

ГЛАВА I

МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Эта глава вводная. В ней дан краткий обзор необходимых сведений из физики магнитоупорядоченных диэлектриков, подробно освещенных в многочисленных монографиях по магнетизму [1–31].

§ 1. Типы магнитного упорядочения

В настоящее время известно огромное количество веществ (диэлектриков, полупроводников и металлов — как кристаллических, так и аморфных), обладающих магнитной структурой [2, 11, 21, 37]. Это означает, что в их состав входят парамагнитные атомы (ионы) с нескомпенсированными спиновыми магнитными моментами электронов, которые ориентированы определенным образом друг относительно друга. Среди таких веществ ферромагнетики встречаются наиболее редко и то, что этот тип магнитного упорядочения был обнаружен первым, объясняется яркими внешними проявлениями их внутреннего магнитного порядка. Опишем различные типы магнитного упорядочения.

1.1. Ферромагнетик — ФМ. По современной классификации это вещества, у которых магнитные моменты всех атомов ориентированы параллельно. В результате возникает макроскопический магнитный момент, равный сумме магнитных моментов всех атомов. В отсутствие внешнего магнитного поля такое полностью упорядоченное состояние часто оказывается термодинамически невыгодным и ФМ разбивается на домены — макроскопические области, внутри которых магнитные моменты электронов параллельны. Суммарный же момент образца при этом близок к нулю. Тогда говоря, что ферромагнетик (например, железо) не намагничен или, другими словами, находится в многодоменном состоянии. Для создания однодоменного состояния нужно приложить внешнее магнитное поле. Чтобы это состояние не разрушилось в отсутствие поля, принимаются специальные меры, препятствующие движению доменных стенок и повороту магнитных моментов внутри доменов. Подробнее о доменной структуре можно прочесть в [6, 15, 35]. В общем случае при магнитном упорядочении возникает несколько магнитных подрешеток, каждая из которых объединяет ионы с одинаковыми магнитными моментами. Точнее говоря, магнитные

ионы одной подрешетки трансляционно инвариантны, т.е. переводятся друг в друга целым числом элементарных трансляций кристаллической решетки. При этом число магнитных подрешеток определяется числом магнитных атомов (ионов) в элементарной ячейке, учитывающей магнитный порядок. Такая магнитная ячейка может состоять из одной или нескольких элементарных ячеек кристалла. В этих терминах ФМ — это вещества с одной магнитной подрешеткой.

1.2. Ферримагнетики. Это вещества с несколькими магнитными подрешетками (с намагниченностями M_i), причем обменное взаимодействие между подрешетками ориентирует их так, что суммарный магнитный момент $M = \sum M_i$ не равен нулю. В простейшем случае есть две коллинеарные подрешетки с различными магнитными моментами $M_1 \neq M_2$, ориентированные антипараллельно, так что $M = M_1 - M_2 \neq 0$. Для трех и более подрешеток коллинеарная ориентация вовсе не обязательна. Классическим примером ферримагнетика является железо-иттриевый гранат (ЖИГ) $Y_3Fe_5O_{12}$ с двадцатью магнитными подрешетками.

1.3. Антиферромагнетики — АФМ. В отличие от ферримагнетиков, у АФМ сумма магнитных моментов подрешеток равна нулю. В простейшем случае у АФМ две эквивалентные антипараллельные подрешетки: $M_1 = -M_2$. Антиферромагнитное упорядочение встречается, например, у окислов MnO , FeO , CoO и фторидов MnF_2 , CoF_2 , FeF_2 .

1.4. Антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом. В отличие от чистых АФМ, они характеризуются малой неколлинеарностью подрешеток, вызванной специфическим релятивистским взаимодействием Дзялошинского — Мориа. Поскольку это взаимодействие существенно слабее обменного, результирующий магнитный момент M оказывается существенно меньшим, чем намагниченность каждой подрешетки. Такими структурами обладают, например, $\alpha-Fe_2O_3$, NiF_2 , $MnCO_3$, $CoCO_3$.

1.5. Геликоидальные структуры или гелимагнетики характеризуются более сложными типами упорядочения, которые нельзя описать в терминах магнитных подрешеток. Если имеется один магнитный атом на элементарную ячейку кристалла (в парамагнитной фазе), то такую структуру можно представить, например, как "стационарную волну магнитного момента"

$$\mu_{jz} = \mu_z, \quad \mu_{jx} = \mu_{\perp} \cos qR_j, \quad \mu_{jy} = \mu_{\perp} \sin qR_j. \quad (1.1)$$

Здесь μ_j — намагниченность иона в узле R_j , q — волновой вектор спирали, несоизмеримый с периодом обратной решетки. В так называемой простой $S-S$ -спирали полный магнитный момент кристалла равен нулю ($\mu_z = 0$). Такое упорядочение будет антиферромагнитным. Если $\mu_z \neq 0$, то спираль называется конической или ферромагнитной. Известны также более сложные спирали, в которых μ_z периодически зависит от номера иона. Спиральной магнитной структурой обладают при низких температурах многие редкоземельные металлы. Эти структуры были обнаружены также в сплаве $MnAu_2$, в соединениях MnI_2 и т.д.

Нужно сказать, что приведенная классификация является до некоторой степени условной так же, как и всякая попытка втиснуть реальный мир в формальную схему. Так, например, нет резкой границы между АФМ со слабым ферромагнетизмом и ферримагнетиком, между гелимагнетиком,

у которого период спирали соизмерим с кристаллохимическим периодом и многоподрешеточным АФМ. Более подробно обо всех этих проблемах — о типах магнитного порядка, его связи с симметрией кристалла и т.п. — можно прочесть в монографиях [23, 30], работах Л.Д. Ландау [38] и И.Е. Дзялошинского [78].

§ 2. Обменное взаимодействие и модель Гейзенберга

2.1. Обменное взаимодействие в молекуле водорода. Как хорошо известно, обменное взаимодействие имеет электростатическую природу и связано с принципом Паули, запрещающим двум электронам находиться в одном квантовомеханическом состоянии. Проще всего происхождение обменного взаимодействия можно продемонстрировать на примере молекулы водорода. Гамильтониан $\mathcal{H}$ такой системы состоит из гамильтонианов $\mathcal{H}_a$ и $\mathcal{H}_b$ двух атомов и гамильтониана V_{ab} их взаимодействия между собой:

$$V_{ab} = e^2 [1/R_{ab} + 1/R_{12} - 1/R_{a2} - 1/R_{b1}], \quad (2.1)$$

где R_{ab} — расстояние между ядрами, R_{12} — между электронами, R_{a2} и R_{b1} — между электроном и "чужим" протоном. Поскольку $\mathcal{H}$ не зависит от спиновых переменных S_1, S_2 , волновую функцию молекулы следует искать в мультипликативном виде. В соответствии с принципом Паули Ψ -функция должна быть антисимметричной относительно перестановки электронов. Поскольку в состоянии с полным спином системы $S = 1$, спины электронов параллельны, спиновая часть Ψ -функции будет симметричной. Поэтому ее координатная часть φ будет антисимметричной. Соответственно в состоянии с антипараллельными спинами, когда $S = 0$, функция φ будет симметричной. Ограничиваясь первым порядком теории возмущений по энергии взаимодействия V , построим функции нулевого приближения $\varphi_{\pm}(R_1, R_2)$ из волновых функций атомов водорода $\varphi(R_{\alpha i})$, состоящих из i -го электрона ($i = 1, 2$) и α -ядра ($\alpha = a, b$):

$$\varphi_{\pm}(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(R_{a1})\varphi(R_{b2}) \pm \varphi(R_{a2})\varphi(R_{b1})] / \sqrt{1 \pm \gamma^2}, \quad (2.2)$$

где γ — интеграл перекрытия. В этом приближении энергии связи $E_{\pm}$ и молекулы водорода в состоянии с $S = 0$ и $S = 1$ соответственно имеют вид

$$E_{\pm} = \int \varphi_{\pm}^2(R_1, R_2) V dR_1 dR_2 = [A(R_{ab}) \pm B(R_{ab})] / (1 \pm \gamma^2), \quad (2.3)$$

$$A(R_{ab}) = \int V \varphi^2(R_{a1}) \varphi^2(R_{b2}) dR_1 dR_2, \quad (2.4)$$

$$B(R_{ab}) = \int V \varphi(R_{a1}) \varphi(R_{b1}) \varphi(R_{a2}) \varphi(R_{b2}) dR_1 dR_2.$$

С помощью численного расчета по этим формулам можно убедиться, что функция $E_{-}(R_{ab}) > 0$ и монотонно убывает с увеличением расстояния между ядрами R_{ab} , а функция $E_{+}(R_{ab})$ имеет резкий минимум при некотором $R_{ab} = R_0$, причем $E_{+}(R_0) < 0$. Это означает, что два атома водорода могут образовывать молекулу только в состоянии с антипараллельными спинами. Приведенное здесь квантовомеханическое объяснение гомеополарной химической связи принадлежит Гейтлеру и Лондону [67]. Как нетрудно увидеть из (2.4), величина $A(R)$ определяет кулонов-

скую энергию взаимодействия двух атомов в предположении, что первый электрон "принадлежит" только ядру a , а второй — ядру b . При увеличении расстояния между атомами эта энергия убывает как R_{ab}^{-1} . Величина $B(R)$ представляет собой недиагональный матричный элемент электростатической энергии V между состоянием $\langle a1, b2 |$, в котором первый электрон принадлежит атому a , второй — атому b , и состоянием $|a2, b1 \rangle$, в котором электроны обменялись местами. Так как $B(R)$ отличен от нуля только из-за перекрытия электронных оболочек, то $B(R)$ убывает с расстоянием экспоненциально.

Рассмотренный нами простой пример показывает, как чисто квантовый эффект обмена электронов приводит к взаимодействию между атомами, зависящему от суммарного спина атома S , несмотря на то, что гамильтониан взаимодействия не зависит от спиновых переменных. Два выражения (2.3) для энергий взаимодействия $E_{\pm}$ в состояниях с полным спином $S = 0$ и $S = 1$ можно записать единым образом, используя спиновые переменные S_1, S_2 :

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= E - JS_1 \cdot S_2, \\ E &= \frac{3}{4}E_- + \frac{1}{4}E_+, \quad J = E_- - E_+. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Мы учли здесь, что собственные значения оператора $S_1 S_2 = 3/4$ в синглетном состоянии (при $S = 1$) и $S_1 S_2 = 1/4$ в триплетном (при $S = 0$). Зависящую от спина часть (2.5) называют гамильтонианом обменного взаимодействия и обозначают

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -JS_1 \cdot S_2. \quad (2.6)$$

Величина J называется *обменным интегралом*. Если $J < 0$ (как в нашем примере), то выгодна антипараллельная ориентация спинов, тогда говорят, что обменное взаимодействие *антиферромагнитно*. При $J > 0$ устанавливается параллельная ориентация спинов и обмен называется *ферромагнитным*.

Оператор (2.6) широко известен как *гейзенберговский гамильтониан*, хотя в такой форме он был впервые получен П. Дираком, а его впервые использовал в теории магнетизма Ван-Флек. Однако именно Гейзенберг после возникновения квантовой механики показал, что взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению, имеют квантовомеханическую природу, обусловленную принципом Паули. Первоначальная же идея о том, что спонтанная намагниченность возникает из-за специфического взаимодействия между магнитными атомами, выдвинута впервые Пьером Вейссом в 1907 году. Правда, его оценка температуры перехода T_c по магнитному дипольному взаимодействию дала $T_c \approx 0,25$ К, которое на четыре порядка меньше фактического значения. Но перед лицом такой неудачи он проявил неиссякаемый оптимизм, заявив, что "данная трудность должна рассматриваться не как возражение против теории (молекулярного поля), а как стимул для поиска новых идей в теории строения атома". И эти идеи были сформулированы через двадцать лет!

2.2. Внутриатомный обмен. Как правило, магнитные атомы имеют несколько валентных электронов, поэтому возникает вопрос об обменном взаимодействии между ними. Отличие этого случая от рассмотренного выше заключается, во-первых, в том, что энергия взаимодействия

включает только взаимодействие между электронами

$$V = e^2/R_{12}, \quad (2.7)$$

и, во-вторых, в том, что координатные части волновых функций $\varphi_\alpha(R)$ и $\varphi_\beta(R)$ различных квантовомеханических состояний электронов на одном атоме α и β ортогональны. Поэтому их интеграл перекрытия γ равен нулю и выражение (2.3) упрощается:

$$E_{\pm} = A \pm B. \quad (2.8)$$

Тогда из (2.4) и (2.5) следует простое выражение для J :

$$J = 2B = \int \rho^*(R_1) (e^2/R_{12}) \rho(R_2) dR_1 dR_2, \quad (2.9)$$

$$\rho(R) = \varphi_\alpha(R) \varphi_\beta^*(R). \quad (2.10)$$

Применив преобразования Фурье, можно получить

$$J = \frac{e^2}{2\pi^2} \int dk \frac{|\rho(k)|^2}{k^2}. \quad (2.11)$$

Таким образом, внутриатомный обмен является ферромагнитным и стремится выстроить спины валентных электронов одного атома параллельно друг другу. Отсюда следует известное правило Хунда: *из всех состояний атома с одной и той же конфигурацией (числом валентных электронов) наименьшее значение энергии имеет состояние с максимально возможным спином*. Обменный интеграл (2.10) не имеет малости перекрытия волновых функций. По порядку величины он совпадает с кулоновской энергией двух электронов на одном центре, т.е. имеет атомный масштаб 1 эВ. Этот вклад в энергию обычно значительно больше всех остальных, и поэтому можно считать, что магнитные моменты валентных электронов жестко связаны между собой и в межатомных взаимодействиях они проявляются как единый большой магнитный момент с соответствующим спином атома $S > 1/2$.

2.3. Межатомный обмен "длинных спинов": $S_a, S_b > 1/2$. Рассмотрим обменное взаимодействие двух атомов, находящихся в состоянии с полным спином атома S_a и S_b . Волновые функции атомов антисимметричны относительно перестановки N_a электронов на атоме a и N_b электронов на атоме b . Из них нужно составить полностью антисимметричную волновую функцию, включающую перестановку электронов между атомами. При этом каждому из допустимых типов перестановочной симметрии пространственной волновой функции соответствует определенное значение суммарного спина S (подробнее об этом см., например, в монографии [30]). Следовательно, каждому S соответствует свое значение энергии системы двух атомов $E(S)$. Полный спин системы пробегает $2S_b + 1$ значений (для определенности мы считаем, что $S_a > S_b$) от $S_a - S_b$ до $S_a + S_b$, и соответственно энергия двух атомов может принимать $2S_b + 1$ значений. Их можно описать с помощью эффективного спинового гамильтониана имеющего $2S_b + 1$ констант:

$$E(S) = E - J_{ab}^{(1)} S_a S_b - J_{ab}^{(2)} (S_a S_b)^2 - \dots - J_{ab}^{(2S_b)} (S_a S_b)^{2S_b}. \quad (2.12)$$

Это означает, что гамильтониан обменного взаимодействия двух многоэлектронных атомов не имеет, вообще говоря, простого гейзенберговско-

го вида (2.6). Существенно, однако, что в первом приближении по перекрытию волновых функций атомов a и b , когда учитывается обмен лишь одной парой электронов между атомами, все $J_{ab}^{(i)}$, кроме $J_{ab}^{(1)}$, равны нулю (Г.М. Недлин, [187]). Поэтому, как правило, можно использовать гейзенберговское приближение (2.6) и для обменного взаимодействия между многоэлектронными атомами. Лишь в редких случаях учитывают слагаемое, пропорциональное $J_{ab}^{(2)}$, называя его *биквадратным обменом*.

2.4. Косвенные обменные взаимодействия. Нужно сказать, что в магнитных диэлектриках парамагнитные ионы, как правило, не являются ближайшими соседями и разделены диамагнитным ионом (кислородом, фтором). Поэтому их волновые функции не перекрываются и их прямое обменное взаимодействие, о котором шла речь выше, отсутствует.

Однако обменное взаимодействие возникает при учете членов более высоких порядков теории возмущения по интегралам перекрытия волновых функций парамагнитного и диамагнитного ионов. Один из механизмов такого обмена, предложенный А. Крамерсом и П. Андерсеном [39], связан со смешиванием состояния магнитного и немагнитного ионов. Действительно, даже в ионных кристаллах электроны не локализованы полностью на ионах, и существует отличная от нуля вероятность того, что один из электронов диамагнитного иона c (обозначим его $1c$) перейдет на соседний парамагнитный ион a . Так как исходный гамильтониан системы не зависит от спинов, этот переход произойдет без переворота спина. В результате спин электрона $1c$ остается антипараллельным спину второго, теперь уже неспаренного электрона на ионе (электрона $2c$). Поэтому два обменных взаимодействия — обмен неспаренного электрона иона a с пришельцем $1c$ и обмен электрона другого парамагнитного иона b с неспаренным электроном $2c$ на ионе c — приведут к тому, что полная энергия тройки ионов $a - c - b$ будет зависеть от взаимной ориентации спинов S_a и S_b . Это и означает возникновение обменного взаимодействия парамагнитных ионов a и b , разделенных диамагнитным ионом c . Такое взаимодействие получило название *суперобмена* или *косвенного обмена*. Существует и ряд других механизмов непрямого обмена, соответствующих различным слагаемым теории возмущений для энергии тройки ионов $a - c - b$. (См., например, обзоры [39, 40], монографию [30] и др.).

Понятно, что вычисление обменных интегралов для конкретных кристаллов — чрезвычайно громоздкая задача, требующая применения вычислительных машин, привлечения данных по спектроскопии ионов, необходимых для разумного выбора исходных волновых функций и т.д. и т.п. Все это, разумеется, не является нашей задачей. Впредь мы будем считать обменный интеграл J_{ab} между ионами кристалла a и b феноменологической константой, величину которой можно определить экспериментально. При изучении нелинейных свойств спиновых волн в этой книге мы будем исходить из гейзенберговского приближения для обменного гамильтониана магнетика:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{a,b} J_{ab} S_a S_b. \quad (2.13)$$

Весь этот параграф не следует рассматривать как вывод формулы для $\mathcal{H}_{\text{ex}}$. Мы хотели лишь продемонстрировать два обстоятельства: во-первых,

то, что природа обменного взаимодействия проста: это часть кулоновского взаимодействия электронов, связанная с принципом Паули. Во-вторых, то, что конкретное вычисление обменных интегралов в реальных кристаллах не только затруднительно, но и не обязательно при изучении нелинейных свойств спиновых волн.

§ 3. Релятивистские взаимодействия

Обменное взаимодействие является самым сильным, но не единственным взаимодействием между магнитными ионами магнетика. Наряду с ним важную роль играют релятивистские взаимодействия: диполь-дипольное между магнитными моментами электронов и спин-орбитальное между спиновыми и орбитальными моментами электрона. Во-первых, они приводят к появлению эффективной энергии анизотропии, устанавливающей выделенные направления намагниченности относительно кристаллографических осей. Во-вторых, они приводят к возникновению процессов, в которых не сохраняется число спиновых волн. В результате устанавливается полное термодинамическое равновесие в системе. Более подробно эти вопросы будут обсуждаться ниже. Здесь же мы только выпишем и обсудим выражение для энергии этих взаимодействий. Начнем с магнитного диполь-дипольного

$$\mathcal{H}_{dd} = 2\mu^2 \sum_{a,b} R_{ab}^{-5} [(S_a S_b) R_{ab}^2 - 3(S_a R_{ab})(S_b R_{ab})]. \quad (3.1)$$

Здесь так же, как и раньше, $R_{ab} = R_a - R_b$ — расстояние между атомами. Энергия диполь-дипольного взаимодействия в расчете на один атом есть $4S^2\mu^2/a^3$, где a — постоянная решетки. Соответствующее ей значение температуры магнитного упорядочения порядка 0,25 К. Это значительно меньше, чем экспериментально наблюдаемая температура Кюри T_c , лежащая в пределах от 10 до 1000 К, обусловленная обменным взаимодействием.

Другим релятивистским взаимодействием является спин-орбитальное, оператор которого имеет вид

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda(LS). \quad (3.2)$$

Здесь L и S — операторы механического и спинового моментов атома, λ — параметр связи. По порядку величины $\lambda \approx (v/c)^2 E_a$, где v — характерная скорость электрона в атоме, c — скорость света, E_a — атомная энергия порядка 1 Ридберга, т.е. 10 эВ. Обычно $\lambda \approx 10^{-2}$ эВ. Энергия (3.2) зависит от ориентации S относительно L . С другой стороны, энергия иона в "кристаллическом" электрическом поле зависит от ориентации L относительно решетки, ибо различным L_z соответствуют разные волновые функции. Поэтому во втором порядке теории возмущений по гамильтониану (3.2) возникает зависимость энергии иона от ориентации его спина относительно кристаллографических осей. Ее можно описать эффективным спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{ef}^{(2)} = \lambda_{\alpha\beta}^{(2)} S_\alpha S_\beta, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (3.3)$$

в котором $\lambda^{(2)} \approx \lambda^2/\Delta$, где Δ — расщепление уровней иона с различными L кристаллическим полем. Так как $\Delta \approx 1$ эВ, то $\lambda^{(2)} \approx 10^{-4}$ эВ ≈ 1 К.

Если же основное состояние иона синглетное ($L = 0$), то $\lambda^{(2)}$ еще меньше, ибо тогда анизотропия возникает из-за примесей состояний с $L \neq 0$ в основном состоянии. В результате в различных кристаллах $\lambda^{(2)} \approx \approx 0,01 \div 1$ К, что соответствует эффективному полю кристаллографической анизотропии $H_a \approx 0,1 \div 10$ кЭ. В одноосных кристаллах $\lambda_{\alpha\beta}^{(2)} = = \tilde{\lambda} \delta_{\alpha\beta} + \tilde{\lambda}_1 \delta_{zz}$. При $\tilde{\lambda}_1 < 0$ поле анизотропии стремится ориентировать спины по оси z . Тогда говорят, что "кристалл имеет анизотропию типа легкая ось". При $\lambda_1 > 0$ анизотропия ориентирует спины перпендикулярно оси z . Это анизотропия типа легкая плоскость.

Если же ближайшее окружение иона имеет кубическую симметрию, то $\tilde{\lambda}_1 = 0$ и $\mathcal{H}_{ef}^{(2)} = \text{const}$. Тогда во втором порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию (3.2) кристаллографическая анизотропия отсутствует. Она возникает только в четвертом порядке. При этом

$$\mathcal{H}_{ef}^{(4)} = \lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} S_{\alpha} S_{\beta} S_{\gamma} S_{\delta}, \quad (3.4)$$

где $\lambda^{(4)} \approx \lambda^4 / \Delta^3 \ll \lambda^{(2)} \ll \lambda$. Соответствующее поле кубической анизотропии будет еще меньше, чем поле одноионной анизотропии H_a , — порядка единиц — десятков Эрстед. В зависимости от знака определенной комбинации констант в (3.4) легкой осью будет направление $[111]$ или $[100]$.

В заключение нужно сказать, что учет перекрытия волновых функций ионов вместе со спин-орбитальным взаимодействием приводит к эффективному гамильтониану в виде (3.3), в котором спины принадлежат соседним атомам i, j , именно $\mathcal{H}_D \propto S_{\alpha i} S_{\beta j}$. Как уже отмечалось, это взаимодействие может привести к слабой неколлинеарности подрешеток [39, 23].

§ 4. Структура конкретных кристаллов

Мы не собираемся сколько-нибудь подробно описывать и классифицировать типы магнитных кристаллов. Для этого существуют специальные монографии [4, 11, 23, 31], обзоры [14], главы в книгах [2, 5, 6, 16, 21]. Здесь мы приведем структуры лишь тех магнетиков, которые наиболее часто используются в экспериментах.

4.1. Кристаллы со структурой шпинели. Они интересны тем, что на них была впервые проверена теория ферримagnetизма Нееля [2], представляющая обобщение теории молекулярного поля Вейсса на случай нескольких магнитных подрешеток. Структуру шпинели имеет большинство двойных окислов переходных металлов с формулой $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. Здесь A^{2+} и B^{3+} обозначают двух- и трехзарядные ионы металлов. Шпинели образованы почти плотной упаковкой кислорода. Ионы металла расположены в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, окруженных шестью и четырьмя ионами кислорода соответственно. Элементарная ячейка шпинели состоит из восьми формульных единиц (AB_2O_4) и содержит 32 атома кислорода, образующих 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических узлов. Их обозначают буквами d и a соответственно. Ячейка образует куб с ребром $a \approx 8,5$ Å, состоящий из восьми октантов (кубиков с ребром $a/2$)

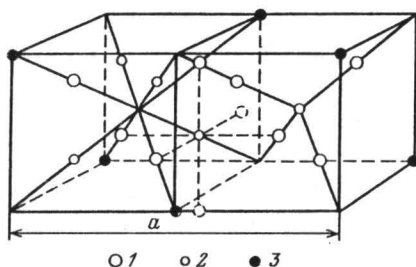
двух типов, каждый из которых характеризуется одинаковым расположением ионов. Октанты различных типов имеют общую грань (рис. 4.1).

В так называемых нормальных шпинелях катионы А находятся в тетраэдрических узлах, В — в октаэдрических. Это, например, ферриты ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 .

В "обращенных" шпинелях катионы А и половина катионов В находятся в октаэдрах, вторая половина катионов В — в тетраэдрах. Это, например, ферриты марганца, лития, никеля. Феррит MgFe_2O_4 занимает промежуточное положение.

Если оба металла А и В парамагнитны, то шпинель, как правило, является ферромагнетиком с преобладающим междоузельным обменом

Рис. 4.1. Два из восьми октантов элементарной ячейки шпинели: 1 — кислород; 2 — металл в октаэдрических узлах d ; 3 — металл в тетраэдрических узлах a

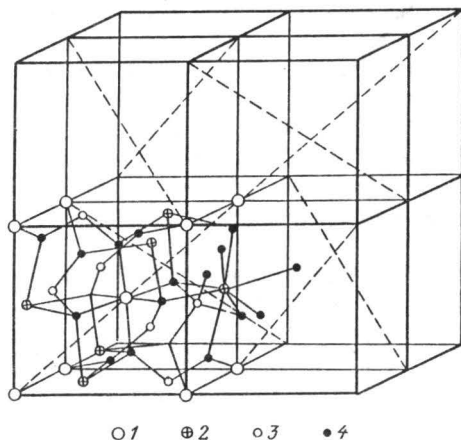


$|J_{AB}| \gg |J_{AA}|$, $|J_{BB}|$ антиферромагнитного знака. Намагниченности подрешеток А и В при этом антипараллельны.

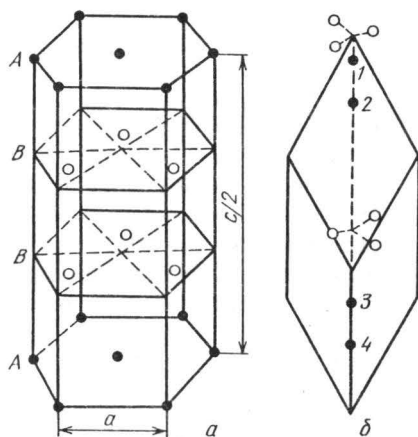
Нормальные шпинели ZnFe_2O_4 и CdFe_2O_4 , в которых магнитные ионы занимают только эквивалентные (октаэдрические) позиции, являются антиферромагнетиками. Это связано с антиферромагнитным знаком В — В-обмена, разбивающего совокупность узлов В на две магнитные подрешетки.

4.2. Кристаллы со структурой граната. Железо-иттриевый гранат (ЖИГ) — удивительное явление природы! В физике магнетиков он сыграл такую же роль, как германий в физике полупроводников, кварц в акустике кристаллов. Это произошло по ряду причин. Во-первых, у него высокая температура Кюри $T_c = 560$ К, позволяющая проводить эксперимент при комнатной температуре. Во-вторых, несмотря на то, что элементарная ячейка состоит из 80 атомов, каждый из которых должен найти свое единственное правильное положение, кристаллы ЖИГ научились выращивать так хорошо, что затухание звука в нем меньше, чем в кварце. В-третьих, он обладает самой узкой из известных в настоящее время линией ферромагнитного резонанса и самым малым затуханием спиновых волн. Все это делает его незаменимым не только в технике СВЧ, но и в экспериментальной физике магнетиков при изучении новых эффектов и явлений.

Элементарная ячейка ЖИГ — это половина куба с ребром $a = 12,38$ Å, состоящим из 4 одинаковых октантов — кубиков с ребром $a/2$, вмещающих по одной формульной единице (рис. 4.2). Расположение атомов в октанте не обладает кубической симметрией. Однако в элементарной ячейке октанты ориентированы так, что в целом она кубическая — группа симметрии O_h . Вершины и центры каждого октанта заняты катионами Fe^{3+}



○ 1 ⊕ 2 ○ 3 • 4



Р и с. 4.2. Элементарная ячейка структуры граната: 1 – позиции a ; 2 – позиции c ; 3 – d ; 4 – ионы кислорода

Р и с. 4.3. Нижняя половина элементарной ячейки CsMnF_3 (A и B – ионы марганца) (a); элементарная ячейка FeO_3 , Cr_2O_3 : 1, 2, 3, 4 – ионы металла (b)

в октаэдрическом окружении (так называемая позиция a). Их координаты в первом октанте можно записать в виде: 0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0; 1/2,1/2,1/2; 1/4, 1/4,1/4. Всего в элементарной ячейке 8 позиций a . Имеются также 12 тетраэдрических позиций (12 d), занятых анионами Fe^{3+} , и 12 додекаэдрических позиций (12 c), занятых анионами Y. Их координаты в первом октанте: позиции (12 d) 3/8,0,1/4; 1/4,3/8,0; 0,1/4,3/8; позиции (12 c) 1/8,0,1/4; 1/4,1/8,0; 0,1/4,1/8.

Анионы кислорода занимают общие положения. Позиции всех 80 атомов в элементарной ячейке $(\text{Y}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_3^{2+}\text{O}_{12})_4$ указаны, например, в монографии [31]. Итак, в ЖИГ есть две неэквивалентные позиции парамагнитных ионов железа – a и d . Поэтому в грубом приближении иногда считают ЖИГ двухподрешеточным ферримагнетиком. Однако это приближение не имеет области применимости (И.В. Колоколов, В.С. Львов, В.Б. Черепанов [122, 123]). При $T < 150$ К возбуждена только одна ветвь спектра спиновых волн, и ЖИГ можно считать ферромагнетиком. При больших T необходимо учитывать возбуждения по крайней мере еще четырех ветвей спектра.

Кроме иттриевого известны редкоземельные феррогранаты $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где $R = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Tm}$. У них редкоземельная подрешетка также магнитна, и число магнитных подрешеток еще больше, чем в ЖИГ.

4.3. Кристаллы с гексагональной структурой. Они характеризуются пространственной группой D_{6h}^4 . Опишем вначале антиферромагнетик (АФМ) CsMnF_3 , на котором Л.А. Прозоровой, Б.Я. Котюжанским и их коллегами были проведены очень интересные эксперименты по параметрическому возбуждению спиновых волн. Его элементарная ячейка содержит 6 формульных единиц, ионы Mn занимают два неэквивалентных положения A (2 иона) и B (4 иона) в центрах октаэдров, образованных ионами фтора

(рис. 4.3). Позиции А: $0,0,1/2$. Позиции В: $1/3,2/3,u$; $1/3, 2/3,-u$; $2/3,1/3,1/2+u$; $2/3,1/3,-u$. Таким образом, в решетке чередуются слои Мп А и В в последовательности АВВАВВА. В каждой плоскости упорядочение ферромагнитное, моменты лежат в плоскости, моменты всех соседних плоскостей антипараллельны. Таким образом, CsMnF_3 является чистым АФМ. В отличие от него, соединения RbNiF_3 , TlNiF_3 , CsFeF_3 кристаллизующиеся в той же структуре, являются ферримagnetиками. В этих кристаллах наблюдается сильный антиферромагнитный А — В-обмен и слабый ферромагнитный В — В-обмен. Поэтому эти кристаллы можно рассматривать как квазидвумерные, образованные тройками сильно связанных ВАВ-плоскостей: (ВАВ) (ВАВ) ... Все моменты лежат в базисной плоскости, магнитное упорядочение плоскостей типа $(+ - +)(+ - +)(+ - +) \dots$

В рассмотренной здесь структуре кристаллографическое окружение каждого магнитного иона характеризуется осью симметрии шестого порядка. Анизотропия в базисной плоскости возникает только в шестом порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию и поэтому оказывается очень малой: $H \approx 1 \text{ Э}$. В то же время одноосная анизотропия (типа легкой плоскости), возникающая во втором порядке теории возмущений, довольно велика — поле анизотропии порядка 10 кЭ .

4.4. Кристаллы с ромбоэдрической структурой. Наиболее примечательными представителями являются $d\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 . На них была проверена теория Дзялошинского, связывающая возникновение слабого ферромагнетизма в АФМ с симметрией магнитного упорядочения [39, 23]. Пространственная группа этих кристаллов — D_{3d}^6 . В элементарную ячейку входят две формульные единицы, т.е. четыре магнитных иона, расположенные на оси третьего порядка. Они упорядочены антиферромагнитно. При определенной последовательности чередования знаков спинов в элементарной ячейке возможен слабый ферромагнетизм, причем только тогда когда моменты лежат в базисной плоскости [39]. Эти условия реализуются в MnCO_3 при $950 > T > 250 \text{ К}$. И действительно, экспериментально обнаружено, что это вещество обладает слабым ферромагнитным моментом в указанном интервале температур. Что касается Cr_2O_3 , то в нем чередование спинов другого типа и в полном соответствии с теорией магнитный момент в нем отсутствует. К ромбоэдрическим кристаллам относятся также $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — АФМ с анизотропией типа легкой плоскости со слабым ферромагнетизмом. Его температура Нееля — 32 К . Это вещество используется в экспериментах по параметрическому возбуждению спиновых волн. В отличие от CsMnF_3 , оно обладает слабым ферромагнетизмом.

4.5. Другие магнитные структуры. Их мы подробно описывать не будем. Перечислим только некоторые кристаллы со структурой перовскита (CaTiO_3), имеющие формулу ABX_3 , где X — кислород или фтор, А и В — металлы [46, 47], это YFeO_3 , KMnF_3 , RbCoF_3 . Интересны магнитные кристаллы со структурой каменной соли: АФМ, MnO , FeO , CoO , NiO , ферромагнетики: EuO , EuS , EuSe (при $T < 2,8 \text{ К}$). Подчеркнем, что в большом списке упомянутых кристаллов только эти три соединения европия являются простыми ФМ — с одной магнитной решеткой.