинелях хрома

Шпинель MCr_2X_4	a , Å	Магнитная структура	T_C или T_N , К
CdCr_2S_4	10,244	Ф	84,5
CdCr_2Se_4	10,755	Ф	130
HgCr_2S_4	10,237	Ф–АФ	60 ÷ 36
HgCr_2Se_4	10,753	Ф	106 ÷ 120
ZnCr_2S_4	9,986	АФ	18
ZnCr_2Se_4	10,443	АФ	20
CuCr_2S_4	9,821	Ф	390 ÷ 420
CuCr_2Se_4	10,334	Ф	430 ÷ 460

3.12. Аморфные магнетики и спиновые стекла

Наряду с кристаллами с магнитным упорядочением, которые обладают дальним порядком как в расположении атомов, так и в ориентации атомных магнитных моментов, в настоящее время получены материалы, ориентация магнитных моментов атомов в которых ниже определенной температуры фиксирована в пространстве, но дальний магнитный порядок отсутствует. Причиной этого является или аморфное состояние вещества, или отсутствие в кристалле дальнего порядка в положении магнитных атомов двух либо более видов в сочетании с некоторыми особенностями обменных взаимодействий между ними.

Аморфные магнетики

Возможность существования аморфных и жидких ферромагнетиков впервые была обоснована теоретически А. И. Губановым [Губанов, 1960]. В дальнейшем открылась перспектива практического применения аморфных магнетиков, что стимулировало развитие технологии таких материалов и их изучение. Для аморфного вещества характерно отсутствие дальнего порядка в расположении атомов, макроскопическая однородность и наличие ближнего порядка, т.е. порядка на нескольких атомных расстояниях. По своей атомной структуре аморфные вещества аналогичны жидкостям, но аморфное состояние неравновесное и может существовать в некотором интервале температур определенное время — время стабильности, и аморфные вещества кристаллизуются при температуре выше температуры кристаллизации. Атомную структуру аморфного магнетика можно представить как случайную плотную упаковку жестких сфер. Упаковка случайная, так как корреляция между сферами на расстоянии более пяти их диаметров мала, но плотная, так как промежутки между сферами (пустоты) меньше размеров сфер. Пустоты, которые составляют примерно 20% от общего числа сфер, могут быть заняты атомами меньшего размера, так называемыми аморфизаторами, или стеклообразующими элементами (B, P, C, Si, Ge и др.), присутствие которых существенно повышает температуру кристаллизации.

Существует несколько методов получения аморфных магнетиков, но все они имеют одну общую черту: аморфное состояние достигается при температурах ниже температуры кристаллизации. Наиболее распространенным методом является быстрое охлаждение (закалка) расплава. Обычно в этом случае струя расплава льется на охлаждаемый и быстро вращающийся диск или в зазор между двумя охлаждаемыми и быстро вращающимися в разные стороны валками. Скорость охлаждения должна быть настолько велика, чтобы не мог начаться процесс кристаллизации. Обычно это скорость порядка $10^5 \div 10^6 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Выгоднее, чтобы температура плавления была как можно ниже, и этому способствуют

добавки стеклообразующих элементов. С такими добавками получают аморфные сплавы 3d-металлов в виде лент шириной несколько сантиметров и толщиной около 0,05 мм, остающиеся стабильными до температур в несколько сотен градусов Цельсия.

Неупорядоченность атомной структуры приводит к значительным флуктуациям обменных взаимодействий и одноионной анизотропии. При положительном обменном взаимодействии, превышающем одноионную анизотропию, устанавливается ферромагнитное состояние. Если положительное обменное взаимодействие такого же порядка, как и одноионная анизотропия, то будет наблюдаться состояние неупорядоченного ферромагнетизма, т.е. макроскопическая намагниченность имеется, но существует некий разброс по направлениям атомных магнитных моментов. Что касается самих атомных моментов, то они меньше, чем в кристаллических сплавах, на $(0,3 \div 0,5)\mu_B$, что является следствием влияния стеклообразующих добавок. При одном и том же химическом составе магнитные свойства магнетика, находящегося в кристаллическом и аморфном состояниях, могут существенно различаться. Например, если кристаллические FeF_2 , $FeCl_2$, $Bi_2Fe_4O_9$ — антиферромагнетики, то в аморфном состоянии они ферромагнитные и у $Bi_2Fe_4O_9$ температура Кюри в два раза выше температуры Нееля. Магнитные характеристики некоторых аморфных сплавов приведены в табл. 3.10.

В настоящее время разработаны аморфные сплавы, отличающиеся высокой магнитной проницаемостью, малыми магнитными и акустическими потерями и очень высокой коррозионной стойкостью.

Аморфные пленки чистых 3d-металлов были получены путем термического напыления в вакууме на подложку, охлаждаемую жидкими азотом, водородом или гелием. Как правило, такие пленки имели температуру кристаллизации ниже комнатной. Достаточно термически стабильными (температура кристаллизации несколько сотен градусов Цельсия) оказываются пленки сплавов 3d-металлов с редкими землями. Эти

Таблица 3.10

Намагниченность насыщения ($4\pi M$), температура Кюри (T_c),
коэрцитивная сила (H_c) и удельное сопротивление (ρ)
некоторых аморфных сплавов при комнатной температуре

Состав	$4\pi M$, кГс	T_c , °С	H_c , Э	$\rho \cdot 10^6$, Ом · см
$Fe_3Co_{72}P_{16}B_6Al_3$	6,3	260	0,015	—
$Fe_{80}B_{20}$	16,0	374	0,075	140
$Fe_{80}P_{16}C_3B_1$	14,9	292	0,05	150
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	8,2	247	0,019	180

пленки получают как термическим, так и катодным (ионно-плазменным) напылением на охлаждаемую водой подложку при высокой скорости осаждения.

Магнитная структура таких пленок определяется ферромагнитным взаимодействием между атомами 3d-металлов, которое наиболее сильное, и антиферромагнитным взаимодействием между 3d-металлом и редкой землей. Взаимодействие между атомами редкой земли слабое, поэтому предполагается, и это согласуется с нейтронографическими исследованиями, что магнитные моменты 3d-металлов ориентируются преимущественно параллельно друг другу, магнитные моменты атомов редких земель — также параллельно друг другу, но антипараллельно магнитным моментам атомов 3d-металлов. Фиксация ориентаций магнитных моментов атомов зависит как от распределения обменных взаимодействий, так и от локальной одноионной магнитной анизотропии. Для рассматриваемых пленок характерна одноосная макроскопическая магнитная анизотропия с осью легчайшего намагничивания, перпендикулярной плоскости пленки или лежащей в ней — в зависимости от состава, а также от способа и условий приготовления. Вообще говоря, возможны три типа магнитных структур таких аморфных сплавов (рис. 3.40), для которых часто пользуются специальной терминологией.

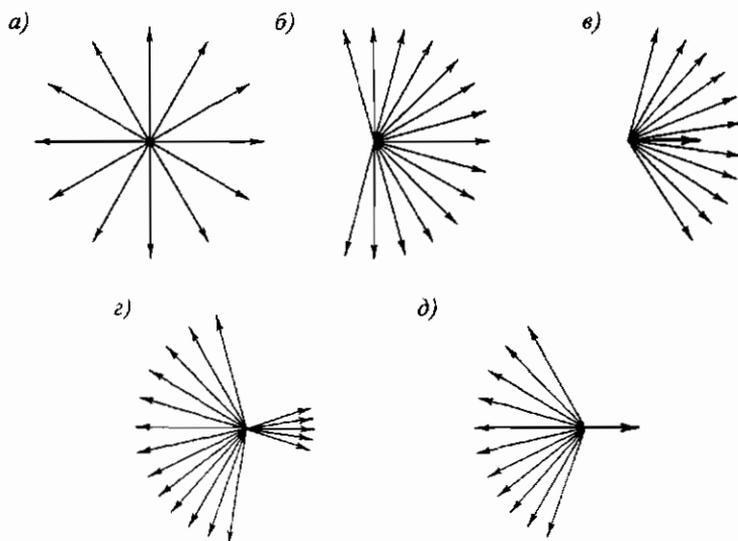


Рис. 3.40 Возможные магнитные структуры аморфных пленок сплавов 3d-металлов с редкими землями: *a* — супермагнитная; *б, в* — а-супермагнитная; *г, д* — с-супермагнитная

1. Сперомагнитная структура — магнитная структура полностью неупорядоченная, результирующая намагниченность отсутствует (рис. 3.40, *а*).
2. Асперомагнитная структура — результирующая намагниченность не равна нулю и существует выделенное направление ориентации атомных магнитных моментов (рис. 3.40, *а* и *б*).
3. Сперимагнитная структура — результирующая намагниченность не равна нулю и имеется выделенное направление ориентации атомных магнитных моментов, образующих две (или более) неэквивалентные магнитные «подрешетки» с антиферромагнитным взаимодействием между ними (рис. 3.40, *г* и *д*).

Сперимагнитные структуры будут рассмотрены ниже. Примером асперомагнитной структуры являются пленки Fe–Y, Co–Nd. Магнитные моменты Co и Nd направлены преимущественно в одну сторону, хотя взаимодействие антиферромагнитное. Объясняется это тем, что

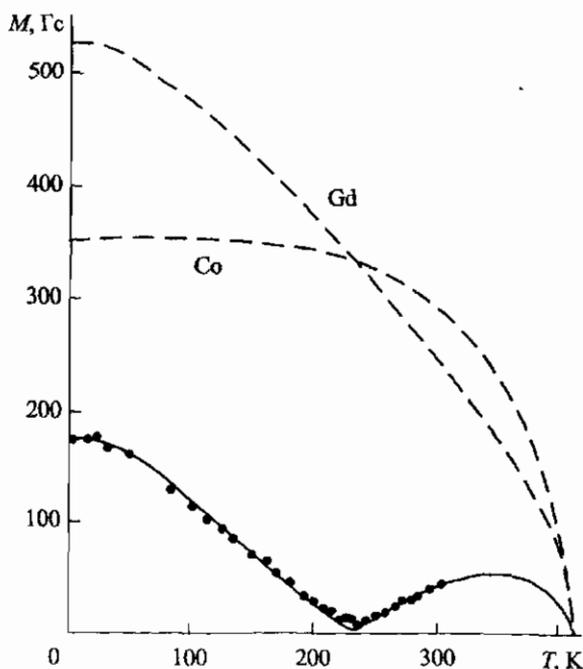


Рис. 3.41. Температурная зависимость намагниченности насыщения аморфного сплава $(\text{Gd}_{0,15}\text{Co}_{0,85})_{0,859}\text{Mo}_{0,141}$ (сплошная линия) и расчетные намагниченности «подрешеток» Co и Gd (пунктирные линии) [Hasegawa *et al.*, 1975].

у атома Nd векторы S и L направлены в противоположные стороны и в магнитном моменте преобладает орбитальная составляющая, поэтому, хотя спиновый магнитный момент и ориентирован главным образом против магнитных моментов атомов Co, результирующий магнитный момент направлен преимущественно в ту же сторону. Примером сперимагнетизма могут служить пленки Co–Gd, Co–Dy (рис. 3.40, z) и Fe–Dy (рис. 3.40, d). У таких сплавов возможны точки компенсации, температуру которых можно менять, подбирая соответствующий состав. Пример такой пленки приведен на рис. 3.41.

Спиновые стекла

Могут быть получены такие вещества, в которых обменные взаимодействия между магнитными атомами различаются как по величине, так и по знаку. Таких сильно разупорядоченных веществ известно довольно много. Примерами могут служить $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ и сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$, $\text{Au}_{1-x}\text{Mn}_x$ при малых x . В первом случае в EuS, который является ферромагнетиком, часть магнитных атомов европия заменена на немагнитные атомы стронция. В EuS атомы европия, являющиеся ближайшими соседями, связаны обменным взаимодействием ферромагнитно, а взаимодействие со следующими соседями — антиферромагнитное, при этом величина обменного интеграла всего в два раза меньше ферромагнитного. При частичном неупорядоченном замещении атомов европия на диамагнитные атомы стронция спины атомов европия оказываются под действием конкурирующих обменных взаимодействий разного знака. Возникновение в этом случае магнитного упорядочения с дальним порядком уже невозможно, но обменные взаимодействия все же оказываются достаточно сильными, чтобы ниже некоторой температуры T_f зафиксировать направления спинов, но эти направления не упорядочены. Возникает состояние спинового стекла сперомагнитного типа, схематически изображенного на рис. 3.42. Магнитная фазовая диаграмма таких твердых растворов может содержать и три фазы. В некоторой области составов возможен при охлаждении переход из парамагнитной фазы сначала в ферромагнитную, а затем уже в фазу спинового стекла (рис. 3.43). В случае сплавов между магнитными атомами существует

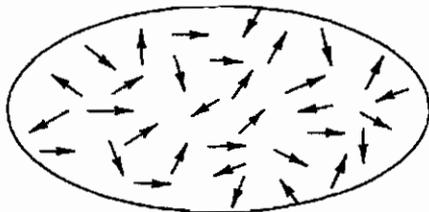


Рис. 3.42. Ориентация магнитных моментов атомов в спиновом стекле

взаимодействие РККИ, которое, как уже отмечалось в п. 3.5, знакопеременное, и при небольшой концентрации магнитного 3d-металла разные пары этих атомов оказываются с одинаковой вероятностью связаны ферромагнитным или антиферромагнитным взаимодействием. Возникновение дальнего порядка спинов невозможно, но спины фиксируются по хаотически распределенным направлениям. В состоянии спинового стекла в отсутствие магнитного поля усредненный по конфигурациям средний магнитный момент атома равен нулю, следовательно, и намагниченность равна нулю.

У веществ с дальним магнитным порядком конфигурации магнитных моментов соответствует один или — в случае доменной структуры — несколько минимумов энергии. Для фазы же спинового стекла во всей области ее существования одной и той же конфигурации обменных интегралов в локальной области, т. е. одному и тому же фиксированному распределению атомов в пространстве, соответствует бесконечное число различных магнитных конфигураций, у каждой из которых есть свой

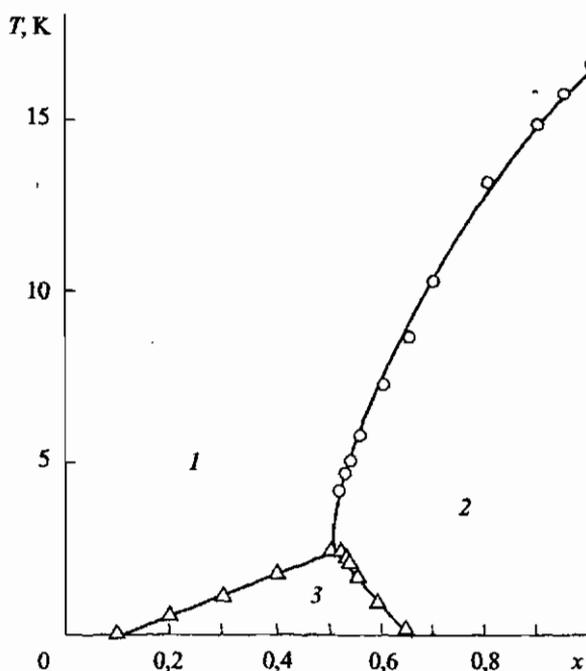


Рис. 3.43. Фазовая диаграмма спинового стекла $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$: 1 — парамагнитная фаза; 2 — ферромагнитная фаза; 3 — фаза спинового стекла [Maletta & Felsch, 1980]

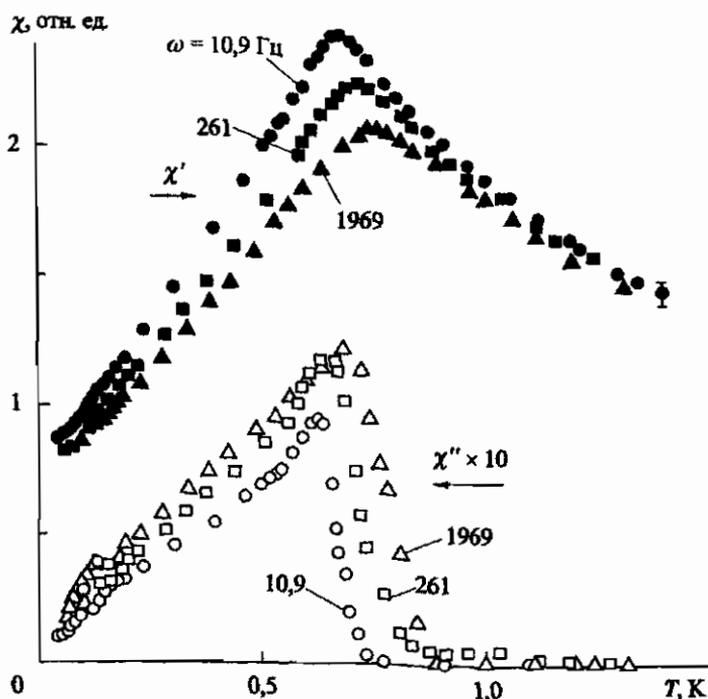


Рис. 3.44. Температурная зависимость χ' и χ'' для $\text{Eu}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{S}$ на разных частотах [Muser et al., 1982]

минимум энергии. В системе магнитных моментов происходит случайная диффузия в пространстве таких минимумов энергии, в процессе которой преодолеваются потенциальные барьеры различной высоты, что приводит к широкому диапазону времен магнитной релаксации. Таким образом, магнитное стекло является термодинамически неустойчивым неравновесным метастабильным магнитным состоянием. Система магнитных моментов при любых наблюдениях находится в квазиравновесном состоянии, соответствующем одному или нескольким минимумам потенциальной энергии, отсюда — незергодичность магнитных свойств, которая особенно ярко проявляется на магнитной восприимчивости. При переходе из парамагнитного состояния в фазу спинового стекла наблюдается максимум магнитной восприимчивости, температура которого зависит от частоты измерительного поля (рис. 3.44). В области максимума χ' резко возрастает χ'' , т. е. потери. Эти свойства совершенно не те, что должны были бы наблюдаться при фазовом переходе второго рода.

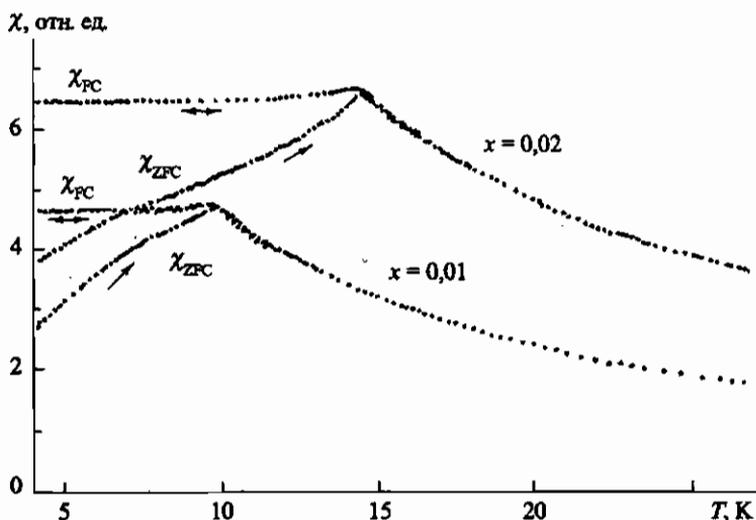


Рис. 3.45. Температурные зависимости χ_{FC} и χ_{ZFC} для $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ [Nagata *et al.*, 1979]

При измерениях в постоянном магнитном поле при температурах ниже T_f восприимчивость, измеренная после охлаждения образца от высоких температур в магнитном поле χ_{FC} (field cooled), существенно отличается от восприимчивости, измеренной после охлаждения в нулевом магнитном поле и при нагревании χ_{ZFC} (zero field cooled). Для спиновых стекол $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ температурные зависимости χ_{FC} и χ_{ZFC} приведены на рис. 3.45. Видно, что χ_{FC} практически не меняется при изменении температуры. Таким образом, магнитные свойства спинового стекла зависят от предыстории образца. Кроме того, χ_{ZFC} меняется со временем по логарифмическому закону

$$\chi(t) = \chi_{ZFC} + S \ln t \quad (3.99)$$

и стремится к χ_{FC} (так называемый эффект старения). S — коэффициент последствия.

Свойства спиновых стекол на различных частотах и эффект старения показывают, что релаксация происходит начиная с $\sim 10^{-12}$ с до $10^{20} \div 10^{40}$ с, что превосходит время жизни Вселенной. Наблюдение такой длительной релаксации возможно благодаря ее логарифмическому характеру, и из 30 \div 50 порядков изменения экспериментально наблюдаются лишь три-четыре. Длительный характер релаксации является следствием сплошного спектра времен релаксации. Таким образом, спиновые стекла всегда находятся в неравновесном состоянии.

Магнитная анизотропия и магнитострикция

4.1. Магнитная анизотропия

Обменное взаимодействие при простейшем рассмотрении, как, например, в модели Гейзенберга, считается изотропным, т.е. зависит только от взаимной ориентации магнитных моментов атомов в кристалле и не зависит от ориентации этих моментов относительно кристаллографических осей. В то же время в магнитоупорядоченном состоянии магнитные моменты определенным образом ориентированы в кристаллической решетке. Это относится как к ферромагнетикам, так и к антиферромагнетикам. В случае ферромагнетиков направление, по которому направлена намагниченность, называется осью легчайшего или просто легкого намагничивания. Для отклонения намагниченности от этой оси требуется затратить определенную энергию — энергию магнитной анизотропии. Существуют направления, по которым труднее всего ориентировать намагниченность, — это оси трудного намагничивания.

В случае антиферромагнетиков, как уже отмечалось, ось, по которой направлены намагниченности магнитных подрешеток, называется антиферромагнитной осью, или осью антиферромагнетизма.

Магнитная анизотропия кристалла, имеющего магнитное упорядочение и идеальную кристаллическую решетку, называется магнитной кристаллографической анизотропией. Далее мы увидим, что могут быть и другие вклады в магнитную анизотропию, обусловленные дефектами, механическими напряжениями, включениями и т.п. Часто эти дополнительные вклады оказываются больше кристаллографической анизотропии.

Каковы источники магнитной анизотропии? Наиболее очевидным является просто диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами атомов. Для двух магнитных диполей μ_1 и μ_2 , параллельных или антипараллельных друг другу и находящихся на расстоянии r друг

от друга, энергия диполь-дипольного взаимодействия

$$E_d = \pm \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi), \quad (4.1)$$

где φ — угол между радиусом-вектором, соединяющим диполи, и направлением диполей. Знак «+» соответствует параллельным, а знак «-» антипараллельным диполям. Поскольку E_d определяется углом φ , то отсюда следует зависимость диполь-дипольной энергии от того, как направлены дипольные моменты в кристаллической решетке. Оценки показывают, что величина диполь-дипольного взаимодействия невелика и обычно составляет незначительную часть энергии кристаллографической анизотропии. Исключением являются некоторые редкоземельные металлы, где вклад может быть существенным благодаря большим магнитным моментам атомов и близкому расположению самих атомов друг к другу. Следует отметить, что для кубических кристаллов энергия диполь-дипольного взаимодействия изотропна и не дает вклада в энергию анизотропии.

В большинстве магнитоупорядоченных веществ основной причиной кристаллографической магнитной анизотропии является спин-орбитальное взаимодействие. При этом принято различать два источника анизотропии: одноионную анизотропию и анизотропию обменного взаимодействия.

Одноионная анизотропия является прямым следствием анизотропии магнитных свойств отдельных ионов, находящихся под действием кристаллического поля, т.е. зависимости энергии иона от направления его магнитного момента. В случае атомов 3d-металлов энергия кристаллического поля больше спин-орбитального взаимодействия, и в результате действия кристаллического поля орбитальный момент определенным образом ориентируется относительно кристаллографических осей. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию определенную ориентацию приобретает и спин.

Часто в основном состоянии орбитальный момент заморожен, но обычно благодаря спин-орбитальному взаимодействию происходит подмешивание ближайшего возбужденного состояния и частичному «размораживанию» орбитального момента. У редких земель из-за экранирования 4f-оболочки воздействие кристаллического поля не столь велико, и более сильное спин-орбитальное взаимодействие приводит к сложению орбитального момента со спином. Орбитальная составляющая полного момента связана с соответствующим угловым распределением электронной плотности 4f-оболочки, взаимодействие которой с кристаллическим полем приводит к зависимости энергии иона от ориентации полного магнитного момента относительно кристаллографических осей, т.е. положения энергетических уровней иона зависят от ориентации магнитного момента атома. Минимумы энергии основного состояния на

такой зависимости соответствуют направлениям осей легкого намагничивания ферромагнетика и антиферромагнитным осям антиферромагнетика. У ферромагнетика изменения энергии при поворотах магнитных моментов атомов, суммируясь по всему объему образца, приводят к макроскопической энергии магнитной анизотропии.

В случае анизотропного обменного взаимодействия энергия анизотропии связана с зависимостью энергии обменного взаимодействия от перекрытия электронных оболочек самих магнитных ионов (в случае прямого обмена) или электронных оболочек магнитных ионов и промежуточных катионов (в случае косвенного обмена), которое в свою очередь зависит от взаимного пространственного расположения электронной плотности в этих оболочках, а следовательно, от их расположения относительно кристаллографических осей. Изменение направления спина благодаря спин-орбитальному взаимодействию приводит к изменению направления орбитального момента, т.е. к некоторому изменению формы электронных оболочек, а значит, и к изменению перекрытия и, следовательно, обменного взаимодействия. Таким образом, и в этом случае магнитная анизотропия является следствием спин-орбитального взаимодействия.

Энергию магнитной анизотропии ферромагнетика можно разложить в ряд по степеням проекции намагниченности на оси координат или, что практически одно и то же, по степеням тригонометрических функций углов между \mathbf{M} и осями координат. Такое разложение должно содержать только четные степени компонент \mathbf{M} или тригонометрических функций, так как энергия инвариантна относительно обращения времени, тогда как проекции \mathbf{M} меняют знак. Кроме того, разложение должно быть инвариантно относительно всех операций симметрии, входящих в точечную группу кристалла. Энергия анизотропии обычно измеряется в расчете на единицу объема. Такое представление энергии магнитной анизотропии является феноменологическим, и коэффициенты перед тригонометрическими функциями не раскрывают физических причин анизотропии.

В случае одноосных кристаллов энергию анизотропии можно представить в виде ряда

$$E_a = \sum_n k_n \sin^{2n} \alpha, \quad (4.2)$$

где k_n — константа анизотропии, α — угол между \mathbf{M} и осью легкого намагничивания. Обычно достаточно ограничиться одним или двумя членами разложения

$$E_a = k_1 \sin^2 \alpha + k_2 \sin^4 \alpha. \quad (4.3)$$

При $k_1 > 0$ и $k_2 = 0$ ферромагнетик имеет ось легкого намагничивания, а при $k_1 < 0$ и $k_2 = 0$ — плоскость легкого намагничивания, т.е. все оси легкого намагничивания лежат в плоскости, перпендикулярной выделенной оси кристалла. Это так называемый легкоплоскостной ферромагнетик, или ферромагнетик типа «легкая плоскость». Если

$k_2 \neq 0$, то имеют место более сложные случаи, но если $|k_2| < \frac{9}{4}|k_1|$, то так называемые легкие и трудные оси останутся теми же. В случае тетрагональных кристаллов при учете обычно небольшой анизотропии в базисной плоскости дополнительно к (4.3) войдет член $k'_2 \cos^4 \theta \cos 4\varphi$, где φ — угол в базисной плоскости. Для гексагональных кристаллов таким членом является $k'_3 \sin^6 \theta \cos 6\varphi$.

У антиферромагнетика энергию магнитной анизотропии также можно представить в виде разложения по тригонометрическим функциям, и в общем случае надо учесть направление намагниченности каждой подрешетки. В отличие от ферромагнетиков, при рассмотрении поворота намагниченностей подрешеток должны учитываться не только энергия магнитной анизотропии, энергия взаимодействия намагниченностей подрешеток с внешним магнитным полем, но и обменные взаимодействия. Подробнее эта проблема рассмотрена в гл. 6. По аналогии с ферромагнетиками, если антиферромагнитная ось является единичной, то антиферромагнетик принадлежит к типу «легкая ось», если намагниченности подрешеток лежат в базисной плоскости, тип антиферромагнетика — «легкая плоскость». Для двухподрешеточного одноосного антиферромагнетика при учете только первой константы анизотропии энергия магнитной анизотропии запишется как

$$E_a = k'(\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B), \quad (4.4)$$

где θ_A и θ_B — углы, которые составляют намагниченности подрешеток с антиферромагнитной осью, и если $\theta_A = \theta_B = \theta$, то

$$E_a = 2k' \sin^2 \theta = k \sin^2 \theta.$$

У кубического ферромагнетика энергию анизотропии принято записывать в виде разложения по направляющим косинусам. Так как три оси эквивалентны, то коэффициенты перед первыми возможными членами разложения типа $\cos^2 \alpha_i$ одинаковы, а так как $\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 \equiv 1$, то совокупность таких членов не даст угловой зависимости и их можно опустить. В разложении останутся члены четвертого и шестого порядков. Это, соответственно, $\cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3 + \cos^2 \alpha_3 \cos^2 \alpha_1$ и $\cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2 \cos^2 \alpha_3$. Что касается суммы $\cos^4 \alpha_1 + \cos^4 \alpha_2 + \cos^4 \alpha_3$, то, используя тождество $\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 \equiv 1$, ее можно выразить через приведенную выше сумму произведений косинусов в квадрате и не включать в разложение. Окончательно, заменив для кратности $\cos \alpha_i$ просто на α_i , энергию кристаллографической магнитной анизотропии для кубического кристалла запишем в виде:

$$E_a = k_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2. \quad (4.5)$$

При $|k_2| < \frac{9}{4}|k_1|$ если $k_1 > 0$, то легкими осями являются направления $\langle 100 \rangle$, а трудными — $\langle 111 \rangle$; если же $k_1 < 0$, то легкие оси — $\langle 111 \rangle$ и трудные — $\langle 100 \rangle$.

Таблица 4.1

Константы магнитной анизотропии некоторых ферро- и ферритмагнетиков

Состав	k_1 , эрг · см ⁻³	k_2 , эрг · см ⁻³
Fe	$4,6 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$
Ni	$-5 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
Co	$4,1 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	$6,5 \cdot 10^3$	
NiFe ₂ O ₄	$-6,2 \cdot 10^4$	
BaFe ₁₂ O ₁₉	$3,3 \cdot 10^6$	

Величины констант магнитной анизотропии для ряда ферромагнитных металлов и ферритов приведены в табл. 4.1. Что касается температурной зависимости констант магнитной анизотропии, то их абсолютная величина, как правило, растет с понижением температуры.

Нередки случаи, когда при изменении температуры меняются направления намагниченностей подрешеток антиферромагнетика или намагниченности ферромагнетика. Происходят так называемые ориентационные или спин-ориентационные магнитные фазовые переходы. Такие переходы возможны и в результате внешних воздействий, например под действием магнитного поля (подробнее см. в гл. 6). Для железа, никеля, кобальта и Y₃Fe₅O₁₂ температурные зависимости констант магнитной анизотропии приведены на рис. 4.1. У кобальта при температурах ниже 520 К легкой

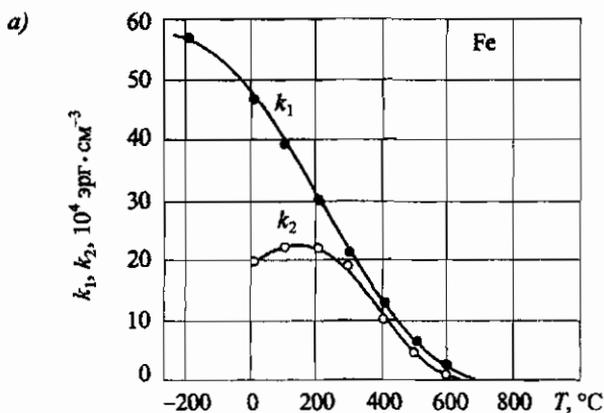
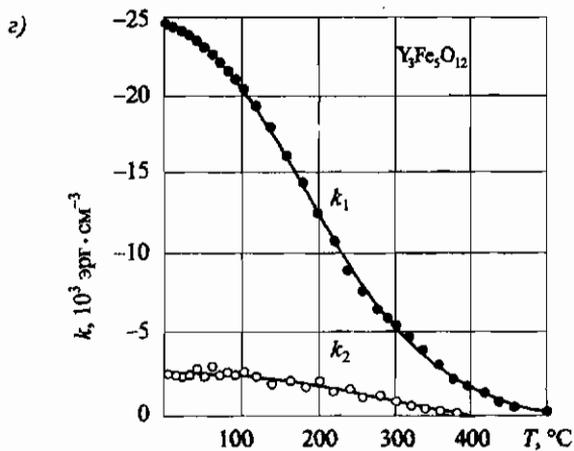
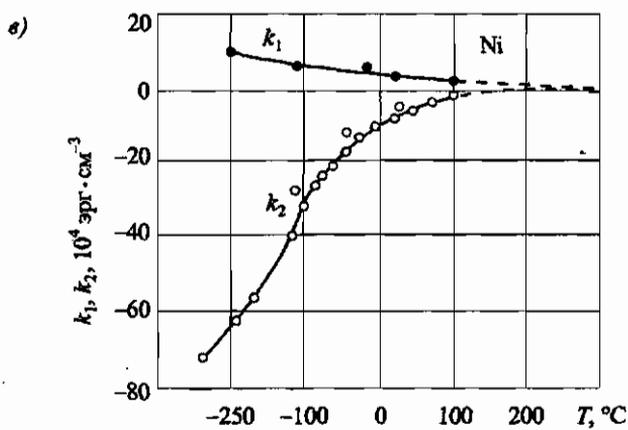
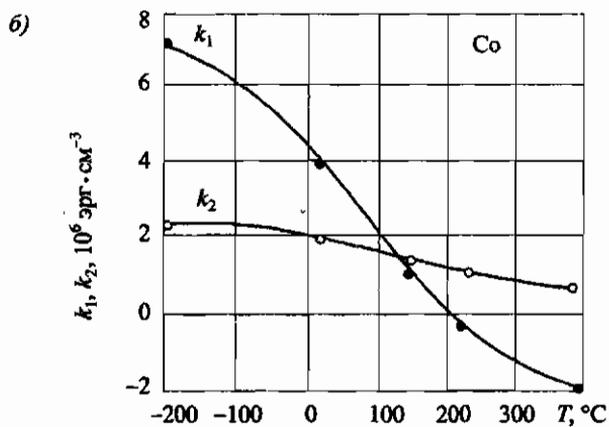


Рис. 4.1. Температурные зависимости констант магнитной анизотропии: а — железо [Bozoth, 1937; Киренский, 1937]; б — кобальт [Бозорт, 1956]; в — никель [Бозорт, 1956]; г — Y₃Fe₅O₁₂ [Hansen, 1978]



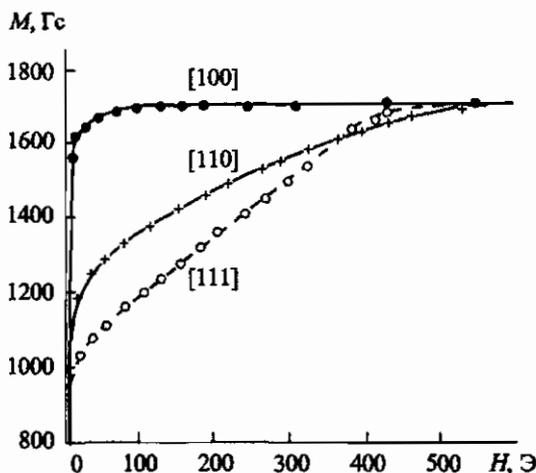


Рис. 4.2. Намагничивание монокристалла железа по трем кристаллографическим направлениям

ось является гексагональная ось, при повышении температуры k_1 меняет знак, намагниченность отклоняется от гексагональной оси и при $T \cong 580$ К имеем $k_1 = -2k_2$ и M_s ложится в базисную плоскость.*)

Существует несколько экспериментальных способов определения констант магнитной анизотропии, и один из них мы рассмотрим в этом разделе. Константы анизотропии могут быть определены из кривых намагничивания монокристалла ферромагнетика по различным кристаллографическим направлениям. В качестве примера обратимся к намагничиванию монокристалла железа (рис. 4.2). Для таких измерений, чтобы избежать полей размагничивания, из монокристалла вырезаются рамки с ребрами, параллельными, соответственно, осям $[100]$, $[110]$ или $[111]$. Легкими осями в этом случае являются направления $\langle 100 \rangle$, средними $\langle 110 \rangle$ и трудными $\langle 111 \rangle$. Для намагничивания кристалла в любом из направлений $\langle 100 \rangle$ достаточно небольшого поля для ликвидации доменной структуры. Такой процесс будет рассмотрен в гл. 5, а сейчас для нас важно только то, что намагничивание произойдет в сравнительно слабом поле. При намагничивании вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ сначала в слабых полях пройдут процессы смещения доменных границ, а затем с ростом поля намагниченность будет поворачиваться, пока ее направление не совпадет с полем. Этот поворот связан с преодолением сил магнитной анизотропии. Работа, затраченная на намагничивание до

*) При $T \cong 690$ К у кобальта происходит переход из гексагональной фазы в кубическую с гранецентрированной элементарной ячейкой.

насыщения в направлении $[hkl]$, равна

$$A_{[hkl]} = \int_0^{M_s} H dM, \quad (4.6)$$

т.е. площади, заключенной между кривой намагничивания и осью ординат. Для направления $[110]$ направляющие косинусы в (4.5) $\alpha_1 = \alpha_2 = 1/\sqrt{2}$ и $\alpha_3 = 0$. Из (4.5) следует, что

$$A_{[110]} - A_{[100]} = \frac{1}{4} k_1, \quad (4.7)$$

следовательно, $k_1 = 4(A_{[110]} - A_{[100]})$. Экспериментальная кривая намагничивания вдоль $[111]$ позволяет определить и k_2 . Для $[111]$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3}$, следовательно,

$$A_{[111]} - A_{[100]} = \frac{1}{3} k_1 + \frac{1}{27} k_2. \quad (4.8)$$

Откуда, зная из (4.7) k_1 , можно найти k_2 .

Существуют и другие методы определения констант магнитной анизотропии, и в первую очередь из данных по ферромагнитному резонансу. Для пленок ферритов-гранатов, прозрачных в видимой области света, были развиты магнитооптические методы, использующие оптическую регистрацию направления намагниченности или относительной величины магнитной восприимчивости.

Наведенная магнитная анизотропия

Наряду с естественной магнитной кристаллографической анизотропией возможна так называемая индуцированная, или наведенная, магнитная анизотропия, которая является следствием определенного локального расположения примесных атомов, вакансий, атомов в междоузлиях и т.п., которое энергетически наиболее благоприятно для данной локальной ориентации намагниченности. Можно сказать, что наведенная анизотропия локально стремится стабилизировать направление намагниченности. Наведенная анизотропия особенно заметна или даже играет определяющую роль в тех случаях, когда кристаллографическая анизотропия невелика. Наведенную анизотропию можно создавать искусственно, что важно при создании некоторых магнитных материалов.

Примером такой обработки является термомагнитный отжиг, т.е. некая термообработка в присутствии магнитного поля, при которой благодаря диффузии примеси упорядочиваются так, что способствуют заданной магнитным полем ориентации намагниченности. Наведенная анизотропия может возникать в процессе роста кристаллов благодаря упорядочению атомов замещения.

Обменная, или однонаправленная, анизотропия

Интересное явление было обнаружено на мелких, размером $100 \div 1000 \text{ \AA}$, слегка окисленных частичках металлического кобальта. Оказалось, что если такие частички охладить в магнитном поле до 77 K , то они будут обладать однонаправленной анизотропией с намагниченностью, направленной вдоль поля, в котором охлаждались. Соответственно, энергию анизотропии можно записать в виде $E_a = -k_d \cos \theta$, где k_d зависит от площади поверхности частицы. Это явление связано с тем, что оксид кобальта — антиферромагнетик с точкой Нееля 300 K . При охлаждении частичек, покрытых пленкой оксида, в магнитном поле магнитные моменты атомов кобальта в первом слое оксида благодаря обменному взаимодействию с поверхностными атомами металла выстраиваются параллельно им, т.е. параллельно приложенному полю. Когда после охлаждения поле отключается, поверхностные атомы кобальта металла и оксида остаются обменно-связанными. Так как повернуть магнитные моменты атомов кобальта в оксиде в полях $\sim 10^4$ невозможно, то магнитные моменты частичек металла остаются «замороженными» в направлении ранее приложенного поля. Отсюда и возникает однонаправленная анизотропия. Поворот намагниченности частиц, конечно, возможен, так как с оксидом обменно связаны только атомы кобальта на поверхности, число которых мало по сравнению с общим их числом в объеме частицы. Поэтому магнитная анизотропия не столь велика. В дальнейшем обменная анизотропия наблюдалась на системах $\text{Fe}-\text{FeO}$, а также в сплавах и оксидных системах в области, где могут сосуществовать две фазы: одна — со спонтанной намагниченностью, вторая — антиферромагнитная.

4.2. Магнитострикция

Магнитострикцией называется упругая деформация ферромагнетика при изменении его намагниченности как по величине, так и по направлению. Явление это было обнаружено Джоулем в 1942 г. и является следствием так называемого магнитоупругого взаимодействия. Так как обменное взаимодействие, являющееся причиной магнитного упорядочения, и кристаллическое поле, обуславливающее магнитную кристаллографическую анизотропию, зависят от взаимного расположения атомов, то наличие магнитоупругой связи вполне естественно. При возникновении магнитного упорядочения равновесные положения атомов несколько меняются и соответствуют минимуму суммарной энергии — обменной, упругой и анизотропии. Происходит спонтанная деформация. При этом изменяется объем, что прежде всего связано с зависимостью обменной энергии от расстояний между атомами. Атомы смещаются, чтобы был

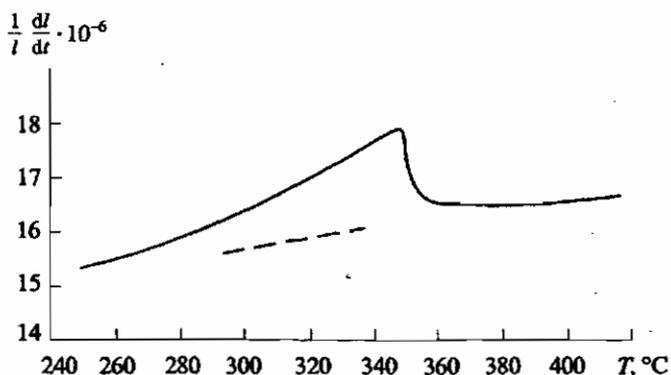


Рис. 4.3. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения никеля (сплошная кривая); пунктирная линия — то же, если бы не было перехода в ферромагнитное состояние [Бозорт, 1956]

выигрыш в обменной энергии, но одновременно увеличивается упругая энергия, и новые равновесные положения атомов соответствуют минимуму суммарной энергии этих двух взаимодействий. Объемная магнитоупругость экспериментально проявляется при измерении температурных зависимостей относительного удлинения как некая аномалия в точке Кюри. На рис. 4.3 приведена температурная зависимость коэффициента линейного расширения никеля. В точке Кюри имеется небольшой максимум. Обычно относительное изменение объема, за счет магнитоупругости экстраполированное на низкие температуры, невелико и составляет $\sim 10^{-3}$.

Те взаимодействия, которые ответственны за магнитную анизотропию, приводят к искажению элементарной ячейки. Поскольку искажение невелико, то обычно при упоминании кристаллографической симметрии магнитоупорядоченного кристалла называют его симметрию в парамагнитном состоянии. Но, строго говоря, например, если в парамагнитном состоянии элементарная ячейка кубическая, то в магнитоупорядоченном состоянии кубической она уже не будет. Деформация происходит и при повороте намагниченности, так как кристаллу энергетически выгоднее несколько деформироваться и этим уменьшить энергию анизотропии.

Для феноменологического описания магнитоупругости ферромагнетиков необходимо рассмотреть упругую Φ_y и магнитоупругую $\Phi_{m,y}$ части термодинамического потенциала. Как известно,

$$\Phi_y = \frac{1}{2} c_{ijkl} u_{ij} u_{kl}, \quad (4.9)$$

где c_{ijkl} и $u_{ij}(u_{kl})$ — соответственно, компоненты тензоров упругой жесткости и деформации. Φ_{my} можно записать в виде:

$$\Phi_{my} = b_{ijkl} u_{ij} \alpha_k \alpha_l. \quad (4.10)$$

Здесь b_{ijkl} — компоненты тензора магнитоупругих постоянных, α_k и α_l — направляющие косинусы намагниченности. Поскольку тензор магнитоупругих постоянных материальный, то число независимых компонент определяется симметрией кристалла. Благодаря тождеству $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 \equiv 1$ даже для кристаллов самой низкой симметрии число независимых компонент сокращается с 36 до 30. Коэффициенты b_{ijkl} зависят от величины намагниченности. В дальнейшем будем интересоваться только той частью Φ_{my} , которая зависит от ориентации намагниченности.

Рассмотрим наиболее простой случай — кубический ферромагнетик. Используя матричные обозначения для коэффициентов упругости, для Φ_y имеем следующее выражение:

$$\Phi_y = \frac{1}{2} c_{11}(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{12}(u_{xx}u_{yy} + u_{yy}u_{zz} + u_{zz}u_{xx}) + \frac{1}{2} c_{44}(u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2). \quad (4.11)$$

Тензор b_{ijkl} для кубических кристаллов имеет три независимые компоненты, но если учитывать лишь ту часть Φ_{my} , которая зависит от направления намагниченности, и тождество $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 \equiv 1$, то выражение для Φ_{my} можно записать только с двумя константами:

$$\Phi_{my} = B_1(u_{xx}\alpha_x^2 + u_{yy}\alpha_y^2 + u_{zz}\alpha_z^2) + B_2(u_{xy}\alpha_x\alpha_y + u_{yz}\alpha_y\alpha_z + u_{zx}\alpha_z\alpha_x), \quad (4.12)$$

где $B_1 = b_{xxxx} - b_{xxyy}$ и $B_2 = 4b_{xyxy}$ — магнитоупругие постоянные. Для железа $B_1 = -2,9 \cdot 10^7$ эрг \cdot см $^{-3}$ и $B_2 = 3,2 \cdot 10^7$ эрг \cdot см $^{-3}$.

Решениями уравнения

$$\frac{\partial(\Phi_y + \Phi_{my})}{\partial u_{ij}} = 0 \quad (4.13)$$

являются равновесные деформации

$$u_{ii} = \frac{B_1[c_{12} - \alpha_i^2(c_{11} + 2c_{12})]}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad (4.14)$$

$$u_{ij} = -\frac{B_2\alpha_i\alpha_j}{c_{44}} \quad (i \neq j).$$

Для определения относительного удлинения $\Delta l/l$ в направлении, заданном направляющими косинусами β_i , воспользуемся известной формулой

$$\frac{\Delta l}{l} = u_{ij} \beta_i \beta_j. \quad (4.15)$$

Подставив в (4.15) равновесные значения деформации (4.14), получим

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{l} = & \frac{B_1 [c_{12} - \alpha_1^2 (c_{11} + 2c_{12})]}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \beta_1^2 + \frac{B_1 [c_{12} - \alpha_2^2 (c_{11} + 2c_{12})]}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \beta_2^2 + \\ & + \frac{B_1 [c_{12} - \alpha_3^2 (c_{11} + 2c_{12})]}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \beta_3^2 - \frac{B_2}{c_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Отбрасывая члены, не зависящие от α_i , окончательно запишем:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{l} = & -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2) - \\ & - \frac{B_2}{c_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Формулу (4.17) можно рассматривать как относительное удлинение образца вдоль направления, определенного направляющими косинусами β_i , которое происходит благодаря эффекту магнитострикции при условии, что образец намагничен до насыщения в направлении, заданном направляющими косинусами α_i . Исходным состоянием в этом случае является гипотетическое с нулевой спонтанной намагниченностью. Обычно экспериментально эффект магнитострикции измеряют как деформацию при намагничивании ферромагнетика, в исходном состоянии полностью размагниченного. Пусть легкими осями кубического ферромагнетика являются оси $\langle 100 \rangle$. В этом случае имеется всего шесть типов доменов. Магнитострикционная деформация каждого из доменов не зависит от того, в каком направлении вдоль легкой оси направлена намагниченность. Поэтому с точки зрения деформации имеется три типа доменов. В направлении с направляющими косинусами β_i деформации каждого из трех видов доменов будут следующими:

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \pm 1, \quad \alpha_2 = \alpha_3 = 0; \quad \frac{\Delta l}{l} &= -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \beta_1^2; \\ \alpha_1 = \alpha_3 = 0, \quad \alpha_2 = \pm 1; \quad \frac{\Delta l}{l} &= -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \beta_2^2; \\ \alpha_1 = \alpha_2 = 0, \quad \alpha_3 = \pm 1; \quad \frac{\Delta l}{l} &= -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \beta_3^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Деформация всего образца является суммой деформаций отдельных доменов. Умножив деформацию в каждом из видов доменов на 1/3 (его

долю в общем объеме образца) и сложив эти деформации, получим деформацию размагниченного образца:

$$-\frac{1}{3} \cdot \frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} (\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2) = -\frac{B_1}{3(c_{11} - c_{12})}. \quad (4.19)$$

Теперь, чтобы определить деформацию относительно размагниченного состояния, следует из (4.17) вычесть (4.19). В итоге получим:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{l} = \lambda_{\text{эф}} = & -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) - \\ & - \frac{B_2}{c_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1), \quad (4.20) \end{aligned}$$

где $\lambda_{\text{эф}}$ — константы магнитострикции. Обычно для кубических кристаллов приводятся величины констант магнитострикции вдоль $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, т.е. λ_{100} и λ_{111} соответственно, для которых из (4.20) находим:

$$\lambda_{100} = -\frac{2B_1}{3(c_{11} - c_{12})}; \quad \lambda_{111} = -\frac{B_2}{3c_{44}}. \quad (4.21)$$

Выразив B_1 и B_2 через λ_{100} и λ_{111} и подставив в (4.20), запишем окончательную формулу для $\lambda_{\text{эф}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{l} = \lambda_{\text{эф}} = & \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + \\ & + 3\lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \quad (4.22) \end{aligned}$$

Магнитострикционные константы для некоторых материалов приведены в табл. 4.2.

Явление магнитострикции, как мы видим, дает вклад в изменение свободной энергии кристалла при отклонении намагниченности от легкой

Таблица 4.2

Константы магнитострикции некоторых кристаллов

Материал	T, K	$\lambda_{100} \cdot 10^6$	$\lambda_{111} \cdot 10^6$
Fe	300	25,8	-18,6
Ni	300	-62,0	-24,0
NiFe ₂ O ₄	300	-63,0	-26,0
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	300	-1,40	-2,80
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	4,2	5,1	8,3
Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂	4,2	1270	2460

оси. При рассмотрении магнитной кристаллографической анизотропии это не учитывалось. Чтобы получить выражение для полной энергии анизотропии, следует к (4.5) добавить Φ_y и Φ_{my} , т.е. (4.10) и (4.11). После подстановки в эти формулы равновесных значений деформации, в которых B_1 и B_2 выражены через λ_{100} и λ_{111} , при учете в (4.5) только k_1 для полной энергии магнитной анизотропии кубического кристалла получим:

$$F'_a = (k_1 + k'_1)(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2), \quad (4.23)$$

где $k'_1 = \frac{3}{4} [(c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}^2 - 2c_{44} \lambda_{111}^2]$. Различие между k_1 и $k_1 + k'_1$ в том, что k_1 является константой анизотропии при постоянной деформации, а $k_1 + k'_1$ — при постоянных напряжениях. Величина k'_1 , как правило, невелика и составляет несколько процентов от k_1 .

Если к кристаллу приложены механические напряжения σ_{ij} , то появится дополнительный вклад в энергию $u_{ij}\sigma_{ij}$. Чтобы получить полную энергию, этот дополнительный вклад надо добавить к сумме Φ_y (4.10), Φ_{my} (4.12) и E_a (4.5). Минимизация такой общей энергии даст новые равновесные значения компонент тензора деформации. Если приложены напряжения растяжения или сжатия и они однородны и равны σ , то

$$\sigma_{ij} = \sigma \gamma_i \gamma_j, \quad (4.24)$$

где γ_i и γ_j — направляющие косинусы приложенного напряжения относительно осей кристалла. Можно показать, что дополнительная энергия механических напряжений при равновесных деформациях описывается следующей формулой:

$$F_\sigma = -\frac{3\sigma}{2} [\lambda_{100}(\alpha_x^2 \gamma_x^2 + \alpha_y^2 \gamma_y^2 + \alpha_z^2 \gamma_z^2) + 2\lambda_{111}(\alpha_x \alpha_y \gamma_x \gamma_y + \alpha_y \alpha_z \gamma_y \gamma_z + \alpha_z \alpha_x \gamma_z \gamma_x)]. \quad (4.25)$$

В случае небольшой анизотропии магнитострикции, т.е. $\lambda_{100} \cong \lambda_{111} = \lambda_s$, (4.25) принимает простой вид

$$F_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \varphi, \quad (4.26)$$

где φ — угол между M_s и направлением однородного напряжения. При малой естественной кристаллографической анизотропии и больших напряжениях энергия F_σ может иметь существенное значение. Из (4.26) видно, что роль константы анизотропии играет коэффициент $\frac{3}{2} \lambda_s \sigma$. Таким образом, под влиянием механических напряжений магнитная анизотропия кубического кристалла может стать одноосной, при этом знак константы наведенной анизотропии зависит от знаков λ_s и σ .

4.3. Слабый ферромагнетизм

У многих антиферромагнетиков особенности кристаллической структуры таковы, что атомы, относящиеся к подрешеткам с противоположно направленными намагниченностями, находятся в не совсем эквивалентных кристаллографических положениях, поэтому на них действуют неодинаковые силы анизотропии. Это может (если допускает симметрия кристалла) привести к тому, что намагниченности подрешеток станут неколлинеарными, нарушится их точная взаимная компенсация и появится небольшая спонтанная намагниченность, которая составляет всего $10^{-2} \div 10^{-5}$ от номинальной. Неколлинеарность может быть связана как с анизотропным косвенным обменным взаимодействием, так и с одноионной анизотропией. Явление возникновения такой небольшой спонтанной намагниченности называется слабым ферромагнетизмом, а вещества, у которых оно наблюдается, — слабыми ферромагнетиками.

Наличие небольшой спонтанной намагниченности у гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и у ряда солей 3d-металлов было известно давно и большинством исследователей приписывалось наличию в образцах ферромагнитных примесей, откуда появился термин «паразитный ферромагнетизм», который встречается еще и сейчас в зарубежной литературе. По мере получения все более чистых кристаллов стало ясно, что наличие спонтанной намагниченности есть свойство самих кристаллов, и А. С. Боровиком-Романовым было высказано предположение, что причиной является неколлинеарность магнитных подрешеток. Теоретическое обоснование этой идеи дал И. Е. Дзялошинский.

Рассмотрим появление слабого ферромагнетизма на примере ромбоэдрических карбонатов MnCO_3 и CoCO_3 , которые относятся к про-

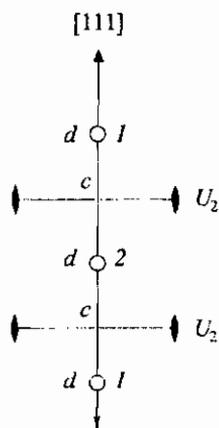


Рис. 4.4. Расположение магнитных ионов (1, 2) вдоль оси $[111]$ в кристаллах карбонатов MnCO_3 , FeCO_3 и CoCO_3 : c — точка пересечения осей симметрии U_2 с осью $[111]$; d — точки пересечения плоскостей ограничения для осей S_6 с осью $[111]$

странственной группе D_{3d}^6 ($R\bar{3}c$) и в парамагнитном состоянии имеют следующие элементы симметрии: $2C_3$, $3U_2$, I , $2S_6$, $3\sigma_d$, R .

$2C_3$ — оси третьего порядка, параллельные $[111]$;

$3U_2$ — оси второго порядка, перпендикулярные $[111]$;

I — инверсия;

S_6 — зеркально-поворотная ось шестого порядка;

σ_d — плоскость скольжения с трансляцией на половину периода вдоль оси $[111]$ и перпендикулярная оси U_2 .

На рис. 4.4 показано расположение магнитных ионов и некоторых элементов симметрии в структуре карбонатов. Магнитные свойства карбонатов хорошо описываются двумя магнитными подрешетками, и магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллохимической. Таким образом, магнитные атомы 1 и 2 (см. рис. 4.4) относятся к одной элементарной ячейке, но к разным магнитным подрешеткам. Некоторые из перечисленных элементов симметрии переставляют местами магнитные ионы, а некоторые нет:

C_3 : $1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2$; U_2 : $1 \rightleftharpoons 2$; S_6 и I : $1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2$; σ_d : $1 \rightleftharpoons 2$.

Возможны три вида магнитной структуры (рис. 4.5). В структуре А магнитные моменты подрешеток направлены вдоль оси $[111]$, в структуре В они лежат в плоскости симметрии σ_d , а в структуре С —

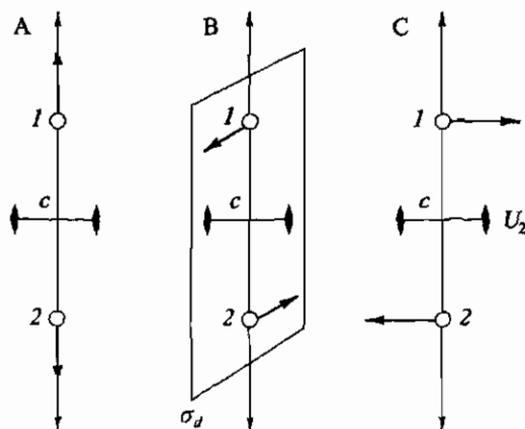


Рис. 4.5. Три возможные ориентации намагниченностей магнитных подрешеток в карбонатах 3d-металлов — $FeCO_3$, $MnCO_3$ и $CoCO_3$

направлены вдоль оси U_2 . Структуру А имеет FeCO_3 , структуру В — MnCO_3 и CoCO_3 .

Структура А обладает всеми элементами симметрии кристаллографической пространственной группы, кроме R . Допустим, что при такой магнитной структуре имеется результирующий магнитный момент $\mathbf{m} = \mathbf{m}_{\parallel} + \mathbf{m}_{\perp}$ с составляющими \mathbf{m}_{\parallel} и \mathbf{m}_{\perp} соответственно параллельной и перпендикулярной оси $[111]$. Причем \mathbf{m}_{\parallel} инвариантно, а \mathbf{m}_{\perp} не инвариантно относительно оси C_3 , поэтому \mathbf{m} может быть инвариантно относительно этой операции симметрии только при $\mathbf{m} = 0$. Таким образом, в структуре А слабый ферромагнетизм невозможен, и действительно, FeCO_3 не обладает слабым магнитным моментом.

В структуре В магнитные моменты лежат в плоскости σ_d (перпендикулярной плоскости рисунка) и элементами симметрии являются I , U_2 , σ_d , которые допускают повороты магнитных моментов ионов 1 и 2 навстречу друг другу с выходом из плоскости σ_d , что приводит к появлению результирующего момента $\mathbf{m} \neq 0$ вдоль оси U_2 (рис. 4.6). Действительно, MnCO_3 и CoCO_3 являются слабыми ферромагнетиками.

Классическим примером влияния магнитной симметрии кристалла на возможность появления слабого ферромагнитного момента является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющий ромбоздрическую элементарную ячейку с четырьмя атомами железа. При 250 К в гематите имеет место магнитный спин-ориентационный фазовый переход, т. е. изменяется магнитная структура. При $T < 250$ К магнитные моменты ионов железа параллельны оси $[111]$ кристалла, а при $T > 250$ К вплоть до точки Нееля (950 К) лежат в базисной плоскости. В первом случае слабый ферромагнетизм запрещен, а во втором магнитная структура его допускает. Действительно, небольшая спонтанная намагниченность наблюдается только в интервале температур между 250 и 950 К.

Соображения симметрии позволяют установить общие условия возможности возникновения слабого ферромагнетизма. Рассмотрим случай коллинеарного антиферромагнетика с двумя магнитными подрешетками

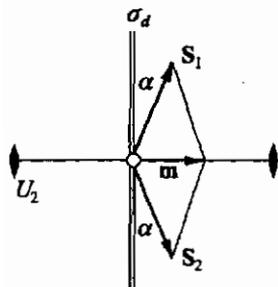


Рис. 4.6. Образование результирующего магнитного момента \mathbf{m} у карбонатов со слабым ферромагнетизмом. S_1 и S_2 — намагниченности; α — угол скоса магнитных подрешеток

кристаллографически эквивалентных атомов, и пусть пространственная группа кристалла содержит инверсию I или трансляцию T и эти элементы симметрии меняют местами магнитные подрешетки, т.е. магнитная пространственная группа содержит элементы IR или TR . Тогда, с одной стороны, действие этих операций симметрии на намагниченность m ничего не должно было бы изменить, т.е. $(IR)m = m$ или $(TR)m = m$. С другой стороны, действие на вектор намагниченности таких операций симметрии приводит к $(IR)m = -m$ и $(TR)m = -m$. Совместимость результатов возможна только при $m = 0$. Таким образом, при наличии в пространственной группе кристалла инверсии или трансляции, меняющей местами магнитные подрешетки, слабый ферромагнетизм невозможен.

Удобно назвать антиферромагнитную структуру четной относительно данной операции симметрии, если последняя переставляет атомы в пределах одной и той же магнитной подрешетки, а если меняются местами атомы, относящиеся к разным подрешеткам, то такую антиферромагнитную структуру можно назвать нечетной. Используя эту терминологию и обобщая полученное выше заключение об условиях невозможности существования слабого ферромагнетизма, можно теперь сформулировать уже следующее условие существования слабого ферромагнетизма (Туров, 1963 г.): слабый ферромагнетизм возможен лишь в тех случаях, когда антиферромагнитная структура является четной относительно всех трансляций решетки и центра симметрии, если таковой имеется в кристаллографической пространственной группе кристалла. Из этого общего вывода следует, что для существования слабого ферромагнетизма необходимо: 1) совпадение магнитной и кристаллографической элементарных ячеек, 2) совпадение направлений магнитных моментов во всех узлах, относящихся к одной и той же решетке Браве, а также в узлах, преобразующихся друг в друга центром симметрии.

Очень результативным оказалось феноменологическое рассмотрение слабых ферромагнетиков, основанное на теории Ландау фазовых переходов второго рода. В разложение термодинамического потенциала вводятся члены, которые инвариантны относительно всех операций симметрии кристалла и линейны по компонентам намагниченности, определяемым из условия $\partial\Phi/\partial T = 0$ при $H = 0$. Происхождение таких членов может быть двоякое, но в обоих случаях оно связано с некоторой неэквивалентностью положений магнитных ионов, относящихся к разным подрешеткам.

В первом случае из-за комбинации эффектов косвенного обменного взаимодействия и спин-орбитальной связи возникает член вида $\mathbf{D}[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$ (где \mathbf{D} — векторный энергетический параметр), который описывает так называемый антисимметричный обмен и соответствует взаимодействию,

стремящемуся сделать подрешетки неколлинеарными. При рассмотрении разложения Φ удобнее вместо S_1 и S_2 ввести m и l по (3.78), такая замена приведет к появлению членов вида $m_\beta l_\alpha$, где α и β — это x, y и z . Какие конкретно члены будут инвариантными относительно поворотов и отражений, входящих в совокупность элементов симметрии кристалла, надо рассматривать отдельно для каждого кристалла. Если симметрия кристалла не допускает слабый ферромагнетизм, то таких членов не должно быть. Действительно, при нечетной антиферромагнитной структуре относительно трансляций и центра инверсии при действии этих элементов симметрии l меняет знак, m остается неизменным и, следовательно, члены вида $m_\alpha l_\beta$ в разложении термодинамического потенциала не являются инвариантными.

Во втором случае неэквивалентность кристаллографических положений, занимаемых атомами разных подрешеток, являются причиной того, что одноионная магнитная анизотропия, связанная со спин-орбитальным взаимодействием, приводит к непараллельности намагниченностей подрешеток. Отражением этого эффекта одноионной анизотропии является наличие в разложении Φ членов вида $m_{i\alpha} m_{i\beta}$, где i — номер подрешетки и α, β — это x, y, z . В случае, когда намагниченности лежат в плоскости xu , в разложении присутствует член $F(m_{1x} m_{1y} - m_{2x} m_{2y})$. Члены такого вида возможны у некоторых тетрагональных кристаллов.

Для карбонатов разложение Φ , ограничиваясь инвариантами второго порядка, можно записать в следующем виде:

$$\Phi = \frac{A}{2} l^2 + \frac{B}{2} m^2 + \frac{a}{2} l_x^2 + \frac{b}{2} m_z^2 + d(l_x m_y - l_y m_x) - mH. \quad (4.27)$$

Здесь считается, что ось z совпадает с осью третьего порядка кристалла, а оси x или y — с одной из осей второго порядка. Все члены разложения инвариантны относительно операций симметрии кристалла. Например, ось второго порядка, скажем совпадающая с осью x , меняет местами подрешетки (см. рис. 4.4 и 4.5, в) и одновременно меняет знаки S_{1y} и S_{2y} , но знаки S_{1x} и S_{2x} не меняет. Поэтому $l_x = S_{1x} - S_{2x}$ и $m_y = S_{1y} + S_{2y}$ в результате действия оси второго порядка меняют знак, а $l_y = S_{1y} - S_{2y}$ и $m_x = S_{1x} + S_{2x}$ не меняют. Отсюда следует, что $l_x m_y$ и $l_y m_x$ не изменяются в результате поворота вокруг оси второго порядка. В общем случае для того, чтобы разложение Φ второго порядка по l_i и m_j было инвариантным относительно всех преобразований симметрии пространственной группы кристалла, необходимо, чтобы в разложение входили комбинации таких l_i и m_j , которые преобразуются по одним и тем же неприводимым представлениям пространственной группы кристалла.

В разложении (4.27), как и в случае полностью скомпенсированного антиферромагнетика, первые два члена характеризуют обменное

взаимодействие, третий и четвертый — одноосную магнитную анизотропию. В парамагнитной фазе $A > 0$ и $B > 0$ и минимуму Φ при $H = 0$ соответствует $\mathbf{l} = 0$ и $\mathbf{m} = 0$. С понижением температуры A уменьшается, в точке фазового перехода обращается в нуль и далее становится отрицательным. При этом если пренебречь членом с коэффициентом d и если $B > 0$ в точке фазового перехода и при более низких температурах, то это случай полностью скомпенсированного антиферромагнетика. Присутствие члена $d(l_x m_y - l_y m_x)$ приводит к появлению слабого ферромагнитного момента. В этом случае минимизация Φ по компонентам \mathbf{m} при постоянном значении \mathbf{l}^2 сводится к уравнениям:

$$\begin{aligned} Bm_x - dl_y &= 0, \\ Bm_y + dl_x &= 0, \\ Bm_z + bm_z &= 0, \\ (l_x^2 + l_y^2) + l_z^2 &= l_{\perp}^2 + l_{\parallel}^2 = l^2. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Решение этих уравнений приводит к двум типам магнитного упорядочения:

$$\begin{aligned} 1) \quad m_x = m_y = m_z = 0, \quad l_x = l_y = 0, \quad l_z \neq 0; \\ 2) \quad m_x = \frac{d}{B} l_y, \quad m_y = -\frac{d}{B} l_x, \quad m_z = m_{\parallel} = 0, \\ m_{\perp} = m_s = \sqrt{m_x^2 + m_y^2} = \frac{d}{B} \sqrt{l_x^2 + l_y^2} = \frac{d}{B} l_{\perp} = \frac{d}{B} l. \end{aligned} \quad (4.29)$$

То есть мы получили тот же результат, что и при симметричном рассмотрении: если намагниченности подрешеток направлены вдоль оси кристалла, то слабого ферромагнитного момента нет, если же они лежат в базисной плоскости, то он возможен. Для того чтобы определить, какая структура соответствует минимуму Φ , подставим (4.28) в разложение (4.27). В первом случае получим $\Phi = \frac{1}{2}(A + a)l^2$, а во втором — $\Phi = \frac{1}{2}Al^2$. Таким образом, все зависит от знака коэффициента a . Если $a < 0$, то реализуется чисто антиферромагнитная структура. Чтобы определить, как располагается вектор \mathbf{l} в базисной плоскости во втором случае, необходимо учесть в разложении Φ инварианты более высокого порядка. Из (4.29) видно, что величина спонтанного момента определяется отношением d/B и поэтому во столько раз меньше номинального, во сколько магнитное взаимодействие меньше обменного. Находя равновесные значения компонент намагниченности m_{\parallel} и m_{\perp} при $H \neq 0$ из разложения (4.27), получим

$$m_{\parallel} = \frac{1}{B + b} H_{\parallel}, \quad (4.30)$$

$$m_{\perp} = m_s + \chi_{\perp} H_{\perp} = \frac{d}{B} l + \frac{1}{B} H_{\perp}. \quad (4.31)$$

В (4.31) считается, что прикладываемое поле больше поля анизотропии в базисной плоскости, поэтому $m_s \parallel H_{\perp}$. Слабый ферромагнитный момент можно рассматривать как результат действия некоего эффективного поля H_D , которое обычно называют полем Дзялошинского. Используя (4.29) и (4.31), запишем:

$$H_D = \frac{m_s}{\chi_{\perp}} = dl. \quad (4.32)$$

Величина H_D для разных кристаллов лежит в пределах $10^3 \div 10^4$ Э, т.е. на один-два порядка меньше обменного поля.

Поле Дзялошинского не только является причиной появления спонтанного момента ниже точки Нееля, но и влияет на магнитные свойства в базисной плоскости непосредственно выше точки Нееля. Приложение поля в этой плоскости вызывает появление намагниченности, которая за счет взаимодействия Дзялошинского приводит к возникновению индуцированного полем антиферромагнитного упорядочения, которое в свою очередь из-за неколлинеарности подрешеток дает увеличение намагниченности. В результате имеет место увеличение χ_{\perp} и в точке Нееля, в отличие от скомпенсированного антиферромагнетика, наблюдается острый максимум χ_{\perp} , часто весьма значительный. На рис. 4.7 представлены температурные зависимости χ_{\parallel} и χ_{\perp} , а также их обратных величин для CoCO_3 .

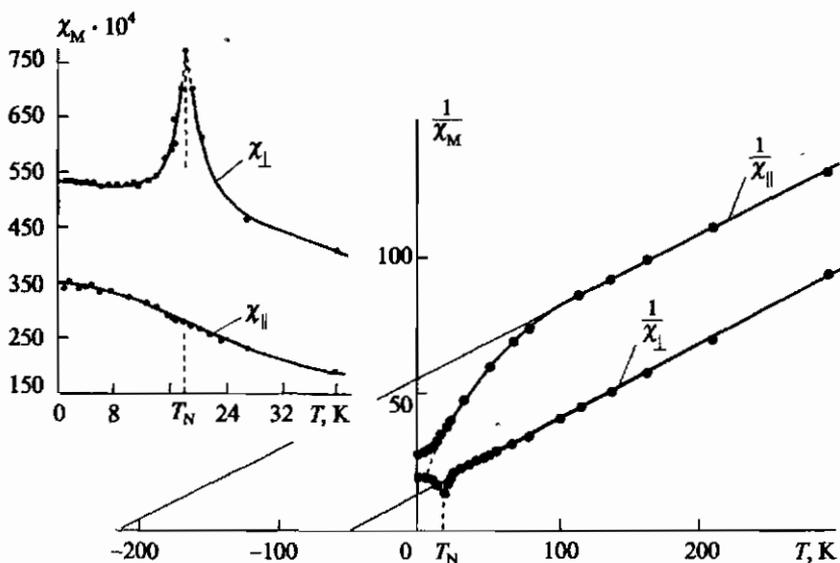


Рис. 4.7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости CoCO_3 ($T_N = 18,1 K$) [Ожогин, 1974]

Довольно обширным и хорошо изученным классом слабых ферромагнетиков являются так называемые ортоферриты. Общая формула ортоферритов $RFeO_3$, где R — трехвалентный ион иттрия или редкой земли. Ортоферриты кристаллизуются в структуре типа перовскита (см. рис. 3.14) и имеют ромбическую элементарную ячейку. Антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов железа у различных ортоферритов происходит при 670 ± 50 К. Редкоземельные ионы слабо подмагничиваются обменным полем со стороны ионов железа, и заметное упорядочение их магнитных моментов происходит при температуре ниже 10 К. В антиферромагнитном состоянии ионы железа распадаются на четыре магнитные подрешетки: возможная их ориентация показана на рис. 4.8. Для рассмотрения слабого ферромагнетизма можно объединить подрешетки 1 и 3 в первом и 2 и 4 во втором случае. Задача сводится тогда к 2-подрешеточному антиферромагнетизму с направлениями спонтанной намагниченности вдоль оси $a(x)$ в первом случае и вдоль оси $c(z)$ во втором случае. Угол скоса магнитных подрешеток составляет примерно $0,5^\circ$. У некоторых ортоферритов разным областям температуры соответствуют разные направления магнитных подрешеток, т.е. происходят так называемые спин-ориентационные фазовые переходы. Ситуация еще более осложняется при упорядочении магнитных

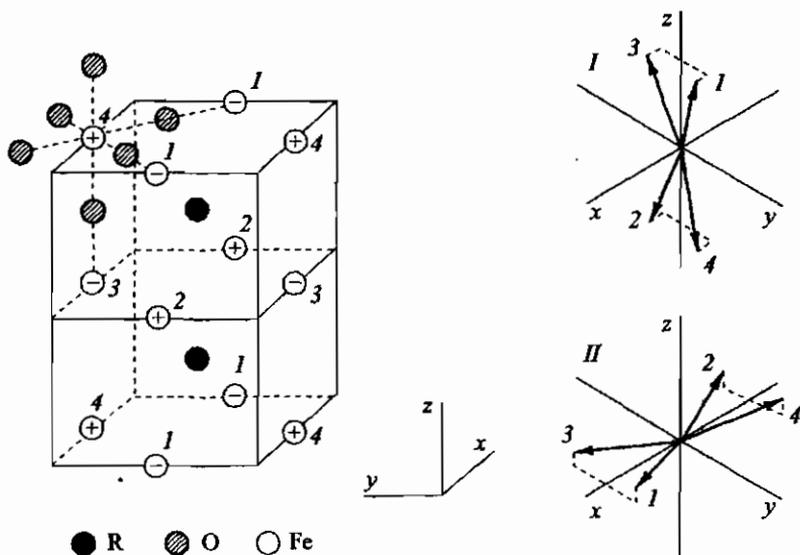


Рис. 4.8. Элементарная ячейка и магнитная структура ортоферритов: 1–4 — магнитные подрешетки; I и II — возможные ориентации магнитных моментов в подрешетках

моментов редкоземельных ионов. Могут возникать точки компенсации слабых ферромагнитных моментов, т. е. обращение в нуль при некоторой температуре.

4.4. Пьезомагнитный и магнитоэлектрический эффекты

Пьезомагнитным эффектом называется линейное изменение (в том числе и возникновение) намагниченности под действием внешних механических напряжений. Для того чтобы этот эффект был, необходимо присутствие в разложении термодинамического потенциала членов вида

$$-\Lambda_{ijk} \sigma_{ij} H_k, \quad (4.33)$$

которые должны быть инвариантны относительно операций симметрии магнитной группы кристалла. Из (4.33) следует, что

$$M_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial H_k} = \Lambda_{ijk} \sigma_{ij}, \quad (4.34)$$

т. е. линейная связь между намагниченностью и механическими напряжениями. Пьезомагнитному эффекту соответствует сопряженный, или взаимный, эффект линейной магнитоstriction

$$u_{ij} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ij}} = \Lambda_{ijk} H_k. \quad (4.35)$$

Если в кристалле нет магнитного упорядочения, то, поскольку операция инверсии времени $I'(R)$ входит в число элементов симметрии пространственной группы кристалла, членов вида (4.33) не должно быть, и пьезомагнитный эффект отсутствует. Это прямо следует из принципа Кюри–Неймана, согласно которому если кристалл обладает некоторым физическим свойством, то группа симметрии кристалла должна быть группой или подгруппой симметрии этого свойства, т. е. кристалл обладает некоторым свойством, если это свойство остается инвариантным при всех операциях симметрии кристалла. У кристаллов, обладающих магнитным упорядочением, операция I' может быть только в комбинации с другими элементами симметрии, и у таких кристаллов пьезомагнитный эффект возможен.

У ферромагнетиков и слабых ферромагнетиков элементы магнитной симметрии оставляют неизменным аксиальный вектор намагниченности и, следовательно, параллельную ему компоненту \mathbf{H} . Поэтому в разложе-

нии термодинамического потенциала будут члены типа (4.33), у которых компонента H , параллельная спонтанной намагниченности, умножается на инвариантные относительно группы магнитной симметрии компоненты тензора σ_{ij} . В частности, для любого кристалла $\sum_i \sigma_{ii}$ — инвариант, и поэтому всегда будут слагаемые вида $H_a \sigma_{ii}$, где H_a — компонента H вдоль M_s . Таким образом, всестороннее сжатие приводит к линейному изменению спонтанной намагниченности. Пьезомагнитный эффект невелик, поэтому при наличии большой спонтанной намагниченности заметить ее малое изменение трудно. Но если кристалл — антиферромагнетик, то пьезомагнитный эффект приводит к появлению намагниченности при этом в отсутствие внешнего поля, что делает экспериментально возможным его обнаружение. С точки зрения симметрии можно сказать, что в этом случае запрещенный в свободном состоянии кристалла слабый ферромагнетизм появляется вследствие таких искажений кристаллической решетки под действием механических напряжений, которые приводят к понижению симметрии и разрешению появления намагниченности в отсутствие внешнего поля. Естественно, пьезомагнитный эффект имеет место только у тех антиферромагнетиков, у которых члены типа (4.33) являются инвариантами. Действительно, такие кристаллы существуют. Впервые пьезомагнитный эффект — как прямой, так и сопряженный — был обнаружен в кристаллах CoF_2 и MnF_2 А. С. Боровиком-Романовым [Боровик-Романов, 1960], по величине $\Lambda \sim 10^{-3} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2/\text{кГ}$ для CoF_2 и $\sim 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2/\text{кГ}$ для MnF_2 .

Магнитоэлектрический эффект связан с наличием в разложении термодинамического потенциала членов вида

$$-\alpha_{ik} H_i E_k. \quad (4.36)$$

Отсюда следует, что

$$M_i = \alpha_{ik} E_k \quad \text{и} \quad P_k = \alpha_{ik} H_i. \quad (4.37)$$

Таким образом, под действием электрического поля появляется пропорциональная ему намагниченность, а под действием магнитного поля — электрическая поляризация. Из вида члена (4.36) следует, что этим эффектом не могут обладать кристаллы, в группу симметрии которых входят отдельно операция I' и пространственная инверсия, так как при этих операциях, соответственно, H_i и E_k меняют знаки, а тензор α_{ik} остается неизменным. Другими словами, магнитоэлектрический эффект может иметь место только при наличии магнитного упорядочения. Экспериментально эффект наблюдался на кристаллах Cr_2O_3 , у которых $\alpha \sim 10^{-5}$ [Астров, 1960; 1961].

Доменная структура и процессы намагничивания

5.1. Причины распадаения на домены и методы наблюдения доменов

Рассмотрим кристалл одноосного однородно намагниченного ферромагнетика (рис. 5.1, *a*). На тех поверхностях образца, на которых намагниченность имеет нормальную к ним составляющую (M_n), намагниченность претерпевает скачок, что эквивалентно нахождению на поверхностях магнитных зарядов. Эти магнитные заряды создают поле рассеяния, которое внутри образца называется размагничивающим полем (H_d). Взаимодействию размагничивающего поля с намагниченностью соответствует магнитоэстатическая энергия

$$-\frac{1}{2} \int_V \mathbf{M} H_d \, dv,$$

где V — объем кристалла. Эта энергия положительная. Таким образом, возникновение однородной намагниченности приводит к увеличению

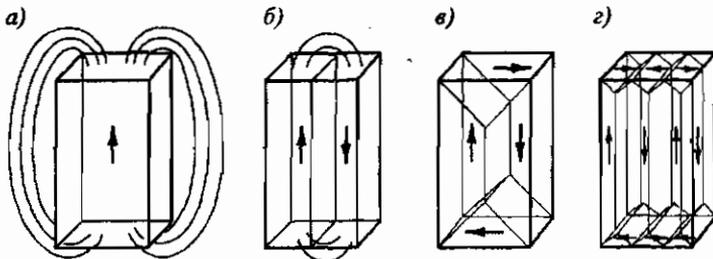


Рис. 5.1. Образец одноосного ферромагнетика с различной доменной структурой

энергии кристалла. Если образец распадется на две области с противоположными направлениями намагниченности (рис. 5.1, б), так называемые 180° -е домены, то благодаря тому, что размагничивающие поля от магнитных зарядов на поверхностях соседних доменов частично компенсируют друг друга, магнитостатическая энергия уменьшится почти в два раза. Если процесс распада на домены продолжится, то магнитостатическая энергия будет уменьшаться. Но такой процесс может происходить только до определенного предела. Дело в том, что между соседними доменами находится переходная область, которая называется доменной границей или доменной стенкой. Доменные границы обладают определенной энергией, так как единица объема границы имеет энергию большую, чем единица объема домена (подробнее это будет рассмотрено в следующем параграфе). Поэтому по мере увеличения числа доменов магнитостатическая энергия будет уменьшаться, но зато будет расти суммарная площадь доменных границ и, следовательно, их общая энергия. Процесс распада на домены остановится при минимуме суммарной энергии — магнитостатической энергии и энергии доменных границ. Если энергия одноосной анизотропии невелика, то может образоваться доменная структура с замкнутым магнитным потоком, предсказанная Ландау и Лифшицем (рис. 5.1, в и г). В этом случае магнитные заряды на поверхности и границах отсутствуют, но появляется дополнительная энергия анизотропии из-за образования призматических 90° -х доменов, в которых намагниченность направлена вдоль трудного направления. Эта энергия наряду с энергией доменных границ и будет определять наиболее выгодный размер доменов. Только 180° -е домены и, возможно, структуры Ландау и Лифшица образуются у одноосных ферромагнетиков, т.е. в том случае, если ось легчайшего намагничивания является единичной (оси 3-, 4- и 6-го порядка). Если ферромагнетик многоосный, то помимо 180° -х доменов могут быть и другие.

Антиферромагнетики не обладают спонтанной намагниченностью и поэтому магнитостатической энергии нет, но, несмотря на это, они также могут распадаться на домены. Возникновение антиферромагнитных доменов, по-видимому, связано с тем, что в разных частях реального кристалла есть энергетическое предпочтение к тому или иному направлению намагниченностей магнитных подрешеток, хотя с кристаллографической точки зрения эти направления и идентичны. При существенной магнитострикции определенную роль может сыграть и уменьшение при распаде на домены упругой энергии. Рассмотрим случай NiO, который имеет структуру NaCl и в парамагнитной области кубический ($T_N = 525$ K). Магнитная структура аналогична структуре

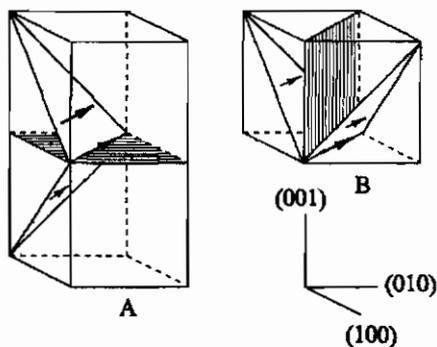


Рис. 5.2. Примеры антиферромагнитных доменов в NiO, являющихся двойниками [Roth, 1960]

MnO (см. рис. 3.17). Магнитные моменты ионов никеля направлены по одному из направлений $[110]$ и образуют слои, параллельные плоскостям (111) . В каждом слое магнитные моменты параллельны, а в соседних слоях — антипараллельны. Благодаря магнитоstriction при магнитном упорядочении происходит сжатие в направлении, перпендикулярном ферромагнитным слоям, т.е. по $[111]$. Структура при этом по рентгеновским данным становится ромбоэдрической. При такой кристаллической и магнитной структурах возможно образование доменов двух типов: 1) доменов, в которых магнитные моменты лежат в одних и тех же плоскостях типа (111) , но направления антиферромагнитных осей различны и углы между ними кратны $\pi/3$; 2) доменов, в которых магнитные моменты лежат в разных плоскостях типа (111) , при этом энергетически наиболее выгодными являются такие соседние домены, в которых направления антиферромагнитных осей совпадают. Примеры границ между соседними доменами приведены на рис. 5.2. С кристаллографической точки зрения такие домены являются двойниками, и у них по-разному ориентированы оси оптической индикатрисы. Что касается доменных стенок, то в первом случае стенки должны быть толстые и мало чем отличаться от доменных стенок в ферромагнетике. Во втором случае, поскольку направления магнитных моментов в соседних доменах совпадают, отсутствуют энергия неоднородного обмена и энергия магнитной анизотропии, поэтому стенки должны иметь нулевую толщину.

То, что ферромагнетик распадается на домены, впервые предположил Вейсс (1907 г.), а первое экспериментальное доказательство их существования получил Баркгаузен (1919 г.), который помещал ферромагнетик в соленоид и намагничивал его. Напряжение на соленоиде подавалось на наушники. Во время намагничивания слышались щелчки, которые, как предполагалось, соответствовали скачкам доменных границ (скачки Баркгаузена).

Непосредственное наблюдение доменных границ стало возможным только в начале 1930-х годов, когда был развит метод порошковых фигур (метод Акулова—Биттера). В этом методе на поверхность ферромагнитного кристалла наносится тонкий слой суспензии, состоящей из мелких частиц магнитного материала. Частицы стремятся занять на поверхности положения с наименьшей энергией, поэтому они концентрируются вдоль доменных границ, где напряженность полей рассеяния наибольшая. В 30-х и 40-х годах прошлого века этот метод широко использовался, но в дальнейшем был вытеснен магнитооптическими методами, которые экспериментально проще и более информативны.

При взаимодействии света со средой, обладающей намагниченностью, имеет место ряд магнитооптических эффектов. При прохождении света через среду с намагниченностью, параллельной волновому вектору (рис. 5.3, *a*), собственными волнами являются волны с правой и левой круговой поляризацией, имеющие разные фазовые скорости (круговое двупреломление), что приводит к повороту плоскости поляризации линейно поляризованного света (эффект Фарадея). Эффект Фарадея линеен по величине намагниченности, и направление поворота плоскости поляризации меняется на обратное при изменении направления намагниченности на противоположное, но не меняется при изменении направления распространения света. Для диа- и парамагнетиков эффект Фарадея невелик — порядка минут и градусов на сантиметр в полях в несколько килоэрстед. У кристаллов со спонтанной намагниченностью он может достигать $\sim 10^6$ град/см.

Если в образце, через который проходит свет, намагниченность направлена перпендикулярно направлению распространения (рис. 5.3, *b*), то для электрического вектора световой волны выделенными оказываются два направления: параллельное и перпендикулярное намагниченности, что приводит к линейному двупреломлению (эффект Фохта или Коттона—Мутона). Линейно поляризованный свет становится эллиптически поляризованным. Эффект пропорционален квадрату намагниченности и не зависит от ее направления.

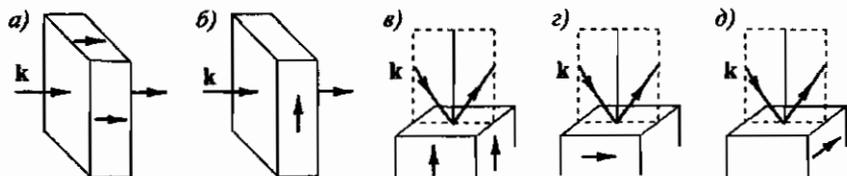


Рис. 5.3. Геометрия различных магнитооптических эффектов: *a* — эффект Фарадея; *b* — эффект Фохта; *в* — полярный эффект Керра; *г* — меридиональный эффект Керра; *д* — экваториальный эффект Керра

Следующие магнитооптические эффекты относятся к отраженному свету и называются эффектами Керра. Различают три случая эффекта Керра:

- 1) полярный эффект Керра — намагниченность перпендикулярна отражающей поверхности (рис. 5.3, *в*);
- 2) меридиональный эффект Керра — намагниченность параллельна отражающей поверхности и плоскости падения света (рис. 5.3, *г*);
- 3) экваториальный эффект Керра — намагниченность параллельна отражающей поверхности и перпендикулярна плоскости падения света (рис. 5.3, *д*).

При полярном и меридиональном эффектах Керра, которые образуют группу продольных магнитооптических эффектов, отражение линейно поляризованного света сопровождается поворотом плоскости поляризации и появлением эллиптичности у отраженного луча. Экваториальный эффект Керра заключается в зависимости интенсивности и сдвига фазы отраженного света от направления намагниченности из-за взаимодействия с ней компоненты электрического вектора, лежащей в плоскости падения, т.е. перпендикулярной намагниченности. Все эффекты Керра линейны по намагниченности.

Если кристалл прозрачен в видимом свете хотя бы при толщине в несколько микрон, то для наблюдения 180° -х доменов с намагниченностью, перпендикулярной поверхности образца, используется эффект Фарадея. Схема установки для этого случая приведена на рис. 5.4, *а*. Плоскость поляризации линейно поляризованного света после прохождения через домены с противоположно направленной намагниченностью поворачивается в разные стороны. Для получения контрастного изображения анализатор устанавливается в таком положении, чтобы свет, прошедший через один из доменов, гасился.

Если кристалл непрозрачен, то для наблюдения 180° -х доменов с намагниченностью, перпендикулярной поверхности, может быть использован полярный эффект Керра. Для наблюдения доменов с намагниченностью, лежащей в плоскости образца, используется меридиональный эффект Керра. Вариант установки для этих случаев приведен на рис. 5.4, *б*. В обоих случаях для получения контраста используется эффект поворота в разные стороны плоскости поляризации света, отраженного от доменов, с противоположными направлениями намагниченности.

Магнитные домены в тонких пленках толщиной $20 \div 250$ нм можно наблюдать с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На электроны, проходящие через магнитную пленку, действует сила Лоренца, зависящая от направления намагниченности, что позволяет получить изображение доменной структуры. Для наблюдения доменов на

поверхности образца используется растровая электронная микроскопия. Электронный луч, падающий на поверхность образца, проникает в него на некоторую глубину, и его взаимодействие с образцом зависит от направления намагниченности. Поэтому интенсивность вторичных электронов, регистрируемых детектором, определяется направлением намагниченности в том месте, куда падает пучок первичных электронов. Это позволяет при сканировании электронного луча по поверхности образца получать изображение доменной структуры.

Еще большую информацию о доменной структуре на поверхности ферромагнетика дает растровая электронная микроскопия на поляризованных электронах. Первичный неполяризованный пучок электронов, падая на поверхность образца, возбуждает вторичные электроны со спиновой

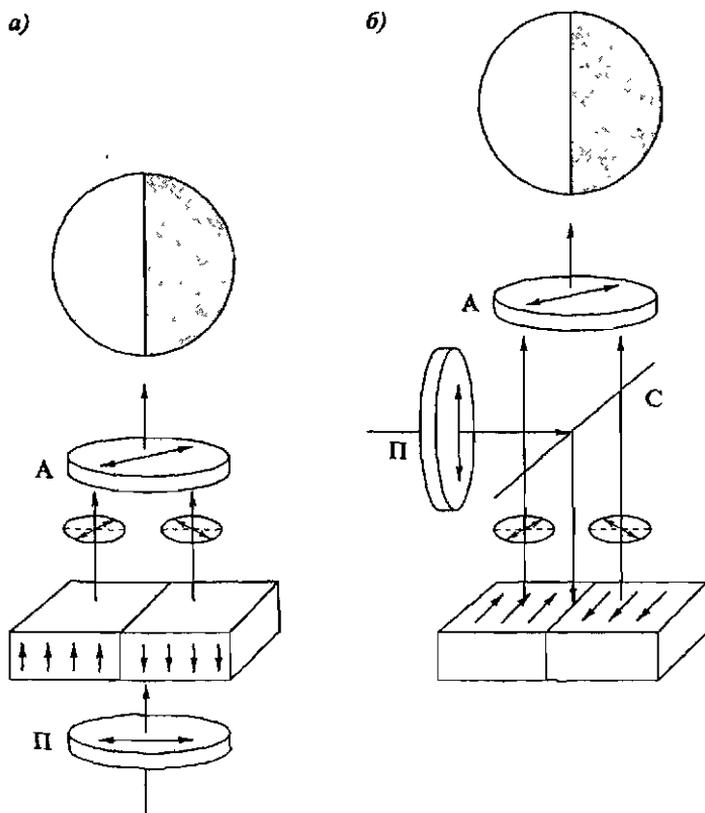


Рис. 5.4. Схема оптического наблюдения 180° -х доменов в проходящем (а) и отраженном (б) свете: П — поляризатор, А — анализатор, С — полупрозрачная пластинка

поляризацией, т. е. с определенной ориентацией спинов. При этом вектор поляризации ориентирован антипараллельно намагниченности на той части поверхности, на которую падает первичный пучок. Знание направления поляризации вторичных электронов при сканировании первичного пучка по поверхности образца дает возможность получить распределение намагниченности. Важно, что в этом случае удается регистрировать не просто различие в направлениях намагниченности, а определять сами направления.

Доменные границы и даже особенности в их структуре могут наблюдаться с помощью так называемой магнитной силовой микроскопии. Пробник в виде тонкой иглы из ферромагнитного материала (или из немагнитного, но покрытой ферромагнитной пленкой) крепится на упругой консоли. Острие иглы сканируется по поверхности образца. В местах изменения полей рассеяния, т. е. там, где на поверхность выходят доменные границы, происходит и изменение взаимодействия пробника с поверхностью образца, что приводит к дополнительному изгибу консоли, который может регистрироваться одним из возможных способов: по отклонению луча света, падающего на консоль, емкостным датчиком, биморфным пьезодатчиком, лазерным интерферометром, туннельным микроскопом. Со сканируемого по поверхности образца пробника сигнал подается на дисплей, и при соответствующей развертке получается карта поверхности образца.

В заключение отметим, что распадение на домены оказывается энергетически невыгодным, если размер частицы ферромагнетика порядка ширины доменной стенки. В этом случае частица остается однодоменной, что было подтверждено экспериментально на частицах гексаферрита бария размером меньше $\sim 0,1$ мкм. При дальнейшем уменьшении размера частиц силы магнитной анизотропии не в состоянии удерживать магнитный момент по легкой оси, и поэтому направление намагниченности флуктуирует в пространстве. Совокупность таких частиц в магнитном поле ведет себя как парамагнетик. Так как частицы по сравнению с атомами обладают огромным магнитным моментом, то насыщение наблюдается уже в достижимых полях. Проявление мелкими частицами магнитных свойств, аналогичных парамагнетикам, называется суперпарамагнетизмом.

5.2. Энергия и структура статических доменных границ

Основы теории доменных границ были заложены Ландау и Лифшицем (1935 г.), которые первыми теоретически получили правильную магнитную структуру стенки. Ниже мы рассмотрим 180° -ю доменную границу,

т.е. границу между доменами, угол между намагниченностями которых составляет 180° . В самой границе происходит изменение направления магнитных моментов атомов, при этом оно не должно быть резким, иначе имел бы место сильный рост обменной энергии. Поэтому поворот магнитных моментов должен происходить постепенно. Это дает возможность рассматривать доменные границы в рамках так называемой микромагнитной теории. Считается, что материал представляет собой непрерывную среду со спонтанной намагниченностью, при этом ее направление является функцией координаты, а величина остается неизменной.

Поскольку ориентация магнитных моментов атомов в стенке меняется постепенно, плотность обменной энергии стенки, возникающей из-за неоднородного состояния намагниченности, можно разложить в ряд по степеням градиентов компонент M . При этом в данный ряд войдут только четные члены относительно градиентов, так как изменение направления M на обратное не должно изменить энергию. Тогда, ограничиваясь квадратичными членами относительно градиентов компонент намагниченности, для плотности энергии неоднородного обмена w_e получим:

$$w_e = \frac{1}{2} \beta_{ijkl} \frac{\partial M_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial M_j}{\partial x_l}, \quad (5.1)$$

где β_{ijkl} — тензор 4-го ранга, вид которого определяется симметрией кристалла. Так как обменная энергия не зависит от направления намагниченности относительно кристаллографических осей, то зависимость w_e от градиентов вектора M_e должна быть изотропная. Поэтому градиенты должны входить в разложение w_e одинаковым образом, и индексы i и j должны совпадать. Следовательно, тензор β_{ijkl} имеет вид $\beta_{kl} \delta_{ij}$. У кубического кристалла все три оси эквивалентны, поэтому тензор β_{kl} становится скаляром и для w_e имеем:

$$w_e = \frac{1}{2} \beta \frac{\partial M_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial M_i}{\partial x_k} = \frac{1}{2} \beta [(\nabla M_x)^2 + (\nabla M_y)^2 + (\nabla M_z)^2]. \quad (5.2)$$

Удобнее ввести относительную намагниченность $m = M/M$, тогда (5.2) примет вид:

$$w_e = A [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2], \quad (5.3)$$

где $A = \frac{1}{2} \beta M^2$ — константа неоднородного обмена. По порядку величины $A \approx J \langle S \rangle^2 / a$, где a — постоянная решетки, а $\langle S \rangle$ — имеет смысл среднего значения спина подрешетки. Величина A зависит от температуры, обращаясь в нуль в точке Кюри. Для $Y_3Fe_5O_{12}$ при комнатной

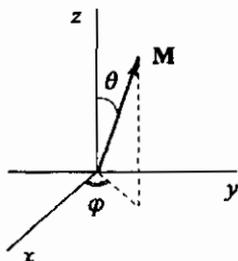


Рис. 5.5. Полярные координаты

температуре $A = 4,15 \cdot 10^{-7}$ эрг \cdot см $^{-1}$. В случае одноосного кристалла только две оси эквивалентны и если ось z совпадает с выделенной, то

$$w_e = A_1 [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2] + A_2 (\nabla m_z)^2. \quad (5.4)$$

Удобнее перейти к полярным координатам (рис. 5.5), где

$$\begin{aligned} m_x &= \sin \theta \cos \varphi, \\ m_y &= \sin \theta \sin \varphi, \\ m_z &= \cos \theta. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Тогда для кубического кристалла, используя формулу (5.3), получим:

$$w_e = A [(\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \varphi)^2]. \quad (5.6)$$

Магнитные моменты атомов в стенке направлены не по оси легчайшего намагничивания, поэтому появляется энергия магнитной анизотропии, для плотности которой w_a , если легкая ось совпадает с осью z , согласно (4.3) имеем:

$$w_a = k \sin^2 \theta. \quad (5.7)$$

Далее будем считать, что, хотя рассматривается одноосный кристалл, различие в величинах A_1 и A_2 в (5.4) невелико, и для плотности энергии неоднородного обмена можно использовать формулу (5.6) для кубического кристалла. Тогда для суммарной плотности энергии w имеем:

$$w = w_e + w_a = A [(\nabla \theta)^2 + \sin^2 \theta (\nabla \varphi)^2] + k \sin^2 \theta. \quad (5.8)$$

5.2.1. Стенка Блоха

Теперь пусть мы имеем дело с бесконечным образцом, состоящим из двух доменов с противоположными направлениями намагниченности. Более или менее очевидно, что энергетически выгоднее, чтобы стенка была

плоской, параллельной намагниченностям в доменах и при переходе от одного домена к другому намагниченность вращалась в плоскости доменной стенки. В этом случае отсутствует нормальная к стенке компонента намагниченности и поэтому вокруг стенки нет полей рассеяния и, следовательно, отсутствует магнитостатическая энергия, связанная с этими полями. Таким образом, плотность энергии, обусловленной вращением спинов, состоит только из энергии неоднородного обмена и энергии анизотропии, т.е. дается формулой (5.8). Условием статически равновесного распределения намагниченности в стенке является равенство нулю для каждого спина вращающих моментов, обусловленных обменным взаимодействием и магнитной анизотропией, что математически эквивалентно постоянству интеграла

$$W = \int_V w \, dv$$

относительно вариации углов θ и φ , являющихся функциями координат. Таким образом, чтобы найти статическое распределение намагниченности, надо решить вариационное уравнение для энергии стенки $\delta w = 0$, которое сводится к уравнениям Эйлера, т.е. к равенству нулю функциональных производных:

$$\frac{\delta w}{\delta \theta} = \frac{\delta w}{\delta \varphi} = 0, \quad (5.9)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\delta w}{\delta \theta} &= \frac{\partial w}{\partial \theta} - \nabla \cdot \frac{\partial w}{\partial (\nabla \theta)}, \\ \frac{\delta w}{\delta \varphi} &= \frac{\partial w}{\partial \varphi} - \nabla \cdot \frac{\partial w}{\partial (\Delta \varphi)}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Можно отметить аналогию между вариационным принципом микромагнетизма и вариационным принципом механики точки. Если считать, что w_e — кинетическая энергия, а w_a — потенциальная, то получим принцип Гамильтона. Пусть центр рассматриваемой нами доменной стенки совпадает с плоскостью xz (см. рис. 5.4), тогда полупространство $y < 0$ совпадает с одним доменом, а полупространство с $y > 0$ — с другим. При такой ориентации осей изменение направления намагниченности происходит только вдоль оси y (так называемая одномерная стенка) и граничные условия следующие: 1) $\theta(-\infty) = 0$ и $\theta(+\infty) = \pi$ или 2) $\theta(-\infty) = \pi$ и $\theta(+\infty) = 0$. Формула для плотности энергии стенки (5.8) примет вид:

$$w = A \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + k \sin^2 \theta. \quad (5.11)$$

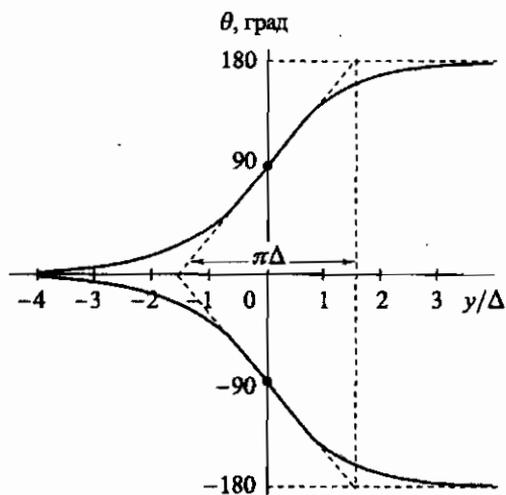


Рис. 5.6. Изменения угла θ в области 180° -й стенки Блоха

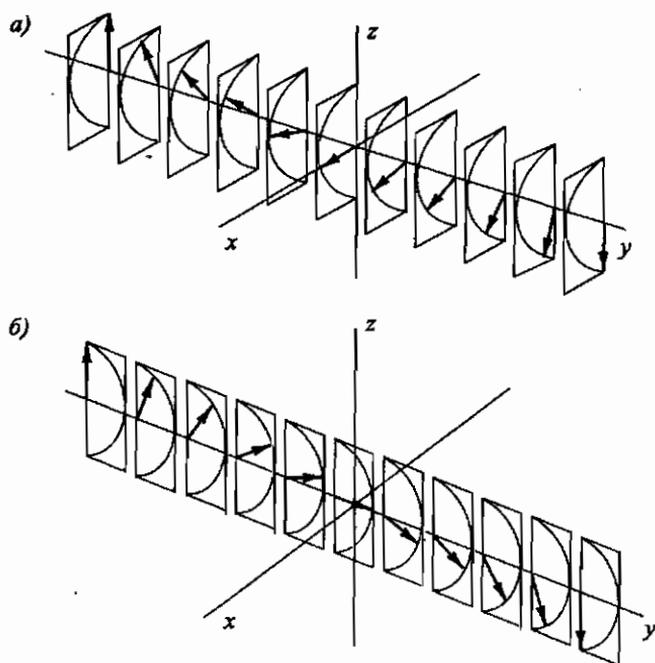


Рис. 5.7. Схематическое изображение 180° -х стенок Блоха (а) и Нееля (б). Плоскость xz совпадает с серединой стенки

Таблица 5.1

Энергия и ширина 180° -х доменных стенок для некоторых ферро- и ферритмагнетиков

Материал	$A, 10^{-7}$ эрг · см $^{-1}$	$k_1, \text{эрг} \cdot \text{см}^{-3}$	$\Delta \cdot 10^{-8}$ см	$\sigma_B, \text{эрг} \cdot \text{см}^{-2}$
Fe	20,0	$4,6 \cdot 10^5$	208	0,96
Co	10,3	$4,1 \cdot 10^6$	50	2,1
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	4,15	$-6,2 \cdot 10^3$	820	0,20

Подставляя теперь (5.11) в первое из уравнений (5.10), получим

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} - \Delta^{-2} \sin \theta \cos \theta = 0, \quad (5.12)$$

где $\Delta = \sqrt{A/k}$ — так называемый параметр ширины стенки. Первый интеграл уравнения (5.12) имеет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \pm \frac{1}{\Delta} \sin \theta. \quad (5.13)$$

Знак «+» соответствует граничным условиям 1, а знак «-» соответствует граничным условиям 2. Интегрированием (5.13) получим закон распределения намагниченности в стенке:

$$\theta(y) = 2 \operatorname{arctg} \exp \left(\pm \frac{y}{\Delta} \right). \quad (5.14)$$

Большая часть поворота намагниченности сосредоточена в области $\pi\Delta$ (рис. 5.6). Отметим, что полученное решение для обоих граничных условий справедливо как для $\varphi = 0$, так и для $\varphi = \pi$. Таким образом, поворот намагниченности в стенке вокруг оси y может быть как правым, так и левым. Схематически структура такой 180° -й доменной стенки приведена на рис. 5.7, а. Доменная стенка с данной структурой называется стенкой Блоха.

Используя выражение (5.11) для плотности энергии стенки и формулу (5.13), можно получить энергию стенки σ_B в расчете на единицу поверхности стенки:

$$\sigma_B = \int_{-\infty}^{+\infty} w \, dy = 4\sqrt{Ak}. \quad (5.15)$$

Величины Δ и σ_B для 180° -х доменных стенок для некоторых материалов приведены в табл. 5.1.

5.2.2. Стенка Нееля

Реальные образцы ферромагнетиков ограничены в пространстве, и это приводит к возникновению вокруг 180° -й доменной стенки полей рассеяния. Благодаря этому структура стенки становится не чисто блоховской или вообще неблоховской. Рассмотрим сначала, какая дополнительная энергия возникает, если намагниченность выходит из плоскости доменной стенки, т.е. будет отлична от нуля нормальная к стенке составляющая намагниченности M_n , что приведет к появлению соответствующего размагничивающего поля H_d . При отсутствии внешних полей $\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$, где $\mathbf{B} = \mathbf{H}_d + 4\pi\mathbf{M}$. Отсюда

$$\operatorname{div} (\mathbf{H}_d + 4\pi\mathbf{M}) = 0. \quad (5.16)$$

Так как в нашем случае задача одномерная, то (5.16) сводится к равенству

$$\frac{dH_d}{dy} = -4\pi \frac{dM_n}{dy} \quad (5.17)$$

с граничными условиями $M_n \rightarrow 0$ и $H_d \rightarrow 0$ при $|y| \rightarrow \infty$. Интегрируя (5.17) при этих граничных условиях, получим

$$H_d = -4\pi M_n. \quad (5.18)$$

Отсюда для плотности энергии размагничивающего поля или магнито-статической энергии w_m имеем

$$w_m = \frac{H_d^2}{8\pi} = 2\pi M_n^2 = 2\pi M^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi. \quad (5.19)$$

Итак, при выходе намагниченности из плоскости стенки плотность энергии состоит из трех членов:

$$\begin{aligned} w &= w_e + w_a + w_m = \\ &= A \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right] + k \sin^2 \theta + 2\pi M^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Решение задачи о структуре стенки для угла θ дает такую же функциональную зависимость от y , как (5.14) при $\varphi = \text{const}$. Для плотности энергии стенки σ_w имеем:

$$\begin{aligned} \sigma_w &= \int_{-\infty}^{+\infty} w \, dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[A \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + k \sin^2 \theta + 2\pi M^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \right] dy = \\ &= \int_0^\pi w \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^{-1} d\theta. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Используя равенство (5.13), окончательно получим

$$\sigma_w = 2A\Delta^{-1} + 2k\Delta + 4\pi M^2 \Delta \sin^2 \varphi. \quad (5.22)$$

Минимизируя (5.22) по Δ , определим Δ_{\min} :

$$\Delta_{\min} = \sqrt{\frac{A}{k + 2\pi M^2 \sin^2 \varphi}} \quad (5.23)$$

и соответствующую плотность энергии стенки:

$$\sigma_w = 4\sqrt{A(k + 2\pi M^2 \sin^2 \varphi)}. \quad (5.24)$$

В случае $k \gg 2\pi M^2$, раскладывая в ряд (5.23) и (5.24), легко получить более простые формулы:

$$\begin{aligned} \Delta_{\min} &\cong \Delta \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi M^2}{k} \sin^2 \varphi \right), \\ \sigma_w &= \sigma_B + 4\pi M^2 \Delta \sin^2 \varphi. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Таким образом, появление нормальной к стенке компоненты намагниченности увеличивает энергию стенки и делает стенку тоньше.

Несмотря на появление энергии размагничивающего поля, при определенной геометрии образца может оказаться энергетически выгодной такая структура 180° -й стенки, при которой намагниченность вращается в плоскости, перпендикулярной стенке (рис. 5.7, б); при этом $\varphi = \pm\pi/2$ и знак зависит от направления вращения. Доменные стенки с такой магнитной структурой называются стенками Нееля. Учет энергии размагничивающего поля приводит к следующим формулам для параметра ширины (Δ_N) и плотности энергии (σ_N) стенки Нееля:

$$\Delta_N = \sqrt{\frac{A}{k + 2\pi M^2}}, \quad (5.26)$$

$$\sigma_N = 4\sqrt{A(k + 2\pi M^2)}. \quad (5.27)$$

Видно, что магнитоэстетическая энергия является некой добавкой к энергии анизотропии и стремится сделать стенку более тонкой.

Стенки Нееля оказываются энергетически выгоднее стенок Блоха в случае очень тонких пленок с намагниченностью, лежащей в плоскости пленки. Чтобы убедиться в этом, для учета энергии размагничивающих

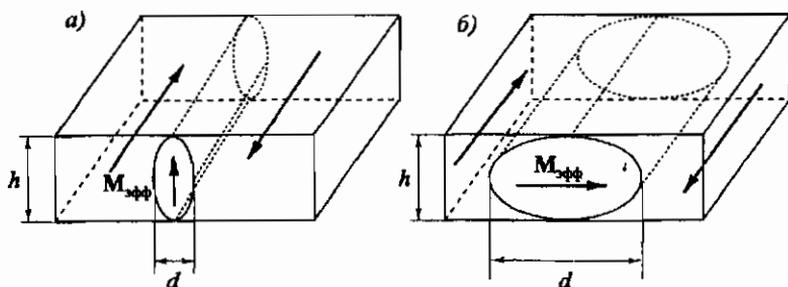


Рис. 5.8. Схематическое изображение блоховской (а) и неелевской (б) доменных стенок, аппроксимированных цилиндрами эллиптического сечения

полей аппроксимируем стенки Блоха и Нееля цилиндрическими поверхностями эллиптического сечения (рис 5.8), и пусть d — ширина стенки, а h — толщина пленки. При такой аппроксимации стенок для плотности магнитостатической энергии стенки w_m имеем:

$$w_m = \frac{1}{2} N M_{\text{эфф}}^2, \quad (5.28)$$

здесь N — размагничивающий фактор и $M_{\text{эфф}}$ — эффективная намагниченность. Размагничивающий фактор для цилиндрических поверхностей эллиптического сечения дается простой формулой, и в случае стенки Блоха $N_B = 4\pi d/(d+h)$, а в случае стенки Нееля $N_N = 4\pi h/(d+h)$. В том и другом случае величины $M_{\text{эфф}}$ можно считать одинаковыми и равными средней проекции M_s на главную ось эллипсоида, т.е. $M_{\text{эфф}} \cong M_s/\sqrt{2}$. Если рассматривать поверхностную плотность магнитостатической энергии σ_m , то в обоих случаях можно считать, что $\sigma_m \cong \frac{1}{2} w_m d$. Таким образом, магнитостатическая энергия в расчете на единицу площади поверхности стенки Блоха (σ_m^B) и стенки Нееля (σ_m^N) определяется формулами:

$$\sigma_m^B = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{d+h} M_s^2, \quad (5.29)$$

$$\sigma_m^N = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi dh}{d+h} M_s^2. \quad (5.30)$$

Можно считать, что вклады энергий неоднородного обмена и магнитной анизотропии в суммарную поверхностную плотность энергии в обоих случаях примерно одинаковые. Поэтому выгодность той или иной структуры стенки определяется соотношением величин σ_m^B и σ_m^N . Из сравнения (5.29) и (5.30) видно, что при $h > d$ выгоднее стенка

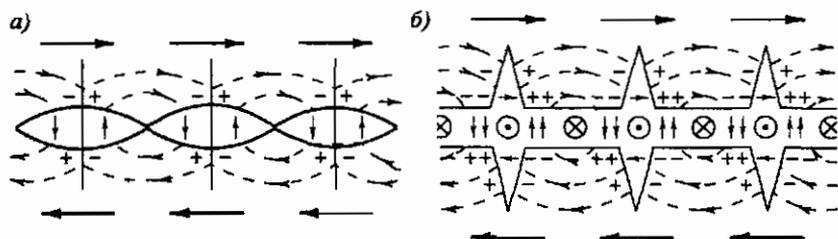


Рис. 5.9. Доменные границы типа «цепочки» (а) и «колючей проволоки» (б)

Блоха, а при $h < d$ — стенка Нееля. Таким образом, благодаря выигрышу в магнитостатической энергии стенка Нееля оказывается выгоднее в пленках, толщина которых меньше ширины доменной стенки. Для пленок железа и пермаллоя стенки Нееля можно ожидать при толщинах порядка 10^3 \AA . В области толщин пленок, соответствующих переходу от блоховской структуры к неелевской, энергетически выгоднее образование так называемых стенок с поперечными связями (типов «цепочки» или «колючей проволоки»). Схематически такие структуры показаны на рис. 5.9.

5.2.3. Скрученная спиновая структура 180° -й доменной стенки

Из-за ограниченности образца благодаря граничным условиям структура доменной стенки усложняется. Магнитные заряды на поверхностях выхода намагниченностей доменов создают поля рассеяния, которые имеют составляющую, нормальную к доменной стенке. Случай 180° -й стенки с намагниченностью, перпендикулярной поверхности, представлен на рис. 5.10, где пунктиром показано направление силовых линий полей рассеяния. На стенке эти поля перпендикулярны ее поверхности, и если стенка одиночная, то

$$H_y(y) = 4M_s \ln \frac{z}{h-z} \quad (5.31)$$

(в системе координат, изображенной на рис. 5.10). Формула (5.31) справедлива, когда поле анизотропии много больше размагничивающего поля пластины, что эквивалентно условию $k \gg 2\pi M_s^2$. Из формулы (5.31) следует, что $H_y = 0$ в середине стенки и расходится у поверхностей. Последнее связано с тем, что стенка считалась бесконечно тонкой, поэтому формула не справедлива в поверхностных слоях толщиной порядка ширины стенки.

Поля рассеяния H_y стремятся повернуть намагниченность в стенке к оси y , причем в верхней и нижней частях стенки — в противоположные

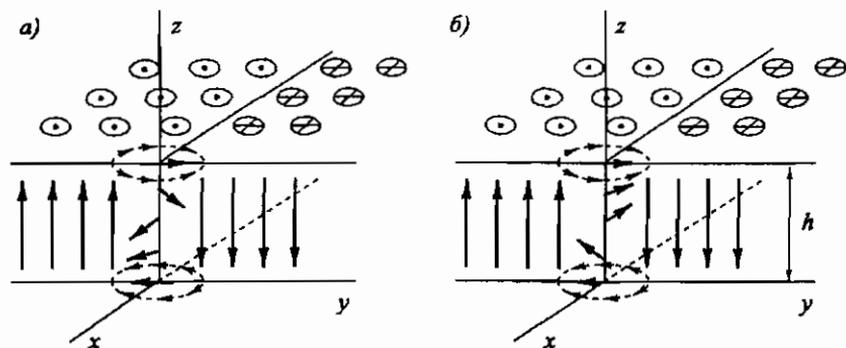


Рис. 5.10. Схематическое изображение полей рассеяния и направлений намагниченности в середине скрученной 180° -й доменной стенки Блоха при двух возможных направлениях намагниченности (а, б) в стенке по углу θ

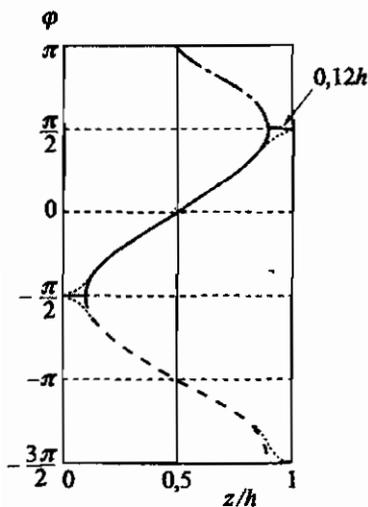


Рис. 5.11. Изменения угла закручивания φ по толщине пластины или пленки в скрученной 180° -й стенке Блоха при $\Lambda \ll h$. Сплошная линия соответствует случаю (а), а пунктирная — случаю (б) на рис. 5.10. Показано также сглаживание зависимостей вблизи поверхностей, связанное с учетом обменного взаимодействия и конечной ширины доменной стенки

стороны. Отсюда возникает скрученная структура стенки. Расчетное изменение угла φ выхода намагниченности в середине стенки из ее плоскости по толщине пластины при учете только полей рассеяния и размагничивания приведено на рис. 5.11. В поверхностных слоях толщиной $0,12h$ намагниченность направлена перпендикулярно стенке, т.е. в этих слоях стенка имеет неелевскую структуру. По мере приближения по толщине к середине намагниченность постепенно поворачивается вокруг оси z . В середине пластины $\varphi = 0$ (рис. 5.10, а) или $\varphi = \pi$ (рис. 5.10, б) в зависимости от того, в какую сторону происходит

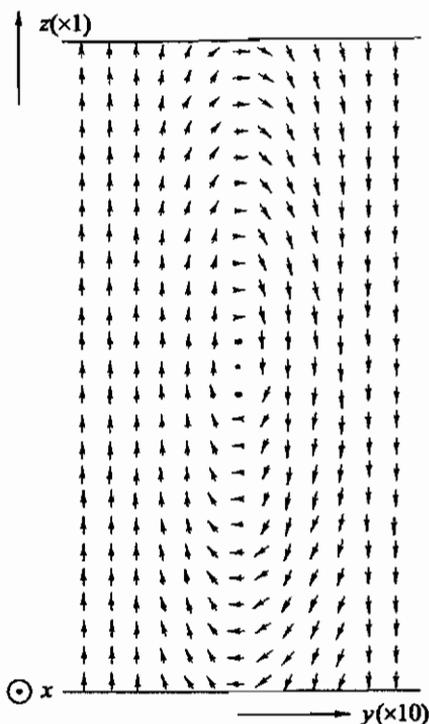


Рис. 5.12. Схематическое изображение поперечного разреза скрученной 180°-й стенки Блоха [Della Torre *et al.*, 1975]

вращение намагниченности в плоскости стенки. Таким образом, чисто блоховская стенка имеет место только в середине пластины. Если при расчете угла φ учитывать и обменную энергию, то резких изломов на графике $\varphi(z)$ при переходе от неселевской структуры к скрученной не будет. Кривая сглаживается, как это показано на рис. 5.11 пунктирной линией. На рис. 5.12 изображена схема поперечного разреза 180°-й доменной стенки со скрученной магнитной структурой.

5.2.4. Линии и точки Блоха

Уже отмечалось, что вращение намагниченности в стенке Блоха с равной вероятностью может происходить как в одну, так и в другую сторону. По разным причинам может оказаться, что в одной и той же стенке есть участки с противоположными направлениями вращения намагниченности. Переходная область на стыке участков с разными направлениями вращения намагниченности называется линией Блоха. В кристаллах с одноосной анизотропией в 180°-х стенках блоховские

линии могут быть двух типов: параллельные и перпендикулярные оси легкого намагничивания. Чаще всего исследовалась доменная структура пластинок и пленок с осью легкого намагничивания, перпендикулярной поверхностям, и объект исследования располагался горизонтально, поэтому линии Блоха, параллельные оси легкого намагничивания, стали называться вертикальными, а перпендикулярные этой оси — горизонтальными.

Рассмотрим сначала, что представляет собой вертикальная линия Блоха. Очевидно, что намагниченность в ней вращается сложным образом, поворачиваясь не только вокруг оси y , но и вокруг оси z , т. е. меняется как угол θ , так и угол φ . Намагниченность имеет нормальную к стенке компоненту, при этом для бесконечной линии угол φ зависит только от x , а угол θ — по-прежнему только от y . Таким образом, для плотности энергии в линии w_n имеем:

$$w_n = A \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 \right] + k \sin^2 \theta + 2\pi M_s^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi. \quad (5.32)$$

Чтобы найти распределение намагниченности, т. е. функции $\theta(y)$ и $\varphi(x)$, необходимо решить систему уравнений (5.10) с $w = w_n$ при следующих граничных условиях для θ : $\theta(-\infty) = 0$, $\theta(\infty) = \pi$ или $\theta(-\infty) = \pi$, $\theta(\infty) = 0$ и для φ : $\varphi(-\infty) = 0$, $\varphi(\infty) = \pi$ или $\varphi(-\infty) = \pi$, $\varphi(\infty) = 0$. Первые интегралы такой системы уравнений описываются равенствами:

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \pm \Delta_0^{-1} \sin \theta, \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \pm \Lambda_0^{-1} \sin \varphi, \quad (5.34)$$

где

$$\Delta_0 = \Delta \left(1 + \frac{2 \sin^2 \varphi}{Q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.35)$$

и

$$\Lambda_0 = \sqrt{\frac{A}{2\pi M^2}}. \quad (5.36)$$

В (5.35) Q — фактор качества; $Q = k/(2\pi M^2)$. Решая уравнения (5.33) и (5.34), получим изменения углов θ и φ в пространстве:

$$\theta = 2 \arctg \exp \left(\pm \frac{y}{\Delta_0} \right), \quad (5.37)$$

$$\varphi = 2 \arctg \exp \left(\pm \frac{x}{\Lambda_0} \right). \quad (5.38)$$

Видно, что наличие блоховской линии не меняет характера зависимости угла θ от y , но ширина стенки уже другая. Она дается формулой (5.35). Зависимость угла φ от x носит тот же характер, что и $\theta(y)$. Λ_0 имеет смысл параметра ширины блоховской линии. Из (5.35) следует, что ширина доменной стенки зависит от координаты x — стенка самая тонкая в середине линии Блоха, где $\varphi = 0$ или $\varphi = \pi$. Чем больше Q , тем меньше сужение. Рассмотрение вертикальной блоховской линии проведено для безграничного образца. Схематически распределение намагниченности в середине стенки при наличии вертикальной линии Блоха приведено на рис. 5.13, *a* и *б*. Энергия, приходящаяся на единицу

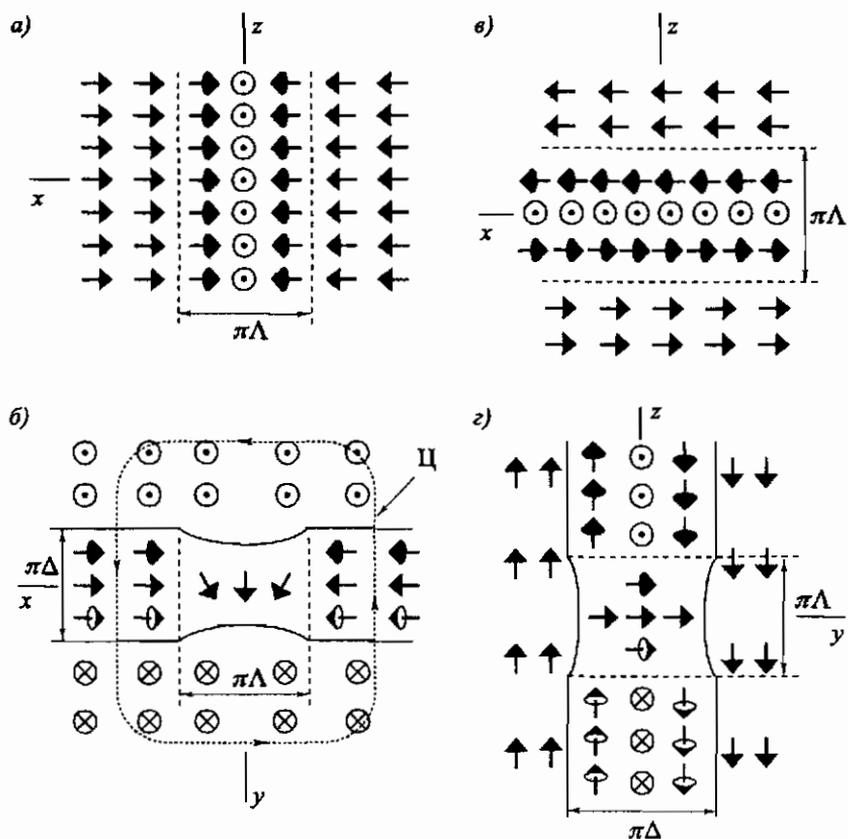


Рис. 5.13. Ориентация магнитных моментов в ортогональных сечениях 180° -й доменной стенки Блоха, содержащей вертикальную (*a*, *б*) или горизонтальную (*в*, *г*) линии Блоха. Намагниченность в доменах направлена по оси z

длины линии Блоха,

$$E_{л.Б} = 8A\sqrt{Q} = 8AM\sqrt{\frac{2\pi}{k}}. \quad (5.39)$$

Направление поворота намагниченности в линии Блоха определяется единичным вектором \mathbf{t} :

$$\mathbf{t} = \frac{\nabla\varphi \times \nabla\theta}{|\nabla\varphi \times \nabla\theta|}. \quad (5.40)$$

В области вертикальной линии Блоха возникают два типа магнитных полюсов. Один связан с y -компонентой намагниченности (рис. 5.14), и магнитные заряды на поверхности стенки имеют нечетную симметрию относительно средней плоскости доменной стенки. Такие заряды называются π -зарядами. Второй тип полюсов связан со сходимостью в области линии Блоха x -компоненты намагниченности и приписывается так называемым σ -зарядам. При этом π - и в меньшей степени σ -заряды являются причиной локальной энергии размагничивания, которая стремится сузить линию Блоха, аналогично тому, как энергия анизотропии стремится сузить стенку Блоха. В обоих случаях обменная энергия расширяет переходную область. Равновесная ширина линии Блоха определяется конкуренцией этих двух видов энергии. Одноосная анизотропия не влияет на ширину линии Блоха, так как поворот намагниченности происходит в базисной плоскости. Распределение намагниченности в середине стенки при наличии горизонтальной линии Блоха приведено на рис. 5.13, *в* и *г*. Следует отметить, что горизонтальные линии Блоха имеют только π -заряды.

Соседние вертикальные линии Блоха всегда имеют противоположные σ -заряды, и поэтому притягиваются друг к другу и стремятся сблизиться.

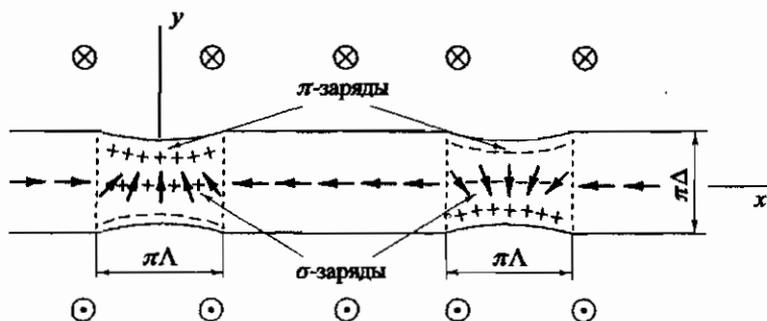


Рис. 5.14. Схематическое изображение двух соседних вертикальных линий Блоха. Намагниченность в доменах направлена по оси z . Стрелками показаны направления магнитных моментов в середине стенки

Сближение происходит только до определенного расстояния, так как в противном случае увеличение градиента намагниченности вдоль оси x приведет к быстрому нарастанию энергии неоднородного обмена и, следовательно, сил отталкивания. Такое сближение линий Блоха происходит, если в соседних блоховских линиях спины закручиваются вокруг оси z в одну сторону. Это так называемая закрученная стенка (рис. 5.15, *a*). Если спины в соседних блоховских линиях закручиваются в разные стороны (рис. 5.15, *б*), то при достаточном сближении линий спины в них могут раскрутиться, линии — исчезнуть (аннигилировать). Смогут ли линии сблизиться настолько, чтобы аннигилировать, зависит от наличия сил, препятствующих их сближению (внешнее поле, дефекты и т. п.).

Сложные магнитные конфигурации в доменных стенках могут требовать возникновения так называемых точек Блоха, которые характеризуются тем, что на сфере бесконечно малого радиуса с центром в точке Блоха имеются все возможные ориентации намагниченности. Примером точки Блоха является магнитная конфигурация в вертикальной линии Блоха на стыке двух ее участков, имеющих противоположные направления поворота намагниченности вокруг оси z . Магнитная конфигурация, возникающая в этом случае, приведена на рис. 5.16. В точке Блоха стенка и линия Блоха «стягиваются» до нуля.

Доменные стенки и линии Блоха являются топологическими возбуждениями упорядоченной магнитной системы. Напомним, что вообще топологическим возбуждением упорядоченной среды называется неоднородная конфигурация параметров порядка среды, не переводимая в однородную конфигурацию путем непрерывных деформаций параметров порядка. Любое топологическое возбуждение упорядоченной среды является устойчивым отклонением от идеального состояния. Для вертикальных блоховских линий характерны два топологических инварианта: циркуляция и поляризация. Если блоховскую линию окружить контуром (\square), проходящим только через блоховские участки, как это показано на рис. 5.13, *б*, то при движении по этому контуру намагниченность

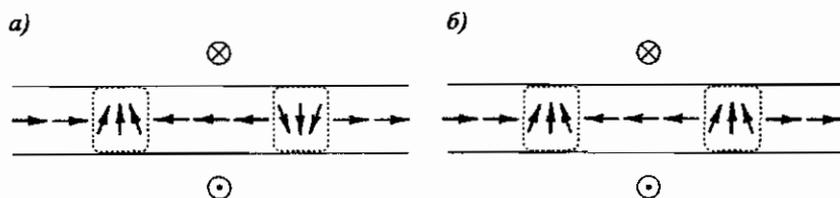


Рис. 5.15. Схематическое изображение магнитной структуры доменной стенки с закрученной (*a*) и незакрученной (*б*) парами вертикальных линий Блоха. Намагниченность в доменах направлена перпендикулярно плоскости рисунка

совершает поворот на 2π вокруг оси y , оставаясь в плоскости xz . Если поменять направление магнитных моментов в доменах или блоховских участках стенки на обратное, то при обходе по контуру Ц намагниченность будет поворачиваться в обратном направлении. В зависимости

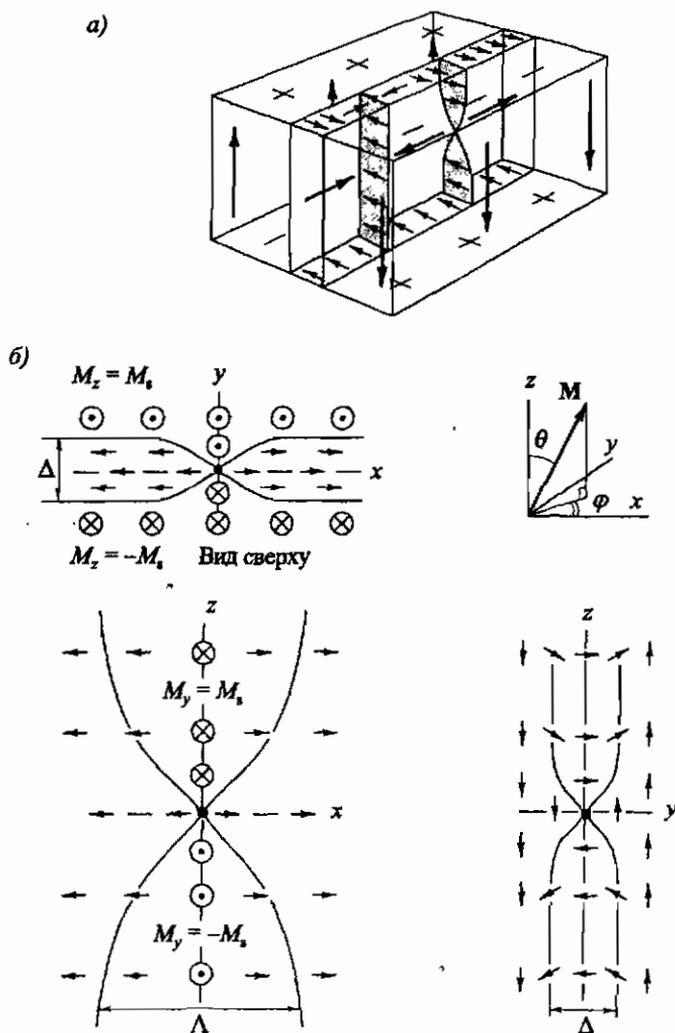


Рис. 5.16. 180° -я доменная стенка с двумя вертикальными линиями Блоха, одна из которых содержит точку Блоха (а), и ортогональное сечение 180° -й доменной стенки, содержащей вертикальную линию Блоха с точкой Блоха (б) [Малоземов и Слонзуски, 1982]

от направления поворота циркуляции приписывается обозначение $+1$ или -1 . Топологический инвариант — поляризация характеризует поворот намагниченности в блоховской линии. На рис. 5.13, б это поворот вокруг оси z . Знак поляризации совпадает со знаком M_y в блоховской линии. В соседних блоховских линиях циркуляция противоположного знака. Что касается поляризации, то она разного знака у закрученных и одного знака у незакрученных пар блоховских линий.

Для визуализации вертикальных линий Блоха в последнее время применяется метод анизотропного темнопольного наблюдения. В методе темного поля в объектив микроскопа попадает не прямой свет, а лишь испытавший рассеяние на фазовых неоднородностях образца, что позволяет визуализировать структуры с размерами, находящимися за пределами оптического разрешения традиционной микроскопии. В случае магнитных пленок из конуса темнопольной подсветки вырезается узкий пучок света с плоскостью падения, перпендикулярной или параллельной плоскости стенки. При таких условиях засветка от доменов практически отсутствует, но зато в зависимости от ориентации плоскости падения видны либо границы доменов с темными и светлыми областями, либо только эти области. Эксперименты подтверждают, что такие области соответствуют вертикальным линиям Блоха с противоположными направлениями закручивания намагниченности в них.

5.3. Доменная структура одноосных ферромагнетиков

Рассматривая доменную структуру одноосных ферромагнетиков, под образцами будем подразумевать пластинки и пленки с поверхностями, перпендикулярными оси легкого намагничивания. В таких толстых образцах наряду с так называемыми сквозными доменами, проходящими образец насквозь, могут быть и несквозные домены, локализованные около поверхностей и похожие на морковку. При малой анизотропии возможно образование замыкающих доменов (см. рис. 5.1, в и г), которые дают выигрыш в магнитостатической энергии, но зато возникает энергия анизотропии и магнитоупругая энергия. По мере уменьшения толщины образца доменная структура у поверхностей упрощается и остаются только сквозные домены. При $k \ll 2\pi M_s^2$ в пленках толщиной меньше некоторой критической величины намагниченность ложится в плоскость пленки, возникает так называемая полосовая или страйп-структура, в которой домены разделены стенками Нееля или границами типа «колючей проволоки».

При $k \gg 2\pi M_s^2$ в пластинках и пленках при отсутствии магнитной анизотропии в базисной плоскости и внешнего магнитного поля,

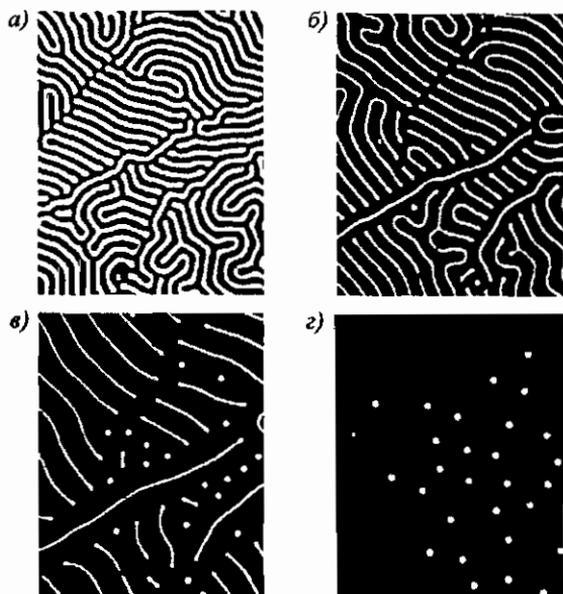


Рис. 5.17. Доменная структура феррит-гранатовой пленки толщиной 6 мкм с одноосной анизотропией при наблюдении в проходящем свете по схеме рис. 5.4, *a* для нескольких значений поля H : *a* — 0 Э; *б* — 80 Э; *в* — 100 Э; *г* — 115 Э. Намагниченности в доменах и магнитное поле перпендикулярны поверхности пленки [Bobeck & Della Torre, 1975]

параллельного ей, доменные стенки не плоские, а являются сложными цилиндрическими поверхностями с образующей, параллельной оси легкого намагничивания. Такая доменная структура называется лабиринтной, так как на поверхности она выглядит как сложный лабиринт (рис. 5.17, *a*). Если в базисной плоскости в силу каких-либо причин есть анизотропия или в этой плоскости приложено магнитное поле, то образуется полосовая доменная структура.

Цилиндрические магнитные домены

При $k \gg 2\pi M_s^2$ рассмотрим условия стабильности изолированного полосового домена шириной a в бесконечной пластине или пленке толщиной h (рис. 5.18). Пусть образец находится в однородном магнитном поле, направленном против намагниченности в домене. Разность энергий однородно намагниченного образца и образца с доменом в расчете на единицу длины домена обозначим через $\Delta E_{\text{п}}$. Это сумма трех членов: 1) энергии двух доменных границ $2\sigma_w h$; 2) энергии намагниченности домена во внешнем магнитном поле, или зеемановской энергии $2ahM_s H$;

Рис. 5.18. Пластинка с одиночным полосовым доменом

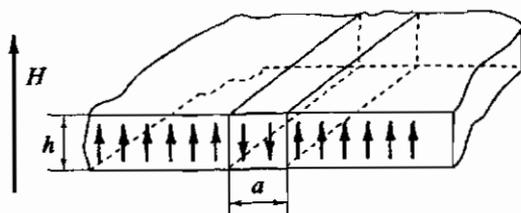
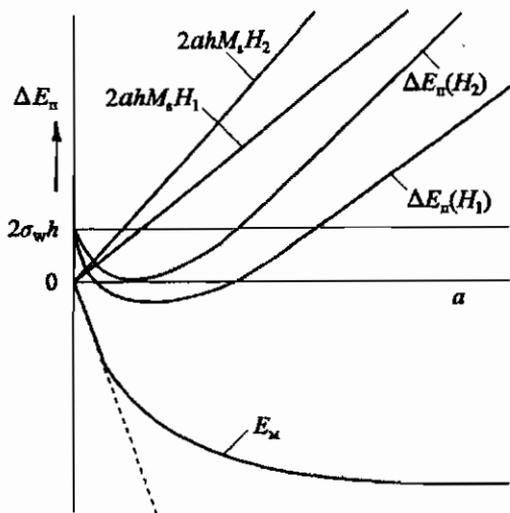


Рис. 5.19. Зависимость разности между энергиями однородно намагниченной пластины и пластины с полосовым доменом от ширины домена при двух значениях напряженности магнитного поля $H_2 > H_1$ [Кооу & Епз, 1960]



3) магнитостатической энергии $E_m = 8\pi M_s^2 h a f(a/h)$, которая обусловлена взаимодействием намагниченности в домене с размагничивающим полем, создаваемым магнитными зарядами на поверхности образца. Первые две энергии положительные, а третья отрицательная, так как направления намагниченности в домене и размагничивающего поля остальной части пластины совпадают. Таким образом, имеем

$$\Delta E_n = 2\sigma_w h + 2ahM_s H - E_m. \quad (5.41)$$

E_m является сложной функцией от M_s , a и h . Зависимость ΔE_n и каждого из членов суммы в (5.41) от ширины домена изображена на рис. 5.19.

Начиная с некоторой напряженности поля ΔE_n имеет минимум, при этом в минимуме $\Delta E_n < 0$, что соответствует стабильному состоянию домена определенной толщины для каждого значения поля. С ростом поля из-за увеличения зеемановской энергии в некотором интервале полей в минимуме $\Delta E_n > 0$, что соответствует метастабильному состоянию домена. Однако домен не может «схлопнуться» и исчезнуть,

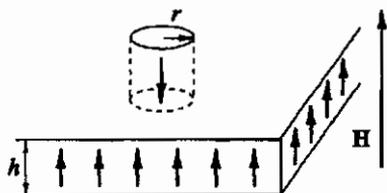


Рис. 5.20. Одиночный цилиндрический магнитный домен

так как для этого необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой $2\sigma_w h - \Delta E_{\text{н.мин}}$. Система находит минимум своей энергии другим путем. Полосовой домен разрывается, образуются вытянутые домены с замкнутой доменной границей. С ростом поля такие домены стягиваются в цилиндрические с круговым поперечным сечением. Процесс образования цилиндрического магнитного домена (ЦМД) из полосового иллюстрирует рис. 5.17. В некотором интервале полей цилиндрический домен (рис. 5.20) оказывается стабильнее полосового, главным образом благодаря тому, что в него лучше (со всех сторон) проникает поле рассеяния от окружающего его массива образца, что способствует увеличению отрицательной части энергии домена.

Рассмотрим теперь условия стабильности цилиндрического домена радиуса r в бесконечной пластине толщины h в магнитном поле, направленном против намагниченности в домене. Разность энергий однородно намагниченной пластины и пластины с цилиндрическим доменом $\Delta E_{\text{ц}}$ состоит так же, как и в случае полосового домена, из трех слагаемых: энергии доменной стенки $2\pi r h \sigma_w$, энергии домена во внешнем поле $2\pi r^2 h M_s H$ и магнитостатической энергии E_m . Первые два члена положительные, а третий отрицательный. Таким образом, имеем:

$$\Delta E_{\text{ц}} = 2\pi r h \sigma_w + 2\pi r^2 h M_s H - E_m. \quad (5.42)$$

Суммарная сила, действующая на стенку домена, определяется формулой:

$$F = -\frac{\partial(\Delta E_{\text{ц}})}{\partial r} = -2\pi h \sigma_w - 4\pi r h M_s H + \frac{\partial E_m}{\partial r}, \quad (5.43)$$

и для давления на стенку p , которое при равновесном состоянии домена должно быть равно нулю, получим:

$$p = -\frac{\sigma_w}{r} - 2M_s H + \frac{1}{2\pi r h} \cdot \frac{\partial E_m}{\partial r} = 0. \quad (5.44)$$

Удобнее в уравнении (5.44) нормировать все к полю H . Тогда при равновесии имеем:

$$H + \frac{\sigma_w}{2r M_s} - \frac{1}{4\pi r h M_s} \cdot \frac{\partial E_m}{\partial r} = 0. \quad (5.45)$$

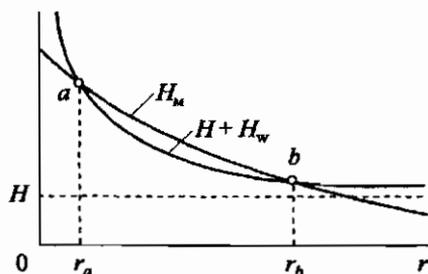


Рис. 5.21. Графическое решение уравнения устойчивости цилиндрического магнитного домена [Vobeck, 1967]

Обозначим второй и третий члены в (5.45) H_w и H_m соответственно. Уравнения (5.45) решим графически. Зависимости $H + H_w$ и H_m от r представлены на рис. 5.21. Очевидно, что решениями будут являться точки пересечения этих кривых, т.е. r_a и r_b . Проверим устойчивость этих решений относительно небольших вариаций r путем простых рассуждений. Поле $H + H_w$ стремится сжать домен, а поле H_m , наоборот, расширить. Решение при радиусе r_a является неустойчивым, так как при небольшом сжатии домена сжимающая сила становится больше расширяющей, и домен исчезнет (сколлапсирует). Напротив, при небольшом увеличении r расширяющая сила становится больше сжимающей, и домен будет продолжать расширяться. Путем таких рассуждений легко убедиться, что r_b соответствует устойчивому радиусу домена.

С ростом намагничивающего поля кривая для $H + H_w$ будет подниматься и при некотором поле коснется кривой H_m . Это поле называется полем коллапса $H_{\text{кол}}$, так как домен становится неустойчивым и исчезает (коллапсирует). Таким образом, ЦМД устойчив в некотором интервале подмагничивающего поля $H_{\text{эл}} < H < H_{\text{кол}}$, где $H_{\text{эл}}$ — поле эллиптической неустойчивости, т.е. поле, выше которого домен, расширяясь, становится уже не круглым в сечении, а эллиптическим. Отношение максимального радиуса домена к минимальному равно приблизительно трем. Таким образом, радиус домена может меняться в довольно широких пределах и является функцией параметров материала и толщины пластины или пленки. С ростом намагниченности радиус уменьшается.

Из ЦМД может быть создана плоская гексагональная решетка, которая стабильна в полях, меньших поля эллиптической неустойчивости одиночного домена, и может существовать даже при отсутствии поля подмагничивания. Стабилизирующим фактором, препятствующим расширению доменов и удерживающим их на определенном расстоянии друг от друга, является дополнительная к энергии индивидуального домена положительная добавка, связанная с взаимодействием намагниченности в каждом домене с полями рассеяния окружающих цилиндрических доменов.

5.4. Движение доменной стенки

Важнейшим свойством доменных стенок является возможность их движения при приложении внешнего магнитного поля. Пусть имеются два домена, разделенных 180° -й стенкой (рис. 5.22, *а*). В присутствии внешнего магнитного поля, направленного параллельно намагниченности левого домена, энергии доменов в магнитном поле имеют разные знаки и энергетически выгодно левому домену расширяться за счет правого. При смещении стенки на q изменение энергии в расчете на единицу площади стенки составит $\Delta U = -2M_s H q$, откуда следует, что на стенку действует давление p_H :

$$p_H = -\frac{\partial U}{\partial q} = 2M_s H. \quad (5.46)$$

В случае равновесной в нулевом внешнем поле доменной структуры (рис. 5.22, *б*) под действием поля домены с намагниченностью по полю будут расширяться, а домены с намагниченностью против поля — сужаться. При смещении стенок из-за изменения размеров доменов меняется и магнитостатическая энергия поверхностных зарядов, что приводит к появлению действующего на стенки давления p_M , стремящегося вернуть стенки в прежние положения, соответствующие равновесной доменной структуре при нулевом поле. Это давление можно представить как квазиупругую силу, т.е.

$$p_M = -\xi q, \quad (5.47)$$

и оно эквивалентно эффективному полю H_M :

$$H_M = -\frac{\xi q}{2M}. \quad (5.48)$$

Таким образом, в случае 180° -й доменной структуры действующее поле равно разности $H - H_M$. Процесс движения стенки сводится к вращению магнитных моментов атомов, или намагниченности. Поэтому сначала рассмотрим взаимодействие намагниченности с магнитным полем.

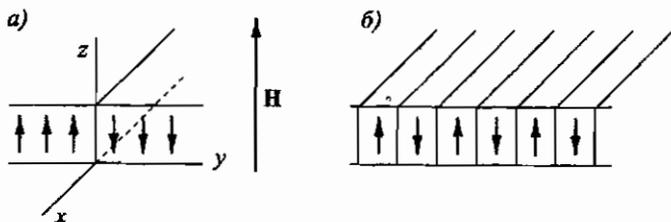


Рис. 5.22. Разные условия движения для одиночной доменной стенки (*а*) и стенок, разделяющих полосовые домены (*б*)

5.4.1. Уравнение Ландау и Лифшица

В магнитном поле \mathbf{H} на намагниченность действует вращающий момент \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (5.49)$$

Введем гиромагнитное отношение $\gamma > 0$, такое что $\mathbf{M} = -\gamma \mathbf{J}$, где \mathbf{J} — момент количества движения, приведенный, как и \mathbf{M} , к единице объема. Поскольку скорость изменения момента количества движения равна вращающему моменту, то

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} = \mathbf{T}. \quad (5.50)$$

Выражая \mathbf{J} через γ и \mathbf{M} , получим:

$$\mathbf{T} = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}. \quad (5.51)$$

Теперь, сопоставляя (5.49) с (5.51), можем написать уравнение

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (5.52)$$

Если умножим левую и правую части (5.52) на \mathbf{M} , то получим $\partial \mathbf{M}^2 / \partial t = 0$, откуда следует, что во время движения намагниченности длина вектора \mathbf{M} остается постоянной. Из уравнения (5.52) видно, что изменение направления намагниченности происходит таким образом, что скорость изменения \mathbf{M} перпендикулярна и \mathbf{M} , и \mathbf{H} . Отсюда следует, что вектор \mathbf{M} прецессирует вокруг поля \mathbf{H} (рис. 5.23, а).

В доменной стенке состояние намагниченности определяется не только энергией взаимодействия с внешним полем w_H , но также энергией магнитной анизотропии w_a , энергией неоднородного обмена w_e и магнитостатической энергией w_m , т.е. суммой всех этих энергий:

$$w = w_H + w_a + w_e + w_m. \quad (5.53)$$

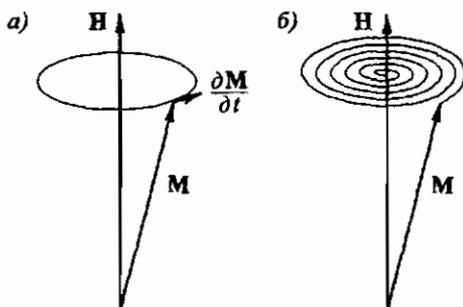


Рис. 5.23. Прецессия намагниченности без затухания (а) и с затуханием (б)

Условием равновесия является стационарность энергии w , т. е.

$$\delta \int w(\mathbf{M}) dv = 0. \quad (5.54)$$

Можно считать по-прежнему, что $M^2 = \text{const}$, тогда при этом дополнительном условии из вариационного исчисления следует, что (5.54) сводится к уравнению

$$\frac{\delta(w + \lambda M^2)}{\delta \mathbf{M}} = \frac{\delta w}{\delta \mathbf{M}} + 2\lambda \mathbf{M} = 0, \quad (5.55)$$

где λ — произвольный множитель Лагранжа. Из (5.55) вытекает, что

$$\mathbf{M} \times \frac{\partial w}{\partial \mathbf{M}} = 0. \quad (5.56)$$

Если ввести эффективное поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}} = -\delta w / \delta \mathbf{M}$, то из равенства (5.56) видно, что условием равновесия является

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}} = 0, \quad (5.57)$$

т. е. \mathbf{M} направлено по $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ и последнее действительно можно рассматривать как эффективное поле. Отсюда следует, что при учете рассмотренных взаимодействий в уравнении (5.52) \mathbf{H} надо заменить на $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$, т. е.

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}}. \quad (5.58)$$

Это уравнение не учитывает диссипацию энергии. Для ее учета в правую часть уравнения (5.58) необходимо ввести дополнительный член, который должен приводить к затуханию прецессии намагниченности (рис. 5.23, б). Можно этот член представить как некое поле, направленное перпендикулярно \mathbf{M} и $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ и стремящееся повернуть намагниченность к $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$, и вместо (5.58) написать следующее уравнение:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}} - \frac{\gamma \lambda}{M^2} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}}). \quad (5.59)$$

Это так называемое уравнение Ландау и Лифшица, в котором λ играет роль феноменологического параметра затухания. Учесть затухание можно несколько иначе и записать, как это было сделано Гильбертом, уравнение Ландау и Лифшица в виде:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}} + \frac{\alpha}{M} \mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}. \quad (5.60)$$

Здесь α играет роль параметра затухания и включает в себя все возможные процессы диссипации энергии. В уравнении (5.60) пропорциональность диссипативного члена скорости изменения M записана уже в явном виде. Уравнение (5.59) переходит в (5.60) при замене γ на $\gamma/(1 + \alpha^2)$ и λ на $\alpha M/(1 + \alpha^2)$.

Далее удобнее перейти к сферическим координатам по (5.5). Тогда уравнение (5.60) сведется к следующим двум уравнениям:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\gamma}{M \sin \theta} \cdot \frac{\delta w}{\delta \varphi} - \alpha \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (5.61)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\gamma}{M \sin \theta} \cdot \frac{\delta w}{\delta \theta} + \frac{\alpha}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}. \quad (5.62)$$

Используя (5.61) и (5.62), получим, что

$$\delta w = \frac{\delta w}{\delta \theta} \delta \theta + \frac{\delta w}{\delta \varphi} \delta \varphi = \frac{M}{\gamma} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \sin \theta - \alpha \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \delta \theta + \left(-\frac{\partial \theta}{\partial t} \sin \theta - \alpha \frac{\partial \varphi}{\partial t} \sin^2 \theta \right) \delta \varphi \right]. \quad (5.63)$$

Здесь $\delta w/\delta \theta$ и $\delta w/\delta \varphi$ имеют смысл соответствующих объемных вращающих моментов, приложенных к намагниченности, которые уравновешиваются динамическими силами, возникающими благодаря прецессии и затуханию.

5.4.2. Теоретическое рассмотрение движения одномерной стенки

Вернемся теперь к проблеме движения доменной стенки. В самом общем виде решение задачи достаточно сложное, так как и θ и φ меняются по толщине стенки. Но задачу можно упростить, если $k/(2\pi M^2) \gg 1$. В этом случае можно считать, что характер изменения угла θ по толщине стенки при ее движении не меняется, т. е.

$$\theta(y, t) = 2 \arctg \exp \left[\frac{y - q(t)}{\Delta} \right], \quad (5.64)$$

где q — смещение стенки. Кроме того, полагаем, что при движении стенки магнитные моменты по всей ее толщине выходят из плоскости стенки на один и тот же угол φ . Поэтому можно считать, что намагниченность стенки составляет с ее плоскостью угол φ . В общем случае угол φ зависит от времени, т. е. $\varphi(t)$. Такие предположения основываются на том,

что структура стенки в первую очередь определяется сильным обменным взаимодействием и магнитной анизотропией, а силы магнитоэлектростатического происхождения и связанные с действием внешнего поля и динамической реакцией являются только поправками. Используя равенство (5.13), можно написать:

$$\delta\theta = -\frac{\partial\theta}{\partial y} dq = -\Delta^{-1} \sin\theta dq, \quad (5.65)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = -\Delta^{-1} \frac{\partial q}{\partial t} \sin\theta. \quad (5.66)$$

Считалось, что q не зависит от y . Здесь $\delta\theta$ пропорционально дифференциалу dq , поскольку q не зависит от y . Из (5.66) видно, что скорость линейного смещения стенки пропорциональна скорости поворота намагниченности.

Чтобы от плотности энергии w перейти к энергии σ_w , следует проинтегрировать (5.63) по y , но мы, используя равенство (5.13), проинтегрируем по θ и для $d\sigma_w$ получим:

$$d\sigma_w = \frac{2M}{\gamma} \left[\left(-\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{\alpha}{\Delta} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right) dq + \left(\frac{\partial q}{\partial t} - \alpha\Delta \frac{\partial\varphi}{\partial t} \right) d\varphi \right], \quad (5.67)$$

что эквивалентно двум дифференциальным уравнениям:

$$\frac{\partial\sigma_w}{\partial\varphi} = \frac{2M}{\gamma} \left(\frac{\partial q}{\partial t} - \alpha\Delta \frac{\partial\varphi}{\partial t} \right), \quad (5.68)$$

$$\frac{\partial\sigma_w}{\partial q} = -\frac{2M}{\gamma} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{\alpha}{\Delta} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right). \quad (5.69)$$

Производная $\partial\sigma_w/\partial\varphi$ является вращающим моментом, действующим на намагниченность стенки в плоскости xu . Ее можно получить также, продифференцировав σ_w (см. (5.25)) по φ . Если эту производную приравнять к (5.68), то для $\partial q/\partial t$ получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 2\pi\gamma\Delta M \sin 2\varphi + \alpha\Delta \frac{\partial\varphi}{\partial t}. \quad (5.70)$$

Это уравнение можно назвать уравнением движения стенки для вращающих моментов, поскольку первый член в правой части пропорционален полю размагничивания на стенке, а второму члену можно приписать смысл демпфирующего момента.

В уравнении (5.69) в левой части стоит давление, оказываемое на стенку. Ранее мы уже убедились, что это давление состоит из двух слагаемых: p_H , обусловленного внешним полем, и p_M , связанного с размагничивающими полями. Тогда вместо выражения (5.69), используя (5.46)

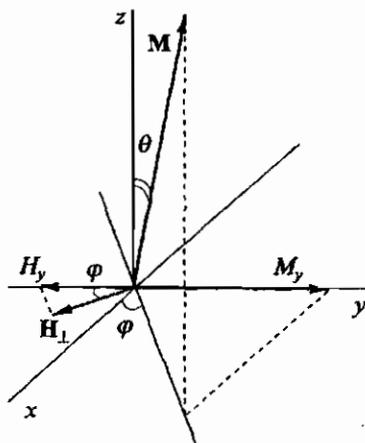


Рис. 5.24. Схематическое изображение поворота намагниченности при движении доменной стенки

и (5.48), можно написать следующее уравнение:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \gamma \left(H - \frac{\xi q}{2M} - \frac{\alpha}{\gamma \Delta} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right). \quad (5.71)$$

Здесь третий член в правой части имеет смысл «демпфирующего поля», а само уравнение (5.71) имеет смысл уравнения движения стенки для давлений. Уравнения (5.70) и (5.71) были получены Слончевским и носят его имя. Первое из них демонстрирует, что при движении стенки со скоростью $v = \partial q / \partial t$, учитывая согласно равенству (5.66) пропорциональность скорости производной $\partial \theta / \partial t$, происходит вращение намагниченности вокруг локального размагничивающего поля, лежащего в плоскости xy . Уравнение (5.71) показывает, что составляющая намагниченности стенки, лежащая в плоскости xy , прецессирует в ней с частотой, пропорциональной эффективному полю

$$H_{\text{эфф}} = H - \frac{\xi q}{2M} - \frac{\alpha}{\gamma \Delta} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}.$$

Исходя из уравнений Слончевского, складывается следующая физическая модель движения стенки: под действием внешнего поля H магнитные моменты атомов поворачиваются вокруг оси z на угол φ и выходят из плоскости стенки xz (рис. 5.24). При этом появляются нормальная к стенке компонента намагниченности M_y и соответствующее ей размагничивающее поле H_d :

$$H_d = 4\pi M_y = 4\pi M \sin \theta \sin \varphi.$$

Поле H_d имеет компоненту H_{\perp} , перпендикулярную магнитным моментам атомов как в стенке, так и в доменах, которая определяется выражением:

$$H_{\perp} = 4\pi M \sin \theta \sin \varphi \cos \varphi = 2\pi M \sin \theta \sin 2\varphi. \quad (5.72)$$

Вокруг этого поля и происходит прецессия магнитных моментов по углу θ . При повороте моментов на угол $\theta = \pi$ доменная стенка перемещается на расстояние, равное ее ширине.

Отметим, что уравнения (5.68) и (5.69) имеют такой же вид, как и уравнения Гамильтона для канонически сопряженных переменных координаты и импульса.*¹⁾ В случае стенки роль координаты играет координата стенки, а роль импульса — $(2M/\gamma)\varphi$. Таким образом, импульс пропорционален φ .

При стационарном движении $v = \text{const}$ и $\partial\varphi/\partial t = 0$, что прямо следует из (5.70). В этом случае для одиночной стенки из уравнения (5.71) получим:

$$v = \frac{\gamma\Delta}{\alpha} H = \mu H, \quad (5.73)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \arcsin [v(2\pi\gamma\Delta M)^{-1}] = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{H}{2\pi\alpha M} \right), \quad (5.74)$$

где

$$\mu = \frac{\gamma\Delta}{\alpha} \quad (5.75)$$

имеет смысл подвижности доменной стенки для линейного режима движения, когда скорость пропорциональна полю. Из уравнения (5.70) следует, что при стационарном движении вращающие моменты остаются постоянными, поэтому стенка перемещается, не изменяя спиновую структуру. Стенка остается блоховской, только, в отличие от статического случая, все магнитные моменты выходят из плоскости стенки на один и тот же угол φ , не изменяющийся в процессе движения.

Поскольку вращающий момент, приложенный к магнитным моментам в стенке, определяется локальным размагничивающим полем, которое создается из-за выхода этих моментов из плоскости стенки, то очевидно, что вращающий момент, а следовательно, и скорость стенки не могут расти беспредельно. Из уравнения (5.70) следует, что максимум скорости при стационарном движении будет при $\sin(2\varphi) = 1$, т.е. при $\varphi = \pi/4$ или при $\varphi = 5\pi/4$, что соответствует двум возможным направлениям

*¹⁾ Канонические уравнения Гамильтона имеют вид

$$\frac{dq_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \text{и} \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k},$$

где H — сумма кинетической и потенциальной энергий (функция Гамильтона), q_k — обобщенная координата и p_k — обобщенный импульс.

поворота магнитных моментов в стенке Блоха. Для максимальной скорости v_w из уравнения (5.70) и соответствующего критического поля H_w из (5.73) имеем:

$$v_w = 2\pi\gamma\Delta M, \quad (5.76)$$

$$H_w = 2\pi\alpha M. \quad (5.77)$$

Здесь v_w и H_w называются, соответственно, «уокеровской предельной скоростью» и «уокеровским критическим полем». При поле, большем H_w , должен наступить срыв стационарного движения стенки.

Рассмотрим, что будет с покоящейся доменной стенкой, если приложить ступенчатое продвигающее поле. При $t = 0$ и $q = 0$ будем считать, что $v = 0$ и $\varphi = 0$. Раскладывая в ряд (5.71), получим:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \left. \frac{\partial\varphi}{\partial t} \right|_{t=0} + \left. \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} \right|_{t=0} \delta t = -\frac{\alpha}{\Delta} \cdot \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} \delta t. \quad (5.78)$$

Продифференцировав второе выражение из (5.25) и разложив в аналогичный ряд, находим:

$$\frac{\partial\sigma_w}{\partial\varphi} = 8\pi\Delta M^2 \delta\varphi. \quad (5.79)$$

Теперь подставим в уравнение (5.68) то, что получили для производных в (5.78) и (5.79), и продифференцируем по t . Окончательно имеем:

$$m_D \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + b \frac{\partial q}{\partial t} + \xi q = 2MH, \quad (5.80)$$

где

$$m_D = \frac{1 + \alpha^2}{2\pi\gamma^2\Delta}, \quad (5.81)$$

$$b = \frac{2\alpha M}{\gamma\Delta} = \frac{2M}{\mu}. \quad (5.82)$$

Уравнение (5.80) является уравнением осциллятора, в котором коэффициент m_D играет роль массы и обычно называется массой Деринга. Второй член в (5.80) является вязким затуханием, третий — квазиупругой силой, а коэффициент ξ определяется доменной конфигурацией. Если $\xi = 0$ и достигнуто динамическое равновесие, т.е. $\partial^2 q / \partial t^2 = 0$, то $v = 2MH/b$ и подвижность $\mu = 2M/b$. При ступенчатом приложении продвигающего поля скорость стенки увеличивается, приближаясь к скорости стационарного движения $v = \mu H$, по экспоненциальному закону со временем нарастания $\tau = m_D/b$. Естественно, что m_D только играет роль некой эффективной массы в силу того, что уравнения движения стенки аналогичны каноническим уравнениям Гамильтона.

5.4.3. Гиrotропная сила

В безграничном одноосном ферромагнетике с одиночной доменной стенкой, содержащей вертикальную линию Блоха, рассмотрим силы, которые действуют на такую линию при движении стенки. Поскольку задача уже не одномерная, то вместо частных производных в уравнения Слончевского (5.68) и (5.69) войдут функциональные производные, и если пренебречь потерями, то имеем:

$$\frac{\delta\sigma_w}{\delta\varphi} = \frac{2M}{\gamma} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (5.83)$$

$$\frac{\delta\sigma_w}{\delta q} = -\frac{2M}{\gamma} \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial t}. \quad (5.84)$$

Для вариации полной статической энергии в общем виде можно написать:

$$\delta W = \iint \left(\frac{\delta\sigma_w}{\delta\varphi} \delta\varphi + \frac{\delta\sigma_w}{\delta q} \delta q \right) dA, \quad (5.85)$$

где $dA = dx dz$. Если теперь в (5.85) подставим (5.83) и (5.84), то получим

$$\delta W = \frac{2M}{\gamma} \iint \left(\frac{\partial q}{\partial t} \delta\varphi - \frac{\partial\varphi}{\partial t} \delta q \right) dA. \quad (5.86)$$

Обозначим координаты центра блоховской линии как x_i и y_i , и для определенности примем следующую зависимость угла φ от x :

$$\operatorname{tg} \left(\frac{\varphi}{2} \right) = \exp \left(-\frac{x - x_i}{\Lambda} \right). \quad (5.87)$$

При принятой нами системе координат

$$\delta q = \delta y_i; \quad \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial y_i}{\partial t}. \quad (5.88)$$

Учитывая (5.34), можем написать:

$$\delta\varphi = -\delta x_i \Lambda^{-1} \sin \varphi \quad (5.89)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\frac{\partial x_i}{\partial t} \Lambda^{-1} \sin \varphi. \quad (5.90)$$

Проинтегрируем (5.86) по оси z на отрезке длиной a с центром, совпадающим с центром блоховской линии. Тогда, используя (5.88), вместо (5.86) получим

$$\delta W_i = \frac{2M}{\gamma} \int_{-a/2}^{a/2} \left(\frac{\partial y_i}{\partial t} \delta\varphi - \frac{\partial\varphi}{\partial t} \delta y_i \right) dx. \quad (5.91)$$

Частные производные от W_i по x_i и y_i дадут нам силы, действующие на элемент стенки, длиной по оси z равной единице, шириной по оси x равной a и содержащей в центре вертикальную линию Блоха. Используя равенство (5.89), для $\partial W_i / \partial x_i$ имеем:

$$\frac{\partial W_i}{\partial x_i} = \frac{2M}{\gamma} \int_{-a/2}^{a/2} \left(-\frac{\partial y_i}{\partial t} \Lambda^{-1} \sin \varphi - \frac{\partial \varphi}{\partial t} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right) dx. \quad (5.92)$$

Учитывая, что y_i не зависит от x_i , и используя (5.87) для перехода от переменной x к φ , окончательно получим

$$\frac{\partial W_i}{\partial x_i} = -2\pi M \gamma^{-1} \frac{\partial y_i}{\partial t}. \quad (5.93)$$

Аналогичным образом, учитывая, что φ не зависит от y_i , находим:

$$\frac{\partial W_i}{\partial y_i} = 2\pi M \gamma^{-1} \frac{\partial x_i}{\partial t}. \quad (5.94)$$

Выражения (5.93) и (5.94) дают компоненты x и y так называемой гиротропной силы, действующей на линию Блоха. Видно, что гиротропная сила перпендикулярна скорости. В общем случае с учетом направлений поворота намагниченности по углам θ и φ для гиротропной силы \mathbf{F}_g можно написать

$$\mathbf{F}_g = \frac{2\pi M}{\gamma} \mathbf{t} \times \mathbf{v}, \quad (5.95)$$

где \mathbf{t} — единичный вектор, касательный к линии Блоха, — дается выражением (5.40).

Таким образом, при движении доменной стенки на линию Блоха действует сила, которая сносит ее по стенке вбок. В отличие от движения самой стенки, движение линии Блоха под действием гиротропной силы происходит независимо от того, есть диссипация энергии или нет. Подобная гиротропная сила, называемая силой Магнуса, действует на вихри в сверхтекучей жидкости и является частным случаем силы, возникающей по теореме Жуковского при совместном действии циркулярного и набегающего потоков жидкости или газа на находящиеся в них тела.

5.4.4. Экспериментальные данные и привлечение трехмерных моделей движения доменных стенок

Экспериментальные данные по движению доменных стенок получены главным образом на эпитаксиальных пленках ферритов-гранатов толщиной несколько микрон с одноосной анизотропией и легкой осью, перпендикулярной поверхности. Это связано с возможностью оптического

наблюдения доменов в видимой области спектра, что не только упрощает задачу визуализации доменов, но и дает возможность исследовать динамику стенок с помощью импульсов света длительностью несколько наносекунд с фиксацией положения стенки фотографированием или с помощью электронного запоминания изображения.

Основные экспериментальные результаты сводятся к следующему. Прежде всего отметим, что всегда из-за неидеальности образца покоящаяся доменная стенка находится в потенциальной яме и, чтобы выйти из нее и начать движение, необходимо некое поле, называемое коэрцитивной силой (H_c). Поэтому, строго говоря, действующим полем является разность между приложенным и коэрцитивным полями. Так, вместо формулы для скорости стенки (5.73) получим:

$$v = \mu(H - H_c). \quad (5.96)$$

В очень хороших пленках H_c порядка нескольких десятых эрстеда. В согласии с теорией в слабом продвигающем поле выполняется линейная зависимость скорости от поля, пока скорость не достигнет некоторой критической величины v_k . Далее при росте продвигающего поля скорость падает, и затем движение переходит в режим насыщения скорости (рис. 5.25), при котором скорость очень слабо увеличивается с ростом поля. В пленках с малыми потерями ($\alpha \sim 10^{-3}$) критическая скорость достигается в полях меньших H_c , поэтому линейный участок

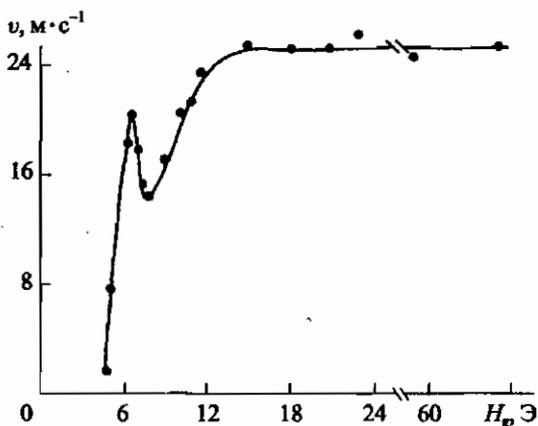


Рис. 5.25. Экспериментальная зависимость скорости доменной стенки от продвигающего поля в пленке феррита-граната со следующими параметрами: $h = 5,1$ мкм; $4\pi M_s = 172$ Гс; $k = 6,6 \cdot 10^3$ эрг·см $^{-1}$; $A = 2,54 \cdot 10^{-7}$ эрг·см $^{-1}$; $\gamma = 1,75 \cdot 10^7$ Э $^{-1}$ ·с $^{-1}$; $\alpha = 0,09$ [Боков и Волков, 1997]

экспериментально не наблюдается. Он проявляется только при условии одновременного приложения постоянного поля в плоскости пленки, которое приводит к увеличению критической скорости и соответствующего критического поля. В линейной области при не очень малых потерях для скорости хорошо выполняется формула (5.73) с величиной α , определенной из ферромагнитного резонанса. Но при очень малых потерях скорость растет, а не убывает с ростом потерь, что качественно согласуется с теорией, по которой, как уже отмечалось, при $\alpha = 0$ движения вообще не должно быть. При малом затухании могут быть возбуждены резонансные колебания стенки с частотой $\sim 10^7$ Гц. Величина массы стенки, полученная из этих экспериментов, очень близка к расчетной массе Деринга. Что касается критической скорости v_k , то она много меньше скорости Уокера. При движении в режиме насыщения скорости для скорости v_n хорошо выполняется эмпирическая формула:

$$v_n = \gamma \Delta M (1 + 7,5). \quad (5.97)$$

Основное расхождение между экспериментальными данными и теорией одномерной стенки заключается в существенной разнице в величинах v_k и v_w . Чтобы объяснить это, необходимо учесть граничные условия, т.е. то, что в действительности стенка имеет не чисто блоховскую структуру, а скрученную. Слончевским [Малоземов и Слонзуски, 1982] было выдвинуто предположение, что только в очень слабом продвигающем поле структура стенки мало меняется по сравнению со статической, но даже в сравнительно слабом поле у одной из поверхностей пленки в том месте, где неелевская структура переходит в скрученную и где структура наиболее неустойчивая, возникает горизонтальная линия Блоха. Рассмотрим конкретный случай, изображенный на рис. 5.10, б, и пусть внешнее поле направлено вдоль оси z . Тогда в точке неустойчивости у нижней поверхности направление прецессии намагниченности во внешнем поле противоположно направлению поворота намагниченности по углу φ в стенке, что и приводит к возникновению горизонтальной блоховской линии. На рис. 5.26, а показана такая линия, образовавшаяся при $z_L = a$ и сместившаяся под действием гиротропной силы. У противоположной поверхности направление прецессии и поворота намагниченности совпадают, и горизонтальная блоховская линия не образуется. При изменении направления поля или поворота намагниченности в стенке по углу φ на обратное горизонтальная блоховская линия возникает в точке неустойчивости у верхней поверхности. Под действием гиротропной силы горизонтальная блоховская линия перемещается по стенке, пока не займет некое устойчивое положение, располагаясь тем ближе к противоположной поверхности пленки, чем больше скорость стенки

(см. рис. 5.26, *а*). В этом интервале скоростей скорость стенки остается линейно связанной с полем. Рост скорости продолжается до тех пор, пока линия Блоха не достигнет $z_L = b$, что соответствует положению с неустойчивой структурой у второй поверхности (рис. 5.26, *б*). Скорость при этом достигает максимума v_p линейного режима движения. Для этой скорости получена формула:

$$v_p = \frac{23,8\gamma A}{\sqrt{hk}} = 9,5 \frac{\Lambda}{h} v_w. \quad (5.98)$$

Далее допускается возможность двух механизмов: накопление блоховских линий (рис. 5.26, *в*) или их прорыв к поверхности. При накоплении блоховские линии могут заполнить всю стенку. В случае прорыва предполагаются два варианта. При первом раскручивание линии у поверхности сопровождается возникновением новой горизонтальной линии Блоха в таком месте на стенке, чтобы импульс стенки при этом не менялся (рис. 5.26, *з*). Но скорость стенки меняет знак до тех пор, пока эта новая линия Блоха не дойдет до противоположной поверхности, — тогда она прорывается (рис. 5.26, *д*), и возникает новая линия Блоха (рис. 5.26, *е*), которая, в свою очередь, перемещается; при этом скорость стенки снова становится положительной. В целом стенка движется поступательно. При втором варианте прорыва линии Блоха

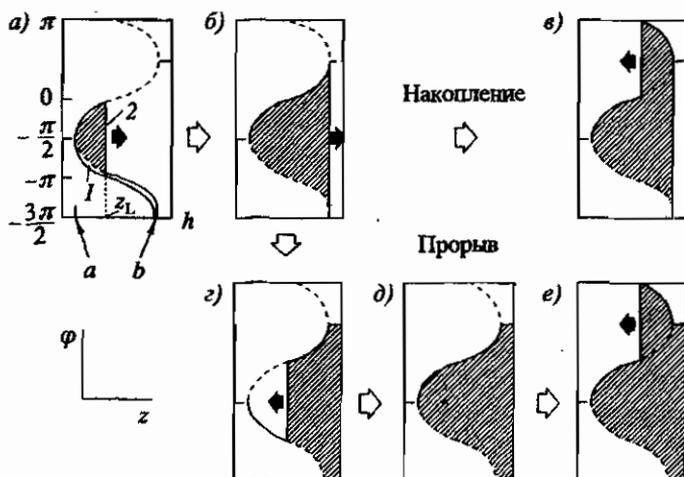


Рис. 5.26. Схематическое представление зависимости $\varphi(z)$ в движущейся доменной стенке до (1) и после (2) образования горизонтальных блоховских линий (*а-б*) и при их накоплении (*в*) или прорыве (*з-д-е*) [Малоземов и Слонзуски, 1982]

предполагается, что при ее раскручивании происходит прямой переход в структуру, соответствующую рис. 5.26, *д*, и далее образуется новая линия (рис. 5.26, *е*).

На образование блоховских линий и их раскручивание расходуется энергия, это приводит к резкому падению (по оценкам, примерно в два раза) скорости, и далее скорость не зависит от поля. Таким образом, полевая зависимость скорости имеет вид, представленный на рис. 5.27. Если в стенке имеются вертикальные блоховские линии, то они тормозят движение тех участков стенки, где они находятся. Действительно, при наблюдении доменной стенки в процессе ее движения на ней видны прогибы в тех местах, где находятся вертикальные линии Блоха.

Поскольку нет аналитического решения уравнений Слончевского (5.68) и (5.69), по ним делались численные расчеты для конкретных параметров пленок и условий движения стенок. Результаты таких расчетов показали, что при движении стенки даже в линейной области образуется горизонтальная линия Блоха. В продвигающем поле, большем критического, скорость достигает максимума, образуется вторая линия Блоха, скорость падает и далее либо не зависит от поля, либо слабо растет. Пример расчетной зависимости скорости от продвигающего поля приведен на рис. 5.28. Таким образом, при движении стенки в полях, больших критического, происходит непрерывное зарождение, движение и прорыв горизонтальных линий Блоха. Но, по-видимому, только весьма условно можно говорить о горизонтальных линиях Блоха и их движении, реально структура стенки все время меняется и весьма хаотична. Можно отметить, что характер зависимости скорости от продвигающего поля, полученный из численных расчетов, близок к тому, что наблюдается экспериментально.

Экспериментальные данные по разгону стенки при приложении поля, соответствующего выходу на скорость насыщения, показывают (рис. 5.29), что сначала в течение нескольких наносекунд наблюдается

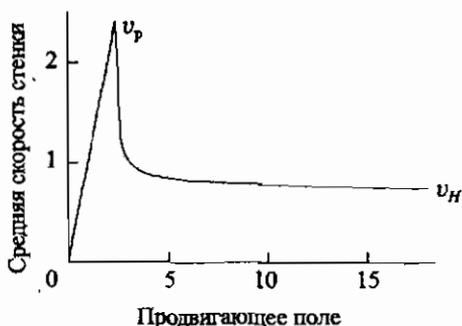


Рис. 5.27. Теоретическая зависимость нормированной средней скорости доменной стенки от нормированного продвигающего поля $Hh/(4\alpha(2\lambda A)^{3/2})$ по [Малоземов и Слонзуски, 1982]

эффект задержки движения стенки, т.е. стенка не перемещается (по видимому, происходят какие-то изменения в ее структуре). Затем стенка набирает скорость, при этом, если материал пленки имеет малые потери, движение стенки хорошо аппроксимируется уравнением движения с эффективной массой, примерно на порядок большей массы Деринга. Возможно, это связано с непрерывной генерацией в стенке (в процессе ее разгона) большого числа горизонтальных блоховских линий. После того как стенка достигнет некоторой критической скорости, последняя резко падает и выходит на насыщение. Этому режиму движения соответствует линейный участок на кривой рис. 5.29.

Стенка может двигаться и со скоростью, большей скорости насыщения. В этом случае понятие стенки как более или менее ограниченной

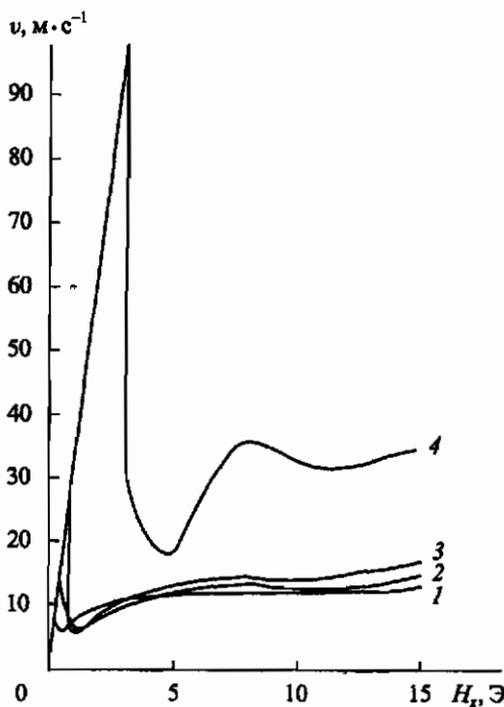


Рис. 5.28. Расчетная зависимость средней скорости доменной стенки в пленке феррита-граната от продвигающего поля при нескольких значениях постоянного поля H_y , приложенного в плоскости пленки [Kosinski & Engemann, 1985]: 1 — 0 Э; 2 — 50 Э; 3 — 100 Э; 4 — 210 Э. Пленка имела следующие параметры: $h = 4,45$ мкм; $A = 1,7 \cdot 10^7$ эрг · см⁻¹; $4\pi M_s = 145$ Гс; $Q = 9,17$; $\gamma = 1,29 \cdot 10^7$ Э⁻¹ · с⁻¹; $\alpha = 0,019$

в каждый момент времени в пространстве переходной области уже в значительной степени теряет смысл. Переходная область между доменами расширяется, и можно говорить скорее не о стенке, а о движущейся волне перемагничивания.

Полевая зависимость скорости 180° -й стенки у слабых ферромагнетиков ортоферритов существенно отличается от наблюдаемой у ферритов-гранатов. Так, в YFeO_3 скорость линейно растет с полем вплоть до скорости поперечного звука ($\sim 4 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$), далее в каком-то интервале полей от поля не зависит, затем при достижении полем некоторого критического значения преодолевается звуковой барьер, и скорость начинает резко возрастать (рис. 5.30).

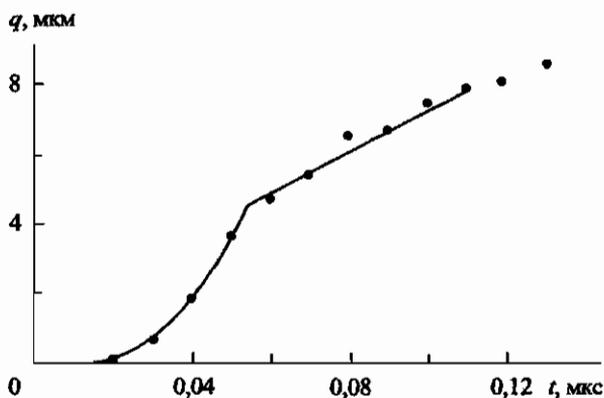


Рис. 5.29. Зависимость смещения доменной стенки в пленке феррита-граната от времени при продвигающем поле 84 Э и постоянном поле в плоскости пленки 270 Э [Боков и др., 1995]. Пленка имела следующие параметры: $h = 5,3 \text{ мкм}$; $4\pi M_s = 157 \text{ Гс}$; $H_a = 1800 \text{ Э}$; $\gamma = 1,82 \cdot 10^7 \text{ Э}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\alpha = 0,0013$

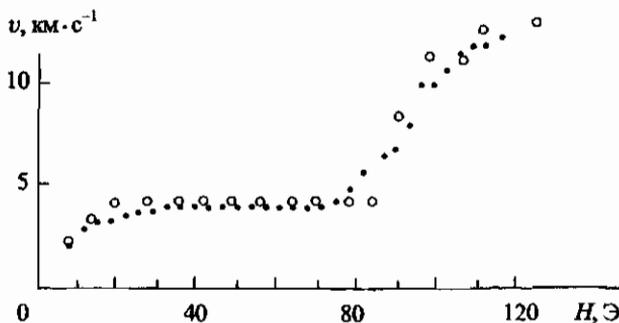


Рис. 5.30. Зависимость скорости движения доменной границы в YFeO_3 от продвигающего магнитного поля при его увеличении (\circ) и последующем уменьшении (\bullet) [Четкин и др., 1985]

5.5. Динамика цилиндрических магнитных доменов

Рассмотрим цилиндрический магнитный домен с намагниченностью вдоль оси z , находящийся в неоднородном подмагничивающем поле H_z с градиентом вдоль оси x . Если представим домен просто как диполь с фиксированным по направлению магнитным моментом, равным удвоенному магнитному моменту домена, т. е. $\pi r^2 h \cdot 2M$, то изменение энергии такого диполя при смещении на dx составит

$$dE = \pi r^2 h \cdot 2M \frac{\partial H_z}{\partial x} dx. \quad (5.99)$$

Следовательно, силу, действующую на диполь и направленную по оси x , определим как

$$F = -\frac{\partial E}{\partial x} = -2\pi r^2 h M \frac{\partial H_z}{\partial x}. \quad (5.100)$$

Отсюда можно сделать вывод, что и на цилиндрический домен в неоднородном подмагничивающем поле действует сила, пропорциональная намагниченности и градиенту поля. Таким образом, домен должен смещаться в сторону более слабого поля, что понятно из общих соображений: намагниченность домена направлена против поля, следовательно, его энергия в поле положительная, поэтому домену выгодно сместиться туда, где поле слабее. Домен при этом будет расширяться, что не окажет принципиального влияния на его свободное перемещение. Перемещение домена сводится к движению доменных границ, а оно может начаться, только если сила, действующая на домен, станет больше некоторой коэрцитивной. Такое простое рассмотрение не учитывает того, что цилиндрический домен не просто магнитный диполь. Его окружает стенка со своей магнитной структурой, и при этом, возможно, имеет место циркуляция намагниченности, т. е. поворот намагниченности при обходе кругом домена по его стенке. В таком случае при движении домена возникает гиротропная сила, действующая на весь домен и направленная перпендикулярно скорости его движения. Домен будет двигаться не по направлению подмагничивающего поля, а под некоторым углом к нему.

Величина гиротропной силы зависит от того, насколько сильна циркуляция намагниченности в стенке. Величина циркуляции определяется числом S оборотов на 2π , которые совершает намагниченность в середине стенки при ее обходе по кругу против часовой стрелки. На рис. 5.31 представлены примеры доменов с простейшими магнитными структурами. Из рис. 5.31, *a* и *b* видно, что у так называемых хиральных доменов, не имеющих линий Блоха, $S = 1$, следовательно, они

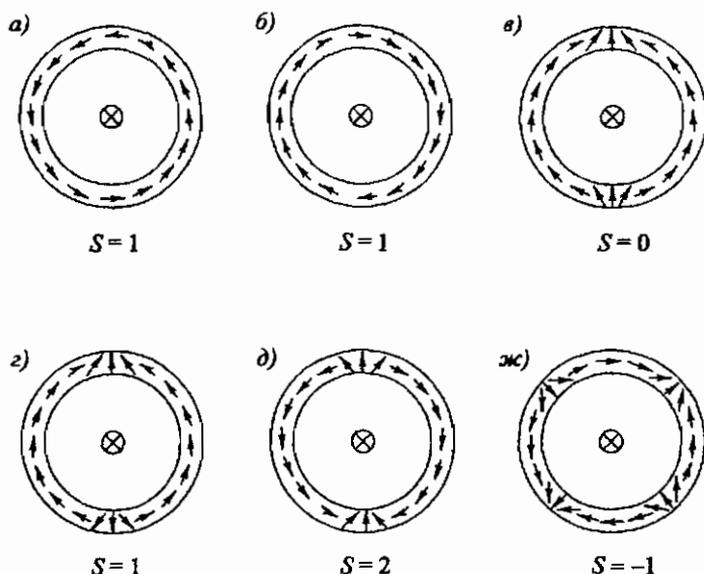


Рис. 5.31. Возможные простейшие магнитные структуры доменных стенок цилиндрических доменов

перемещаются под углом к направлению градиента подмагничивающего поля. В цилиндрических доменах число линий Блоха всегда четное и, как правило, одного знака, так как линии разного знака обычно аннигилируют. Если на вертикальных линиях Блоха имеются блоховские точки, то для определения параметра S необходимо использовать общую формулу:

$$S = \frac{1}{h} \int_0^h S(z) dz, \quad (5.101)$$

где S — уже среднее по толщине число оборотов намагниченности. В этом случае величина S может быть и дробной. Пример такого домена показан на рис. 5.32. Легко убедиться, что величина S зависит от положения точки Блоха на линии. Если стенка домена содержит много линий Блоха, т.е. домен является жестким, то параметр S может быть настолько велик, что домен будет перемещаться почти перпендикулярно градиенту подмагничивающего поля. В общем случае угол ρ между направлением движения домена и градиентом поля дается формулой:

$$\rho = \arctg \frac{2S(yr)^{-1}}{\alpha(\gamma\Delta)^{-1} + H_c v^{-1}}. \quad (5.102)$$

Эта формула справедлива в области линейной зависимости скорости от продвигающего поля. Реально при малых величинах α , так же как и при движении доменной стенки, линейная область имеет место только при приложении постоянного поля, перпендикулярного намагниченности в домене. При очень малых $\alpha \sim 10^{-3}$ в линейной области баланс сил, приложенных к домену (градиентного поля, тормозящих — диссипативной и коэрцитивной, гиротропной), оказывается таким, что при $S \neq 0$ угол $\rho \cong 90^\circ$ и не зависит от величины S , но скорость домена обратно пропорциональна S . Фактически в этом случае движение домена определяется действием гиротропной силы. Зависимость перемещения домена от параметра S открывает возможность определять этот параметр из эксперимента и делать выводы о структуре стенки домена. Например, при структуре стенки, приведенной на рис. 5.32, S можно определить в зависимости от величины α либо по углу сноса домена, либо по величине его скорости и, зная S , рассчитать положение точки Блоха. Таким образом, по движению домена можно получить сведения о структуре его стенки. Эта возможность широко использовалась исследователями.

Предположение о возникновении в доменной стенке при ее движении (во всяком случае при достижении критической скорости) горизонтальных линий Блоха находит наиболее убедительное подтверждение в экспериментах с движущимися цилиндрическими доменами. Если следовать такому предположению, то при достижении доменом критической скорости на его стенке у противоположных поверхностей пленки образуются две горизонтальные линии Блоха, которые под действием гиротропной силы движутся каждая к противоположному торцу домена. При этом гиротропная сила равна нулю в тех местах, где скорость домена направлена по касательной к стенке. Поэтому линии Блоха приобретают вид «язычков», как это показано на рис. 5.33, а, а развертка доменной стенки приведена на рис. 5.33, б. Эти линии

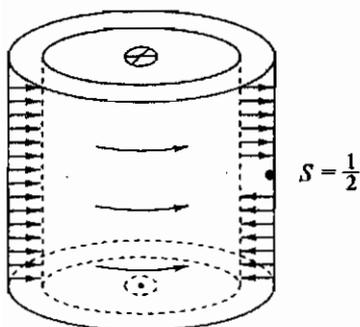


Рис. 5.32. Цилиндрический домен со стенкой, содержащей две вертикальные линии Блоха, на одной из которых находится точка Блоха

Блоха, двигаясь, доходят до торца домена, при этом образуются две 360° -е вертикальные линии Блоха (рис. 5.33, *в*). Процесс образования горизонтальных линий Блоха продолжается: возникает новая пара линий, они смещаются (рис. 5.33, *г*) и т.д., при этом образуются пары вертикальных линий Блоха. Естественно, трудно предположить полную синфазность в образовании и перемещении пар линий так, как это показано на рис. 5.33, *б-г*. Таким образом, предполагается, что при движении

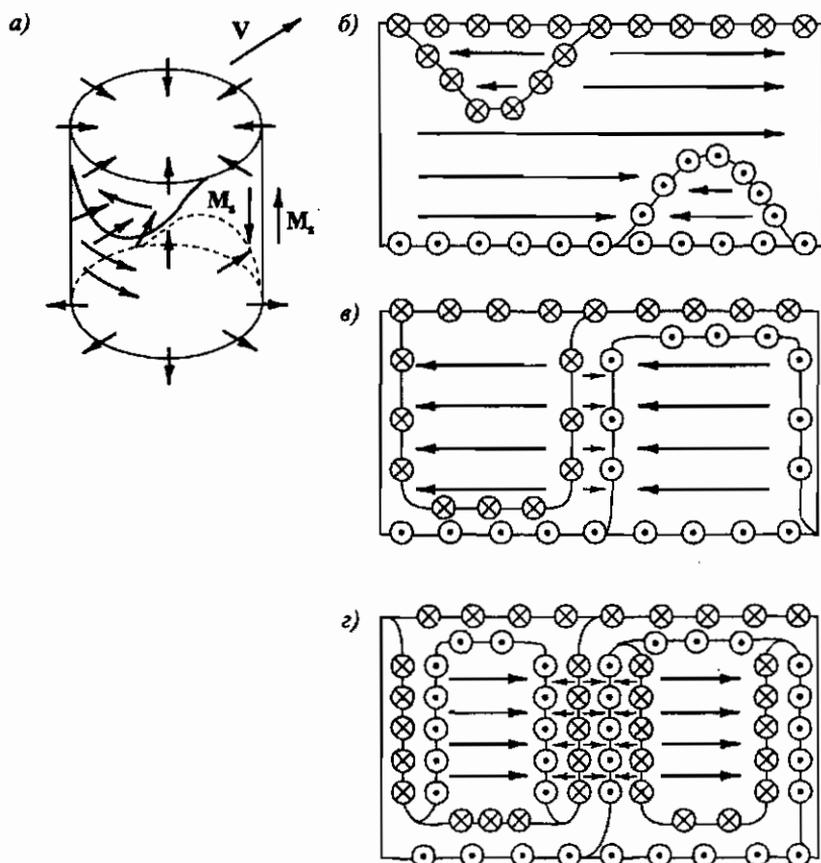


Рис. 5.33. Предполагаемое преобразование структуры доменной стенки цилиндрического домена при его движении со скоростью, большей некоторой критической: *а* — образование горизонтальных блоховских линий (стрелками показано направление намагниченности в середине стенки и линии Блоха); *б-г* — развертка стенки домена на различных стадиях преобразования ее структуры [Hagedorn, 1974]

цилиндрического домена усложняется структура его стенки. В общем это подтверждается и экспериментально. Во-первых, действительно, после движения со скоростью, большей некоторой критической, наблюдается изменение угла отклонения домена относительно направления градиента подмагничивающего поля, что указывает на появление вертикальных линий Блоха. Во-вторых, существует так называемый баллистический эффект, заключающийся в том, что домен после окончания импульса продвигающего поля еще какое-то время продолжает движение. Этот эффект объясняется тем, что при образовании во время движения вертикальных блоховских линий становится большим общий угол закручивания φ намагниченности в стенке домена, а этот угол, как это ранее было показано, пропорционален эффективному импульсу. Когда кончается действие продвигающего поля, благодаря запасенному импульсу домен продолжает двигаться. Происходит «раскручивание» магнитной структуры стенки, теоретически — пока φ не станет равным нулю. При этом энергия, запасенная в стенке, расходуется на преодоление вязкого и сухого трения. Практически — наиболее вероятно, что из-за дефектов материала «раскрутка» получается неполной и в запасе остается часть импульса. Дальнейшее «раскручивание» может произойти, если каким-либо способом сдвинуть стенки домена с мест их закрепления, скажем сжав или расширив его, при этом домен может сделать скачок. Поскольку динамика цилиндрического домена зависит от структуры его стенки, то, изучая его движение, можно получить важные сведения о структуре этой стенки.

Запоминающие устройства на цилиндрических магнитных доменах

То, что на сегодняшний день статические и динамические свойства цилиндрических доменов подробно исследованы и разработана технология получения высококачественных пленок, в которых диаметр домена составляет всего $0,5 \div 1$ мкм, обусловлено созданием запоминающих устройств на цилиндрических магнитных доменах. Принцип работы такого устройства заключается в следующем. Пусть магнитная пленка с перпендикулярной магнитной анизотропией находится в подмагничивающем поле, необходимом для стабильного существования цилиндрических магнитных доменов, и создана замкнутая цепь из локальных магнитных ловушек для цилиндрических доменов, т.е. из неких ям их потенциальной энергии. (На рис. 5.34 символически изображена такая цепь ловушек, обозначенных штрихами.) Кроме того, пусть имеется возможность создавать домены в каком-то месте цепи и одновременно перемещать их вдоль цепи из одной ловушки в другую. Теперь если мы хотим записать некую информацию в двоичной системе, то надо в определенной последовательности создавать домены. Пример такой записи изображен на рис. 5.34. Наличие домена

в ловушке можно принять за информационную «1», а отсутствие — за «0», или наоборот. Если домены перемещать из одной ловушки в другую и т.д., то записанная информация будет курсировать по такому регистру. Помещенный на пути следования доменов детектор, их регистрирующий, может считывать записанную информацию. Принципиальное отличие запоминающего устройства на цилиндрических доменах от магнитных лент, дисков и цилиндров заключается в том, что информация перемещается по ее носителю, т.е. по магнитной пленке, а не вместе с носителем. Таким образом, отсутствуют какие-либо механические элементы, что делает устройство исключительно надежным.

Для перемещения домена по регистру используются аппликации различной конфигурации из легкого перемгничивающегося пермаллоя, наносимые на поверхность пленки. С помощью таких аппликаций создаются магнитостатические ловушки для цилиндрических доменов. Принцип действия такой ловушки поясним на примере, изображенном на рис. 5.35. Пусть на поверхность пленки нанесена полоска пермаллоя и вдоль нее, т.е. в плоскости пленки, приложено магнитное поле H_y , которое намагничивает полоску. Магнитные заряды на ее концах создают магнитное поле, которое имеет z -составляющую, при этом разного знака на противоположных концах полоски. Для стабильного существования цилиндрических доменов приложено подмагничивающее поле H_0 . Результирующее поле H_z является суммой этих двух полей и меняется под пермаллоевой полоской вдоль нее, как это показано на рис. 5.35. Под одним из концов полоски действующее поле H_z понижается, что приводит к возникновению ловушки цилиндрического домена, так как в этом месте его магнитостатическая энергия имеет минимум. Для движения доменов необходимо перемещать ловушки, что достигается созданием на поверхности пленки цепей из периодически повторяющихся пермалловых аппликаций различной конфигурации, магнитные полюса

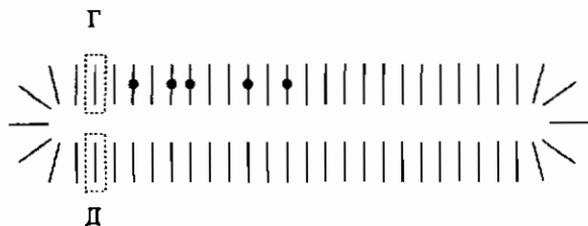


Рис. 5.34. Схематическое изображение замкнутой цепи из магнитных ловушек для цилиндрических магнитных доменов. Ловушки обозначены штрихами, домены — черными кружками. В цепи записана некая информация в двоичной системе на цилиндрических магнитных доменах. Г — генератор, Д — детектор

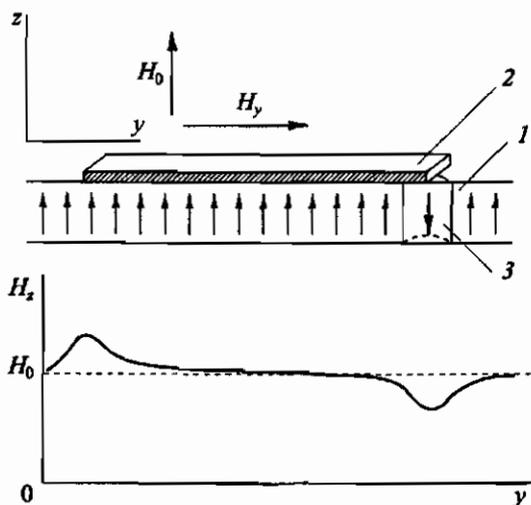


Рис. 5.35. Рисунок, поясняющий образование магнитостатической ловушки для цилиндрического домена на концах пермаллоевой аппликации, нанесенной на магнитную пленку: 1 — магнитная пленка, 2 — пермаллоевая аппликация, 3 — цилиндрический домен; H_0 — постоянное магнитное поле, H_y — поле в плоскости пленки, H_x — сумма полей H_0 и z -составляющей поля рассеяния пермаллоевой аппликации

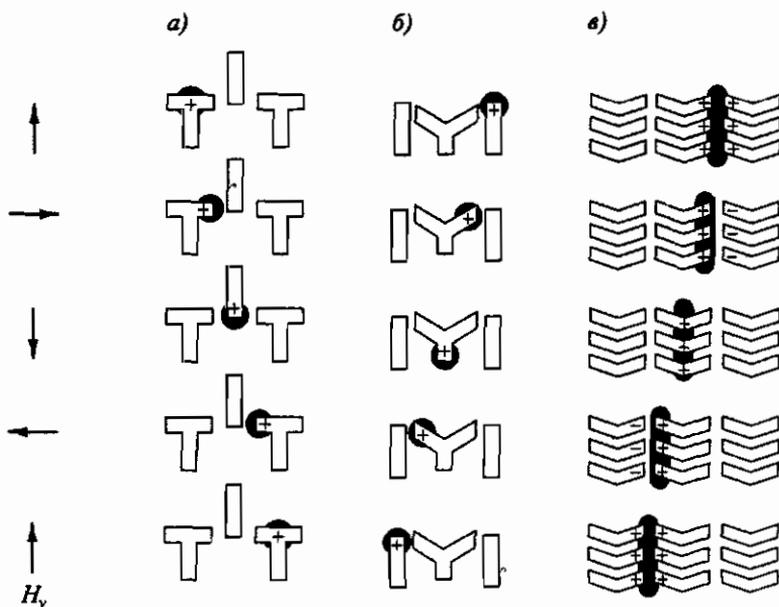


Рис. 5.36. Иллюстрация перемещения цилиндрического домена в цепях пермаллоевых аппликаций различного типа во время поворота поля в плоскости пленки на 180° : а — Т-тип; б — Y-тип; в — шевронные (приведены ячейки из трех элементов, поэтому домен вытянут; для перемещения домена достаточно одного элемента в каждой ячейке) [Лисовский, 1979]

на которых перемещаются при вращении поля в плоскости пленки. На рис. 5.36 приведены три вида таких цепей, и можно проследить, как при повороте поля в плоскости домен «следует» за соответствующим магнитным полюсом и переходит с одного элемента на другой, перемещаясь на период структуры при одном обороте поля. Так называемые шевронные аппликации использовались для увеличения размеров домена, что необходимо для его устойчивой регистрации. Если для перемещения цилиндрического домена достаточно одного такого элемента в ячейке, то, увеличивая последовательно число элементов, можно растянуть домен до необходимого размера, затем, зарегистрировав, постепенно уменьшать число элементов и сжать домен до исходного круглого сечения.

5.6. Процесс намагничивания

Приложение к ферромагнетикам магнитного поля приводит к увеличению усредненной, или результирующей, намагниченности, параллельной полю, за счет процессов смещения доменных границ и вращения намагниченности, которая стремится стать параллельной полю. Изменение результирующей намагниченности за счет этих процессов называется техническим намагничиванием. После того как техническое намагничивание и выход на насыщение завершились с ростом поля, небольшое увеличение намагниченности продолжается — это так называемое истинное намагничивание, или парапроцесс.

Прежде чем остановиться на каждом из этих процессов, рассмотрим, как проходило бы намагничивание, т.е. изменение направления спонтанной намагниченности одноосного ферромагнетика, если бы домены обратной намагниченности не образовывались, т.е., другими словами, в течение всего процесса намагничивания сохранялось бы однодоменное состояние. Если пренебречь полем размагничивания, то удельная энергия ферромагнетика будет состоять из суммы энергии анизотропии E_a и зеемановской энергии E_H . Если поле направлено вдоль оси легкого намагничивания, то для суммарной энергии получим:

$$E = E_a + E_H = k \sin^2 \theta - HM_s \cos \theta, \quad (5.103)$$

где θ — угол между выделенной осью и намагниченностью. Равновесное состояние намагниченности определяется из условия:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2k \sin \theta \cos \theta + HM_s \cos \theta = 0, \quad (5.104)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 2k \cos^2 \theta - 2k \sin^2 \theta + HM_s \cos \theta > 0. \quad (5.105)$$

Уравнение (5.104) имеет два решения:

1. $\sin \theta = 0$ и, следовательно, $\theta = 0$ или $\theta = 180^\circ$ и $M = \pm M_s$. Из условия (5.105) имеем устойчивое состояние намагниченности при $H > -2k/M_s$, если $\theta = 0$, и при $H < 2k/M_s$, если $\theta = 180^\circ$. Изменение направления намагниченности на обратное происходит скачком, т.е. путем необратимого вращения при критических полях $H_a = \pm 2k/M_s$. Обычно это поле называют полем анизотропии и в данном случае оно соответствует коэрцитивной силе.
2. $2 \cos \theta + HM_s = 0$; откуда $\cos \theta = -HM_s/(2k)$ и, следовательно, $M = M_s \cos \theta = -HM_s^2/(2k)$. Таким образом, восприимчивость, т.е. M/H , отрицательная, поэтому данное решение соответствует неустойчивому состоянию.

Зависимости M от H , отражающие оба решения, представлены на рис. 5.37.

Если поле направлено перпендикулярно оси легкого намагничивания, то для удельной энергии имеем:

$$E = k \sin^2 \theta - HM_s \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) = k \sin^2 \theta - HM_s \sin \theta. \quad (5.106)$$

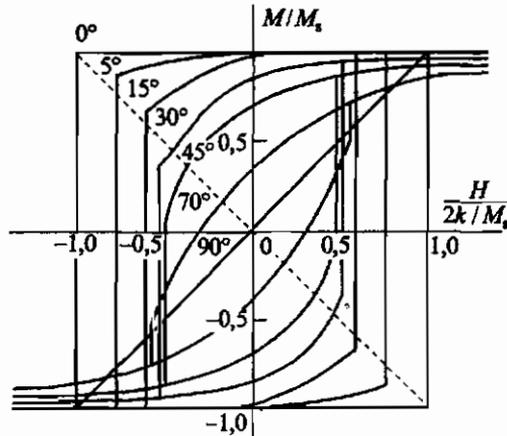


Рис. 5.37. Теоретические зависимости намагниченности от поля для одноосного ферромагнетика при приложении поля под различными углами к оси легкого намагничивания. Пунктирная линия соответствует неустойчивому решению при приложении поля вдоль оси легкого намагничивания

Устойчивыми решениями в этом случае являются:

1. $\cos \theta = 0$ и, следовательно, $\theta = \pm \pi/2$. Из условия (5.105) получаем, что $\theta = \pi/2$ и $M = M_s$ при $H > 2k/M_s$, далее $\theta = -\pi/2$ и $M = -M_s$ при $H < -2k/M_s$.
2. $\sin \theta = M_s/(2k)$, следовательно, $M = M_s \sin \theta = HM_s^2/(2k)$, т.е. намагниченность меняется с восприимчивостью $M_s^2/(2k)$.

Таким образом, если поле приложено перпендикулярно легкой оси, то намагничивание происходит без гистерезиса путем обратимого когерентного, т.е. во всем образце однородного, вращения намагниченности вплоть до выхода в насыщение. По такому закону происходит намагничивание пленки с осью легкого намагничивания, перпендикулярной плоскости пленки, в плоскости пленки. Зависимости намагниченности от поля, соответствующие полученным решениям и для некоторых промежуточных углов, также приведены на рис. 5.37.

Рассмотрим теперь намагничивание однодоменной ферромагнитной частицы. Пусть эта частица имеет форму вытянутого сфероида (рис. 5.38). Обозначим коэффициент размагничивания вдоль оси через N_0 , а в любом перпендикулярном направлении — через N_{\perp} . Так как сфероид вытянутый, то $N_0 < N_{\perp}$. Если пренебречь магнитной кристаллографической анизотропией, энергия такой частицы $E_{\text{магн}}$ в магнитном поле, параллельном оси сфероида, и намагниченностью, направленной под углом θ к оси сфероида, состоит из энергии размагничивающего поля и зеемановской энергии, т.е.

$$E_{\text{магн}} = \frac{1}{2} M_s^2 (N_0 \cos^2 \theta + N_{\perp} \sin^2 \theta) - HM_s \cos \theta. \quad (5.107)$$

Энергия минимальна при

$$\frac{\partial E_{\text{магн}}}{\partial \theta} = M_s^2 (N_{\perp} - N_0) \sin \theta \cos \theta + HM_s \sin \theta = 0. \quad (5.108)$$

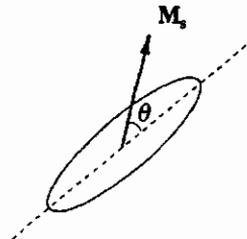


Рис. 5.38. Сфероидальная частица с намагниченностью, направленной под углом θ к оси сфероида

Отсюда из анализа производной легко показать, что энергия минимальна при $\theta = 0$, когда $H > -M_s(N_{\perp} - N_0)$, и при $\theta = \pi$, когда $H < M_s(N_{\perp} - N_0)$. Изменение направления намагниченности происходит скачком путем необратимого вращения, и коэрцитивная сила H_c запищется как

$$H_c = M_s(N_{\perp} - N_0), \quad (5.109)$$

т.е. намагничивание происходит так, как это показано на рис. 5.37 для случая $\theta = 0$, при этом коэрцитивная сила соответствует эффективной константе анизотропии $k_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} M_s^2(N_{\perp} - N_0)$. Для намагничивания под другими углами ход кривых также аналогичен приведенному на рис. 5.37. Из равенства (5.109) видно, что коэрцитивная сила растет с увеличением отношения длин осей сфероида. Для сфероидальной частицы железа такая зависимость представлена на рис. 5.39. При большой величине M_s и небольшой кристаллографической магнитной анизотропии у сильно вытянутой частицы анизотропия формы полностью определяет величину H_c . Это используется в технике, где для увеличения плотности записи информации создается магнитная пленка из однодоменных частиц и для увеличения их коэрцитивной силы используется как раз фактор формы.

Перейдем теперь к рассмотрению основного процесса технического намагничивания — движения доменных стенок. Если исходным состоянием является однодоменное, то прежде всего должны образовываться зародыши доменов обратной намагниченности. Зародышеобразование обычно происходит в местах локального понижения анизотропии из-за дефектов. Кроме того, из-за дефектов часто даже, казалось бы, в однодоменном монокристалле сохраняются остаточные небольшие домены обратной намагниченности, которые являются уже готовыми зародышами. Из процесса образования зародышей нельзя исключить также роль тепловых флуктуаций. Поле, при котором начинается рост зародышей, называется полем старта.

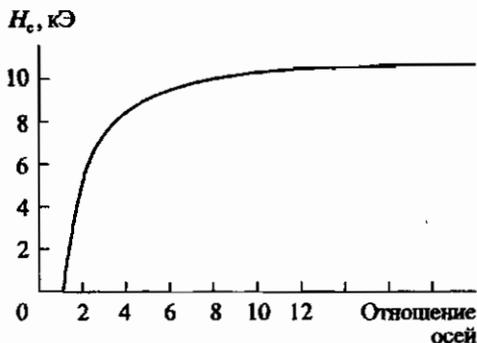


Рис. 5.39. Зависимость коэрцитивной силы однодоменной сфероидальной частицы железа при намагничивании вдоль оси частицы от отношения длин осей [Kittel, 1949]

Уже упоминалось, что в реальных образцах поступательное движение доменной стенки может происходить только в полях, больших некоторого критического поля, называемого коэрцитивной силой. Это связано с тем, что из-за дефектов энергия доменной стенки зависит от ее положения в образце. Рассмотрим случай 180° -й доменной стенки (см. рис. 5.22, *a*) и для простоты положим, что энергия стенки зависит только от координаты y и на некотором участке так, как это показано на рис. 5.40, *a*. При приложении поля на стенку действует магнитное давление p_H , определяемое формулой (5.46). Под действием этого давления стенка смещается, пока p_H не сравняется с давлением p_σ квазиупругой силы:

$$p_\sigma = -\frac{\partial \sigma_w(y)}{\partial y}, \quad (5.110)$$

зависимость которой от y приведена на рис. 5.40, *б*.

Пусть в начальный момент при $H = 0$ стенка находится в положении 1 (рис. 5.40, *a*) на дне ямы на графике зависимости $\sigma_w(y)$. С ростом поля стенка обратимо смещается от начального положения 1 до положения 2, но затем скачком переходит в положение 3 и далее опять обратимо смещается, скажем, до положения 4. При уменьшении поля стенка из положения 4 обратимо переходит в положение 5, которое соответствует нулевой квазиупругой силе и нулевому полю. Из рис. 5.40, *a* видно, что положение 5 — это дно ямы потенциальной энергии стенки. Изменение намагниченности ΔM , которое происходит при переходе стенки из положения 1 в положение 5, приведено схематически на рис. 5.40, *в*.

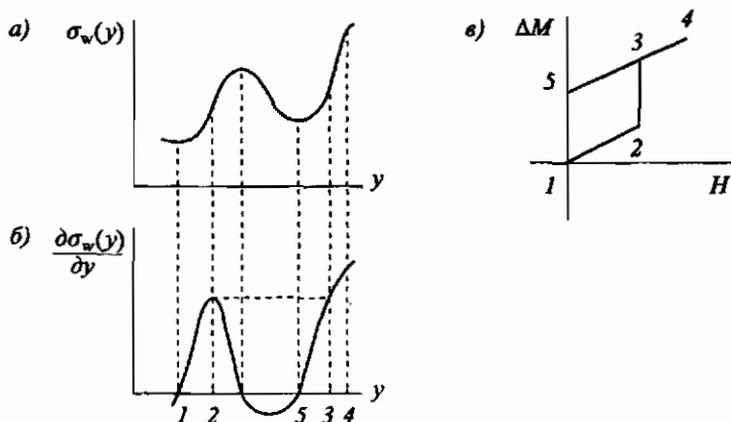


Рис. 5.40. Зависимость энергии доменной стенки от ее координаты (*a*); зависимость $\partial \sigma_w(y) / \partial y$ от координаты стенки (*б*); зависимость изменения намагниченности от поля (*в*)

Произошло необратимое перемещение стенки, при этом наблюдается гистерезис в зависимости ΔM от H . Скачок из положения 2 в положение 3 и есть скачок Баркгаузена. Зависимость $\sigma_w(y)$ определяется дефектностью образца, может быть самой разнообразной и поэтому не предсказуема. Чтобы стенка могла свободно перемещаться, необходимо поле, достаточное для перехода через самый труднопреодолимый барьер на всем ее пути. Относительно перемещения стенки такое поле называется коэрцитивной силой H_c , и, как уже упоминалось выше, для определения действующего поля, входящего в уравнения движения стенки, необходимо из приложенного поля вычесть H_c .

Мы рассмотрели движение одиночной стенки. Если стенка не одиночная, как изображено, например, на рис. 5.22, б, то помимо квазиупругой силы, обусловленной зависимостью $\sigma_w(y)$, необходимо учитывать давление p_m (5.47), связанное с изменением магнитостатической энергии из-за изменений размеров доменов в процессе смещения границ между ними. При движении не 180° -х стенок необходимо учитывать давление, возникающее из-за упругих напряжений, обусловленных изменением магнитоупругой энергии.

Для теоретического описания коэрцитивной силы, обусловленной немагнитными включениями, рассматривались различные модели закрепления стенки на дефектах и вычислялось поле, необходимое для необратимого смещения стенки. В простейшей модели предполагается, что стенка при отсутствии поля пересекает немагнитные включения. Энергия в этом случае минимальна просто из-за уменьшения площади стенки. В такой модели не учитывается магнитостатическая энергия, возникающая из-за образования магнитных полюсов на границах раздела магнитной и немагнитной фаз. Но и учет такой энергии не отражает реальную картину. Оказывается, размагничивающие поля на границах

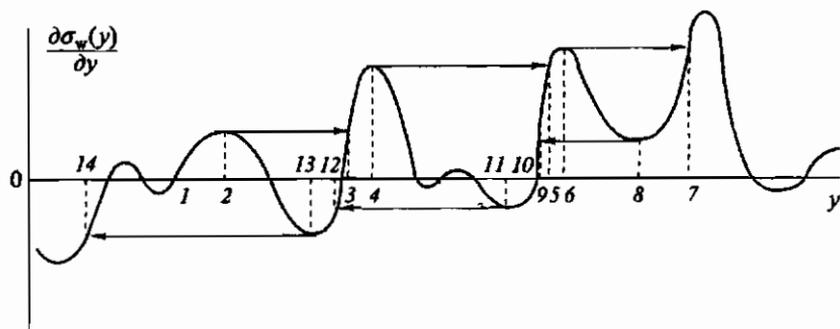


Рис. 5.41. Иллюстрация обратимых смещений доменной стенки и скачков Баркгаузена

раздела могут приводить к образованию около немагнитного включения мелких доменов. Таким образом, теоретический расчет коэрцитивной силы возможен для неких моделей, которые только приближенно отражают реальное положение. Кроме того, в образцах могут быть дефекты разного вида, в том числе и вызванные теми или иными причинами внутренние механические напряжения. Учесть все эффекты, влияющие на коэрцитивную силу, реально невозможно.

Перемещение доменной стенки в слабом поле проиллюстрирует рис. 5.41, где представлена некая зависимость $\partial\sigma_w(y)/\partial u$ от u . Пусть исходным положением стенки при $H = 0$ является положение 1. С ростом поля стенка путем обратимых смещений и скачков Баркгаузена пройдет последовательно все положения от 2 до 7. Если продолжать увеличивать поле, стенка будет двигаться дальше, при этом можно ожидать, что чем больше будет поле, тем больший путь в среднем будет проходить стенка при скачке. При уменьшении поля стенка из положения 7 обратимым смещением перейдет в положение 8, далее скачком — в 9 и обратимым смещением — в 10. Если изменить направление поля на обратное, то стенка с увеличением поля последовательно пройдет положения 11–14 и т.д. Таким образом, даже в небольших полях происходят необратимые смещения доменных стенок и зависимость намагниченности от поля имеет вид, представленный на рис. 5.42.

Рассмотрим, каков характер зависимости изменения намагниченности от поля в сравнительно небольших полях. Пусть число приходящихся на единицу объема скачков, которые происходят при изменении поля от H до $H + dH$, равно $f_0(H) dH$, где $f_0(H)$ — функция распределения, которая близка к гауссовой. Поскольку само поле и интервал полей небольшие, можно считать $f_0 = \text{const}$, и, следовательно, число скачков равно $f_0 dH$. При каждом скачке в рассматриваемом интервале полей стенка проходит путь от препятствия, преодолеваемого в поле H , до препятствия, преодолеваемого только в поле большем, чем $H + dH$. Можно считать, что этот путь пропорционален числу препятствий, преодолеваемых в поле, меньшем H , т.е. $f_0 H$. Необратимое изменение

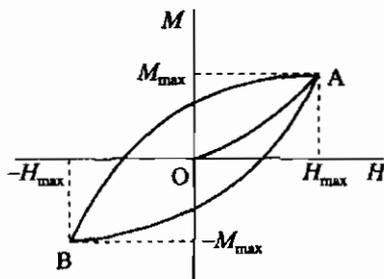


Рис. 5.42. Зависимость намагниченности от поля в релейевой области

намагниченности при увеличении поля от H до $H + dH$ пропорционально произведению числа скачков на путь стенки при каждом скачке, т. е.

$$dM_{\text{необр}} = c f_0^2 H dH, \quad (5.111)$$

где c — коэффициент пропорциональности. Отсюда при увеличении поля от нуля до H

$$M_{\text{необр}} = \int_0^H c f_0^2 H dH = \frac{1}{2} c f_0^2 H^2. \quad (5.112)$$

Квадратичная зависимость изменения намагниченности в малых полях, обусловленная необратимыми смещениями доменных границ, отражена в эмпирическом законе Рэлея:

$$M - M' = \chi_0(H - H') \pm \frac{1}{2} \eta (H - H')^2, \quad (5.113)$$

где M' — начальная величина намагниченности при поле H' , M — конечная величина намагниченности при поле H , χ_0 — начальная восприимчивость и η — так называемый коэффициент Рэлея. Знак «+» соответствует восходящей ветви намагниченности, а знак «-» нисходящей. Если исходным состоянием является размагниченное, которое может быть получено нагреванием образца выше точки Кюри или перемагничиванием в переменном поле с постепенно убывающей до нуля амплитудой, то из (5.113) получим

$$M = \chi_0 H + \frac{1}{2} \eta H^2. \quad (5.114)$$

Отсюда видно, что χ_0 характеризует обратимые изменения намагниченности. Если в случае циклического перемагничивания, т. е. движения по контуру АВА (рис. 5.42), максимальные величины поля и намагниченности обозначить, соответственно, H_{max} ($-H_{\text{max}}$) и M_{max} ($-M_{\text{max}}$), то из формулы (5.113), используя восходящую или нисходящую ветвь, получим

$$M_{\text{max}} = \chi_0 H_{\text{max}} \pm \eta H_{\text{max}}^2. \quad (5.115)$$

Подставив (5.115) в (5.113), для восходящей ветви запишем

$$M = (\chi_0 + \eta H_{\text{max}}) H + \frac{1}{2} \eta (H^2 - H_{\text{max}}^2) \quad (5.116)$$

и для нисходящей —

$$M = (\chi_0 + \eta H_{\text{max}}) H + \frac{1}{2} \eta (H_{\text{max}}^2 - H^2). \quad (5.117)$$

Для остаточной намагниченности M_r , т.е. намагниченности при $H = 0$, имеем:

$$M_r = \frac{1}{2} \eta H_{\max}^2. \quad (5.118)$$

Формулы (5.116) и (5.117) удобны для практического использования. Потери при перемагничивании W составляют:

$$W = \oint H dM = \frac{3}{4} \eta H_{\max}^3. \quad (5.119)$$

Поскольку зависимость намагниченности от поля даже в слабых полях имеет вид петли, то сигналы, проходящие через трансформаторы с ферромагнитными сердечниками, претерпевают нелинейные искажения, а потери быстро растут с увеличением амплитуды поля.

Так как в технике для характеристики материалов обычно пользуются индукцией, то далее рассмотрим зависимости индукции от напряженности поля вплоть до выхода в техническое насыщение. Для поликристаллического образца ферромагнетика типичный вид такой зависимости приведен на рис. 5.43. В области Рэлея еще только начинается процесс необратимого смещения доменных границ. С увеличением поля этот процесс интенсивно развивается до тех пор, пока намагниченность каждого кристаллита поликристаллического образца не будет ориентирована по оси легчайшего намагничивания кристаллита, составляющей наименьший угол с направлением поля. Это наиболее крутая часть кривой намагничивания ОА (рис. 5.44). С завершением в основном процессов смещения наступает процесс вращения намагниченности отдельных кристаллитов к направлению поля, а когда и этот процесс

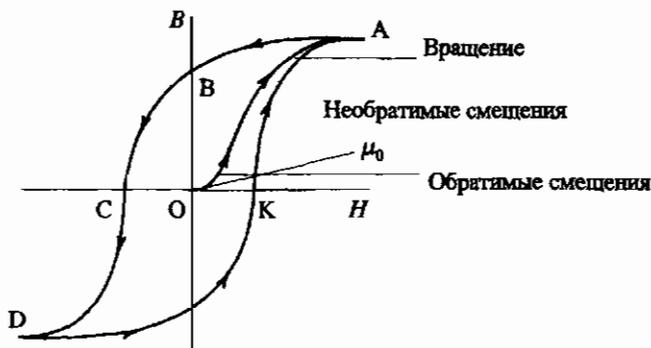


Рис. 5.43. Кривые намагничивания и перемагничивания (гистерезис) ферромагнетика. ОА — начальная, или нулевая, кривая намагничивания

завершится, заканчивается так называемый процесс технического намагничивания. Достигается насыщение, и при дальнейшем увеличении поля намагниченность растет за счет подавления полем тепловых колебаний магнитных моментов атомов. Это и есть истинное намагничивание, или парапроцесс, который заметнее проявляется вблизи точки Кюри. Кривая намагничивания от исходного размагниченого состояния, т. е. кривая ОА, называется начальной, или нулевой, ветвью. В области полей вблизи технического насыщения зависимость намагниченности от поля можно записать в виде ряда по степеням $1/H$ (закон приближения к насыщению) [Grossinger, 1981]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} - \frac{C}{H^3} \right) + \chi_{\text{прям}} H + D\sqrt{H}. \quad (5.120)$$

Здесь член A/H отражает влияние неоднородностей (поры, немагнитные включения, механические напряжения вокруг дислокаций), приводящих к локальной наведенной анизотропии, члены B/H^2 и C/H^3 связаны с анизотропией ($B \sim k^2$, $C \sim k^2$), т. е. с процессами вращения. Член, линейно зависящий от поля, отражает в реальном ферромагнетике влияние примесей парамагнитных ионов. Наконец, последний член связан с парапроцессом.

У монокристаллов кривая намагничивания может иметь другой вид: так, при намагничивании кубического кристалла с осью легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ полем, направленным вдоль $[111]$ или $[110]$, наблюдаются участки скачкообразного необратимого вращения. Вообще насыщение в монокристаллах вдоль главных направлений достигается в конечных

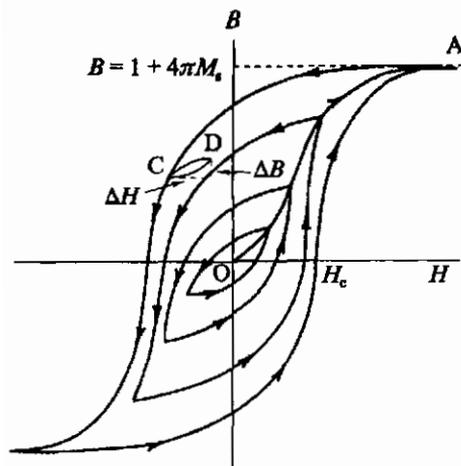


Рис. 5.44. Симметричные петли гистерезиса при различных амплитудах поля. ОА — основная, или нормальная, кривая намагничивания

полях, приближение же к насыщению в произвольных направлениях формально мало чем отличается от описания этого процесса в поликристалле.

При циклическом изменении поля от точки А (см. рис. 5.43) индукция описывает симметричную петлю гистерезиса ABCDKA. Отрезок OB соответствует остаточной индукции (намагниченности), отрезок OC — коэрцитивной силе. Если снимать симметричные петли гистерезиса при возрастающей амплитуде поля (см. рис. 5.44), то вершины этих петель ложатся на кривую OA, именуемую основной, или нормальной, кривой намагничивания. Симметричная петля гистерезиса, в которой достигается техническое насыщение, называется предельной петлей гистерезиса. Все петли гистерезиса, лежащие внутри предельной петли, — это частные петли гистерезиса. Подводя итог, перечислим все причины магнитного гистерезиса: 1) задержки в движении доменных границ, обусловленные дефектностью материала; 2) необратимые вращения намагниченности; 3) процессы образования зародышей доменов с намагниченностью, направленной более благоприятно относительно направления поля.

Поскольку при наличии гистерезиса связь между индукцией (намагниченностью) и полем нелинейная, то для характеристики материала пользуются несколькими видами магнитной проницаемости (восприимчивости). Магнитная проницаемость, соответствующая начальной магнитной восприимчивости, также называется начальной (μ_0). Заметим, что для χ_0 обычно хорошо выполняется эмпирическая формула $\chi_0 = M_s/H_c$. Магнитная проницаемость, определяемая как

$$\mu_{\text{диф}} = \frac{dB(H)}{dH}, \quad (5.121)$$

называется дифференциальной. Реверсивная, или обратимая, магнитная проницаемость μ_r определяется из несимметричных частных петель,

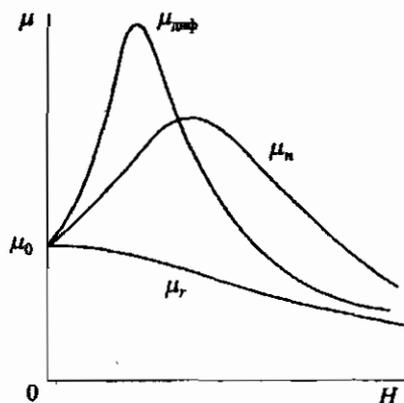


Рис. 5.45. Полевые зависимости магнитных проницаемостей

например CD на рис. 5.44, как

$$\mu_r = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B[B(H), \Delta H]}{\Delta H}. \quad (5.122)$$

Величина μ_r максимальна, когда образец размагничен и подмагничивающее поле равно нулю. Таким образом, максимальное значение μ_r совпадает с μ_0 . Полной, или нормальной, магнитной проницаемостью μ_n называется величина, описываемая выражением

$$\mu_n = \frac{B(H)}{H} \quad (5.123)$$

на начальной, или нулевой, ветви. Характерные зависимости μ_0 , $\mu_{\text{эф}}$, μ_r и μ_n от H приведены на рис. 5.45.

5.7. Стабилизация магнитного состояния и динамические эффекты процесса намагничивания

На процессы намагничивания большое влияние оказывает наведенная магнитная анизотропия, которая стабилизирует направление намагниченности во всех точках кристалла, как в доменах, так и в доменных стенках. Поскольку наведенная анизотропия обусловлена неким распределением примесных ионов, вакансий и т. п., то установление такого распределения определяется диффузионными процессами. Скорость этих процессов зависит от распределения постоянных времени, спектр которых чаще всего бывает непрерывным с выделенным средним значением и сильно зависит от температуры, так как для диффузионных процессов необходима тепловая энергия активации. Возможны два крайних случая: 1) при данной температуре во времени не происходит существенного изменения наведенной анизотропии, она как бы «заморожена», следствием чего является так называемый перминвар-эффект; 2) стабилизация намагниченности меняется во времени, что приводит к эффектам, называемым магнитным последствием.

Перминвар-эффект

При сильной стабилизации направлений намагниченности в доменах и доменных стенках последние находятся в глубоких ямах потенциальной энергии и при приложении все возрастающего поля стенки остаются в них вплоть до значительных величин напряженности. В начальной стадии роста поля фактически отсутствует область Рэлея, т. е. магнитная проницаемость остается постоянной, и только при достижении полем

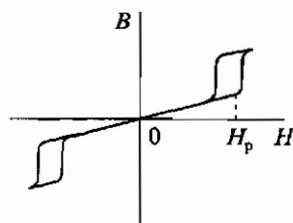


Рис. 5.46. Перетянутая, или двойная, петля гистерезиса. H_p — критическое поле

определенной критической величины (поля стабилизации H_p) происходит срыв доменных границ и развитие процесса их смещения. При циклическом изменении поля наблюдается перетянутая, или двойная, петля гистерезиса (рис. 5.46). Практически, как правило, в очень сильных полях стягивание исчезает. Перминвар-эффект наблюдается в сплавах железа и никеля с кобальтом, а также в ферритах с небольшим содержанием Co^{2+} . Эффект особенно заметно выражен в тех случаях, когда кристаллографическая магнитная анизотропия невелика и подавляется сильной наведенной анизотропией.

Магнитное последствие

Магнитное последствие — это запаздывание изменения намагниченности при изменении магнитного поля. Эффект связан главным образом с диффузионными процессами, постоянные времени которых сравнимы со временем изменения поля или временем наблюдения. Рассмотрим простой пример. Пусть образец длительное время находится в магнитном поле H_0 , а затем в какой-то момент времени поле скачком возрастает до величины H_1 (рис. 5.47, а). Намагниченность при этом увеличивается скачком на величину ΔM и далее с течением времени постепенно растет (рис. 5.47, б). На какую величину произойдет постепенное увеличение, зависит от величины ΔM и от того, какому участку кривой намагничивания соответствует исходное состояние в поле H_0 :

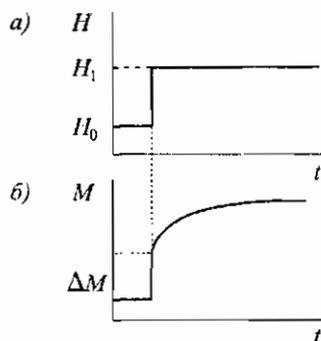


Рис. 5.47. Иллюстрация увеличения намагниченности во времени благодаря магнитному последствию: а — скачок магнитного поля; б — изменение во времени намагниченности

если участку интенсивного роста намагниченности за счет смещения доменных границ, то увеличение значительное, если же области обратимого вращения намагниченности, то увеличение небольшое. Явление постепенного роста намагниченности, которое часто называют магнитной вязкостью, обусловлено процессом изменения условий стабилизации доменных границ в ходе изменения магнитного состояния. Причем это относится к доменным границам как к не сместившимся в результате скачкообразного изменения намагниченности, так и скачком сместившимся, но остановившимся перед высоким барьером. Изменение условий стабилизации связано с диффузионными процессами, которые могут быть и достаточно быстрыми, фактически электронными, если диффундируют разновалентные ионы одного и того же элемента, например меняются местами Mn^{3+} и Mn^{4+} . В переменном поле отставание изменений намагниченности от поля приводит к потерям энергии. В некоторых случаях, если образец длительное время находился в размагниченном состоянии и не подвергался внешним воздействиям, при приложении сильного переменного поля, даже достаточного для получения предельной петли гистерезиса, петля сразу не формируется и только по истечении многих минут постепенно приближается к предельной.

Магнитное последствие проявляется также в явлении дезаккомодации, которое заключается в уменьшении со временем магнитной проницаемости. Так, если образец перевести в размагниченное состояние, например, путем перемагничивания его в переменном поле с постепенно убывающей амплитудой и затем снять временную зависимость магнитной проницаемости в небольшом поле, то оказывается, что магнитная проницаемость с течением времени уменьшается. Пример такой зависимости приведен на рис. 5.48. Причиной дезаккомодации магнитной проницаемости является постепенное закрепление размагниченного состояния благодаря стабилизации доменных границ, путем диффузионных процессов.

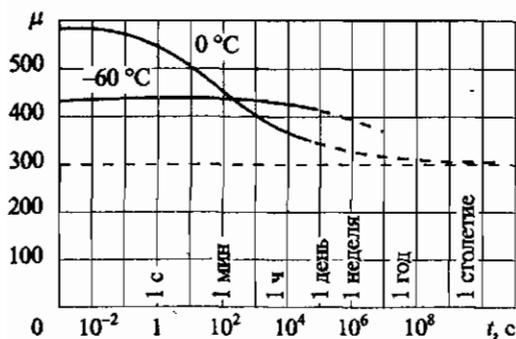


Рис. 5.48. Дезаккомодация магнитной проницаемости поликристаллического Mn-Zn феррита [Snoek, 1949]

Частотная зависимость магнитной проницаемости (магнитные спектры)

Для ферритов, применяемых на различных частотах, важной характеристикой является частотная зависимость начальной магнитной проницаемости и потерь. Такие зависимости нередко называют магнитными спектрами. Если магнитное поле меняется по синусоидальному закону, т.е. $H = H_0 e^{i\omega t}$, то индукция в ферромагнетике из-за потерь отстает по фазе, скажем, на угол δ . Следовательно, $B = B_0 e^{i(\omega t - \delta)}$. Отсюда для магнитной проницаемости имеем

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0}{H_0} e^{-i\delta} = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta - i \frac{B_0}{H_0} \sin \delta = \mu' - i\mu'' \quad (5.124)$$

Здесь μ' является истинной магнитной проницаемостью, $\mu' = (B_0/H_0) \times \cos \delta$ и характеризует ту часть магнитной индукции, которая меняется синфазно с H . В свою очередь, μ' соответствует той части индукции, которая отстает по фазе от H на 90° ; $\mu'' = (B_0/H_0) \sin \delta$. Потери обычно характеризуются отношением

$$\frac{\mu''}{\mu'} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \operatorname{tg} \delta. \quad (5.125)$$

Для практического применения желательно, чтобы $\operatorname{tg} \delta$ был как можно меньше.

Изменения намагниченности обусловлены колебаниями доменных границ и вращением намагниченности, поэтому частотная зависимость μ' и μ'' определяется критическими частотами этих двух процессов, т.е. резонансом доменных границ и более высокочастотным резонансом прецессии намагниченности в доменах. Последний обычно называется естественным ферромагнитным резонансом, поскольку роль подмагничивающего поля играет поле магнитной анизотропии. Явление

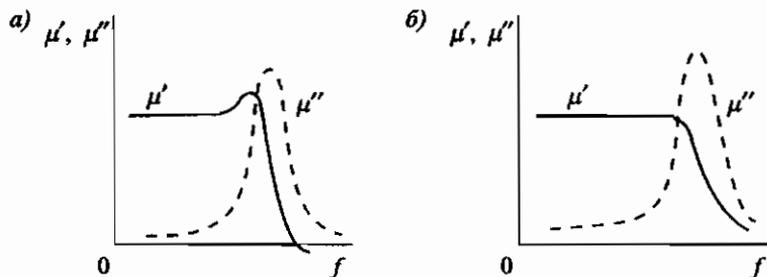


Рис. 5.49. Частотные зависимости μ' и μ'' (магнитные спектры) в случае резонанса (а) и релаксации (б)

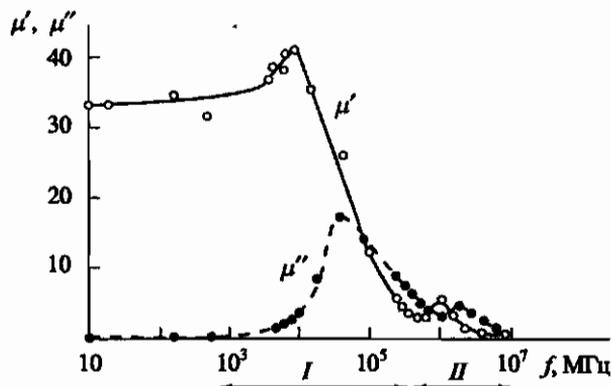


Рис. 5.50. Магнитные спектры поликристаллического никелевого феррита при комнатной температуре: *I* — колебания доменных границ; *II* — естественный ферромагнитный резонанс [Miles *et al.*, 1957]

ферромагнитного резонанса подробно будет рассмотрено в гл. 7. В зависимости от свойств феррита, главным образом от величины поля анизотропии, резонансные частоты этих двух процессов могут либо различаться даже по порядку величины, либо быть так близки, что экспериментально наблюдается одна область дисперсии. Иногда разделение причин дисперсии не всегда удается. Следует отметить, что дисперсия магнитной проницаемости, связанная с колебаниями доменных границ, может носить как резонансный, так и релаксационный характер — в том случае, если велико затухание. Примеры характера таких зависимостей представлены на рис. 5.49, а экспериментальный магнитный спектр для одного из ферритов со структурой шпинели приведен на рис. 5.50. В последнем случае хорошо различаются две области дисперсии: *I* — колебаний доменных границ и *II* — естественного ферромагнитного резонанса. У гексаферритов с плоскостью легкого намагничивания (ферроксианов) по сравнению с ферритами-шпинелями область дисперсии сдвинута в область высоких частот, что связано с малой анизотропией в базисной плоскости. Особенно хорошие частотные характеристики с точки зрения практического применения имеют текстурированные образцы ферроксианов, в которых путем специальной технологической обработки удается ориентировать гексагональные оси отдельных кристаллитов приблизительно по одному направлению (рис. 5.51).

Источником дисперсии магнитной проницаемости могут быть и механические резонансы, возбуждаемые за счет магнитоупругой связи в образцах с большой магнитоупругой связью. Возможно возникновение и так

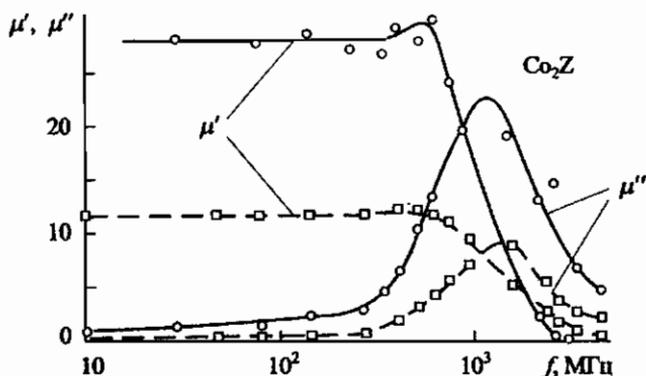


Рис. 5.51. Магнитные спектры изотропного (\square) и текстурированного (\circ) образцов гексаферрита Co_2Z (ферроксплана) [Смит и Вейн, 1962]

называемого размерного резонанса, когда длина электромагнитной волны в веществе сравнима с геометрическими размерами образца. В ферритах электрическое сопротивление велико, поэтому влияния вихревых токов на дисперсию магнитной проницаемости практически нет.

Индукцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы

Если в магнитоупорядоченном состоянии имеется более одной магнитной подрешетки, т. е. вещество не является ферромагнетиком, то внешнее магнитное поле всегда стремится исказить магнитную структуру так, чтобы суммарная энергия намагниченностей в магнитном поле была как можно меньше. Насколько существенны будут искажения, зависит от соотношения между внешним магнитным полем и эффективными полями внутренних взаимодействий (обменного и анизотропии). С ростом поля изменения магнитной структуры могут происходить как постепенно, так и скачком и являются индуцированными магнитными фазовыми переходами. В этой главе будут рассмотрены такие индуцированные фазовые переходы в двухподрешеточных антиферромагнетиках и в коллинеарных ферримагнетиках.

6.1. Индуцированные полем спин-ориентационные фазовые переходы в антиферромагнетиках

Из самых общих качественных соображений можно предположить, что у двухподрешеточного антиферромагнетика должно быть два критических поля. Одно из них связано с тем, что $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ и поле, параллельное антиферромагнитной оси, стремится повернуть намагниченность подрешеток так, чтобы они стали перпендикулярны полю и, если энергия магнитного взаимодействия станет больше энергии анизотропии, произойдет переориентация намагниченностей подрешеток. Второе критическое поле обусловлено разрушением антиферромагнитной структуры при равенстве магнитной и обменной энергий.

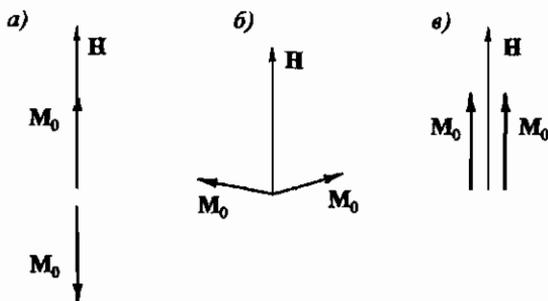


Рис. 6.1. Взаимная ориентация намагниченностей подрешеток одноосного антиферромагнетика в магнитном поле H : a — $H < H_{\text{опр}}$; b — $H_{\text{опр}} < H < H_{\text{ск}}$; $в$ — $H > H_{\text{ск}}$

Рассмотрим оба возможных изменения магнитной структуры более подробно. Пусть внешнее поле направлено по антиферромагнитной оси (рис. 6.1). Если намагниченности подрешеток отклонены от этой оси на угол θ , то магнитная энергия E_H определяется выражением:

$$E_H = -\frac{1}{2} \chi H^2 = -\frac{1}{2} (\chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta) H^2, \quad (6.1)$$

а для энергии анизотропии по аналогии с одноосными ферромагнетиками можно считать справедливой формулу (4.3), при этом ограничимся первым членом разложения. Равновесное состояние ищем из условия минимума суммарной энергии

$$E = E_H + E_a, \quad (6.2)$$

т. е.

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = [2k - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2] \sin \theta \cos \theta = 0, \quad (6.3)$$

$$[2k - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2] \cos^2 \theta > 0. \quad (6.4)$$

Решением уравнения (6.3) при выполнении условия (6.4) являются $\theta = 0$ при

$$H = H_{\text{опр}} < \sqrt{\frac{2k}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} \quad (6.5)$$

и $\theta = 90^\circ$ при

$$H = H_{\text{опр}} > \sqrt{\frac{2k}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}}. \quad (6.6)$$

Таким образом, $H_{\text{опр}}$ является критическим полем для переориентации намагниченностей подрешеток перпендикулярно антиферромагнитной

оси (опрокидыванием намагниченностей — «спин-флоп», рис. 6.1, б). Если примем за M_0 намагниченность подрешетки, то при учете только межподрешеточного взаимодействия обменное поле $H_E = \omega M_0$, отсюда, учитывая равенство (3.75), $\chi_{\perp} = M_0/H_E$. Если теперь допустить, что $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$, то после замены χ_{\perp} и k на их выражения через соответствующие эффективные поля получим

$$H_{\text{опр}} = \sqrt{2H_E H_a}. \quad (6.7)$$

После опрокидывания подрешеток восприимчивость становится близкой к χ_{\perp} . Дальнейшее увеличение поля приводит к постепенному сближению направлений намагниченностей подрешеток, пока они при критическом поле $H_{\text{сх}}$ не станут параллельными (схлопывание подрешеток — «спин-флип», рис. 6.1, в). Схематически зависимость намагниченности от поля изображена на рис. 6.2 и обозначена как \parallel . Примером экспериментальных данных могут служить результаты исследования орторомбического антиферромагнетика $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6.3), температура Нееля у которого очень низкая (4,3 К) и поэтому критические поля не столь велики.

При приложении поля перпендикулярно антиферромагнитной оси угол между направлениями намагниченностей подрешеток с увеличением поля постепенно уменьшается, пока подрешетки не схлопнутся. Такая зависимость намагниченности от поля приведена на рис. 6.2 и обозначена как \perp . У некоторых антиферромагнетиков может оказаться, что поле анизотропии больше обменного. В этом случае при приложении поля перпендикулярно антиферромагнитной оси стадии опрокидывания подрешеток нет, и при некотором критическом поле подрешетки схлопываются. Зависимость намагниченности от поля для этого случая показана на рис. 6.4. Такой спин-ориентационный переход называется метамагнитным.

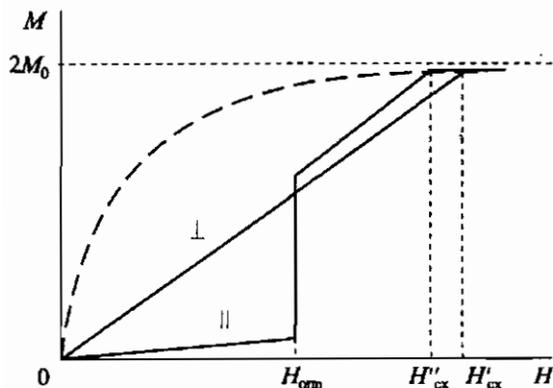


Рис. 6.2. Зависимость намагниченности антиферромагнетика от внешнего магнитного поля при поле, параллельном (\parallel) и перпендикулярном (\perp) антиферромагнитной оси. Поля схлопывания магнитных подрешеток для случаев (\parallel) и (\perp) не совпадают. Пунктирная линия — кривая Бриллюэна

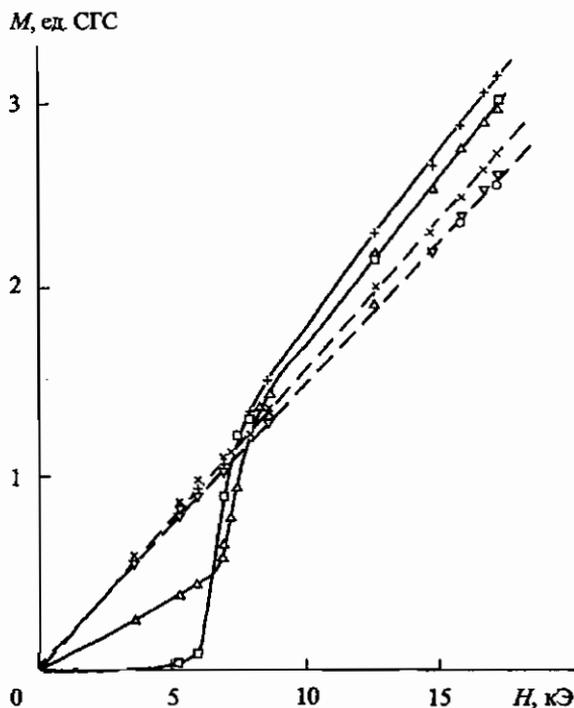


Рис. 6.3. Зависимость намагниченности от поля для монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: + — $T = 4,1 \text{ K}$, $H \parallel a$; \times — $T = 4,1 \text{ K}$, $H \parallel b$; \triangle — $T = 3,02 \text{ K}$, $H \parallel a$; ∇ — $T = 3,02 \text{ K}$, $H \parallel b$; \square — $T = 1,57 \text{ K}$, $H \parallel a$; \circ — $T = 1,57 \text{ K}$, $H \parallel b$. Намагниченности подрешеток при отсутствии поля направлены по оси a [Van der Handel *et al.*, 1952]

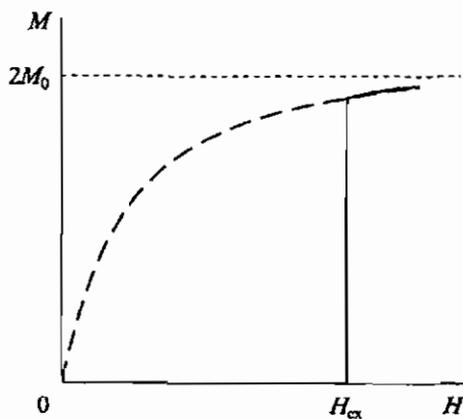


Рис. 6.4. Зависимость намагниченности от поля при метамагнитном фазовом переходе. Пунктирная линия — кривая Бриллюэна

6.2. Индуцированные полем неколлинеарные магнитные структуры в ферримагнетиках

Рассмотрим двухподрешеточный ферримагнетик с магнитными подрешетками А и В и будем считать, что для эффективных полей, действующих на эти подрешетки, справедливы формулы:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_A &= \mathbf{H} - w\mathbf{M}_B, \\ \mathbf{H}_B &= \mathbf{H} - w\mathbf{M}_A, \end{aligned} \quad (6.8)$$

где коэффициент обменного взаимодействия $w > 0$. Естественно, что намагниченности подрешеток направлены вдоль действующих на них эффективных полей. Для компонент намагниченностей подрешеток, перпендикулярных магнитному полю, напомним:

$$\begin{aligned} (M_A)_\perp &= -\chi_A w (M_B)_\perp, \\ (M_B)_\perp &= -\chi_B w (M_A)_\perp. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Здесь χ_A и χ_B — эффективные магнитные восприимчивости подрешеток, т. е. $\chi_A = M_A/H_A$ и $\chi_B = M_B/H_B$. Уравнения (6.9) имеют тривиальное решение $(M_A)_\perp = (M_B)_\perp = 0$, которое нас не интересует, и нетривиальное, при котором детерминант равен нулю, откуда

$$1 - \chi_A \chi_B w^2 = 0. \quad (6.10)$$

Это решение соответствует неколлинеарной структуре. Для компонент намагниченностей, параллельных внешнему полю, имеем:

$$(M_A)_\parallel = \chi_A [H - w(M_B)_\parallel], \quad (6.11)$$

$$(M_B)_\parallel = \chi_B [H - w(M_A)_\parallel]. \quad (6.12)$$

После разделения в уравнениях (6.11) и (6.12) переменных $(M_A)_\parallel$ и $(M_B)_\parallel$ получим:

$$\begin{aligned} (1 - \chi_A \chi_B w^2)(M_A)_\parallel &= (1 - \chi_B w)\chi_A H, \\ (1 - \chi_A \chi_B w^2)(M_B)_\parallel &= (1 - \chi_A w)\chi_B H. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Поскольку справедливо равенство (6.10), то при конечных $(M_A)_\parallel$ и $(M_B)_\parallel$ $1 - \chi_A w = 0$ и $1 - \chi_B w = 0$, т. е.

$$\chi_A = \chi_B = \frac{1}{w}, \quad (6.14)$$

и для неколлинеарной структуры или, другими словами, в угловой фазе

$$\begin{aligned} H_A &= wM_A, \\ H_B &= wM_B. \end{aligned} \quad (6.15)$$

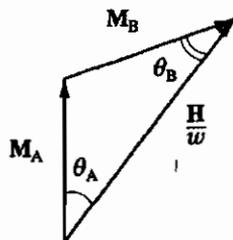


Рис. 6.5. Взаимная ориентация векторов M_A , M_B и H в угловой фазе ферримагнетика

Из (6.15) следует, что в угловой фазе намагниченности подрешеток не зависят от внешнего поля.

Определим теперь результирующую намагниченность. Учитывая равенства (6.15), для суммы M_A и M_B получим $M_A + M_B = (H_A + H_B)/w$ и далее, если заменим H_A и H_B , воспользовавшись формулами (6.8), окончательно получим:

$$M_A + M_B = \frac{1}{w} H. \quad (6.16)$$

Эту связь между тремя векторами иллюстрирует рис. 6.5. Обозначим углы между полем H и намагниченностями подрешеток M_A и M_B , соответственно, θ_A и θ_B и для определенности будем считать $M_A > M_B$. Величины H_A^2 и H_B^2 равны сумме квадратов компонент результирующих полей вдоль и перпендикулярно направлению H , и, принимая во внимание равенства (6.8), находим:

$$\begin{aligned} H_A^2 &= (H - wM_B \cos \theta_B)^2 + w^2 M_B^2 \sin^2 \theta_B, \\ H_B^2 &= (H - wM_A \cos \theta_A)^2 + w^2 M_A^2 \sin^2 \theta_A. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Откуда

$$\begin{aligned} H_A &= (H^2 + w^2 M_B^2 - 2HwM_B \cos \theta_B)^{\frac{1}{2}}, \\ H_B &= (H^2 + w^2 M_A^2 - 2HwM_A \cos \theta_A)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Из уравнений (6.18), заменяя H_A и H_B на их выражения через M_A и M_B из равенств (6.15), для $\cos \theta_A$ и $\cos \theta_B$ получим:

$$\begin{aligned} \cos \theta_A &= \frac{H^2 - w^2(M_B^2 - M_A^2)}{2wHM_A}, \\ \cos \theta_B &= \frac{H^2 - w^2(M_A^2 - M_B^2)}{2wHM_B}. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Уравнения (6.19) позволяют найти критические поля H_1 и H_2 , ограничивающие угловую фазу. Для этого положим в одном случае

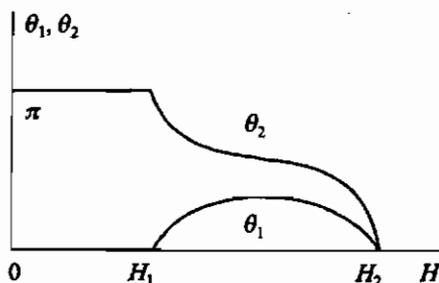


Рис. 6.6. Зависимости углов разворота намагниченностей подрешеток от поля для изотропного ферримагнетика

$\theta_B = \pi$, а в другом $\theta_B = 0$. Решая квадратные уравнения относительно H_1 и H_2 , получим

$$\begin{aligned} H_1 &= w(M_A - M_B), \\ H_2 &= w(M_A + M_B). \end{aligned} \quad (6.20)$$

Из уравнений (6.19) можно найти зависимость углов θ_A и θ_B от внешнего поля начиная от коллинеарной ферримагнитной и до ферромагнитной фазы (рис. 6.6).

Кривые температурных зависимостей критических полей H_1 и H_2 определяются зависимостями от температуры M_A и M_B и являются линиями фазовых переходов 2-го рода между соответствующими магнитными фазами.

Рассмотрим конкретный случай редкоземельных ферритов-гранатов. Напомним, что в них между ионами железа, находящимися в тетраэдрических и октаэдрических положениях, существует сильное обменное взаимодействие и $H_{\text{обм}}^{\text{Fe-Fe}} \cong 10^6$ Э. Что касается взаимодействия между редкоземельной и железными подрешетками, то оно на порядок слабее и $H_{\text{обм}}^{\text{Re-Fe}} \cong 10^5$ Э. Взаимодействие внутри редкоземельной подрешетки еще слабее, не играет в магнитном упорядочении существенной роли, и его можно не учитывать. Исходя из такого соотношения между обменными взаимодействиями, для качественного рассмотрения можно считать систему тетраэдрической и октаэдрической подрешеток железа как единую железную подрешетку. И задача сводится к рассмотрению двух подрешеток: железной — с суммарной намагниченностью $M_{\text{Fe}} = \text{const}$ и редкоземельной — с намагниченностью M_{Re} . При высоких температурах в слабом поле $M_{\text{Fe}} \parallel H$, а редкоземельную подрешетку можно считать парамагнитной с M_{Re} , направленной против H . Таким образом, поле, действующее на редкоземельную подрешетку, равно $wM - H$. При $H = wM_{\text{Fe}}$ оно равно нулю, и основное состояние ионов редкоземельной подрешетки становится вырожденным, что с энергетической точки зрения невыгодно,

и поэтому ниже некоторой температуры T^* возникает неколлинеарная магнитная структура. Этим снимается вырождение, и

$$\mathbf{H}_{\text{Re}} = \mathbf{H} - w\mathbf{M}_{\text{Fe}} \neq 0, \quad (6.21)$$

так как теперь \mathbf{M}_{Fe} и \mathbf{H} неколлинеарные. Получающаяся теоретически магнитная фазовая диаграмма в координатах $H-T$ приведена на рис. 6.7, *a*. Следует отметить, что при $T < T^*$ неколлинеарной структуре соответствует целая область на $H-T$ -диаграмме. То, что при $T > T^*$ неколлинеарная структура не возникает, можно объяснить тем, что намагничивание редкоземельной подрешетки внешним полем, т.е. парапроцесс в ней, сравнительно сильный и ее намагниченность обращается в нуль в поле, меньшем первого критического. В неколлинеарной фазе справедливо равенство (6.21), и, возводя обе стороны в квадрат, получим

$$H_{\text{Re}}^2 = H^2 + w^2 M_{\text{Fe}}^2 - 2wHM_{\text{Fe}} \cos \theta_{\text{Fe}}. \quad (6.22)$$

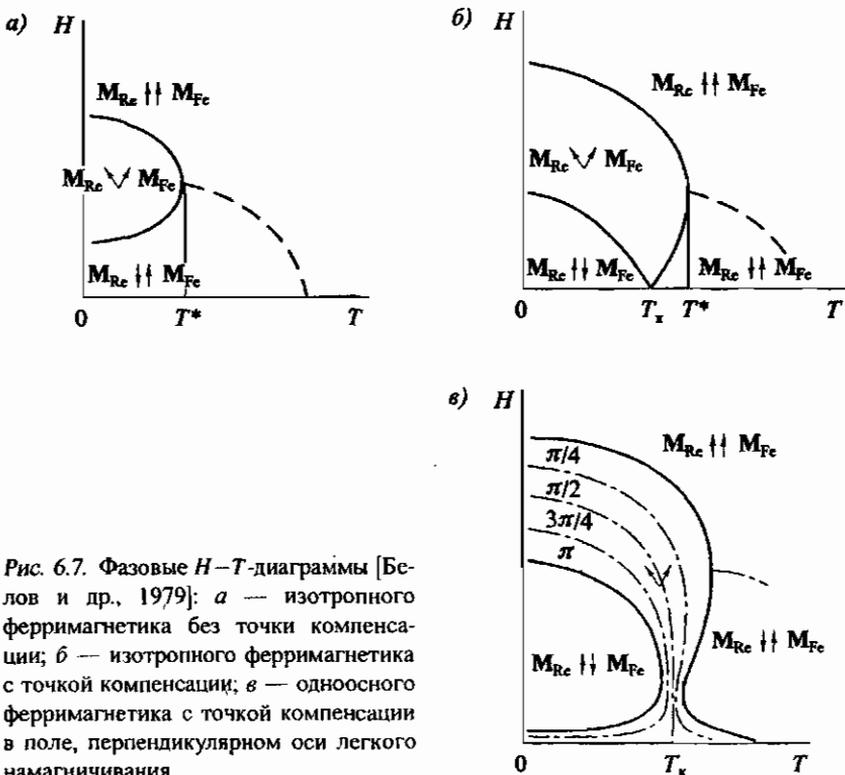


Рис. 6.7. Фазовые $H-T$ -диаграммы [Белов и др., 1979]: *a* — изотропного ферримагнетика без точки компенсации; *b* — изотропного ферримагнетика с точкой компенсации; *в* — одноосного ферримагнетика с точкой компенсации в поле, перпендикулярном оси легкого намагничивания

Заменяв индексы $A \rightarrow \text{Fe}$ и $B \rightarrow \text{Re}$ на треугольнике, изображенном на рис. 6.5, имеем

$$M_{\text{Re}}^2 = \frac{H^2}{w^2} + M_{\text{Fe}}^2 - 2 \frac{H}{w} M_{\text{Fe}} \cos \theta_{\text{Fe}}. \quad (6.23)$$

Если выразить $\cos \theta_{\text{Fe}}$ из (6.23) и подставить в уравнение (6.22), то получим

$$H_{\text{Re}} = wM_{\text{Re}}. \quad (6.24)$$

Это значит, что в угловой фазе намагниченность редкоземельной подрешетки не зависит от внешнего поля, т.е. парапроцесс в ней отсутствует.

В том случае, если есть точка компенсации, фазовая диаграмма существенно меняется (рис. 6.7, б). В области точки компенсации критическое поле появления неколлинеарной структуры теоретически обращается в нуль, и это позволяет исследовать магнитные фазовые диаграммы экспериментально. Полученные результаты хорошо согласуются с теорией.

Учет магнитной анизотропии существенно влияет на возникновение неколлинеарной магнитной структуры, особенно вблизи точки компенсации. Приведем результаты расчета для наиболее простого случая — одноосного ферримагнетика. Если поле параллельно оси легкого намагничивания, анизотропия препятствует развороту намагниченностей подрешеток и при $T \cong T_c$, так же как у антиферромагнетиков, разворот начинается при критическом поле $H_{\text{кр}} \approx \sqrt{H_E H_A}$.

Если поле перпендикулярно оси легкого намагничивания, то по мере его роста разворот намагниченностей подрешеток, так же как и у антиферромагнетиков, происходит монотонно, начиная с нулевого поля, и заканчивается схлопыванием подрешеток. При удалении по температуре от точки компенсации переход в ферромагнитную фазу происходит в два этапа. При небольших полях суммарная намагниченность отклоняется от оси легкого намагничивания, при этом намагниченности подрешеток становятся неколлинеарными, хотя угол θ между ними близок к 180° . При дальнейшем увеличении поля суммарная намагниченность становится параллельной полю и магнитная структура переходит в коллинеарную, и при последующем росте поля такая структура сохраняется до тех пор, пока конкуренция между внешним полем и обменными взаимодействиями не приведет снова к неколлинеарной структуре, которая, в свою очередь, с ростом поля сохраняется, пока подрешетки не схлопнутся. Фазовая диаграмма для этого случая приведена на рис. 6.7, в.

Магнитные резонансы и спиновые волны

7.1. Ферромагнитный резонанс

Магнитоупорядоченные среды обладают особыми электродинамическими свойствами благодаря тому, что магнитные моменты атомов связаны сильным обменным взаимодействием. Проявлением таких свойств являются интенсивные магнитные резонансы.

Рассмотрим ферромагнетик в переменном магнитном поле с длиной волны, много большей размера образца, и сначала не будем учитывать потери, магнитную анизотропию и влияние полей размагничивания. Намагниченность и действующее на нее магнитное поле представим в виде

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m}_{\sim}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}_{\sim}. \quad (7.1)$$

Здесь \mathbf{M}_0 и \mathbf{H}_0 — постоянные, а \mathbf{m}_{\sim} и \mathbf{h}_{\sim} — переменные составляющие намагниченности и поля. Положим, что

$$m_{\sim} \ll M_0, \quad h_{\sim} \ll H_0. \quad (7.2)$$

Это условие очень важное, поэтому подчеркнем, что в поле \mathbf{H}_0 ферромагнетик находится в насыщенном состоянии, переменное поле слабое и, соответственно, колебания намагниченности небольшие. Очевидно, что при отсутствии анизотропии в нулевом переменном поле $\mathbf{M}_0 \parallel \mathbf{H}_0$, т. е.

$$\mathbf{M}_0 \times \mathbf{H}_0 = 0. \quad (7.3)$$

Подставляя выражения (7.1) для \mathbf{M} и \mathbf{H} в уравнение движения намагниченности (5.52) и отбрасывая члены второго порядка малости из условия (7.2), а также учитывая (7.3), получим уравнение, линейное относительно переменных \mathbf{m}_{\sim} и \mathbf{h}_{\sim} :

$$\frac{\partial \mathbf{m}_{\sim}}{\partial t} + \gamma \mathbf{m}_{\sim} \times \mathbf{H}_0 = -\gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{h}_{\sim}. \quad (7.4)$$

Пусть переменное поле меняется по гармоническому закону:

$$\mathbf{h}_{\sim} \exp(i\omega t). \quad (7.5)$$

Тогда в силу линейности уравнения (7.4) \mathbf{m} также меняется по тому же закону:

$$\mathbf{m} \exp(i\omega t). \quad (7.6)$$

В (7.5) и (7.6) \mathbf{h} и \mathbf{m} — комплексные амплитуды векторов \mathbf{h} и \mathbf{m} , и для этих амплитуд на основании уравнения (7.4) получим уравнение

$$i\omega \mathbf{m} + \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H}_0 = -\gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{h}. \quad (7.7)$$

Спроектируем правую и левую стороны уравнения (7.7) на оси координат, при этом будем считать, что ось z совпадает по направлению с \mathbf{H}_0 :

$$\begin{aligned} i\omega m_x + \gamma H_0 m_y &= \gamma M_0 h_y, \\ -\gamma H_0 m_x + i\omega m_y &= -\gamma M_0 h_x, \\ i\omega m_z &= 0. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Решением этой системы являются

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{\gamma M_0 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2} h_x + i \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - \omega^2} h_y, \\ m_y &= -i \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - \omega^2} h_x + \frac{\gamma M_0 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2} h_y, \\ m_z &= 0, \end{aligned} \quad (7.9)$$

где

$$\omega_H \equiv \gamma H_0, \quad (7.10)$$

есть частота прецессии вектора намагниченности. Введем обозначения

$$\chi = \frac{\gamma M_0 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2}; \quad \chi_a = \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - \omega^2}. \quad (7.11)$$

Теперь равенства (7.9) можно записать в тензорной форме:

$$\mathbf{m} = \vec{\chi} \mathbf{h}, \quad (7.12)$$

где $\vec{\chi}$ — тензор магнитной восприимчивости:

$$\vec{\chi} = \begin{vmatrix} \chi & i\chi_a & 0 \\ -i\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (7.13)$$

который является антисимметричным тензором 2-го ранга. Из вида тензора (7.13) следует, что переменное поле, параллельное насыщающему полю \mathbf{H}_0 , т.е. приложенное вдоль оси z , не приводит к появлению переменной намагниченности, а приложенное перпендикулярно оси z — создает переменную намагниченность, имеющую как параллельную, так

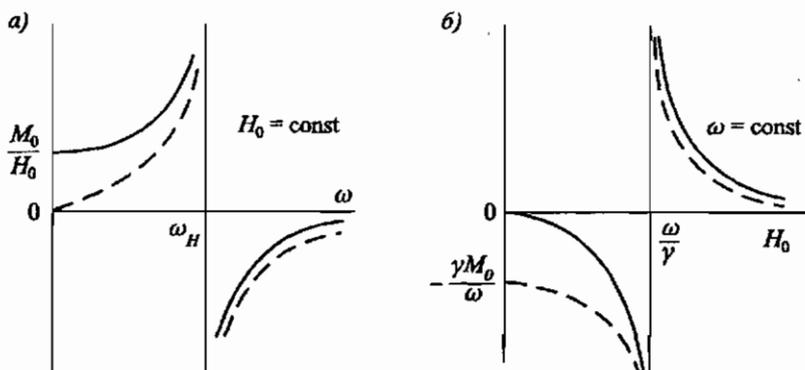


Рис. 7.1. Зависимости компонент тензора магнитной восприимчивости от частоты (а) и постоянного магнитного поля (б): сплошная линия — χ , пунктирная — χ_a

и перпендикулярную поля компоненты, которые сдвинуты по фазе на $\pi/2$. Такое свойство называется гиротропией, а среда, обладающая этим свойством, — гиротропной. Гиротропия приводит к эффекту Фарадея, заключающемуся во вращении плоскости поляризации линейно поляризованной волны при ее распространении вдоль или против намагниченности насыщения (подробнее см. в п. 7.4). Очевидно, что эффект Фарадея имеет место и в парамагнетиках, если они находятся в магнитном поле. Из равенств (7.11) видно, что зависимости χ и χ_a от частоты имеют резонансный характер с частотой резонанса ω_H , т.е. резонанс происходит при совпадении частот переменного поля и прецессии намагниченности (рис. 7.1, а). Такой резонанс называется ферромагнитным, и часто вместо полного названия используется его аббревиатура ФМР. Так как согласно (7.10) резонансная частота пропорциональна полю H_0 , то экспериментально удобнее при снятии резонансных зависимостей восприимчивости варьировать не ω , а H_0 . В этом случае резонансные зависимости примут вид, показанный на рис. 7.1, б.

Циркулярное поле

Рассмотрим теперь взаимодействие ферромагнетика со слабым циркулярным магнитным полем с составляющими

$$h_+ = h_x + ih_y, \quad h_- = h_x - ih_y. \quad (7.14)$$

Знаки «+» и «-» соответствуют правому и левому вращению вектора h . Переменная составляющая намагниченности также имеет циркулярные

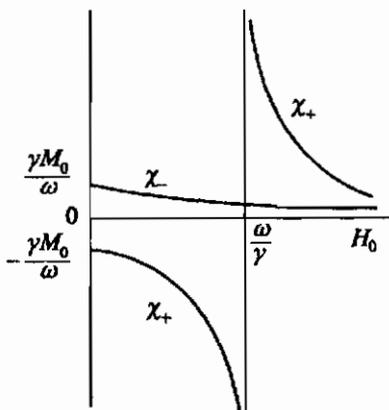


Рис. 7.2. Зависимости χ_+ и χ_- от постоянного магнитного поля

составляющие

$$m_+ = m_x + im_y, \quad m_- = m_x - im_y, \quad (7.15)$$

Если m_x и m_y выразить через h_x и h_y , воспользовавшись (7.9), и затем учесть равенства (7.14), то можно убедиться, что

$$m_{\pm} = \chi_{\pm} h_{\pm}, \quad (7.16)$$

где

$$\chi_{\pm} = \chi \pm \chi_a = \frac{\gamma M_0}{\omega_H \mp \omega}. \quad (7.17)$$

Из формулы (7.17) видно, что поле h_+ приводит к компоненте m_+ , а h_- — к m_- , т.е. тензор магнитной восприимчивости в случае циркулярного поля имеет только диагональные компоненты. Зависимости χ_+ и χ_- от поля H_0 , вытекающие из формулы (7.17), приведены на рис. 7.2. Резонансный характер имеет только зависимость для χ_+ ; χ_- остается небольшой по величине и слабо зависит от H_0 . Таким образом, только та компонента поля, направление циркуляции которой совпадает с направлением прецессии намагниченности, может привести к резонансу. Заметим, что круговая поляризация с правым вращением имеет место при $h_y = -ih_x$ и $m_y = -im_x$.

Высокочастотная магнитная проницаемость

Для высокочастотной магнитной проницаемости имеем:

$$\vec{\mu} = 1 + 4\pi \vec{\chi}, \quad (7.18)$$

и, учитывая (7.13), а также (7.11), тензор $\vec{\mu}$ принимает вид:

$$\vec{\mu} = \begin{vmatrix} \mu & i\mu_a & 0 \\ -i\mu_a & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (7.19)$$

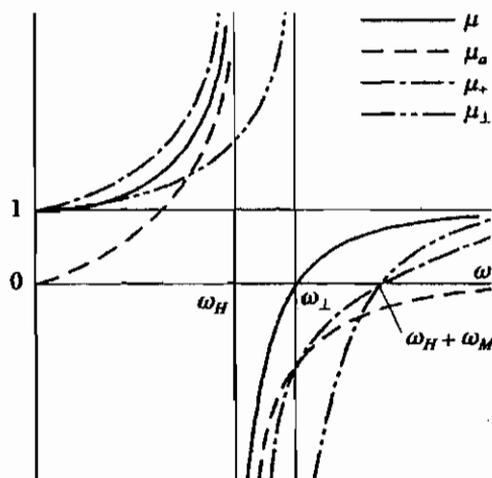


Рис. 7.3. Зависимости компонент тензора магнитной проницаемости и μ_+ и μ_- от частоты

где

$$\mu = 1 + 4\pi\chi = \frac{\omega_H(\omega_H + \omega_M) - \omega^2}{\omega_H^2 - \omega^2}, \quad (7.20)$$

$$\mu_a = 4\pi\chi_a = \frac{\omega\omega_M}{\omega_H^2 - \omega^2}.$$

Здесь

$$\omega_M = \gamma 4\pi M_0. \quad (7.21)$$

При циркулярном поле

$$\mu_{\pm} = 1 + 4\pi\chi_{\pm} = \mu \pm \mu_a = \frac{\omega_H + \omega_M \mp \omega}{\omega_H \mp \omega}. \quad (7.22)$$

Частотные и полевые зависимости магнитных проницаемостей приведены, соответственно, на рис. 7.3 и 7.4 (смысл μ_{\perp} будет обсуждаться в п. 7.4). Из графиков следует, что μ обращается в нуль на частотной зависимости при $\omega = \omega_{\perp}$ (точка антирезонанса), где

$$\omega_{\perp} = \sqrt{\omega_H(\omega_H + \omega_M)}, \quad (7.23)$$

и на полевой зависимости при $H = H_2$, где

$$H_2 = \sqrt{\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + (2\pi M_0)^2} - 2\pi M_0. \quad (7.24)$$

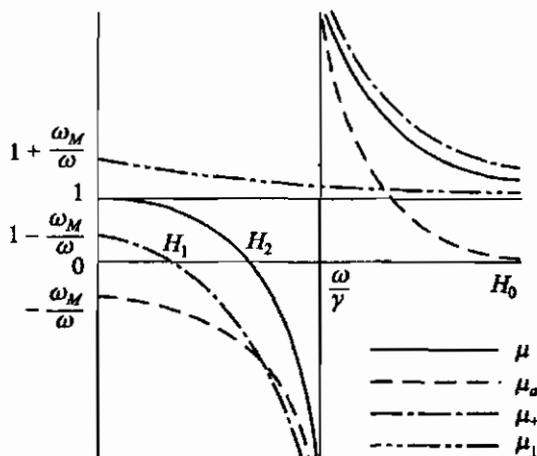


Рис. 7.4. Зависимости компонент тензора магнитной проницаемости μ_+ и μ_- от постоянного магнитного поля

Зависимости μ_+ имеют резонансный характер и $\mu_+ = 0$ при

$$\omega = \omega_H + \omega_M \quad (7.25)$$

или при

$$H_1 = \frac{\omega}{\gamma} - 4\pi M_0 \quad (7.26)$$

Учет диссипации энергии

Чтобы учесть потери энергии при однородной прецессии намагниченности, необходимо обратиться к уравнению Ландау и Лифшица (5.60), в котором присутствует диссипативный член, при этом под $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ будем понимать только внешнее магнитное поле. Для решения задачи можно использовать тот же прием — линеаризацию уравнения. Заменяем $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ и \mathbf{M} в уравнении (5.60) согласно равенствам (7.1), и тогда при учете условий (7.2) и (7.3) получим следующее линеаризованное уравнение относительно переменных \mathbf{h} и \mathbf{m} , изменяющихся по гармоническому закону согласно (7.5) и (7.6):

$$i\omega \mathbf{m} + \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H}_0 + \frac{i\omega\alpha}{M_0} \mathbf{m} \times \mathbf{M}_0 = -\gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{h} \quad (7.27)$$

Это уравнение аналогично уравнению (7.7), но включает в себя и диссипацию энергии. Если учесть тождество (7.10) и через \mathbf{z}_0 обозначить единичный вектор вдоль \mathbf{M}_0 , то получим:

$$i\omega \mathbf{m} + (\omega_H + i\alpha\omega) \mathbf{m} \times \mathbf{z}_0 = \gamma M_0 \mathbf{h} \times \mathbf{z}_0 \quad (7.28)$$

Из сравнения уравнений (7.28) и (7.7) видно, что первое получается из второго заменой

$$\omega_H \rightarrow \omega_H + i\alpha\omega. \quad (7.29)$$

Поэтому, чтобы написать выражение для восприимчивостей, достаточно в (7.11) произвести замену согласно условию (7.29). Тогда получим:

$$\chi = \frac{\gamma M_0 (\omega_H + i\alpha\omega)}{\omega_H^2 - (1 + \alpha^2)\omega^2 + 2i\alpha\omega\omega_H}, \quad (7.30)$$

$$\chi_a \cong \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - (1 + \alpha^2)\omega^2 + 2i\alpha\omega\omega_H}. \quad (7.31)$$

Восприимчивости комплексные, и их можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \chi &= \chi' - i\chi'', \\ \chi_a &= \chi'_a - i\chi''_a. \end{aligned} \quad (7.32)$$

В (7.32) положительные χ'' и χ''_a соответствуют поглощению энергии:

$$\begin{aligned} \chi' &= D^{-1} \gamma M_0 \omega_H [\omega_H^2 - (1 - \alpha^2)\omega^2], \\ \chi'' &= D^{-1} \alpha \gamma M_0 \omega [\omega_H^2 + (1 + \alpha^2)\omega^2], \\ \chi'_a &= D^{-1} \gamma M_0 \omega [\omega_H^2 - (1 + \alpha^2)\omega^2], \\ \chi''_a &= D^{-1} 2\alpha\omega^2 \gamma M_0 \omega_H, \\ D &= [\omega_H^2 - (1 + \alpha^2)\omega^2]^2 + 4\alpha^2\omega^2\omega_H^2. \end{aligned} \quad (7.33)$$

Графики зависимостей вещественных и мнимых частей компонент тензора восприимчивостей приведены на рис. 7.5. Вещественные части восприимчивостей при резонансе меняют знак, а мнимые, характеризующие потери энергии, проходят через максимум при частоте

$$\omega \cong \frac{\omega_H}{\sqrt{1 + \alpha^2}}. \quad (7.34)$$

При малых потерях отличие от ω_H невелико. При резонансе

$$\begin{aligned} \chi'_{\text{рез}} &= \frac{\gamma M_0}{2\omega_H}, & \chi''_{\text{рез}} &= \frac{\gamma M_0}{2\alpha\omega_H}, \\ \chi'_a &= 0, & \chi''_{a \text{ рез}} &= \frac{\gamma M_0}{2\alpha\omega_H}. \end{aligned} \quad (7.35)$$

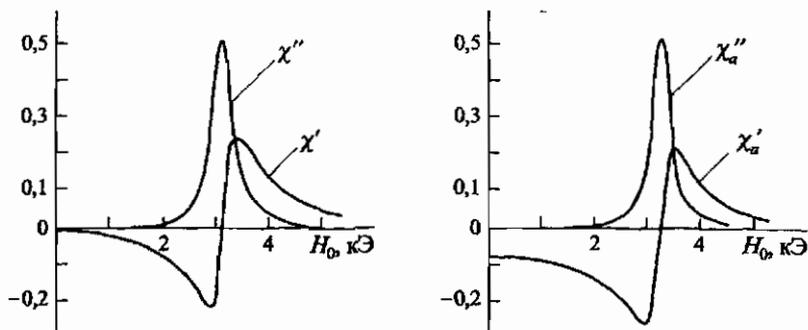


Рис. 7.5. Зависимости вещественных и мнимых компонент тензора $\vec{\chi}$ от постоянного магнитного поля. Расчет при $M_0 = 160$ Гс, $\omega/(2\pi) = 9,4$ ГГц и $\alpha = 0,025$ [Гуревич и Мелков, 1994]

Из (7.35) следует, что при резонансе максимумы $\chi''_{\text{рез}}$ и χ'_a тем выше и тем уже, чем меньше α . Чтобы дать представление о характере резонансных зависимостей, обычно пользуются данными о так называемой полуширине резонансной линии χ'' , т. е. величинами ширины резонансной линии на половине ее высоты на частотной или полевой зависимости. Обычно такие полуширины обозначаются как $\Delta\omega$ или ΔH . Если потери невелики и $\Delta\omega \ll \omega_H$, то $\Delta\omega \cong \gamma\Delta H$. Для очень хороших кристаллов иттриевого феррита-граната ($\alpha \sim 5 \cdot 10^{-5}$) $2\Delta H \cong 0,2\text{Э}$ при $H_0 = 10^4\text{Э}$, у ферритов-шпичелей величина ΔH порядка нескольких сотен эрстед.

В случае циркулярного поля компоненты тензора восприимчивости

$$\chi_{\pm} = \chi \pm \chi_a = \frac{\gamma M_0}{\omega_H \mp \omega + i\alpha\omega}. \quad (7.36)$$

Учет размагничивающего поля (однородные колебания намагниченности малого эллипсоида)

В предыдущем рассмотрении мы полагали, что магнитные поля — как постоянное, так и переменное — являются внутренними, т. е. непосредственно взаимодействующими с намагниченностью в рассматриваемой точке ферромагнетика. Эти поля являются суперпозицией внешних полей, под которыми можно понимать поля в том месте, где находится образец, но в его отсутствие, и размагничивающих полей, как постоянного, так и переменного, обусловленных конечными размерами образца. В случае постоянного поля задача определения внутреннего поля решается методами магнитостатики. Чтобы использовать магнито-статическое приближение и для переменного поля, считается, что размеры образца много меньше длины электромагнитной волны в веществе и электропроводность вещества мала.

Если образец имеет форму эллипсоида и находится в однородном поле, то размагничивающее поле и намагниченность в нем однородны и связаны симметричным тензором второго ранга \vec{N} . При совпадении осей координат с осями эллипсоида тензор \vec{N} становится диагональным с компонентами N_x, N_y, N_z , которые называются коэффициентами размагничивания или размагничивающими факторами, при этом $N_x + N_y + N_z = 4\pi$. Таким образом, внутреннее постоянное поле \mathbf{H}_0 для эллипсоида во внешнем поле \mathbf{H}_{e0} будет следующим:

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_{e0} - \vec{N}\mathbf{M}_0. \quad (7.37)$$

Аналогично, внутреннее переменное поле в малом эллипсоиде также однородно, и для комплексных амплитуд имеем:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_e - \vec{N}\mathbf{m}. \quad (7.38)$$

Здесь \mathbf{h}_e — внешнее переменное поле. Условия (7.2) и (7.3) по-прежнему считаем справедливыми, и тогда после соответствующих замен вместо уравнения (7.27) получим линеаризованное уравнение движения:

$$i\omega\mathbf{m} + \gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{e0} + \gamma(\vec{N}\mathbf{m}) \times \mathbf{M}_0 + \frac{i\alpha\omega}{M_0} \mathbf{m} \times \mathbf{M}_0 = -\gamma\mathbf{M}_0 \times \mathbf{h}_e. \quad (7.39)$$

В случае свободных и незатухающих колебаний намагниченности, т.е. при $\mathbf{h}_e = 0$ и $\alpha = 0$ и внешнем поле, направленном по оси z , уравнение (7.39) упрощается и, проецируя левую и правую его части на оси x и y , можно получить систему из двух однородных уравнений относительно m_x и m_y . Из равенства нулю детерминанта этой системы следует формула для частоты собственных колебаний ω_0 :

$$\omega_0^2 = \gamma^2 \{ [H_{e0} + (N_{11} - N_{33})M_0] [H_{e0} + (N_{22} - N_{33})M_0] - N_{12}^2 M_0^2 \}. \quad (7.40)$$

Это решение получено для системы координат, в которой \mathbf{H}_0 и \mathbf{M}_0 направлены вдоль оси z . Частота ω_0 является частотой собственных однородных колебаний намагниченности малого эллипсоида.

Если направление внешнего поля совпадает с одной из осей эллипсоида, то тензор \vec{N} становится диагональным и $N_{11} = N_x$, $N_{22} = N_y$, $N_{33} = N_z$, $N_{12} = 0$. При поле \mathbf{H}_0 , параллельном оси z , формула (7.40) принимает вид

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [H_{e0} + (N_x - N_z)M_0] [H_{e0} + (N_y - N_z)M_0]. \quad (7.41)$$

В случае если эллипсоид не является эллипсоидом вращения вокруг оси z , при прецессии вектора намагниченности его конец описывает

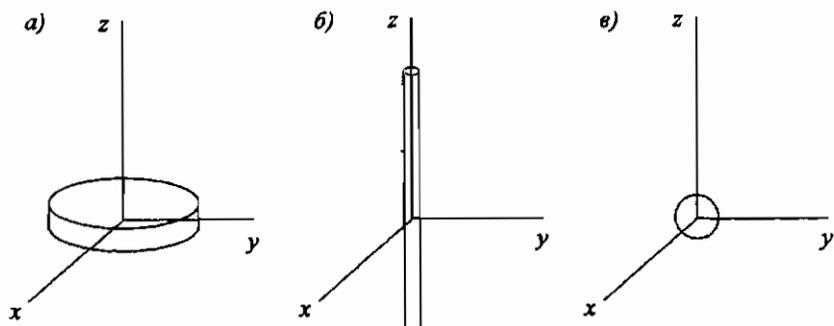


Рис. 7.6. Размагничивающие факторы и резонансные частоты для предельных случаев эллипсоида (магнитное поле направлено вдоль оси z): *a* — бесконечно тонкая пластинка, $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$, $\omega_0 = \gamma(H_{e0} - 4\pi M_0)$; *b* — бесконечно тонкий цилиндр, $N_x = N_y = 2\pi$, $N_z = 0$, $\omega_0 = \gamma(H_{e0} + 2\pi M_0)$; *v* — сфера, $N_x = N_y = N_z = \frac{4}{3}\pi$, $\omega_0 = \gamma H_{e0}$

не окружность, а эллипс, так как величина внутреннего магнитного поля зависит от ориентации вектора намагниченности, т.е. имеет место эллиптическая поляризация.

На рис. 7.6 приведены предельные случаи эллипсоида, соответствующие им размагничивающие факторы и резонансные частоты. Если образец — сфера, то размагничивающий фактор — величина скалярная, и из формулы (7.41) следует, что $\omega_0 = \gamma H_{e0}$, т.е. размагничивающее поле не влияет на резонансную частоту. Это объясняется тем, что в случае сферы размагничивающее поле при любой ориентации намагниченности, в том числе и в ходе ее прецессии, направлено всегда против нее и поэтому влияния на движение намагниченности не оказывает.

В случае вынужденных однородных колебаний намагниченности малого эллипсоида можно ввести понятие его внешней восприимчивости $\vec{\chi}^e$, смысл которой следует из формулы

$$\mathbf{m} = \vec{\chi}^e \mathbf{h}_e. \quad (7.42)$$

Тензор $\vec{\chi}^e$ связывает комплексные амплитуды переменной намагниченности и внешнего магнитного поля. Его компоненты можно найти, решая уравнение (7.37).

Влияние магнитной анизотропии

В предыдущем рассмотрении считалось, что ферромагнетик изотропный. Чтобы решение задачи о колебаниях намагниченности соответствовало реальной ситуации, необходимо учесть влияние магнитной анизотропии. Рассмотрим случай одноосной анизотропии и выделенную ось обозначим

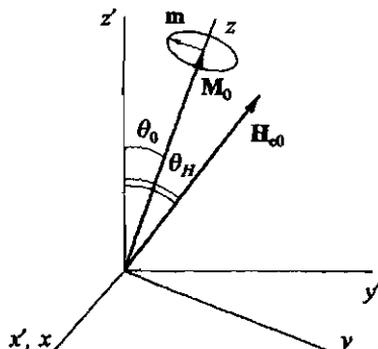


Рис. 7.7. Взаимная ориентация осей систем координат x, y, z и x', y', z' , а также \mathbf{M} и \mathbf{H}_0

как z' в системе координат $x'y'z'$. Анизотропию в базисной плоскости учитывать не будем. Пусть вектор намагниченности \mathbf{M}_0 направлен по оси z в системе координат x, y, z , которая повернута относительно системы $x'y'z'$ на угол θ_0 вокруг оси x' (рис. 7.7). Такое упрощение задачи никак не отразится на общности вывода, поскольку анизотропией в базисной плоскости пренебрегли. При учете только первой константы анизотропии для энергии анизотропии имеем:

$$E_a = k \sin^2 \theta_0 = k \left(1 - \frac{M_{z'}^2}{M_0^2} \right). \quad (7.43)$$

Тогда компонента поля анизотропии вдоль оси z' описывается формулой:

$$H_{az'} = -\frac{\partial E_a}{\partial M_{z'}} = \frac{2k}{M_0^2} M_{z'}. \quad (7.44)$$

Очевидно, в системе координат $x'y'z'$ все другие компоненты поля анизотропии равны нулю. Для того чтобы использовать результаты, которые уже получены для изотропного ферромагнетика, надо перейти к системе координат x, y, z , в которой решение уравнения движения нам известно. Косинусы углов между старыми и новыми осями координат приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Косинусы углов между осями координат x, y, z и x', y', z'

	x'	y'	z'
x	0	0	0
y	0	$\cos \theta_0$	$-\sin \theta_0$
z	0	$\sin \theta_0$	$\cos \theta_0$

Воспользовавшись правилом преобразования компонент векторов при повороте системы координат^{*)}, получим:

$$\begin{aligned} H_{ax} &= 0, \\ H_{ay} &= -\frac{2k}{M_0^2} M_z \sin \theta_0 = -\frac{2k}{M_0^2} (M_z \cos \theta_0 - M_y \sin \theta_0) \sin \theta_0, \\ H_{az} &= \frac{2k}{M_0^2} M_z \cos \theta_0 = \frac{2k}{M_0^2} (M_z \cos \theta_0 - M_y \sin \theta_0) \cos \theta_0. \end{aligned} \quad (7.45)$$

Видно, что каждая из проекций H_a линейно зависит от проекций намагниченности, поэтому связь между H_a и M_0 можно записать в тензорном виде

$$\vec{H}_a = -\vec{N}^a M_0, \quad (7.46)$$

где \vec{N}^a — симметричный тензор 2-го ранга, который, как следует из формулы (7.45), имеет следующие компоненты:

$$\begin{aligned} N_{11}^a = N_{12}^a = N_{13}^a = 0; \quad N_{22}^a &= -\frac{2k}{M_0^2} \sin^2 \theta_0; \\ N_{33}^a &= -\frac{2k}{M_0^2} \cos^2 \theta_0; \quad N_{23}^a = N_{32}^a = \frac{2k}{M_0^2} \sin \theta_0 \cos \theta_0. \end{aligned} \quad (7.47)$$

Запись (7.46) справедлива и при учете более высоких членов разложения (4.2) при условии малых колебаний намагниченности. Поскольку и поле размагничивания, и поле анизотропии связаны с M_0 тензорами 2-го ранга, эти тензоры можно сложить, и тогда для внутреннего поля справедлива формула:

$$\vec{H}_0 = H_{e0} - (\vec{N}^a + \vec{N}) M_0. \quad (7.48)$$

Для сферы в формулу (7.48) входит только \vec{N}^a , и тогда, пользуясь формулой (7.40), считая $H_a = 2k/M_0$ и учитывая (7.48), для резонансной частоты однородных колебаний намагниченности получим

$$\omega_0^2 = \gamma^2 (H_{e0} + H_a \cos^2 \theta_0) [H_{e0} + H_a (\cos^2 \theta_0 - \sin^2 \theta_0)]. \quad (7.49)$$

Принимая во внимание, что $H_{e0z} = H_{e0} \cos(\theta_H - \theta_0)$, рассмотрим крайние случаи направления внешнего поля $\theta_H = 0$ и $\theta_H = \pi/2$.

При $k > 0$ (ось легкого намагничивания):

— если $\theta_H = 0$, то и $\theta_0 = 0$ и

$$\omega_0 = \gamma(H_{e0} + H_a), \quad (7.50)$$

^{*)} Формула для преобразования компонент вектора \mathbf{p} при повороте системы координат следующая: $p_i = a_{ij} p'_j$, где a_{ij} — косинус угла между i -й и j -й осями координат.

-- если $\theta_H = \pi/2$ и $H_{c0} > H_a$, т.е. $\theta_0 = \pi/2$ и

$$\omega_0^2 = \gamma^2 H_{c0}(H_{c0} - H_a). \quad (7.51)$$

При $k < 0$ (плоскость легкого намагничивания) формулы (7.50) и (7.51) остаются справедливыми, необходимо только поменять знак перед H_a и учесть, что (7.50) применима только при $H_{c0} > |H_a|$, на формулу (7.51) такого ограничения нет. Рассмотренные случаи полевых зависимостей резонансной частоты приведены на рис. 7.8 в относительных единицах. Для многоосных кристаллов расчет собственных колебаний намагниченности более громоздкий. Во всех случаях экспериментальное определение частоты ферромагнитного резонанса или угловых зависимостей резонансного поля — наиболее точный и распространенный метод измерения констант магнитной анизотропии.

Ферромагнитный резонанс наблюдается и в образцах, разбитых на домены, — даже в отсутствие внешнего поля. Роль внешнего поля при этом играет размагничивающее поле, создаваемое нормальной к доменной стенке составляющей намагниченности. Такой резонанс называется естественным ферромагнитным резонансом. Линии поглощения при наличии доменной структуры всегда широкие. Пример проявления естественного ферромагнитного резонанса на частотных зависимостях μ' и μ'' был представлен на рис. 5.50.

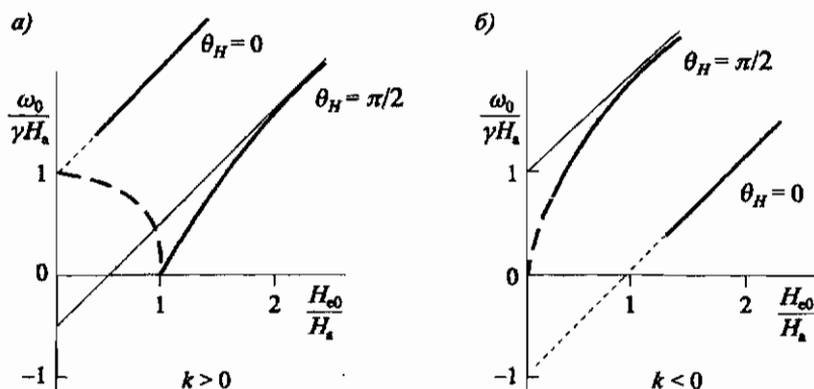


Рис. 7.8. Зависимость собственной частоты однородных колебаний намагниченности сферы из одноосного ферромагнетика. Пунктиром показаны области, где формулы (7.50) и (7.51) несправедливы из-за отсутствия полного насыщения, т.е. M_0 не параллельно H_{c0} во всем образце или в его части из-за доменной структуры

7.2. Ферримагнитный резонанс

Магнитный резонанс в ферримагнетиках существенно отличается от резонанса в ферромагнетиках, так как наличие по крайней мере двух сильно связанных магнитных подрешеток приводит к увеличению числа ветвей магнитных колебаний. Рассмотрим ферримагнетик с двумя коллинеарными магнитными подрешетками А и В, имеющими намагниченности M_A и M_B . Будем учитывать только межподрешеточное взаимодействие, а магнитной анизотропией и полями размагничивания пренебрежем. Пусть приложены внешние поля — постоянное H_0 и переменное h_{\sim} , меняющееся по гармоническому закону, при этом $H_0 \gg h_{\sim}$. В этом случае намагниченности подрешеток также будут иметь постоянные составляющие M_{A0} и M_{B0} и переменные $m_{A\sim}$ и $m_{B\sim}$. Эффективные поля, действующие на подрешетки, запишутся как

$$\begin{aligned} H_{\text{эфф}}^A &= H_0 + h_{\sim} - w(M_{B0} + m_{B\sim}), \\ H_{\text{эфф}}^B &= H_0 + h_{\sim} - w(M_{A0} + m_{A\sim}). \end{aligned} \quad (7.52)$$

Здесь $w > 0$. Если пренебречь затуханием, то уравнения Ландау и Лифшица для подрешеток имеют вид:

$$\frac{dM_A}{dt} = -\gamma_A [M_A \times H_{\text{эфф}}^A], \quad \frac{dM_B}{dt} = -\gamma_B [M_B \times H_{\text{эфф}}^B], \quad (7.53)$$

где γ_A и γ_B — гиромагнитные отношения для подрешеток. Пусть H_0 направлено по оси z , тогда и M_{A0} и M_{B0} направлены также вдоль этой оси. Подставим выражения (7.52) для эффективных полей в уравнения (7.53), отбросим члены второго порядка малости и, считая, что $H_0 \times M_{j0} = 0$, получим следующие два уравнения:

$$\begin{aligned} i\omega m_A + \gamma_A m_A \times (H_0 - wM_{B0}) + \gamma_A M_{A0} \times (h - w m_B) &= 0, \\ i\omega m_B + \gamma_B m_B \times (H_0 - wM_{A0}) + \gamma_B M_{B0} \times (h - w m_A) &= 0. \end{aligned} \quad (7.54)$$

Если спроектировать уравнения (7.54) на ось x , затем умножить на $(\pm i)$ и сложить с соответствующими проекциями на ось y , то получится следующая система двух уравнений для циркулярных переменных $h_{\pm} = h_x \pm ih_y$ и $m_{A,B\pm} = m_{A,Bx} \pm im_{A,By}$:

$$\begin{aligned} [\pm\omega - \gamma_A(H_0 + wM_{B0})]m_{A\pm} - \gamma_A w M_{A0} m_{B\pm} &= -\gamma_A M_{A0} h_{\pm}, \\ \gamma_B w M_{B0} m_{A\pm} + [\pm\omega - \gamma_B(H_0 - wM_{A0})]m_{B\pm} &= \gamma_B M_{B0} h_{\pm}. \end{aligned} \quad (7.55)$$

Определим теперь собственные частоты колебаний в отсутствие внешнего переменного поля. В этом случае уравнения (7.55) станут

однородными относительно переменных намагниченностей, и нетривиальное решение для собственных частот найдем, если приравняем нулю определитель из коэффициентов перед $m_{A\pm}$ и $m_{B\pm}$ в левой части уравнений (7.55). Таким образом, получим:

$$\omega^2 \pm \omega [\omega(\gamma_B M_{A0} - \gamma_A M_{B0}) - (\gamma_A + \gamma_B)H_0] - \gamma_A \gamma_B [\omega(M_{A0} - M_{B0}) - H_0]H_0 = 0. \quad (7.56)$$

Знак «+» соответствует правой, а «-» — левой циркуляции. Если во втором случае заменить ω на $-\omega$, то обе частоты окажутся корнями одного и того же уравнения. Ограничимся областью слабых полей, таких что

$$H_0 \ll H_1 \equiv \omega(M_{A0} - M_{B0}). \quad (7.57)$$

В этом случае для частоты правой циркуляции ω_+ получим:

$$\omega_+ \approx \gamma_{\text{эфф}}^+ H_0, \quad (7.58)$$

где

$$\gamma_{\text{эфф}}^+ = \frac{M_{A0} - M_{B0}}{\frac{M_{A0}}{\gamma_A} - \frac{M_{B0}}{\gamma_B}}. \quad (7.59)$$

Видно, что $\gamma_{\text{эфф}}^+$ играет роль эффективного гиромагнитного отношения.

Для частоты левой циркуляции ω_- также в области слабых полей имеем:

$$\omega_- \approx \omega_E - \gamma_{\text{эфф}}^- H_0, \quad (7.60)$$

где

$$\omega_E = \omega(\gamma_B M_{A0} - \gamma_A M_{B0}) \quad (7.61)$$

и

$$\gamma_{\text{эфф}}^- = \frac{\frac{\gamma_B}{\gamma_A} M_{A0} - \frac{\gamma_A}{\gamma_B} M_{B0}}{\frac{M_{A0}}{\gamma_A} - \frac{M_{B0}}{\gamma_B}}. \quad (7.62)$$

Из формулы (7.58) следует, что собственная частота правой циркуляции, или правополяризованного колебания, так же как и в случае ферромагнитного резонанса, прямо пропорциональна полю с заменой γ на эффективное гиромагнитное отношение $\gamma_{\text{эфф}}^+$. Это ферромагнитные колебания, частота которых лежит в области СВЧ. Частота левой циркуляции, или левополяризованных колебаний, определяется эффективным обменным полем и лежит в далекой инфракрасной области. Этот новый вид колебаний называется высокочастотным или обменным. Если подставить значения собственных частот в уравнение (7.55) при

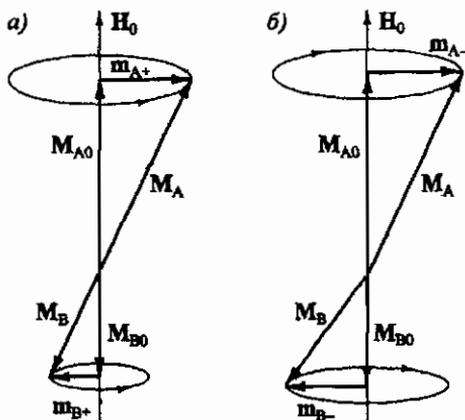


Рис. 7.9. Правая (а) и левая (б) прецессии намагниченностей подрешеток ферримагнетика при низкочастотных и высокочастотных колебаниях соответственно

$h_{\pm} = 0$ и отбросить за малостью члены с H_0 , то получим для отношений амплитуд намагниченностей следующие равенства:

$$\frac{m_{A+}}{m_{B+}} \approx -\frac{M_{A0}}{M_{B0}}, \quad (7.63)$$

$$\frac{m_{A-}}{m_{B-}} \approx -\frac{\gamma_A}{\gamma_B}. \quad (7.64)$$

Равенство (7.63) означает, что во время правой прецессии намагниченности подрешеток все время остаются антипараллельными. Константа обменного взаимодействия не входит в выражение для частоты, и, таким образом, работа против обменной силы не совершается. При левой прецессии антипараллельность намагниченностей подрешеток нарушается и частота зависит от обменного взаимодействия. Оба типа прецессии схематически представлены на рис. 7.9. Из формул (7.58)–(7.59) видно, что в точке компенсации намагниченностей подрешеток $\gamma_{\text{эфф}}^+$ обращается в нуль, а в точке компенсации механических моментов — в бесконечность, и, соответственно, ω_+ стремится к нулю в первом случае и к бесконечности — во втором. При обменном резонансе согласно формулам (7.60) и (7.61) ω_- при подходе к точке компенсации уменьшается. Хотя условие (7.57) перестает выполняться при подходе к точке компенсации, предсказываемая тенденция изменения ω_+ и ω_- наблюдается экспериментально.

Для нахождения магнитной восприимчивости надо решить систему уравнений (7.55) с верхним знаком. Если это проделать, то получим $m_+ = m_{A+} + m_{B+} = \chi_+ h_-$, где

$$\chi_+ = \frac{\gamma_{\text{эфф}}^+ (M_{A0} - M_{B0})}{\omega_+ - \omega}. \quad (7.65)$$

Формула (7.65) является полным аналогом формулы (7.17) для восприимчивости ферромагнетика с заменой γ на $\gamma_{\text{эфф}}^+$ и введением результирующей намагниченности.

Если в исходные уравнения (7.54) ввести члены, учитывающие затухание, то можно получить формулу для восприимчивости с учетом потерь:

$$\chi_+ = \frac{\gamma_{\text{эфф}}^+ (M_{A0} - M_{B0})}{\omega_+ - \omega + i\alpha_{\text{эфф}}\omega_+}, \quad (7.66)$$

где

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{\alpha_A \frac{M_{A0}}{\gamma_A} + \alpha_B \frac{M_{B0}}{\gamma_B}}{\frac{M_{A0}}{\gamma_A} - \frac{M_{B0}}{\gamma_B}}. \quad (7.67)$$

Здесь α_A и α_B — параметры затухания магнитных подрешеток. Для ширины резонансной кривой ΔH из (7.66), учитывая (7.59) и (7.67), получим:

$$\Delta H = 2\omega \frac{\alpha_A \frac{M_{A0}}{\gamma_A} + \alpha_B \frac{M_{B0}}{\gamma_B}}{M_{A0} - M_{B0}}. \quad (7.68)$$

Из формулы (7.68) видно, что ширина резонансной кривой увеличивается при приближении к точке компенсации. Если приложено произвольное переменное поле, то его всегда можно разложить на поля с левой и правой круговой поляризацией. Поскольку частоты собственных колебаний ω_+ и ω_- намного отличаются друг от друга, одновременно эти колебания не возбуждаются.

При учете кристаллографической анизотропии для частот собственных ферромагнитных колебаний и компонент тензора восприимчивости получаются такие же выражения, как и для ферромагнетика, с той лишь разницей, что в них входят эффективные константы анизотропии, которые можно представить как суммы констант анизотропии для подрешеток. Если же говорить про влияния полей размагничивания, то здесь ферромагнетик ничем не отличается от ферромагнетика.

При ферромагнитном типе колебаний независимо от числа магнитных подрешеток и от того, коллинеарны они или нет, всегда существует только одна собственная мода, т.е. весь «пучок» намагниченностей подрешеток прецессирует как единое целое. Что касается обменных колебаний, то их $n - 1$, где n — число подрешеток.

7.3. Антиферромагнитный резонанс

В отличие от ферро- и ферримагнетиков, у антиферромагнетиков энергия анизотропии существенно влияет на вид мод колебаний. Что касается размагничивающего поля, то его влияние незначительно, так как спонтанная намагниченность равна нулю, а восприимчивость мала. Рассмотрим

магнитные колебания в одноосных антиферромагнетиках двух видов: с анизотропией типа «легкая ось» и «легкая плоскость».

Антиферромагнетик типа «легкая ось»

Сначала рассмотрим случай, когда поля внешнее постоянное H_0 и переменное h_{\sim} направлены, соответственно, по антиферромагнитной оси и перпендикулярно ей (продольный антиферромагнитный резонанс). Пусть $H_0 < H_{\text{опр}}$ — поля опрокидывания магнитных подрешеток и $H_0 \gg h$. Для расчетов можно воспользоваться уравнением (7.55) для ферримагнетика, считая, что $\gamma_A = \gamma_B = \gamma$, $M_{A0} = M_{B0} = M_0$, введя в рассмотрение поле анизотропии $H_a = k/M_0$ и обменное поле $H_E = wM_0$. Проведем это, получим

$$[\pm\omega - \gamma(H_0 + H_E + H_a)]m_{A\pm} - \gamma H_E m_{B\pm} = -\gamma M_0 h_{\pm}, \quad (7.69)$$

$$\gamma H_E m_{A\pm} + [\pm\omega - \gamma(H_0 - H_E - H_a)]m_{B\pm} = \gamma M_0 h_{\pm}. \quad (7.70)$$

Так же как и в случае ферромагнетика, рассмотрим собственные колебания, т.е. положим $h_{\pm} = 0$. Тогда из равенства нулю детерминанта этой системы уравнений получим

$$\omega_{\pm} = \gamma [\sqrt{H_a(2H_E + H_a)} \pm H_0] \quad (7.71)$$

и при $H_0 = 0$

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{H_a(2H_E + H_a)}. \quad (7.72)$$

Таким образом, при $H_0 = 0$ частоты собственных право- и левополяризованных колебаний совпадают. Так как обычно $H_E \gg H_0$, то $\omega_0 \cong \gamma \sqrt{2H_a H_E}$. Полевые зависимости ω_{\pm} приведены на рис. 7.10. Как правило, частота ω_0 велика, например для Cr_2O_3 $\omega_0 \cong 165$ ГГц, и линейные зависимости ω_{\pm} от H_0 хорошо выполняются.

Определим теперь, что представляют собой колебания ω_{\pm} . Подстановка частоты ω_+ в детерминант системы (7.69) с нижними знаками

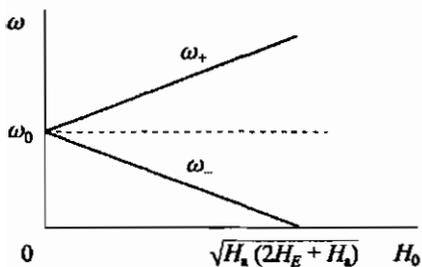


Рис. 7.10. Зависимости частот собственных колебаний с правой (ω_+) и левой (ω_-) прецессией векторов намагниченностей подрешеток для антиферромагнетика типа «легкая ось»

при $h_{\pm} = 0$ не обращает его в нуль, следовательно, при $\omega = \omega_{\pm}$ система (7.69) с нижними знаками имеет только тривиальное решение $m_{A-} = m_{Ax} - im_{Ay} = 0$ и $m_{B-} = m_{Bx} - im_{By} = 0$. Отсюда следует, что $m_{Ay} = -im_{Ax}$ и $m_{By} = -im_{Bx}$, следовательно, M_A и M_B прецессируют с правым вращением. Аналогичным образом можно показать, что колебания с частотой ω_{-} есть круговая прецессия с левым вращением. Отношения амплитуд колебаний можно найти, если подставить выражение (7.71) для частот ω_{\pm} в любое из уравнений (7.69) при $h_{\pm} = 0$. Прделав это, получим

$$\frac{m_{B\pm}}{m_{A\pm}} = -\frac{H_E + H_a \mp \sqrt{H_a(2H_E + H_a)} + H_0(1 \mp 1)}{H_E} \approx \approx -\left(1 \mp \frac{\sqrt{H_a(2H_E + H_a)}}{H_E}\right). \quad (7.73)$$

Из формулы (7.73) следует, что отношение амплитуд практически не зависит от H_0 и мало отличается от -1 . Характер прецессии иллюстрирует рис. 7.11.

Чтобы найти магнитную восприимчивость, надо решить систему уравнений (7.69), найти $m_{\pm} = m_{A\pm} + m_{B\pm}$ и затем получить формулу для магнитной восприимчивости

$$\chi_{\pm} \cong \frac{2\gamma^2 H_a M_0}{(\omega_{\pm} - \omega)(\omega_{\pm} + \omega)}, \quad (7.74)$$

где ω_{\pm} определяется формулой (7.71).

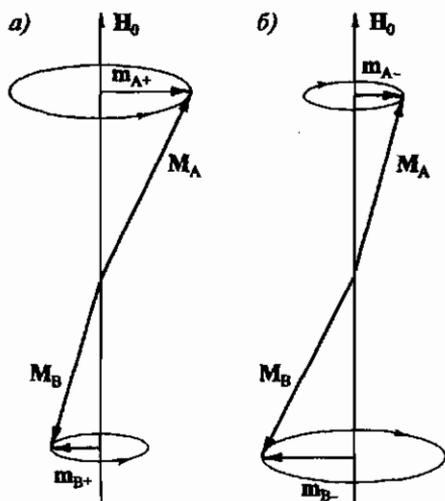


Рис. 7.11. Правая (а) и левая (б) прецессии намагниченностей подрешеток M_A и M_B одноосного антиферромагнетика при антиферромагнитном резонансе в поле H_0 , параллельном антиферромагнитной оси

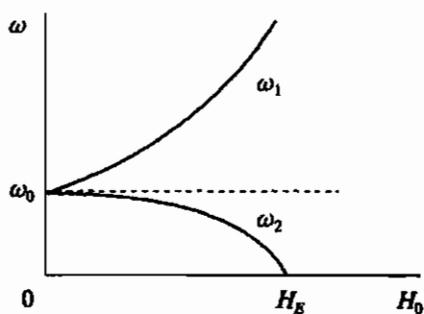


Рис. 7.12. Зависимость частоты антиферромагнитного резонанса у антиферромагнетика типа «легкая плоскость» от постоянного магнитного поля, направленного перпендикулярно антиферромагнитной оси: ω_1 — переменное поле перпендикулярно \mathbf{H}_0 ; ω_2 — переменное поле параллельно \mathbf{H}_0

Можно показать, что в случае постоянного поля \mathbf{H}_0 , направленного перпендикулярно оси антиферромагнетизма, имеются два вида резонансных колебаний: одно — с частотой ω_1 , возбуждаемое переменным полем, перпендикулярным \mathbf{H}_0 , и второе — с частотой ω_2 , возбуждаемое переменным полем, параллельным \mathbf{H}_0 . Зависимости частот этих колебаний от H_0 приведены на рис. 7.12.

Антиферромагнетик типа «легкая плоскость»

Рассмотрим случай, когда поле \mathbf{H}_0 лежит в базисной плоскости, т.е. в той же плоскости, что и вектора намагниченностей подрешеток. Если пренебречь анизотропией в базисной плоскости, то под действием поля \mathbf{H}_0 намагниченности подрешеток ориентируются перпендикулярно полю с небольшим углом скоса φ так, как это показано на рис. 7.13. Равновесный угол φ определяется из условия взаимной компенсации вращающих моментов $\mathbf{M}_{0i} \times \mathbf{H}_E = M_{0i} H_E \sin 2\varphi$ и $\mathbf{M}_{0i} \times \mathbf{H}_0 = M_{0i} H_0 \cos \varphi$, приложенных, соответственно, со стороны обменного и внешнего полей.

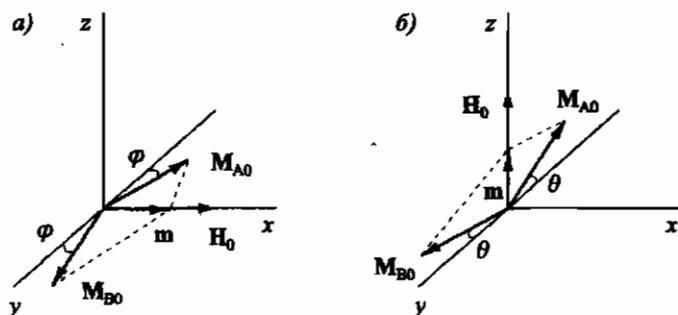


Рис. 7.13. Ориентация векторов намагниченностей подрешеток и постоянного поля \mathbf{H}_0 в случае антиферромагнетика типа «легкая плоскость»: а — \mathbf{H}_0 перпендикулярно оси z ; б — \mathbf{H}_0 параллельно оси z

Отсюда

$$\sin \varphi = \frac{H_0}{2H_E} \quad (7.75)$$

при $H_0 < 2H_E$. В этом случае возможно возбуждение двух колебаний с частотами

$$\omega_{\perp 1} = \gamma H_0 \sqrt{1 + \frac{|H_a|}{2H_E}}, \quad (7.76)$$

$$\omega_{\perp 2} = \gamma \sqrt{2H_E |H_a| - \frac{|H_a|}{2H_E} H_0^2}. \quad (7.77)$$

Как движутся вектора намагниченностей подрешеток при этих колебаниях, показано на рис. 7.14. При колебаниях первого типа с частотой $\omega_{\perp 1}$ суммарная намагниченность m колеблется, имея правую поляризацию. Намагниченности колеблются так, что их проекции на плоскости xz совершают когерентные круговые вращения с радиусами кругов, равными половине радиуса круга вращения суммарной намагниченности. В свою

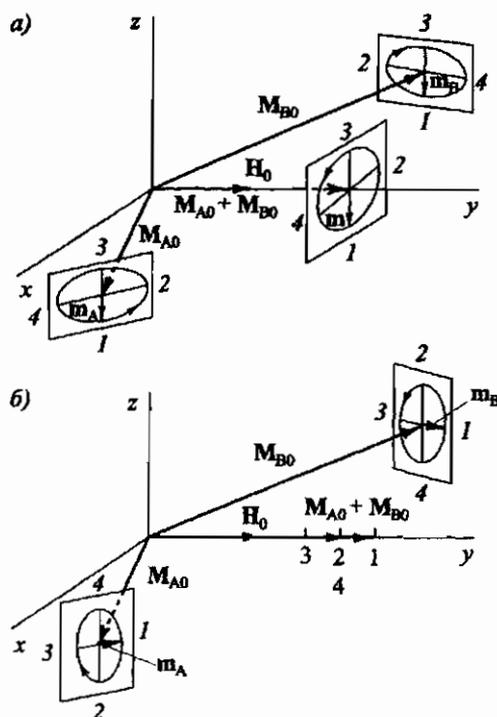


Рис. 7.14. Прецессия векторов намагниченностей подрешеток антиферромагнетика типа «легкая плоскость» в постоянном поле, лежащем в плоскости легкого намагничивания: а — колебания с частотой $\omega_{\perp 1}$; б — колебания с частотой $\omega_{\perp 2}$. Цифры показывают последовательность изменения направления намагниченностей подрешеток и суммарной намагниченности

очередь y -компоненты намагниченностей подрешеток изменяются в противофазе, и так, что их переменные составляющие в $2H_E/H_0$ раз больше переменных составляющих проекций на оси x и z . Такой тип колебаний возбуждается переменным полем, поперечным относительно поля H_0 , и его можно рассматривать как колебания суммарной намагниченности, вызванной внешним магнитным полем.

При втором типе колебаний с частотой $\omega_{\perp 2}$ векторы намагниченностей колеблются так, что их проекции на плоскость yz описывают одинаковые вытянутые эллипсы, но направления вращения противоположные; y -компоненты изменяются в фазе, а z -компоненты — в противофазе, и, таким образом, суммарная намагниченность имеет только y -компоненту. Такой тип колебаний возбуждается продольным переменным полем, т.е. полем, параллельным H_0 .

При правом типе колебаний угол между векторами M_A и M_B все время остается постоянным и поэтому частота $\omega_{\perp 1}$ определяется величиной постоянного поля. При втором типе колебаний частота $\omega_{\perp 2}$ практически зависит только от обменного поля и поля анизотропии. Полевые зависимости $\omega_{\perp 1}$ и $\omega_{\perp 2}$ приведены на рис. 7.14. Характерным является, во-первых, так называемая бесщелевая зависимость $\omega_{\perp 1}$, т.е. возможность возбуждения резонансных колебаний даже в слабом постоянном поле и на низких частотах. Анизотропия в базисной плоскости приводит к появлению щели, величина которой зависит от азимутального угла. Во-вторых, имеет место вырождение при $H_0 \cong \sqrt{2H_E|H_a|}$, которое снимается при выходе H_0 из легкой плоскости.

В случае если поле перпендикулярно базисной плоскости, т.е. H_0 параллельно оси z (см. рис. 7.13, б), равновесный угол θ поворота намагниченностей подрешеток также определяется из условия взаимной компенсации вращающих моментов поля H_0 , с одной стороны, и по-

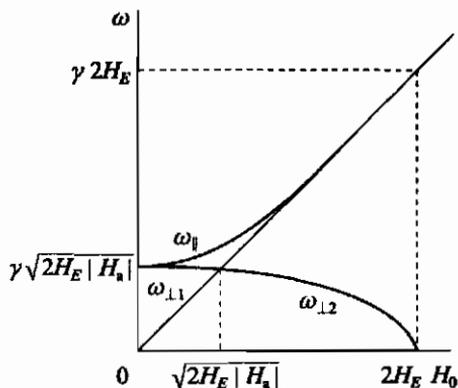


Рис. 7.15. Зависимости частот $\omega_{\perp 1}$, $\omega_{\perp 2}$ и ω_{\parallel} собственных колебаний антиферромагнетика типа «легкая плоскость» от постоянного поля H_0

лей H_E и H_a , с другой стороны:

$$\cos \theta = \frac{H_0}{2H_E + |H_a|}. \quad (7.78)$$

Можно показать, что в этом случае при $H_0 < (2H_E + |H_a|)$, т.е. в полях, меньших поля схлопывания подрешеток, частота собственных колебаний ω_{\parallel} определяется формулой

$$\omega_{\parallel} = \gamma \sqrt{2(H_E |H_a| + H_0^2)}. \quad (7.79)$$

Эта зависимость представлена на рис. 7.15.

Слабые ферромагнетики

Рассмотрим только антиферромагнетик типа «легкая плоскость», который допускает слабый ферромагнетизм, обусловленный наличием в разложении термодинамического потенциала члена вида $D[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2]$. Пусть для конкретности внешнее поле H_0 направлено по оси y . В этом случае магнитная структура соответствует представленной на рис. 7.13, а, при этом результирующая намагниченность m равна сумме намагниченностей, индуцированных полем Дзялошинского H_D и внешним полем H_0 , и вместо формулы (7.75) напомним:

$$\sin \varphi = \frac{H_0 + H_D}{2H_E}. \quad (7.80)$$

Приведем результаты расчета частот собственных колебаний:

$$\omega_1 = \gamma \sqrt{H_0(H_0 + H_D)}, \quad (7.81)$$

$$\omega_2 = \gamma \sqrt{2H_E |H_a| + H_D(H_0 + H_D)}. \quad (7.82)$$

Характер колебаний качественно совпадает с тем, что было получено для легкоплоскостного антиферромагнетика.

7.4. Спиновые волны

В магнитоупорядоченной среде магнитные моменты атомов совершают беспорядочные колебания, интенсивность которых зависит от температуры. Измеряемой величиной намагниченности является усредненная величина суммы этих моментов. Такие колебания можно представить как суперпозицию гармонических волн, понятие о которых ввел Блох в 1930 г., назвавший такие волны спиновыми. В спиновой волне возбуждение от одного атома к соседнему передается благодаря сильному

обменному взаимодействию между этими атомами, подобно тому, как в акустической волне отклонение от положения равновесия одного атома передается соседнему благодаря упругим силам. При феноменологическом рассмотрении спиновых волн считается, что величина намагниченности при абсолютном нуле постоянна и в идеальном кристалле однородна. С повышением температуры возбуждаются тепловые колебания намагниченности, которая теперь зависит от координат и времени. Такие колебания намагниченности являются тепловыми спиновыми волнами, колебания некогерентные и находятся в равновесии с колебаниями решетки (фононами) и другими возбуждениями. Они имеют широкое распределение по частотам и волновым числам.

Под действием достаточно сильного переменного поля в магнитной системе могут возбуждаться когерентные спиновые волны. Случай колебаний намагниченности малого эллипсоида, которые возбуждаются однородным в пределах образца полем, при которых магнитные моменты всех атомов прецессируют синхронно и в любой момент времени намагниченность остается однородной, был рассмотрен в предыдущих разделах этой главы.

7.4.1. Электродинамика плоских волн

Приведем результаты электродинамического рассмотрения однородных плоских электромагнитных волн в бесконечном ферро- или ферримагнетике с малой электропроводностью, полученные при решении уравнений Максвелла с использованием так называемых материальных соотношений, характеризующих свойства веществ и связывающих \mathbf{B} и \mathbf{D} с \mathbf{E} и \mathbf{H} . Под однородной волной будем понимать волну, в которой составляющие поля зависят только от координаты в направлении распространения. Ограничимся не очень короткими длинами волн с $k < 10^4 \text{ см}^{-1}$, но при условии $k \gg k_0 = \omega/c$. В таком интервале волновых чисел длина волны по сравнению с межатомными расстояниями велика, следовательно, угол между магнитными моментами соседних атомов мал и поэтому можно не учитывать энергию неоднородного обмена. Кроме того, так как $k \gg k_0$, можно пользоваться уравнениями Максвелла в так называемом магнитостатическом приближении, т.е. не учитывать члены, зависящие от времени. В приводимых результатах считается, что магнитная анизотропия среды связана только с направлением постоянного поля \mathbf{H}_0 , диэлектрическая проницаемость на всех частотах полагается скалярной величиной, потери не учитываются.

Продольное намагничивание

При распространении волны вдоль направления поля \mathbf{H}_0 ($\theta_k = 0$), которое намагничивает среду до насыщения, структура поля в волне не

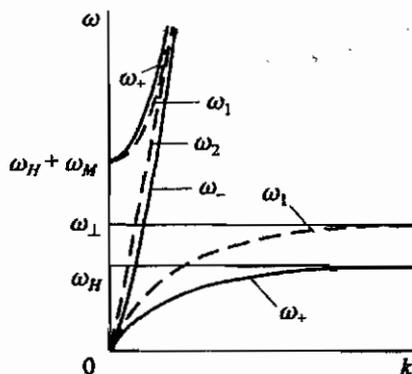


Рис. 7.16. Дисперсионные зависимости электромагнитных плоских волн в неограниченной намагниченной до насыщения среде при $\theta_k = 0^\circ$ (сплошные линии) и $\theta = 90^\circ$ (пунктирная линия)

меняется только у двух волн, из которых одна имеет правую, а другая левую циркуляцию. Такие волны принято называть нормальными и их волновые числа даются формулами:

$$k_{\pm} = k_0 \sqrt{\varepsilon(\mu \pm \mu_a)}. \quad (7.83)$$

Верхний знак соответствует волне с правой, а нижний — с левой циркуляциями. Таким образом, постоянные распространения (в данном случае k_+ и k_-) волн с круговой поляризацией с правым и левым вращением разные, такое явление относится к невзаимным. Дисперсионные зависимости для этих волн приведены на рис. 7.16. Для волны с левой прецессией зависимость $\omega(k)$ близка к линейной, которая соответствует немагнитной среде, т.е. $\omega = ck/\sqrt{\varepsilon}$. У волны с правой прецессией имеются две ветви: одна начинается при $\omega_+ = \omega_H + \omega_M$ и с ростом k стремится к зависимости, соответствующей волне с левой прецессией, вторая начинается с нуля и стремится к ω_H , при этом фазовая скорость $v_{\text{фаз}} = \omega/k$ и групповая скорость $v_{\text{гр}} = \partial\omega/\partial k$ становятся очень малыми. В интервале частот от ω_H до $(\omega_H + \omega_M)$, в котором $(\mu + \mu_a) < 0$, если нет диссипации, то волны с правой прецессией не существует. Процесс диссипации приводит к тому, что такая волна возможна, но сильно затухает.

В рассматриваемом случае любая волна может быть представлена как суперпозиция нормальных волн. Так как последние имеют разные волновые числа при одной и той же частоте, то по мере прохождения волны будет меняться ее структура. Так, линейно поляризованную волну можно разложить на две нормальные волны, и, пройдя путь l , волна станет эллиптической поляризованной с большой осью эллипса, составляющей угол $\theta = \frac{1}{2}(k_+ - k_-)l$ с направлением линейной поляризации. Направление поворота плоскости поляризации не зависит от

направления распространения волны, но меняется на обратное при изменении направления намагниченности на обратное. Такое явление — вращение плоскости поляризации в продольно намагниченной гиротропной среде — называется эффектом Фарадея.

Поперечное намагничивание

При поперечном намагничивании волновой вектор перпендикулярен намагниченности среды ($\theta_k = 90^\circ$). В этом случае нормальные волны имеют волновые числа

$$k_1 = k_0 \sqrt{\epsilon \mu_\perp}, \quad (7.84)$$

$$k_2 = k_0 \sqrt{\epsilon \mu_\parallel}, \quad (7.85)$$

где

$$\mu_\perp = \mu - \frac{\mu_a}{\mu} = \frac{(\omega_H + \omega_M)^2 - \omega^2}{\omega_H(\omega_H + \omega_M) - \omega^2}, \quad (7.86)$$

а под μ_\parallel подразумевается магнитная проницаемость в направлении, параллельном \mathbf{H}_0 . Будем считать, что среда намагничена до насыщения и поэтому $\mu_\parallel = 1$. Первая волна с волновым числом k_1 называется необыкновенной. В ней электрическое поле параллельно \mathbf{M}_0 , а магнитное поле эллиптически поляризовано в плоскости, перпендикулярной \mathbf{M}_0 . Направление всех векторов в случае необыкновенной волны иллюстрирует рис. 7.17, а, на котором \mathbf{M}_0 направлено по оси z , а \mathbf{k} — по оси y .

Вторая волна с волновым числом k_2 называется обыкновенной. Магнитное поле в этой волне параллельно \mathbf{M}_0 , а электрическое — перпендикулярно \mathbf{M}_0 и \mathbf{k} . Этой волне соответствует рис. 7.17, б. Поскольку считаем $\mu_\parallel = 1$, то $k_2 = k_0 \sqrt{\epsilon}$, т. е. обыкновенная волна ничем не отличается от обычной волны в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ .

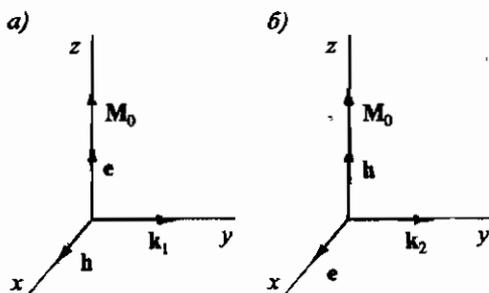


Рис. 7.17. Векторы намагниченности и электромагнитного поля нормальных волн в поперечно намагниченной до насыщения гиротропной среде: а — необыкновенная волна; б — обыкновенная волна

Дисперсионные зависимости для необыкновенной и обыкновенной волн представлены на рис. 7.16. У необыкновенной волны (ω_1) две ветви. Одна начинается при $\omega_1 = \omega_H + \omega_M$, и частота растет с увеличением k , стремясь слиться с линейной зависимостью $\omega_2(k)$, которая характерна для обыкновенной волны. Вторая ветвь начинается от нуля, а при больших волновых числах слабо зависит от их величины и стремится к ω_\perp , при этом, как и в случае продольного намагничивания, $v_{\text{фаз}}$ и $v_{\text{гр}}$ становятся малыми. В интервале частот от ω_\perp до $\omega_H + \omega_M$ необыкновенной волны не существует (если не учитывать диссипацию). Если волну возбудить, то она быстро затухает.

Из формулы (7.86) видно, что μ_\perp проходит через резонанс при частоте ω_\perp (см. формулу (7.23)), которую часто называют частотой поперечного ферромагнитного резонанса, и обращается в нуль при

$$\omega_a = \omega_H + \omega_M. \quad (7.87)$$

Частоту ω_a принято называть частотой антирезонанса. При этой же частоте обращается в нуль и μ_+ (см. формулу (7.23)). Частотные зависимости μ , μ_a , μ_+ и μ_\perp были приведены на рис. 7.3.

При распространении произвольной однородной плоской волны перпендикулярно направлению намагниченности волна может быть разложена на две нормальные волны. Поскольку постоянные распространения этих волн разные, то поляризация волны меняется в процессе ее распространения. В качестве примера рассмотрим преобразование линейно поляризованной волны, допустим, распространяющейся вдоль оси y , и пусть при $y = 0$ направление поляризации составляет угол 45°

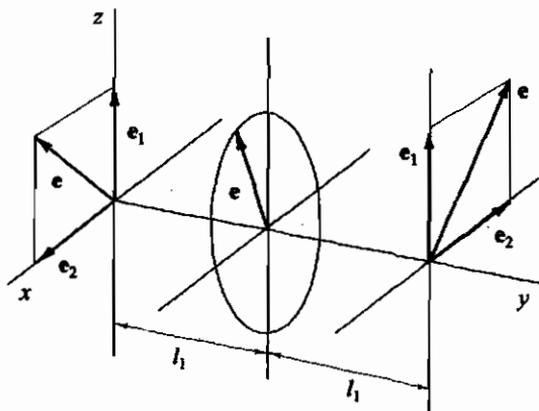


Рис. 7.18. Преобразование поляризации волны, распространяющейся перпендикулярно намагниченности среды

с осями x и y . Такая волна является суммой нормальных волн с равными по величине амплитудами электрического поля и совпадающими фазами при $y = 0$ (рис. 7.18). Если пренебречь потерями, то постоянные распространения нормальных волн равны волновым числам k_1 и k_2 , и после прохождения пути

$$l_1 = \frac{\pi}{2|k_1 - k_2|} \quad (7.88)$$

волна будет иметь круговую поляризацию, а через $2l_1$ — снова линейную, но ориентированную перпендикулярно имевшейся при $y = 0$ (см. рис. 7.18). Преобразования поляризации являются взаимными: они не зависят от направления намагниченности и происходят в обратном порядке при изменении направления распространения на обратное.

При распространении волны под углом θ_k к направлению H_0 низкочастотная ветвь дисперсионной кривой асимптотически стремится к частоте, которая лежит между ω_H и ω_{\perp} и следующим образом зависит от θ_k :

$$\omega^2 = \omega_H(\omega_H + \omega_M \sin \theta_k). \quad (7.89)$$

7.4.2. Магнитостатические волны

В интервале частот $\omega_H \leq \omega \leq \omega_{\perp}$, где $\mu < 0$ (см. рис. 7.3), при $k > 10^2 \text{ см}^{-1}$ и вплоть до примерно $k \leq 10^4 \text{ см}^{-1}$ влияние неоднородного обмена еще мало, частота нормальных колебаний определяется формулой (7.89) и не зависит от k . Поэтому $v_{гр} \equiv \partial\omega/\partial k = 0$ и волны в этом интервале частот вроде не должно быть. Однако это не так, и скорость остается конечной величиной, хотя и малой: $\sim 10^6 \div 10^8 \text{ см/с}$. Причин несколько: 1) неточность магнитостатического приближения; 2) влияние обменного взаимодействия; 3) влияние граничных условий. Хотя магнитостатическое приближение в этом интервале волновых чисел справедливым можно считать только в первом приближении, применение его оказывается полезным. Такие волны принято называть магнитостатическими. Характер магнитостатической волны и ее дисперсионная зависимость определяются граничными условиями и взаимной ориентацией направлений намагниченности и распространения. Так, в пленках волны могут быть, во-первых, объемные и поверхностные и, во-вторых, прямыми и обратными. В объемной волне амплитуда переменной намагниченности изменяется по толщине пленки по тригонометрическому закону, а у поверхностной волны от одной из поверхностей в глубину пленки уменьшается экспоненциально, от какой поверхности — зависит от направлений M_0 и k . В прямой волне направления групповой и фазовой скоростей совпадают, в обратной эти направления противоположные. Покрытие одной или обеих поверхностей пленки металлом делает

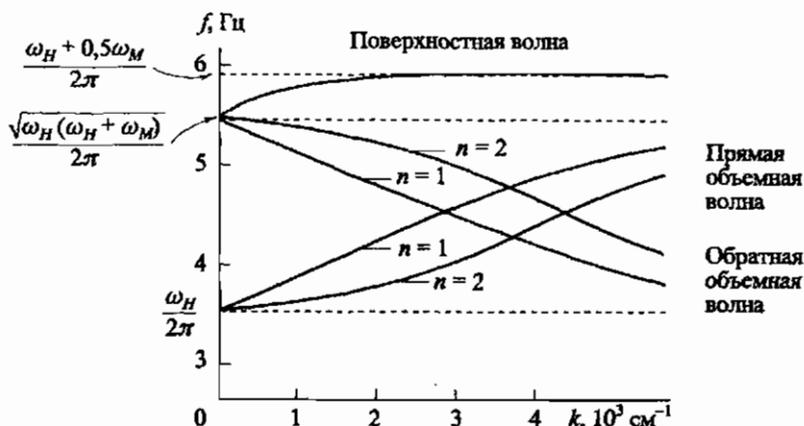


Рис. 7.19. Дисперсионные зависимости для магнитостатических волн в пленке иттриевого феррита-граната. Для объемной волны приведены данные только для двух мод. Толщина пленки 10 мкм; $H_0 = 1,25$ кЭ; $M_0 = 139$ Гс [Гуревич, 1997]

иными граничные условия, что приводит к существенному изменению дисперсионных зависимостей, на которые можно также влиять, меняя напряженность постоянного магнитного поля, толщину пленки, тип волны. Примеры дисперсионных зависимостей различного типа волн в пленке феррита-граната приведены на рис. 7.19.

Малая скорость распространения, сравнимая со скоростью звука, возможность менять характер дисперсионных зависимостей, широкий диапазон частот, регулируемый величиной H_0 и ограниченный снизу лишь возникновением доменов, простые и эффективные способы возбуждения и приема с помощью антенн наносимых на поверхность пленок, — все это делает магнитостатические волны удобными для создания различных устройств техники СВЧ, например линий задержки.

Интересно сравнить частоту собственных однородных колебаний малого эллипсоида ω_0 (см. (7.41)) с частотами длинноволновых безобменных магнитостатических волн, даваемых формулой (7.89) и лежащих в пределах $\omega_H \leq \omega \leq \omega_{\perp}$. Хотя (7.89) справедлива для безграничной среды, мы воспользуемся ею для оценки, но учтем размагничивающее поле эллипсоида, т.е. что $\omega_H = \gamma(H_{c0} - N_z M_0)$. Такое сравнение показывает, что ω_0 может лежать либо в интервале между ω_H и ω_{\perp} , либо выше ω_{\perp} . Вырождению, т.е. нахождению в этом интервале частот, соответствует условие $H_{c0} > (N_z + \frac{N_x N_y}{N_z}) M_0$, которое для сферы принимает вид $\omega_0 > \frac{2}{3} \omega_M$. Для нормально намагниченной бесконечно тонкой пластинки или пленки ω_0 совпадает с нижней границей спектра магнитостатических волн.

7.4.3. Обменные спиновые волны

Если в случае волн с волновыми числами меньшими 10^4 см^{-1} можно было пренебречь энергией неоднородного обмена, то при больших k длина волны становится настолько малой, что не учитывать неоднородность намагниченности в волне нельзя, и поэтому спиновые волны при таких величинах k принято называть обменными. Малость длины волны по сравнению с размерами образца уменьшает роль граничных условий. Исключением являются только очень тонкие пленки и малые частицы.

Рассмотрим случай не ограниченной в пространстве и намагнитченной до насыщения изотропной среды. Пусть спиновая волна представляет собой лишь небольшое возмущение, которое характеризуется переменной составляющей намагнитченности \mathbf{m} . Для энергии неоднородного обмена, ей соответствующей, можно воспользоваться выражением (5.2), которое теперь для изотропной среды запишется как

$$\omega_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \beta (\nabla \mathbf{m})^2. \quad (7.90)$$

Отсюда находим соответствующее неоднородному обмену переменное эффективное обменное поле \mathbf{h}_{ex} как вариационную производную от (7.90) по \mathbf{m} :

$$\mathbf{h}_{\text{ex}} = \beta \nabla^2 \mathbf{m}. \quad (7.91)$$

Для гармонической плоской волны $\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$ и $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$ и, подставляя это выражение для \mathbf{m} в (7.91), получим

$$\mathbf{h}_{\text{ex}} = -\beta k^2 \mathbf{m}. \quad (7.92)$$

Чтобы упростить рассмотрение, не будем учитывать потери и обратимся к линеаризованному уравнению движения намагнитченности (7.7). Если в этом уравнении ввести \mathbf{h}_{ex} и учесть (7.92), то получим

$$i\omega \mathbf{m} + (\omega_H + \eta k^2) \mathbf{m} \times \mathbf{z}_0 = \gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{h}, \quad (7.93)$$

где \mathbf{z}_0 по-прежнему орт в направлении \mathbf{M}_0 , а

$$\eta = \gamma M_0 \beta. \quad (7.94)$$

Из (7.94) видно, что η характеризует обменную жесткость магнитной системы. Из уравнения (7.93) следует, что учет \mathbf{h}_{ex} привел к замене

$$\omega_H \rightarrow \omega_H + \eta k^2 \quad (7.95)$$

в уравнении (7.7). Поэтому можно воспользоваться формулами для μ и μ_a (7.20) и, используя замену (7.95), сразу написать формулы для магнитных восприимчивостей с учетом неоднородного обмена. В результате получим:

$$\mu = \frac{(\omega_H + \eta k^2)(\omega_H + \eta k^2 + \omega_M) - \omega^2}{(\omega_H + \eta k^2)^2 - \omega^2}, \quad (7.96)$$

$$\mu_a = \frac{\omega \omega_M}{(\omega_H + \eta k^2)^2 - \omega^2}.$$

Из формул для μ и μ_a видно, что учет неоднородного обмена приводит к зависимости магнитных проницаемостей не только от частоты, но и от волнового числа, т. е. к пространственной дисперсии. Если бы была учтена магнитная анизотропия, то магнитные проницаемости зависели бы и от направления распространения относительно кристаллографических осей.

Чтобы получить дисперсионную зависимость при различных углах θ_k между \mathbf{M}_0 и \mathbf{k} , достаточно в (7.89) произвести замену по (7.95), и тогда получим:

$$\omega^2 = (\omega_H + \eta k^2)(\omega_H + \eta k^2 + \omega_M \sin^2 \theta_k). \quad (7.97)$$

Пример дисперсионных зависимостей для $\theta_k = 0$ и $\pi/2$ приведен на рис. 7.20. При произвольных углах дисперсионные зависимости лежат между приведенными кривыми. Если $\eta k^2 \gg \omega_H$, т. е. при больших величинах k , зависимость $\omega(k)$ (7.97) упрощается и

$$\omega = \eta k^2. \quad (7.98)$$

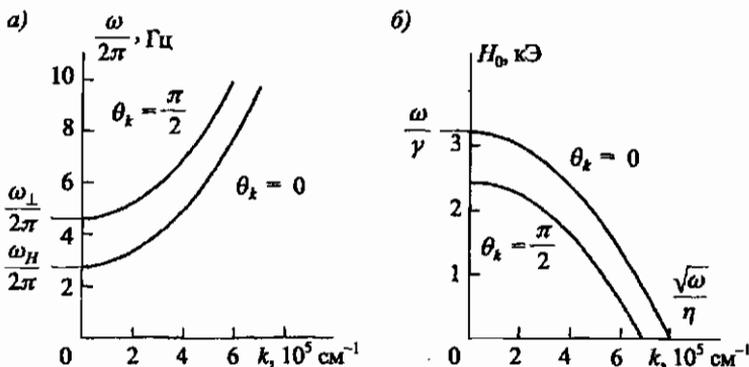


Рис. 7.20. Дисперсионные зависимости для обменных спиновых волн для изотропного ферромагнетика: а — $\omega(k)$ при $H_0 = 1 \text{ кЭ}$; б — $H_0(k)$ при $\omega/(2\pi) = 9 \text{ Гц}$ [Гуревич и Мелков, 1994]. В обоих случаях $M_0 = 139 \text{ Гс}$, что соответствует намагнитченности насыщения $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре

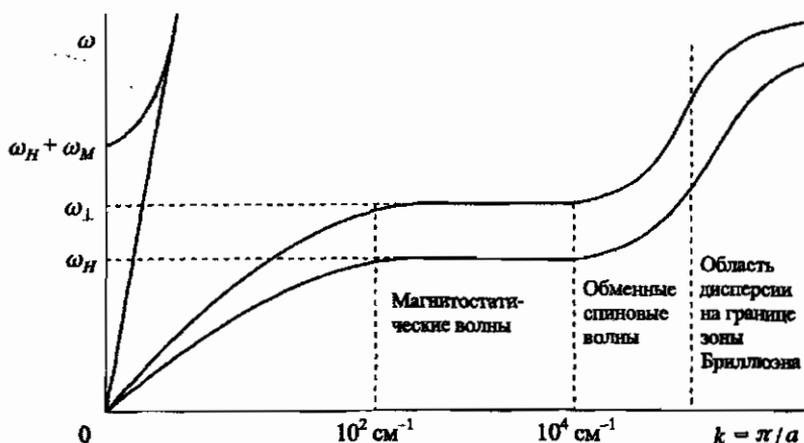


Рис. 7.21. Схематическое изображение без соблюдения масштаба дисперсионных зависимостей для спиновых волн

Неоднородный обмен увеличивает жесткость магнитной системы, и частота нормальных колебаний быстро растет с уменьшением длины волны. Поскольку реально магнитная система является дискретной решеткой, то значения k ограничены размерами первой зоны Бриллюэна, зависимость $\omega(k)$ при больших k отклоняется от квадратичной и частота спиновых волн ограничена примерно 10^{13} Гц. Сводная дисперсионная зависимость без соблюдения масштаба схематически представлена на рис. 7.21.

7.4.4. Стоячие спиновые волны

В ферромагнитных образцах однородным переменным полем могут быть возбуждены стоячие спиновые волны. Такие колебания называются спин-волновым резонансом. Проблема возбуждения стоячих волн заключается в том, что в СВЧ-диапазоне частот в полях в несколько килоэрстед длины спиновых и электромагнитных волн различаются на несколько порядков. Эта трудность может быть преодолена, если использовать тонкие пленки. Так, при граничных условиях, соответствующих полностью закрепленным спинам на обеих поверхностях пленки, стоячая волна намагниченности запишется как

$$\mathbf{m} = m_0 \sin \frac{n\pi}{h} z, \quad (7.99)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots, h$ — толщина пленки и ось z направлена перпендикулярно поверхностям пленки. При нечетном n по толщине пленки

укладывается нечетное число полувольт и пленка обладает суммарным магнитным моментом. Поэтому однородное переменное поле возбуждает такие колебания. Если подставить волновое число, соответствующее формуле (7.99), в соотношение (7.97) при условии, что внешнее постоянное поле направлено перпендикулярно пленке, то для резонансного поля получим

$$H_0 = \frac{\omega}{\gamma} - \frac{\eta}{\gamma} \left(\frac{n\pi}{h} \right)^2, \quad (7.100)$$

где $H_0 = H_{c0} - 4\pi M$, т.е. внутреннее поле в пленке. Из формулы (7.100) видно, что при постоянной частоте и изменении H_{c0} будут последовательно возбуждаться стоячие спиновые волны с нечетными n , и это можно регистрировать как максимумы поглощения в резонаторе с пленкой.

7.4.5. Спиновые волны в антиферромагнетиках

При решении задачи о колебаниях в спиновой системе антиферромагнетика за основное состояние принимается состояние с однородными намагниченностями подрешеток, притом что их сумма равна нулю. В отличие от ферромагнетика, здесь необходим учет магнитной анизотропии, а также однородного обменного взаимодействия между подрешетками, так как именно это обменное взаимодействие влияет на колебания, приводящие к скосу магнитных подрешеток. Приведем дисперсионные зависимости для двухподрешеточных антиферромагнетиков.

Антиферромагнетик типа «легкая ось» при $H_0 < \sqrt{2H_a H_E}$:

— H_0 параллельно антиферромагнитной оси —

$$\omega_{1,2} = \gamma \sqrt{2H_a H_E + H_E^2 a^2 k^2} \pm \gamma H_0, \quad (7.101)$$

— H_0 перпендикулярно антиферромагнитной оси —

$$\omega_1 = \gamma \sqrt{2H_a H_E + H_E^2 a^2 k^2}, \quad (7.102)$$

$$\omega_2 = \gamma \sqrt{2H_a H_E + H_0^2 + H_E^2 a^2 k^2}, \quad (7.103)$$

где a — порядка параметра решетки.

Эти зависимости графически представлены на рис. 7.22. В первом случае в отсутствие поля имеет место вырождение колебаний, которое снимается при приложении поля, при этом для одной из мод величина щели стремится к нулю при $H_0 \rightarrow \sqrt{2H_a H_E}$.

Антиферромагнетик типа «легкая плоскость»:

— \mathbf{H}_0 перпендикулярно легкой плоскости —

$$\omega_1 = \gamma H_E a k, \quad (7.104)$$

$$\omega_2 = \gamma \sqrt{2H_a H_E + H_0^2 + H_E^2 a^2 k^2}, \quad (7.105)$$

— \mathbf{H}_0 параллельно легкой плоскости —

$$\omega_1 = \gamma \sqrt{H_0^2 + H_E^2 a^2 k^2}, \quad (7.106)$$

$$\omega_2 = \gamma \sqrt{2H_a H_E + H_E^2 a^2 k^2}. \quad (7.107)$$

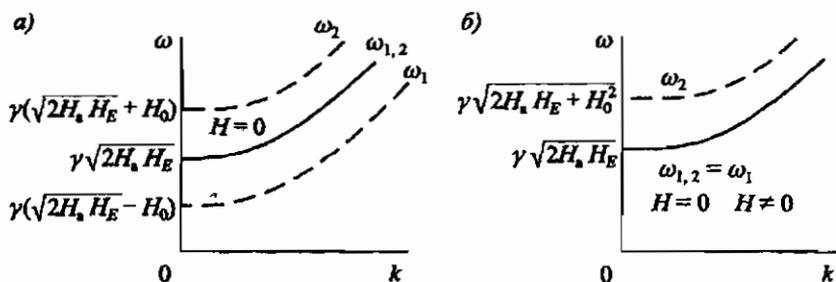


Рис. 7.22. Дисперсионные зависимости для спиновых волн в двухподрешеточном антиферромагнетике типа «легкая ось»: *a* — \mathbf{H}_0 направлено вдоль антиферромагнитной оси; *b* — \mathbf{H}_0 направлено перпендикулярно антиферромагнитной оси. Сплошные линии соответствуют $H_0 = 0$, пунктирные — $H_0 \neq 0$

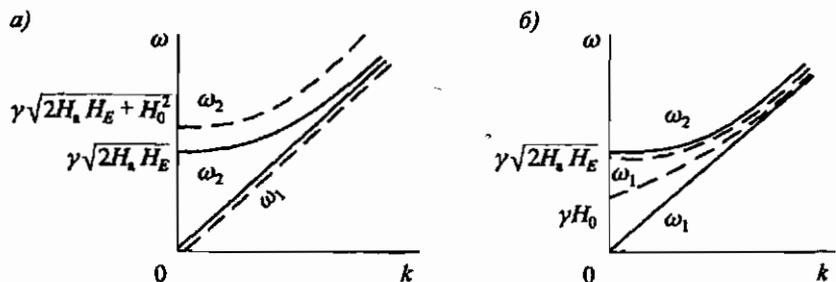


Рис. 7.23. Дисперсионные зависимости для спиновых волн в двухподрешеточном антиферромагнетике типа «легкая плоскость»: *a* — \mathbf{H}_0 направлено перпендикулярно легкой плоскости; *b* — \mathbf{H}_0 направлено параллельно легкой плоскости. Сплошные линии соответствуют $H_0 = 0$, пунктирные — $H_0 \neq 0$

Графики этих зависимостей изображены на рис. 7.23. Для одной из ветвей при $k = 0$ щель есть, для другой — отсутствует. У обоих типов антиферромагнетиков и у всех ветвей при больших k

$$\omega = \gamma H_E a k = \omega_E a k, \quad (7.108)$$

т. е., в отличие от ферромагнетиков, закон дисперсии линейный.

Если антиферромагнетик имеет сложную магнитную структуру, то число ветвей колебаний определяется числом магнитных атомов в магнитной элементарной ячейке.

7.4.6. Магноны

При предыдущих рассмотрениях магнитных колебаний среда считалась непрерывной, поэтому описание было классическим макроскопическим. Если воспользоваться принципом корпускулярно-волнового дуализма, то магнитные колебания можно отождествить с квазичастицами — магнонами, энергия которых пропорциональна частоте колебаний, а импульс — волновому числу. Магноны можно считать аналогами фотонов и фононов, представляющими, соответственно, электромагнитные и упругие колебания.

Энергия магнона ε и импульс p запишутся как

$$\varepsilon = \hbar \omega \quad (7.109)$$

и

$$p = \hbar k. \quad (7.110)$$

Здесь, как и ранее, ω — частота магнитных колебаний и k — волновое число. Если колебания однородные, то $p = 0$. При больших величинах k частота квадратично зависит от k по (7.98) и, сделав эту замену в (7.109) и учтя равенство (7.110), получим

$$\varepsilon = \frac{\eta}{\hbar} p^2. \quad (7.111)$$

Чтобы найти массу магнона m_0 , воспользуемся связью между энергией и импульсом $\varepsilon = p^2/(2m_0)$. Приравняв это выражение для ε к (7.111), имеем:

$$m_0 = \frac{\hbar}{2\eta}. \quad (7.112)$$

Для $Y_3Fe_5O_{12}$, например, m_0 примерно в 6 раз больше массы электрона.

Из сравнения классических высокочастотных энергий, соответствующих однородным и неоднородным колебаниям намагниченности и обменным спиновым волнам, с произведением энергии одного магнона на

их число можно найти связь между составляющими вектора переменной намагниченности и числом магнонов. Оказывается, для каждого вида колебаний и спиновых волн число магнонов пропорционально квадрату амплитуды переменной намагниченности. Если образец намагничен вдоль оси z , то

$$M_0 - M_z = n\gamma\hbar \equiv n g \mu_B, \quad (7.113)$$

где n — общее число магнонов однородной прецессии и спиновых волн. Таким образом, из равенства (7.113) следует, что каждый магнон уменьшает z -проекцию намагниченности на

$$\gamma\hbar \equiv g\mu_B. \quad (7.114)$$

Эта величина и является магнитным моментом одного магнона, который направлен против намагниченности образца. Если обратиться к равенству (1.21), то видно, что один магнон соответствует уменьшению z -проекции магнитного момента атома при переходе его на соседний нижележащий уровень пространственного квантования. Такое возбуждение магнитной системы не может быть локализовано на одном атоме, поэтому магнон можно считать «размазанным» по всему образцу и во всяком случае по области, превышающей длину спиновой волны. Из равенства (7.114) следует, что в единицах \hbar механический момент магнона равен 1. Таким образом, магнон как частица, обладающая целочисленным спином, подчиняется статистике Бозе–Эйнштейна, т.е. является бозоном. Среднее число магнонов \bar{n} с энергией ϵ определяется формулой:

$$\bar{n} = (e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1)^{-1}, \quad (7.115)$$

где k — постоянная Больцмана.

Возбуждаемые переменным полем магноны можно считать когерентными, в k -пространстве им соответствует одна или несколько точек, и число магнонов может быть велико, но распределение их не равновесно, так как процессы диссипации приводят к тому, что время жизни магнонов и длина их пробега конечны. Стационарные вынужденные колебания с постоянным числом магнонов могут поддерживаться только процессом их возбуждения электромагнитным полем.

Но в магнитоупорядоченных веществах при любых температурах существуют некогерентные тепловые магноны, которые находятся в термодинамическом равновесии с другими квазичастицами и, конечно, в первую очередь с фононами. Распределение магнонов по энергии и в пространстве волновых чисел широкое и зависит от температуры: чем выше температура, тем сильнее возбуждаемые тепловые магноны понижают намагниченность магнитных подрешеток. Для изотропного

ферромагнетика, если принять квадратичный закон дисперсии (7.98), расчет дает следующую зависимость намагниченности от температуры:

$$M(T) = M(0) - 5,157 \cdot 10^{-5} \eta^{-3/2} T^{3/2}. \quad (7.116)$$

Таким образом, получается закон трех вторых (3.6) Блоха. Вклад магновов в теплоемкость для ферромагнетиков дается формулой

$$c_v = 0,74 \eta^{-3/2} T^{3/2}. \quad (7.117)$$

7.4.7. Параметрическое возбуждение спиновых волн

Ранее при рассмотрении спиновых волн считалось, что амплитуды переменных поля и намагниченности малы, поэтому можно было линеаризовать уравнение движения намагниченности. В случае больших амплитуд поля и намагниченности связь между ними становится существенно нелинейной, и это приводит к возникновению ряда нелинейных эффектов — генерации гармоник, детектированию колебаний, взаимодействию различных типов колебаний. Проявлением такого взаимодействия является возбуждение некоторых типов спиновых волн при однородных колебаниях намагниченности.

Из механики и радиотехники известно, что в системе возможно так называемое параметрическое возбуждение колебаний при периодическом изменении какого-либо параметра системы, и если частота изменений параметра ω_p , то возбуждаются колебания с частотой ω , которая связана с ω_p следующим соотношением:

$$\omega = \frac{n}{2} \omega_p, \quad (7.118)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

При параметрическом возбуждении спиновых волн параметрами, колеблющимися под действием внешнего переменного электромагнитного поля, являются либо однородные колебания намагниченности, если переменное поле перпендикулярно намагниченности (поперечная накачка), либо колебания внутреннего магнитного поля, если переменное поле параллельно намагниченности (параллельная накачка). При периодических колебаниях таких параметров магнитной системы благодаря нелинейности уравнения движения намагниченности происходит передача энергии от однородных колебаний спиновым волнам и при достижении порогового значения амплитуд колебаний параметров наблюдается экспоненциальный рост амплитуды тех равновесных спиновых волн, частота которых связана соотношением (7.118) с частотой колебаний параметра

системы. Рост амплитуды возбуждаемых спиновых волн неограничен и ограничивается другими нелинейными процессами.

Рассмотрим случай перпендикулярной накачки. Возбуждения однородной прецессией с частотой $\omega_H = \omega_p$ и волновым числом $k_H = 0$ можно трактовать как распад соответствующего магнона на магныны с $k_m \neq 0$. При этом должен выполняться закон сохранения энергии и квазиимпульса. При процессе первого порядка, т.е. в случае $n = 1$ в соотношении (7.118), возбуждаются два магнона (трехмагنونный процесс) и законы сохранения запишутся как

$$\omega_H = \omega_{1m} + \omega_{2m}, \quad (7.119)$$

$$k_H = 0 = k_{1m} + k_{2m}, \quad (7.120)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют первому и второму возбужденным магнонам. Из этих законов сохранения следует, что $k_{1m} = -k_{2m}$ и $\omega_{1m} = \omega_{2m} = \frac{1}{2} \omega_H$, т.е. однородная прецессия возбуждает две спиновые волны, которые имеют частоты, равные половине частоты прецессии, и распространяются в противоположные стороны.

При процессе второго порядка ($n = 2$) два магнона, соответствующие однородной прецессии, распадаются на два магнона (четыремагنونный процесс) с не равными нулю волновыми числами и справедливы следующие равенства:

$$\omega_H = \frac{1}{2} (\omega_{1m} + \omega_{2m}), \quad (7.121)$$

$$k_H = 0 = k_{1m} + k_{2m}. \quad (7.122)$$

Таким образом, и при четырехмагنونном процессе образуются две спиновые волны, направленные в противоположные стороны, но частоты их равны частоте накачки $\omega_{1m} = \omega_{2m} = \omega_H$. Возбужденные параметрически спиновые волны частично когерентны — лишь сумма фаз волн, распространяющихся в противоположные стороны, определяется фазой накачки. Разность их фаз — величина хаотическая.

Для параметрического возбуждения спиновых волн необходимо, чтобы частота возбуждаемых колебаний попала в спектр спиновых волн. Поэтому требуется, чтобы $\frac{1}{2} \omega_p$ для процессов первого порядка и ω_p для процессов второго порядка были выше границы спектра спиновых волн, даваемого формулой (7.97). Очевидно, что наименьшая частота этого спектра при $k = 0$ и $\theta_k = 0$ равна ω_H . Если использовать эту формулу для эллипсоида, то следует учесть размагничивающее поле. При поле, приложенном вдоль одной из осей эллипсоида, которую примем за ось z , для наименьшей частоты имеем:

$$\omega_H = \gamma(H_{e0} - N_z M_0). \quad (7.123)$$

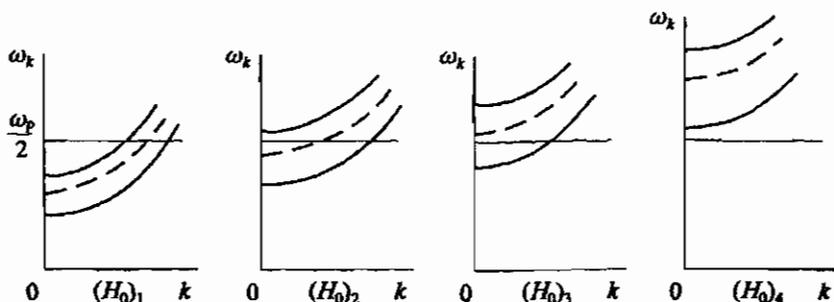


Рис. 7.24. Дисперсионные зависимости для спиновых волн при различных значениях намагничивающего поля: $(H_0)_1 < (H_0)_2 < (H_0)_3 < (H_0)_4$. Пунктирная линия соответствует $\theta_k = 45^\circ$ (поперечная накачка) [Гуревич и Мелков, 1994]

Приравнявая это ω_H к $\frac{1}{2}\omega_p$ или к ω_p , получим следующие условия процессов первого порядка:

$$H_{e0} < \left(\frac{\omega_p}{2\gamma} + N_z M_0 \right), \quad (7.124)$$

а для процессов второго порядка —

$$H_{e0} < \left(\frac{\omega_p}{\gamma} + N_z M_0 \right). \quad (7.125)$$

Спиновые волны легче возбуждаются при процессах первого порядка, при этом анализ показывает, что при процессах первого порядка легче возбуждаются спиновые волны с $\theta_k = 45^\circ$ (если, конечно, такие волны могут быть возбуждены), а при процессах второго порядка — с $\theta_k = 0$. Рис. 7.24 демонстрирует, как меняются условия возбуждения первого порядка при постоянной частоте накачки с изменением намагничивающего поля.

В случае поперечной накачки минимальное пороговое поле возбуждения при совпадении частоты накачки ω_p с частотой собственных однородных колебаний намагниченности ω_0 , т. е. при

$$\omega_p = \omega_0 = 2\omega_{im}. \quad (7.126)$$

Пользуясь формулами (7.41) и (7.97), можно получить, что равенство (7.126) возможно только при условии

$$\omega_p < \frac{\omega_M N_\perp}{2\pi} \quad (7.127)$$

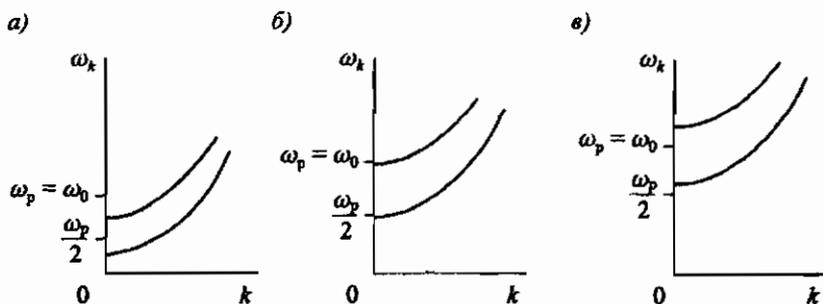


Рис. 7.25. Взаимное расположение спектра спиновых волн, частот однородных колебаний намагниченности и поперечной ω_p для сферы: *а* — условие (7.128) хорошо выполняется; *б* — условие (7.128) едва выполняется; *в* — условие (7.128) не выполняется [Гуревич и Мелков, 1994]

для эллипсоида вращения и при

$$\omega_p < \frac{2}{3} \omega_M \quad (7.128)$$

для сферы. Рис. 7.25 иллюстрирует различные условия возбуждения спиновых волн в сфере при процессах первого порядка в зависимости от положения $\omega_p = \omega_0$ относительно спектра спиновых волн. Заметим, что в случае (*б*), когда условие едва выполняется, возбуждаются волны с малым θ_k и пороговое поле велико, но с понижением частоты угол θ_k растет и пороговое поле уменьшается.

Остановимся теперь кратко на случае продольной накачки. Напомним, что при цилиндрической симметрии тензора $\vec{\chi}$ и круговой поляризации переменного поля \vec{h} конец вектора \vec{M} движется по окружности, которая лежит в плоскости, перпендикулярной M_0 , и переменной составляющей M_z нет. Если система не имеет цилиндрической симметрии из-за анизотропии формы или кристаллографической анизотропии, то конец вектора \vec{M} движется уже не по круговой орбите. Обычно это явление называют эллиптичностью, хотя движение может идти по сложной неплоской кривой. Эллиптичность возникает и при цилиндрической симметрии системы, если переменное поле имеет некруговую поляризацию. Появление эллиптичности в колебаниях намагниченности приводит к возникновению переменной составляющей в M_z , т.е. в направлении постоянного поля. При продольной накачке эта переменная составляющая намагниченности взаимодействует с полем накачки, что и приводит к передаче энергии спиновым волнам. Условия сохранения (7.119) и (7.120) справедливы и в этом случае.

7.4.8. Процессы релаксации

Электромагнитное поле, действуя на магнитную систему, вызывает в ней однородные колебания и тем самым выводит магнитную систему из состояния термодинамического равновесия. Если возбуждение прекращается, то магнитная система возвращается в исходное термодинамическое равновесное состояние — происходит процесс релаксации, в результате которого энергия магнитных колебаний перераспределяется между другими видами колебаний в теле. Скорость релаксации определяется тем, насколько быстро убывают амплитуды неравновесных колебаний намагниченности. В том случае, если происходит непрерывное воздействие на магнитную систему, амплитуда возбуждаемых колебаний не растет беспредельно. Благодаря процессам релаксации устанавливается стационарное состояние, при котором приток энергии от электромагнитного поля в магнитную систему уравнивается оттоком энергии от этой системы в другие виды колебаний. Такой переход энергии и есть тот процесс диссипации, который учитывался чисто феноменологически членом с коэффициентом α в уравнении движения намагниченности Ландау–Лифшица–Гильберта.

В терминологии корпускулярных терминов возбуждение магнитной системы магнитоупорядоченного вещества электромагнитным полем есть уничтожение фотонов и рождение соответствующих магнонов, а процесс релаксации есть уничтожение таких магнонов и рождение других квазичастиц. Принято различать два процесса релаксации: спин-спиновый и спин-решеточный. При спин-спиновом рождаются новые магноны, т.е. энергия перераспределяется в пределах магнитной системы, при этом могут быть процессы как собственные — происходящие в идеальном кристалле, так и обусловленные неоднородностями. В собственных процессах участвуют три, четыре и более магнонов, и чем больше участвует магнонов, тем процесс менее вероятен. Закон сохранения импульса при таких процессах выполняется. Надо отметить, что при спин-спиновой релаксации энергия в конце концов попадает из магнитной системы в решетку, но в этом случае это уже процесс вторичный. Вклад собственных спин-спиновых процессов в релаксацию невелик, и ему соответствует ширина линии при однородном резонансе, например у $Y_3Fe_5O_{12}$ всего 0,1 Э, в то время как наблюдаемые величины у большинства ферритов порядка десятков и сотен эрстед. Гораздо большую роль играют процессы релаксации, связанные с неоднородностями. Такие процессы можно трактовать как рассеяние магнонов на дефектах. Дефектами в этом случае являются нарушения периодичности расположения магнитных ионов, блочность монокристаллов, поликристалличность образца, неоднородные упругие деформации, дислокации, поры, шероховатость поверхности образца. При рассеянии магнонов наиболее

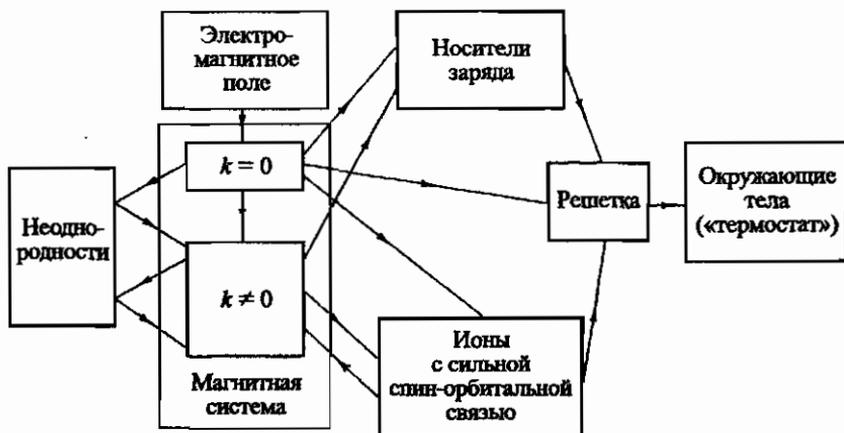


Рис. 7.26. Потоки энергии между системами магнитоупорядоченного вещества [Гуревич и Мелков, 1994]

вероятны двухмагнонные процессы, и закон сохранения импульса не выполняется.

Спин-решеточная релаксация происходит путем магнон-фононного взаимодействия, т.е. за счет преобразования магнонов в фононы, при этом процессы могут быть как двухчастичные — магнон преобразуется в фонон, так и с участием более двух частиц. Такие процессы происходят при соблюдении закона сохранения. Эффективность спин-решеточной релаксации зависит от того, насколько сильно магнитная система связана с решеткой, а это определяется спин-орбитальной связью магнитных ионов. Если основным состоянием является орбитальный синглет — как, например, у ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} , то связь слабая и вклад спин-решеточной релаксации невелик. Так, у $Y_3Fe_5O_{12}$ ширина линии однородного резонанса всего порядка 0,1 Э. У ионов с вырожденным основным орбитальным состоянием, таких как Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{3+} и большинство ионов редких земель, спин-орбитальная связь сильная, что приводит к малым временам релаксации (так называемые быстрорелаксирующие ионы) и, соответственно, к широким, порядка десятков и сотен эрстед, линиям резонанса. Даже небольшое содержание быстрорелаксирующих ионов может значительно увеличить ширину резонансной линии.

В случае веществ с существенной электропроводностью, таких как EuO и халькогенидные шпинели, весомый вклад в процесс релаксации вносит электропроводность. На рис. 7.26 показаны пути, по которым может происходить перекачка энергии из одной системы в другую в процессе релаксации.

Приложения

П.1. Единицы измерения в системах СГС и СИ

Величина		Единица СГС			
Наименование	Обозначение	Наименование	Русское обознач.	Междунар. обознач.	Размерность
Длина	l, d, h, R, r и др.	сантиметр	см	cm	L
Время	t	секунда	с	s	T
Скорость	v		см/с	cm/s	LT^{-1}
Угол	$\vartheta, \varphi, \rho, \gamma$	радиан	рад	rad	
Круговая частота, угловая скорость	ω		c^{-1}	s^{-1}	T^{-1}
Частота	f	герц	Гц	Hz	T^{-1}
Масса	m	грамм	г	g	M
Количество движения	p		г·см/с	g·cm/s	LMT^{-1}
Момент количества движения	P, s, S, L, J		г·см ² /с	g·cm ² /s	L^2MT^{-1}
Сила	F	дина	дин	dyn	LMT^{-2}
Давление	p		дин/см ²	dyn/cm ²	$L^{-1}MT^{-2}$
Работа, энергия, термодинамический потенциал	E, U, W, Φ	эрг	эрг	erg	L^2MT^{-2}
Плотность энергии, объемная плотность энергии	E, w		эрг/см ³	erg/cm ³	$L^{-1}MT^{-2}$
Поверхностная плотность энергии	σ		эрг/см ²	erg/cm ²	MT^{-2}
Температура	T	кельвин	К	K	Θ
Упругие деформации	$\vec{\epsilon}$				1
Упругие напряжения	$\vec{\sigma}$		дин/см ²	dyn/cm ²	$L^{-1}MT^{-2}$
Напряженность электрического поля	E				$L^{-1}M^{1/2}T^{-1}$

Наименование	Единица СИ			Отношение единиц СИ к СГС
	Русское обознач.	Международ. обознач.	Размерность	
метр	м	m	L	10^2
секунда	с	s	T	1
	м/с	m/s	LT^{-1}	10^2
радиан	рад	rad		1
	s^{-1}	s^{-1}	T^{-1}	1
герц	Гц	Hz	T^{-1}	1
килограмм	кг	kg	M	10^3
	кг · м/с	kg · m/s	LMT^{-1}	10^5
	кг · м ² /с	kg · m ² /s	L^2MT^{-1}	10^7
ньютон	Н	N	LMT^{-2}	10^5
паскаль	Н/м ² , Па	N/m ² , Pa	$L^{-1}MT^{-2}$	10
джоуль	Дж	J	L^2MT^{-2}	10^7
	Дж/м ³	J/m ³	$L^{-1}MT^{-2}$	10
	Дж/м ²	J/m ²	MT^{-2}	10^{-3}
кельвин	К	K	Θ	1
			1	1
паскаль	Па	Pa	$L^{-1}MT^{-2}$	10
	В/м	V/m	$LMT^{-3}I^{-1}$	$3,3356 \cdot 10^{-5}$

Величина		Единица СГС			
Наименование	Обозначение	Наименование	Русское обознач.	Международ. обознач.	Размерность
Поляризация	P				$L^{-1/2}M^{1/2}T^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость	ϵ				1
Электрическая индукция	D				$L^{-1/2}M^{1/2}T^{-1}$
Удельное сопротивление	ρ				T
Напряженность магнитного поля	H	эрстед	Э	Oe	$L^{-1/2}M^{1/2}T^{-1}$
Магнитная индукция	B	гаусс	Гс	G	$L^{-1/2}M^{1/2}T^{-1}$
Намагниченность	M	гаусс	Гс	G	$L^{-1/2}M^{1/2}T^{-1}$
Магнитный момент *)	μ		Гс · см ³	G · cm ³	$L^{5/2}M^{1/2}T^{-1}$
Магнитная восприимчивость	χ				1
Магнитная проницаемость	μ				1
Постоянная неоднородного обмена	A		эрг/см	erg/cm	$LM T^{-2}$
Магнитная анизотропия	k		эрг/см ³	erg/cm ³	$L^{-1}M T^{-2}$
Магнитоупругие постоянные	$B_{1,2}$		эрг/см ³	erg/cm ³	$L^{-1}M T^{-2}$
Константы магнитострикции	λ				1
Гиромангнитное отношение	γ		$c^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$	$s^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$	$L^{1/2}M^{-1/2}$
Параметр затухания Гильберта	α				1

*) Магнитный момент часто приводят в единицах $\text{emu} = \text{Гс} \cdot \text{см}^3 = \text{G} \cdot \text{cm}^3$ и, соответственно, намагниченность в emu/g , а магнитную восприимчивость в $\text{emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe})$.

Единица СИ				Отношение единиц СИ к СГС
Наименование	Русское обознач.	Международ. обознач.	Размерность	
	Кл/м ²	С/м ²	L ⁻² T ¹	2,9979 · 10 ⁵
	Ф/м	F/m	L ⁻³ M ⁻¹ T ⁴ I ²	8,9876 · 10 ⁹
	Кл/м ²	С/м ²	L ⁻² T ¹	2,9979 · 10 ⁵
	Ом · м	Ω · м	L ³ MT ⁻³ I ⁻²	1,1126 · 10 ⁻¹⁰
	А/м	A/m	L ⁻¹ I	1,2566 · 10 ⁻²
тесла	Тл	T	MT ⁻² I ⁻¹	10 ⁴
	А/м	A/m	L ⁻¹ I	10 ⁻³
	А · м ²	A · м ²	L ² I	10 ³
			1	1
	Гн/м	H/m	LMT ⁻² I ⁻²	10 ⁷
	Дж/м	J/m	LMT ⁻²	10 ⁵
	Дж/м ³	J/m ³	L ⁻¹ MT ⁻²	10
	Дж/м ³	J/m ³	L ⁻¹ MT ⁻²	10
			1	1
	c ⁻¹ · A ⁻¹ · м	s ⁻¹ · A ⁻¹ · m	LT ⁻¹ I ⁻¹	10 ³
			1	1

II.2. Единицы энергии и соотношения между ними

(Число в таблице указывает отношение единицы в соответствующей строке к единице в соответствующем столбце)

Единицы энергии	эрг	электронвольт (эВ)	обратный сантиметр (см ⁻¹)	кельвин (К)
эрг	1	$6,2415 \cdot 10^{11}$	$5,0341 \cdot 10^{15}$	$7,2429 \cdot 10^{15}$
электронвольт (эВ)	$1,6022 \cdot 10^{-12}$	1	$8,0655 \cdot 10^3$	$1,1604 \cdot 10^4$
обратный сантиметр (см ⁻¹)	$1,9864 \cdot 10^{-16}$	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	1	1,4398
кельвин (К)	$1,3807 \cdot 10^{-16}$	$8,6174 \cdot 10^{-5}$	0,69504	1

П.3. Физические константы

Постоянная	Обозначение и связь с другими постоянными	Величина в СИ
Скорость света в вакууме	c	$2,997925 \cdot 10^{10}$
Заряд электрона	e	$-4,80321 \cdot 10^{-10}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,10939 \cdot 10^{-28}$
Постоянная Планка	$\hbar = h/(2\pi)$	$1,05457 \cdot 10^{-27}$
Радиус Бора	$a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$	$5,29177 \cdot 10^{-9}$
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = e^2/(\hbar c)$	$7,29735 \cdot 10^{-3} \approx 1/137$
g -фактор электрона	$g = 2 \left[1 + \alpha/(2\pi) - 0,328\alpha^2/\pi^2 \right]$	2,002319
Магнетон Бора	$\mu_B = e \hbar/(2m_e c)$	$9,27402 \cdot 10^{-21}$
Магнитомеханическое отношение электрона	$\gamma_s = g_s e \hbar/(2m_e c) \approx g_s \mu_B/\hbar$	$1,76086 \cdot 10^7$
Магнитный момент нейтрона	μ_n	$9,66237 \cdot 10^{-24}$
Постоянная Больцмана	k	$1,38066 \cdot 10^{-16}$

Литература

- [Астров, 1960; 1961] Астров Д. Н. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 984; Там же. 1961. Т. 40. С. 1035.
- [Белов и др., 1979] Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. М.: Наука, 1979. 320 с.
- [Бозорт, 1956] Бозорт Р. *Ферромагнетизм*. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 784 с.
- [Боков и Волков, 1997] Боков В. А., Волков В. В. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 660.
- [Боков и др., 1995] Боков В. А., Волков В. В., Мажевский А., Петриченко Н. Л., Станкевич А. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 2966.
- [Боровик-Романов, 1960] Боровик-Романов А. С. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 1088.
- [Губанов, 1960] Губанов А. И. // ФТТ. 1960. Т. 2. С. 505.
- [Гуденаф, 1968] Гуденаф Д. *Магнетизм и химическая связь*. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
- [Гуревич и Мелков, 1994] Гуревич А. Г., Мелков Г. А. *Магнитные колебания и волны*. М.: Наука, 1994. 464 с.
- [Гуревич, 1997] Гуревич А. Г. // ISSEP. 1997. № 9. С. 100.
- [Дзялошинский, 1957] Дзялошинский И. Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1547.
- [Заморзаев, 1957] Заморзаев А. М. // Кристаллография. 1957. Т. 2. С. 15.
- [Киренский, 1937] Киренский Л. В. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 879.
- [Кринчик, 1985] Кринчик Г. С. *Физика магнитных явлений*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 336 с.
- [Ландау, 1930] Ландау Л. Д. // Zs. Phys. 1930. V. 64. P. 629.
- [Ландау, 1933] Ландау Л. Д. // Sow. Phys. 1933. V. 4. P. 675.
- [Ландау и Лифшиц, 1964] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*. М., 1964. 567 с.
- [Лисовский, 1979] Лисовский Ф. В. *Физика цилиндрических магнитных доменов*. М.: Сов. радио, 1979. 192 с.
- [Малоземов и Слозуски, 1982] Малоземов А., Слозуски Дж. *Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами*. М.: Мир, 1982. 382 с.
- [Ожогин, 1974] Ожогин В. И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ин-т атом. физ. им. И. В. Курчатова. Москва, 1974. 225 с.
- [Смит и Вейн, 1962] Смит Я., Вейн Х. *Ферриты*: Пер. с англ. / Под ред. Ю. П. Ирхина и И. Е. Старцевой. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.

- [Смоленский и Леманов, 1975] Смоленский Г. А., Леманов В. В. *Ферриты и их техническое применение*. Л.: Наука, 1975. 219 с.
- [Тавгер, 1958] Тавгер Б. А. // Кристаллография. 1958. Т. 3. С. 339.
- [Тавгер и Зайцев, 1956] Тавгер Б. А., Зайцев В. М. // ЖЭТФ. 1956. Т. 30. С. 564.
- [Тикадзуми, 1983; 1987] Тикадзуми С. *Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества*. М.: Мир, 1983. 304 с.; *Магнитные характеристики и практические применения*. М.: Мир, 1987. 422 с.
- [Четкин и др., 1985] Четкин М. В., Гарадецкий С. Н., Филатов В. Н., Курбатова Ю. Н., Гомонов С. В., Квливидзе В. А., Кадомцева М. Б. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 1445.
- [Шубников, 1951] Шубников А. И. *Симметрия и антисимметрия конечных фигур*. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 172 с.
- [Anderson, 1950] Anderson P. W. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 350.
- [Anderson, 1963] Anderson P. W. *Magnetism*. N.-Y., 1963. V. 1. P. 25.
- [Bizette & Tsai, 1954] Bizette H., Tsai B. // C. R. 1954. V. 238. P. 1575.
- [Bobeck, 1967] Bobeck A. H. // Bell Syst. Tech. J. 1967. V. 46. P. 1901.
- [Bobeck & Della Torre, 1975] Bobeck A. H., Della Torre E. *Magnetic Bubbles*. Amsterdam, 1975. P. 222.
- [Bozorth, 1937] Bozorth R. M. // J. Appl. Phys. 1937. V. 8. P. 575.
- [De Gennes, 1960] De Gennes P. G. // Phys. Rev. 1960. V. 118. P. 141.
- [Della Torre et al., 1975] Della Torre E., Hegedus C., Kadar G. // AIP Conf. Proc. 1975. V. 29. P. 89.
- [Gong et al., 1955] Gong G. et al. // 40th Annual Conference Magnetism and Magnetic Materials. Philadelphia, Pennsylvania, 1955. Abstracts. P. 22.
- [Gorter, 1950] Gorter E. W. // C. R. 1950. V. 230. P. 192.
- [Grossinger, 1981] Grossinger R. // Phys. Status Solidi (a). 1981. V. 66. P. 665.
- [Hagedorn, 1974] Hagedorn F. B. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 3129.
- [Hansen, 1978] Hansen P. // Proc. Int. School Phys. «Enrico Fermi». 1978. LXX. P. 56.
- [Hasegawa et al., 1975] Hasegawa R., Argyle B. E., Tao L. J. // AIP Conf. Proc. 1975. V. 24. P. 564.
- [Henry, 1952] Henry W. E. // Phys. Rev. 1952. V. 88. P. 559.
- [Jonker & van Santen, 1950] Jonker G. H., van Santen J. H. // Physica. 1950. V. 16. P. 337.
- [Kanamory, 1959] Kanamory J. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 10. P. 87; *Solid State Physics*. N.-Y.: Acad. Press. 1963. V. 14. P. 99.
- [Kittel, 1949] Kittel Ch. // Rev. Mod. Phys. 1949. V. 21. P. 541. [Рус. пер. в сб.: *Физика ферромагнитных областей*. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.]

- [Kooy & Enz, 1960] Kooy C., Enz U. // Philips Res. Repts. 1960. V. 15. P. 7.
- [Kosinski & Engemann, 1985] Kosinski R. A., Engemann J. // J. Magnet. Magn. Mat. 1985. V. 50. P. 229.
- [Maletta & Felsch, 1980] Maletta H., Felsch W. // Z. Phys. Ser. B. 1980. Bd. 37. S. 55.
- [Miles *et al.*, 1957] Miles P. A., Westphal W. B., von Hippel A. // Rev. Mod. Phys. 1957. V. 29. P. 279. [Рус. пер. в сб.: *Диэлектрическая спектроскопия* // Под ред. Г. А. Смоленского. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.]
- [Muser *et al.*, 1982] Muser D., Wenger L. E., van Dugneveldt A. J., Mydosh J. A. // Phys. Rev. B. 1982. V. 27. P. 3100.
- [Nagata *et al.*, 1979] Nagata S., Keesom P. H., Harrison H. R. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 1633.
- [Neel, 1948] Neel L. // Ann. de Phys. 1948. V. 3. P. 137. [Сокр. рус. пер. в сб.: *Антиферромагнетизм*. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.]
- [Panthenet, 1958] Panthenet R. // Ann. de Phys. 1958. V. 3. P. 424.
- [Roth, 1960] Roth W. L. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 2000.
- [Shull *et al.*, 1951a] Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O. // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 333.
- [Shull *et al.*, 1951b] Shull C. G., Wollan E. O., Koehler W. C. // Phys. Rev. 1951. V. 84. P. 912.
- [Snoek, 1949] Snoek J. L. // Physica. 1949. V. 15. P. 244.
- [Stout & Adams, 1942] Stout J. W., Adams H. E. // JACS. 1942. V. 64. P. 1535.
- [Stout & Griffel, 1949] Stout J. W., Griffel M. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 144.
- [Urushibara *et al.*, 1995] Urushibara A. *et al.* // Phys. Rev. 1995. V. B51. P. 14103.
- [Van den Handel *et al.*, 1952] Van den Handel J., Gijsman H. M., Poulis N. J. // Physica, 1952. V. 18. P. 862.
- [Van Vleck, 1932] Van Vleck J. H. *Theory of electrical and magnetic susceptibilities*. Oxford Univ. Press, 1932. 384 p.
- [Wollan & Koehler, 1955] Wollan E. O., Koehler W. C. // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 545.
- [Zener, 1951a] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 441.
- [Zener, 1951b] Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403.

Рекомендуемые книги

- Александров К. С., Федосеева Н. В., Слевакова И. П. *Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах*. Новосибирск: Наука, 1983. 193 с.
- Ахиезер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. *Спиновые волны*. М.: Наука, 1967. 368 с.
- Балбашов А. М., Червоненкис А. Я. *Магнитные материалы для микроэлектроники*. М.: Энергия, 1979. 217 с.
- Бамбуров В. Г., Борухович А. С., Самохвалов А. А. *Введение в физико-химию ферромагнитных полупроводников*. М.: Металлургия, 1988. 207 с.
- Барьяхтар В. Г., Иванов Б. А. *В мире магнитных доменов*. Киев: Наукова думка, 1986. 158 с.
- Барьяхтар В. Г., Иванов Б. А. *Магнетизм — что это?* Киев: Наукова думка, 1981. 193 с.
- Башкиров Ш. Ш., Либерман А. Б., Снявский В. Н. *Магнитная микроструктура ферритов*. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978. 181 с.
- Белов К. П. *Редкоземельные магнетики и их применение*. М.: Наука, 1980. 240 с.
- Белов К. П. *Ферриты в сильных магнитных полях*. М.: Наука, 1972. 200 с.
- Белов К. П. и др. *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*. М.: Наука, 1979. 320 с.
- Белов К. П. и др. *Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики*. М.: Наука, 1965. 320 с.
- Бердышев А. А. *Введение в квантовую теорию магнетизма*. Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. ун-та, 1992. 276 с.
- Бобек Э., Дела Торе Э. *Цилиндрические магнитные домены*. М.: Энергия, 1977. 190 с.
- Боровик Е. С., Мильнер А. С. *Лекции по ферромагнетизму*. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1960. 236 с.
- Боровик-Романов А. С. *Антиферромагнетизм // Итоги науки. Физ.-мат. науки. Т. 4 / Отв. ред. Я. Г. Дорфман*. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Браун У. Ф. *Микромагнетизм*. М.: Наука, 1979. 160 с.
- Вонсовский С. В. *Магнетизм микрочастиц*. М.: Наука, 1973. 279 с.
- Вонсовский С. В. *Магнетизм*. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- Вонсовский С. В. *Магнетизм*. М.: Наука, 1984. 208 с. (Проблемы науки и технич. прогресса.)
- Гинзбург С. Л. *Необратимые явления в спиновых стеклах*. М.: Наука, 1989. 152 с.

- Гуденаф Д. *Магнетизм и химическая связь*. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
- Гуревич А. Г. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*. М.: Наука, 1973. 592 с.
- Гуревич А. Г.; Мелков Г. А. *Магнитные колебания и волны*. М.: Наука, 1994. 464 с.
- Еременко В. В. *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*. Киев: Наукова думка, 1975. 471 с.
- Еременко В. В. и др. *Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков*. Киев: Наукова думка, 1989. 264 с.
- Завадский Э. А., Вальков В. И. *Магнитные фазовые переходы*. Киев: Наукова думка, 1980. 195 с.
- Залесский А. В. *Магнитные свойства кристаллов // Современная кристаллография*. Т. 4. М.: Наука, 1981.
- Звездин А. К. и др. *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*. М.: Наука, 1985. 296 с.
- Звездин А. К., Котов В. А. *Магнитооптика тонких пленок*. М.: Наука, 1988. 192 с.
- Ивановский В. И., Черникова А. А. *Физика магнитных явлений*: Учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1981. 288 с.
- Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. *Нейтроны и твердое тело: В 3 т. Т. 2: Нейтронография магнетиков*. М.: Атомиздат, 1981. 312 с.
- Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. *Магнитная нейтронография*. М.: Наука, 1966. 532 с.
- Каганов М. И., Цукерник В. М. *Природа магнетизма*. М.: Наука, 1982. 192 с. (Б-ка «Квант».)
- Калинников В. Т., Ракитин Ю. В. *Введение в магнетохимию*. М.: Наука, 1980. 302 с.
- Кондорский Е. И. *Зонная теория магнетизма: В 2 ч.* М.: Изд-во Моск. гос. ун-та. Ч. 1. 1976. 135 с.; Ч. 2. 1977. 94 с.
- Кринчик Г. С. *Физика магнитных явлений*: М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1985. 337 с.
- Крупичка С. *Физика ферритов: В 2 т.* М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.; Т. 2. 504 с.
- Кузьмин Е. В., Петраковский Г. А., Завадский Э. А. *Физика магнитоупорядоченных веществ*. Новосибирск: Наука, 1976. 287 с.
- Лисовский Ф. В. *Физика цилиндрических магнитных доменов*. М.: Сов. радио, 1979. 192 с.
- Лисовский Ф. В., Антонов Л. А. *Магнетизм и магнитные материалы: Терминологический справочник*. М.: Вагриус, 1997. 240 с.

- Малоземов А., Слонзуски Дж. *Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами*. М.: Мир, 1982. 382 с.
- Метфессель Э., Маттис Д. *Магнитные полупроводники*. М.: Мир, 1972. 405 с.
- Мишин Д. Д. *Магнитные материалы*. М.: Высш. шк., 1991. 384 с.
- Нагаев Э. Л. *Физика магнитных полупроводников*. М.: Наука, 1979. 431 с.
- Никифоров К. Г. *Многокомпонентные магнитные полупроводники*. Калуга: Изд-во Калуж. гос. пед. ун-та, 2000. 176 с.
- Пахомов А. С., Смольков Н. А. *Ферриты* // Итоги науки. Физ.-мат. науки. Т. 4 / Отв. ред. Я. Г. Дорфман. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Преображенский А. А. *Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы*. М.: Высш. шк., 1972. 288 с.
- Смарт Дж. *Эффективное поле в теории магнетизма*. М.: Мир, 1968. 272 с.
- Смит Я., Вейн Х. *Ферриты*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.
- Смоленский Г. А., Леманов В. В. *Ферриты и их техническое применение*. Л.: Наука, 1975. 219 с.
- Тикадзуми С. *Магнитные характеристики и практические применения*. М.: Мир, 1987. 422 с.
- Тикадзуми С. *Физика ферромагнетизма: Магнитные свойства вещества*. М.: Мир, 1983. 304 с.
- Туров Е. А. *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*. М.: Наука, 1963. 224 с.
- Туров Е. А. и др. *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*. М.: Физматлит, 2001. 560 с.
- Туров Е. А., Петров М. П. *Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках*. М.: Наука, 1969. 260 с.
- Тябликов С. В. *Методы квантовой теории магнетизма*. М.: Наука, 1975. 527 с.
- Уайт Р. М. *Квантовая теория магнетизма*. М.: Мир, 1985. 306 с.
- Фарзтинов М. М. *Физика магнитных доменов в антиферромагнетиках и ферритах*. М.: Наука, 1981. 155 с.
- Физика магнитных диэлектриков* / Отв. ред. Г. А. Смоленский. Л.: Наука, 1974. 454 с.
- Хандрих К., Кобе С. *Аморфные ферро- и ферримагнетики*. М.: Мир, 1982. 293 с.
- Хуберт А. *Теория доменных стенок в упорядоченных средах*. М.: Мир, 1977. 306 с.
- Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах*: Справочник / Под ред. Н. Н. Евтихеева и Б. Н. Наумова. М.: Радио и связь, 1987. 488 с.
- Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. *Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике*. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.

представляет

А. Г. Гуревич

Физика твердого тела

Студентам первых трех курсов университетов и технических университетов, изучающим физику твердого тела как самостоятельный предмет или как часть курса общей (или экспериментальной) физики.

В книге излагаются основные представления современной физики твердого тела, рассматриваются электрические, магнитные, механические и тепловые свойства твердых тел, а также основы экспериментальных методов, используемых для исследования, в частности, электронного и ядерного парамагнитных резонансов, эффекта Мёссбауэра и рассеяния нейтронов.

Особенностью книги является также то, что несколько большее внимание, чем во многих других учебниках, уделяется истории фундаментальных открытий.

Книга может быть использована как справочное пособие научными работниками и инженерами — разработчикам электронной аппаратуры, столкнувшимися с необходимостью ознакомиться с определенными вопросами физики твердого тела или вспомнить их.

Розничная продажа в Санкт-Петербурге:

маг. "Дом книги", Невский пр., 28, Литейный пр., 64, Пушкинская ул., 2
маг. "Новая техническая книга", Измайловский пр., 29

Оптовые закупки:

Санкт-Петербург: ООО "ИКС", т./ф.: (812) 251-41-10

Книга почтой через Интернет:

маг. "Озон", <http://www.ozon.ru>

маг. "Книги России", <http://books.ru>, почтовая версия: news@books.ru

ISBN 5-7940-0118-6



9 785794 001181

интернет-магазин

OZON.RU



20763369