

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М. Н. МИХЕЕВА

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

Под редакцией

В. В. Устинова, Н. В. Мушникова, В. Ю. Ирхина

Екатеринбург

2020

УДК 537.6
ББК 22.334
Ф50

Ф50 Физика магнитных материалов и наноструктур / Под ред. В. В. Устинова, Н. В. Мушникова, В. Ю. Ирхина. — Екатеринбург : Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, 2020. — 664 с. : ил.

ISBN 978-5-6045774-0-0

Коллективная монография включает главы, посвященные наиболее важным проблемам современной физики магнитных явлений — как теоретическим, так и экспериментальным. Они написаны ведущими учеными Института физики металлов имени М. Н. Михеева, активно работающими в соответствующих областях магнетизма. Помимо традиционных вопросов физики магнитных явлений (многоэлектронные модели магнетизма, магнитные структуры), рассмотрены наиболее актуальные темы, получившие развитие в последние годы (спинтроника, магнитные наноматериалы). Монография выходит к 110-летию Сергея Васильевича Вонсовского и является современным продолжением его классической монографии «Магнетизм», опубликованной в 1971 году.

Книга рассчитана на научных сотрудников, аспирантов и студентов, занимающихся изучением проблем магнетизма.

Коллектив авторов:

В. И. Анисимов, Н. В. Баранов, Н. Г. Бебенин, А. Б. Борисов, С. В. Вонсовский,
Е. Г. Герасимов, С. В. Жаков, В. Ю. Ирхин, А. А. Катанин, Е. А. Кравцов,
И. В. Леонов, В. А. Лукшина, В. В. Меньшенин, М. А. Миляев, Н. В. Мушников,
А. Г. Попов, А. П. Потапов, Н. В. Селезнева, Ю. Н. Скрыбин, Ю. П. Сухоруков,
В. В. Устинов

УДК 537.6
ББК 22.334

ISBN 978-5-6045774-0-0

© ИФМ УрО РАН, 2020
© Авторы, 2020

Оглавление

Предисловие. О новых магнитных материалах и тенденциях развития современного магнетизма	11
<i>В. В. Устинов</i>	
Пролог, или ретроспективный взгляд на перспективы магнетизма	17
<i>С. В. Вонсовский</i>	
О развитии фундаментальных исследований в СССР по некоторым основным проблемам физики твердого тела	18
Физика магнитных явлений	20
Физика полупроводников	24
Исследования тонкой электронной структуры, дефектности и поверхностных свойств твердых тел	24
Физика прочности и пластичности, физическое металловедение	27
«Информатика» в различных областях ФТГ	29
Научное приборостроение для целей ФТГ	31
Некоторые соображения по совершенствованию организации фундаментальных исследований и их практического использования	35
Послесловие к прологу	36
<i>В. Ю. Ирхин, Н. В. Мушников</i>	

Часть I

Спинтроника, наномагнетизм и перспективные магнитные материалы

Глава 1. Спинтроника магнитных металлических наноструктур	41
<i>В. В. Устинов и М. А. Миляев</i>	
Введение	41
1.1. Магнитные металлические сверхрешетки с гигантским магнитосопротивлением	43
1.1.1. Микроскопический механизм гигантского магниторезистивного эффекта	44
1.1.2. Осциллирующее межслойное обменное взаимодействие в сверхрешетках с гигантским магнитосопротивлением	47
1.1.3. Влияние толщины ферромагнитных слоев на магнитные и магниторезистивные свойства сверхрешеток	50
1.1.4. Оптимизация функциональных характеристик сверхрешеток	58
1.2. Металлические спиновые клапаны	62
1.2.1. Композиция и функциональные характеристики спиновых клапанов	62
1.2.2. Спиновые клапаны с синтетическим антиферромагнетиком	72
1.2.3. Спин-флоп переход в синтетическом антиферромагнетике и изменение однонаправленной анизотропии в спиновых клапанах	73

1.2.4. Особенности перемагничивания спиновых клапанов со слоем гадолиния	76
1.2.5. Спиновый клапан со слоем диспрозия как инструмент для изучения гелимагнетизма	78
1.3. Наноструктуры с туннельным магнитосопротивлением	81
1.3.1. Механизм туннельного магнитосопротивления	83
1.4. Базовые уравнения спинтроники	87
1.4.1. Электронный спиновый транспорт в проводящих парамагнетиках	88
1.4.2. Электронный спиновый транспорт в проводящих длиннопериодических магнитных структурах	98
1.4.3. Граничные условия для описания электронного спинового транспорта в ограниченных проводниках	100
Заключение	102
Литература к главе 1	103

Глава 2. Нанокристаллические магнитные материалы 107

Н. В. Мушников, А. Г. Попов, А. П. Потанов, В. А. Лукишина

Введение	107
2.1. Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы	108
2.1.1. Механизмы формирования наведенной магнитной анизотропии	109
2.1.2. Материалы с максимальной магнитной проницаемостью	110
2.1.3. Материалы с низкими потерями на перемагничивание	115
2.1.4. Материалы с низкой остаточной индукцией и постоянной магнитной проницаемостью	118
2.1.5. Нанокристаллические сплавы с высокой температурной и временной стабильностью	119
2.2. Высокопрочные магнитные материалы для гистерезисных двигателей	126
2.2.1. Дисперсионное твердение в Fe-Cr-Co	127
2.2.2. Влияние добавок W и Ga на прочность и пластичность	128
2.2.3. Сплавы с пониженным содержанием Co и Cr	132
2.3. Нанокристаллические материалы для постоянных магнитов	136
2.3.1. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерен	136
2.3.2. Сплавы Sm-Co-Fe-Cu-Zr для высокотемпературных постоянных магнитов	139
2.3.3. Нанокристаллические быстрозакаленные сплавы Nd-Fe-B	142
2.3.4. Нанокристаллические магнитотвердые сплавы R-Fe-B ($R = \text{Pr, Nd}$), полученные методом интенсивной пластической деформации кручения	150
2.3.5. Интенсивная пластическая деформация быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$	155
2.3.6. Равноканальное угловое прессование сплавов R-Fe-B ($R = \text{Pr, Nd}$) — новый метод получения большеобъемных микрокристаллических постоянных магнитов	162
Заключение	165
Литература к главе 2	166

Глава 3. Магнетизм соединений со слоистой кристаллической структурой 171

Н. В. Баранов, Е. Г. Герасимов, Н. В. Селезнева, Н. В. Мушников

Введение	171
3.1. Тройные соединения $RT_2\text{Si}_2$ и $RT_2\text{Ge}_2$ с тетрагональной слоистой структурой	172
3.1.1. Кристаллическая структура соединений RT_2Z_2	172
3.1.2. Магнетизм 3d переходных металлов в соединениях RT_2Z_2	173
3.1.3. Магнитные структуры в подрешетке марганца и обменные взаимодействия в соединениях $R\text{Mn}_2Z_2$	176

3.1.4.	Магнитная анизотропия соединений RMn_2Z_2	178
3.1.5.	Магнитный фазовый переход первого рода межплоскостной антиферромагнетик — межплоскостной ферромагнетик	180
3.1.6.	Магнитный фазовый переход ферромагнетик — плоскостной антиферромагнетик	185
3.1.7.	Магнитные фрустрации в соединениях RMn_2Z_2	186
3.2.	Редкоземельные соединения со структурой типа $HfFe_6Ge_6$	188
3.2.1.	Кристаллические и магнитные структуры соединений RT_6Z_6	188
3.2.2.	Формирование и слом магнитных структур типа двойной плоской спирали	190
3.2.3.	Магнитные структуры в соединениях RT_6Z_6 с магнитными атомами R	192
3.2.4.	Магнитная анизотропия и магнитные фазовые переходы в соединениях $GdMn_6Sn_6$ и $TbMn_6Sn_6$	195
3.2.5.	Спонтанные и индуцированные полем магнитные фазовые переходы между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями	201
3.3.	Магнитные свойства интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов со слоистой структурой	203
3.3.1.	Методы получения интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов и особенности их кристаллической структуры	204
3.3.2.	Эффективный магнитный момент атомов $3d$ -металлов, интеркалированных в структуру $TiSe_2$	208
3.3.3.	Дальний магнитный порядок и магнитные структуры в интеркалированных соединениях M_xTX_2	210
3.3.4.	Индукцированные полем фазовые переходы, формирование метастабильных состояний и магнитный гистерезис в соединениях Fe_xTiX_2	218
3.3.5.	Магнитные свойства дихалькогенидов титана, интеркалированных редкоземельными элементами	221
	Заключение	222
	Литература к главе 3	223
Глава 4.	Магнитные полупроводники — материалы спинтроники	228
	<i>Ю. П. Сухоруков</i>	
	Введение	228
4.1.	Гетероструктуры на основе магнитных полупроводников — материалы для спинтроники	230
4.1.1.	Гетероструктура ферромагнитный полупроводник/полупроводник	230
4.1.2.	Спин-инжекционный лазер	232
4.2.	Материалы для спинтроники на основе магнитных полупроводников	234
4.2.1.	$HgCr_2Se_4$: усиление спиновых волн дрейфующими носителями заряда	234
4.2.2.	$p-n$ -переход в $HgCr_2Se_4$: структура с гигантским магнитосопротивлением	236
4.2.3.	Стрейн-магнитооптика: магнитопоглощение в ферромагнитной шпинели $CoFe_2O_4$	237
4.2.4.	Ферромагнитные полупроводники с туннелированием спинполяризованных электронов	238
4.3.	Технические устройства на основе магнитных полупроводников	241
4.3.1.	Спиновый клапан	241
4.3.2.	Модулятор инфракрасного излучения	242
4.3.3.	«Магнитная линза» на основе гетероструктуры манганит/ВТСП	244
4.4.	Нанокристаллические магнитные полупроводники — функциональные материалы для спинтроники	245
4.4.1.	Нанокристаллический антиферромагнитный полупроводник CuO	245

4.4.2. Методы создания высокоплотной нанокерамики	246
4.4.3. Нанокристаллический $Y_3Fe_5O_{12}$ — материал для модуляторов электромагнитного излучения	247
4.4.4. Нанокристаллический CuO — материал для селективных поглотителей солнечной энергии	248
Заключение	249
Литература к главе 4	250

Глава 5. Магнитотранспорт в системах с колоссальным магнитосопротивлением 256

Н. Г. Бебенин

Введение	256
5.1. Кристаллическая и магнитная структура	257
5.2. Основные данные об электронной зонной структуре	259
5.3. Кинетические эффекты при $T < T_C$	260
5.4. Кинетические эффекты в области фазового перехода второго рода	263
5.5. Кинетические эффекты в области фазового перехода первого рода	267
5.6. Оптические свойства	270
Заключение	271
Литература к главе 5	272

Часть II

Теория магнетизма и моделирование магнитных систем

Глава 6. Современное модельное описание магнетизма 277

В. Ю. Ирхин

Введение	277
6.1. Полярная модель и модель Хаббарда	278
6.1.1. Атомное представление и метод многоэлектронных операторов	280
6.1.2. Электронный спектр в модели Хаббарда и переход металл—изолятор	287
6.1.3. Ферромагнетизм сильно коррелированных d -систем	294
6.2. $s-d(f)$ обменная модель и модель Андерсона	302
6.2.1. Электронные состояния в $s-d$ обменной модели	307
6.2.2. $s-d$ обменная модель с узкими зонами и $t-J$ модель	311
6.2.3. Сопротивление магнитных переходных металлов	314
6.2.4. $s-f$ обменная модель и свойства редкоземельных металлов	317
6.2.5. Эффект Кондо	320
6.2.6. Свойства аномальных f -соединений	325
Заключение	335
Литература к главе 6	337

Глава 7. Исследование электронной структуры соединений с сильными электронными корреляциями в рамках теории динамического среднего поля 342

И. В. Леонов и В. И. Анисимов

Введение	342
7.1. Модельный подход в теории сильно коррелированных соединений	345
7.2. Методы расчета электронной структуры соединений с коррелированными электронами	348
7.2.1. Основы теории функционала электронной плотности (DFT)	348
7.2.2. Приближение DFT+ U в случае сильно коррелированных электронных систем	352

7.3. Теория динамического среднего поля (DMFT)	354
7.3.1. Методы решения примесной модели Андерсона: алгоритм Хирша—Фая (HF-QMC)	356
7.3.2. Методы решения примесной модели Андерсона: метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем (CT-QMC)	358
7.4. Комбинированный метод теории функционала плотности и динамической теории среднего поля DFT+DMFT	361
7.5. Результаты метода DFT+DMFT для моттовских изоляторов и сильно коррелированных металлов	364
7.5.1. Соединение SrVO_3 : пример сильно коррелированного металла с одним электроном в вырожденной t_{2g} зоне	365
7.5.2. Кооперативный эффект Яна—Теллера и орбитальное упорядочение в парамагнитном диэлектрике KCuF_3	369
7.5.3. Эффект кулоновских корреляций в рамках описания электронных, магнитных и решеточных свойств железа	375
7.5.4. Соединение V_2O_3 : переход Мотта парамагнитный металл—диэлектрик	385
7.5.5. Электронные, магнитные и решеточные свойства коррелированных моноксидов MnO , FeO , CoO и NiO : переход Мотта и коллапс локальных моментов под давлением	392
Заключение	401
Литература к главе 7	402
Глава 8. Трехмерные магнитные солитоны	406
<i>А. Б. Борисов</i>	
Введение	406
8.1. Трехмерные спиральные структуры в ферромагнетике (обменное приближение). Точные решения	409
8.2. Пространственные структуры в многоподрешеточных антиферромагнетиках	415
8.3. Геликоидальные структуры в кубических киральных магнетиках	423
8.4. Решетки скирмионов	428
8.5. Трехмерные скирмионы в тонких пленках киральных магнетиков	432
8.6. Фазовая диаграмма для пленки изотропного гелимагнетика	435
8.7. Киральный боббер (поплавок)	439
8.8. Экспериментальное наблюдение кирального боббера	442
8.9. Взаимодействие скирмионов	447
Заключение	452
Литература к главе 8	453
Глава 9. Локализованный магнетизм в низкоразмерных системах	456
<i>А. А. Катанин и В. Ю. Ирхин</i>	
Введение	456
9.1. Квазидвумерные магнетики с анизотропией типа «легкая ось»	459
9.1.1. Нелинейные бозонные представления в теории квазидвумерных ферро- и антиферромагнетиков и ССВТ квазидвумерных магнетиков	459
9.1.2. Перенормировка вершины взаимодействия и подрешеточной намагниченности в лестничном приближении	468
9.1.3. Теоретико-полевое описание квазидвумерных магнетиков с локализованными моментами	470
9.1.4. Описание различных температурных режимов в рамках ренормгруппового подхода и $1/N$ -разложения	473

9.1.5. Теоретическое описание экспериментальных данных намагниченности и температур Нееля слоистых систем	479
9.2. Квазидвумерные магнетики с анизотропией типа «легкая плоскость»	485
9.3. Слоистые изотропные антиферромагнетики с треугольной решеткой	489
9.4. Квазидвумерные изотропные антиферромагнетики	491
9.4.1. Модель и самосогласованный спин-волновой подход	491
9.4.2. Процедура бозонизации	493
9.4.3. Приближение межцепочечного среднего поля для бозонизированного гамильтониана и поправки первого порядка по $1/z_{\perp}$	494
9.4.4. Сравнение с экспериментальными данными	497
Заключение	497
Литература к главе 9	499

Глава 10. Дизайн оптимальных магнитных макросистем 503

С. В. Жаков

Введение	503
10.1. Формулировка задачи оптимизации	505
10.2. Оптимизация магнитных систем из постоянных магнитов	505
10.2.1. Получение максимального магнитного поля и максимального градиента магнитного поля в заданной области	505
10.2.2. Оптимальные магнитные системы для изолятора Фарадея	511
10.2.3. Оптимизация магнитных систем для создания однородного поля	513
10.3. Оптимизация аксиально-симметричных магнитных систем с магнитно-мягкими элементами	516
10.4. Практические приложения	520
10.4.1. Магнитные системы для ячеек Фарадея	520
10.4.2. Магнитные системы для ЯМР-релаксометров	520
10.4.3. Магнитные системы для фокусировки электронных пучков	525
Заключение	527
Литература к главе 10	527

Часть III

Физические методы анализа и диагностики магнетиков

Глава 11. Симметричный анализ магнитных материалов 531

В. В. Меньшенин

Введение	531
11.1. Обменная магнитная структура и ориентационное состояние	533
11.2. Преобразования векторов антиферромагнетизма	538
11.3. Антиферромагнитный фотогальванический эффект	539
11.3.1. Антиферромагнетики, в которых может наблюдаться антиферромагнитный фотогальванический эффект	540
11.3.2. Микроскопические механизмы антиферромагнитного фотогальванического эффекта	541
11.4. Взаимодействие магнонов с оптическими фононами в орторомбических кристаллах	542
11.4.1. Ортоферриты	542
11.4.2. Связанные колебания магнонов и оптических фононов в ортоферритах	543
11.5. Несоизмеримые магнитные структуры	546
11.5.1. Разложение плотности магнитного момента в $FeGe_2$	548

11.5.2. Эффективные гамильтонианы	552
11.5.3. Фазовые переходы второго рода и несоизмеримые структуры в дигерманиде железа	555
11.5.4. Плотность магнитного момента в соединении LiMn_2O_4	557
11.5.5. Фазовые переходы второго рода и несоизмеримые магнитные структуры в соединении LiMn_2O_4	561
11.6. Взаимосвязь дальнего магнитного порядка и электрической поляризации в оксидах RMn_2O_5	565
11.6.1. Несоизмеримая магнитная структура и солитонная решетка	566
11.6.2. О возможности описания магнитных фазовых переходов в манганатах в рамках теории Ландау	572
11.6.3. Ренормгрупповой анализ фазового перехода	574
Заключение	579
Литература к главе 11	580
Глава 12. Нейтронография магнитных структур	583
<i>Ю. Н. Скрябин</i>	
Введение	583
12.1. Использование симметрии при нейтронографическом исследовании магнитных структур кристаллов	583
12.1.1. Определение волновых векторов структуры	583
12.1.2. Описание магнитных структур с помощью неприводимых представлений пространственных групп	588
12.1.3. Использование симметрии обменного гамильтониана	596
12.1.4. Упругое рассеяние поляризованных нейтронов	598
12.1.5. Экспериментальные исследования магнитных структур с применением симметричного анализа	599
12.2. Модулированные длиннопериодические структуры	606
12.2.1. Исследование длиннопериодических структур и их описание на основе функционала Гинзбурга—Ландау	606
12.2.2. Солитонная решетка и упругое рассеяние нейтронов на ней	609
12.3. Малоугловое рассеяние	616
12.3.1. Малоугловое многократное рассеяние	616
12.3.2. Намагниченность сплавов со смешанным обменным взаимодействием	621
12.3.3. Магнитные фазовые диаграммы сплавов со смешанным обменным взаимодействием	624
Заключение	632
Литература к главе 12	633
Глава 13. Магнитная рентгенография	636
<i>Е. А. Кравцов и В. В. Устинов</i>	
Введение	636
13.1. Взаимодействие поляризованного рентгеновского излучения с веществом: общий формализм	639
13.2. Нерезонансное магнитное рассеяние	642
13.3. Резонансное магнитное рассеяние	643
13.4. Экспериментальные исследования с использованием рентгеновского магнитного и резонансного рассеяния	644
Заключение	651
Литература к главе 13	651
Авторы. Curriculum vitae	653

Предисловие.

О новых магнитных материалах и тенденциях развития современного магнетизма

В. В. Устинов

Чуть менее полувека прошло со времени выхода в свет монографии Сергея Васильевича Вонсовского «Магнетизм» [1]. Опубликованная в 1971-ом году (и изданная затем на английском языке в 1974-ом [2]), эта книга стала в конце прошлого века настоящей энциклопедией магнетизма. Фундаментальный труд С. В. Вонсовского (1032 страницы иллюстрированного текста с подробнейшей библиографией на русском языке и 1267 — на английском) дал исчерпывающее на тот исторический момент описание состояния физических представлений о магнитных свойствах различных твердых тел. Адекватное представление о круге рассматриваемых в книге научных проблем дает ее полное название: «Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков».

Здесь будет уместным вспомнить высказывание Сергея Васильевича (далее С. В.) по поводу задач, которые он ставил перед собой при написании книги: «Книга не преследует энциклопедических целей. В ее задачу входит лишь ввести читателя в самую гущу современных идей и трактовок, а также новых результатов в различных разделах учения о магнетизме веществ — этой живой и быстроразвивающейся отрасли физической науки». Как сейчас очевидно, в действительности С. В. удалось и успешно достичь вышеупомянутых «энциклопедических целей», и блестяще решить все поставленные задачи: монография «Магнетизм» стала настольной книгой нескольких поколений ученых, работающих в физике магнитных явлений и смежных областях физики твердого тела.

В написании монографии «Магнетизм» С. В. помогали его ученики и коллеги по Институту физики металлов, в котором он провел всю свою научную жизнь. Нельзя не назвать имена тех из них, которых сегодня уже нет среди нас. Это выдающиеся ученые, внесшие огромный вклад в развитие фундаментального и прикладного магнетизма: Евгений Акимович Туров, Юрий Александрович Изюмов, Юрий Павлович Ирхин, Кирилл Борисович Власов, Алексей Андреевич Самохвалов, Яков Савельевич Шур, Рудольф Иванович Янус, Михаил Николаевич Михеев, Павел Акимович Халилеев. Фактически это имена ученых, благодаря которым сформировалась и сегодня является общепризнанной Уральская научная школа физиков-магнитологов, основателем которой и был Сергей Васильевич Вонсовский. Научные биографии ученых Уральской школы физиков-магнитологов и их вклад в превращение Инсти-

туда физики металлов в ведущий в области магнетизма в России институт, описаны в книгах [3–6].

За прошедшие после издания книги [1] более чем четыре десятка лет в физике магнетизма был накоплен огромный объем новых знаний, достигнуто новое понимание ряда существовавших проблем, синтезированы новые магнитные материалы и магнитные наноструктуры, получившие широкое практическое применение. В этом процессе создания современного облика магнетизма и его приложений принимали участие и основатели Уральской школы магнитологов, и их ученики. Сегодня пришла пора подвести некоторые научные итоги этого пути.

Вниманию читателя предлагается коллективная монография, которую мы назвали «Физика магнитных материалов и наноструктур». Эту книгу можно рассматривать как органичное продолжение монографии С. В. Вонсовского «Магнетизм». Поскольку охватить все современные представления о физике магнитных материалов вряд ли в силах одного человека, в написании данной книги участвовали многие специалисты Института физики металлов, активно работающие в соответствующих областях. Их имена читатель найдет в оглавлении коллективной монографии. Мы посвящаем ее памяти академика С. В. Вонсовского (1910–1998) — основателя уральской школы магнитологов, проработавшему всю свою жизнь в Институте физики металлов, который сегодня носит имя своего первого директора М. Н. Михеева. В 2020 году исполняется 110 лет со дня рождения Сергея Васильевича Вонсовского и выход в свет настоящей книги — это полный глубокого смысла подарок Сергею Васильевичу от всего коллектива Института.

Прежде чем переходить к представлению содержания отдельных глав нашей монографии, мы хотели бы продемонстрировать читателю еще одну грань научного творчества С. В. Он не только блестяще написал масштабную научную «картину» магнетизма образца семидесятых годов прошлого века — книгу «Магнетизм», позволяющую ее читателю видеть *ретроспективу* этого важнейшего раздела физики твердого тела. Ему принадлежит также другая, практически неизвестная широкому читателю работа — о *перспективах* магнетизма, своего рода научный прогноз будущего в физике магнитных материалов. Текст этого документа [7], написанного С. В. в Свердловске в 1986 году, хранится в архиве Уральского отделения Российской академии наук и никогда ранее не публиковался.

По стилю вышеупомянутый документ представляет собой докладная записку С. В. Вонсовского на имя академика В. А. Котельникова — вице-президента Академии наук СССР. Записка озаглавлена: «О развитии фундаментальных исследований в СССР по некоторым основным проблемам физики твердого тела» и включает в себя предложения С. В. по развитию стратегически важных направлений науки. Читатель найдет полный текст этого документа в следующем разделе настоящей книги, который мы обозначили как «пролог». Включая эту работу С. В. в нашу коллективную монографию, мы хотели подчеркнуть определяющую роль С. В. Вонсовского в формировании современного облика исследований по магнетизму в нашей стране и, в частности, в развитии отдельных направлений магнетизма в Институте физики металлов. Знакомство с полным текстом документа позволит внимательному читателю проследить тесную связь между актуальными задачами в области магнетизма, сформулированными С. В. Вонсовским в далеких 80-х годах прошлого века, и результатами сегодняшнего дня, приведенными в последующих главах настоящей книги, которые были получены его учениками и учениками его учеников.

Представляемая монография включает три части.

Название первой из них — «Спинтроника, наномагнетизм и перспективные магнитные материалы» — содержит физические термины «спинтроника» и «наномагнетизм», которые появились в научной литературе относительно недавно. Мы не видим этих слов ни в монографии С. В. Вонсовского [1], ни в его вышеуказанной записке [7] о будущем магнетизма. Будет, однако, уместным процитировать здесь ту часть вышеупомянутого документа из раздела «Физика магнитных явлений», которая тематически наиболее близка к фактическому содержанию данной части, что позволит читателю лучше понять логику появления отдельных глав в настоящей монографии.

С. В. Вонсовский: «Одной из важнейших особенностей физических исследований является их все возрастающая направленность на изучение поверхностных свойств твердых тел. Особый интерес представляют следующие фундаментальные задачи — изучение магнитного состояния различных поверхностей монокристаллических и аморфных магнетиков, а также границ разделов металлов различного рода, магнитного упорядочения многослойных сэндвичей из магнитных и немагнитных металлов. Результаты изучения таких объектов важны для создания принципиально новых материалов („магнитных сверхструктур“), обладающих особыми магнитными свойствами, недостижимыми в обычных „объемных“ образцах. Теоретический анализ свойств этих материалов нового класса, который далек еще от своего завершения, представляет широкую гамму уникальных свойств: гигантские магнитные моменты в слоях магнитных веществ, разделенных буферными благородными или другими металлами, аномалии электронной структуры металлической слоистой сверхрешетки и т. п. Реализация этих потенциальных возможностей нового класса материалов позволит создать новые магнитные материалы для микроэлектроники, рентгеновские зеркала, сверхпроводники с уникальными параметрами».

Вышеприведенный текст, в котором подчеркнута насущная необходимость проведения исследований «магнитного упорядочения многослойных сэндвичей из магнитных и немагнитных металлов», результаты которых «важны для создания принципиально новых материалов („магнитных сверхструктур“), обладающих особыми магнитными свойствами, недостижимыми в обычных „объемных“ образцах», был написан 3 сентября 1986 года, а уже два месяца спустя, 10 ноября 1986 года, в журнале *Physical Review Letters* была опубликована статья Питера Грюнберга с соавторами [8], в которой сообщалось о создании с применением методов молекулярно-лучевой эпитаксии искусственных многослойных материалов — сверхрешеток Fe/Cr, демонстрирующих антиферромагнитное упорядочение ферромагнитных слоев железа, обусловленное их обменным взаимодействием через проводящую прослойку хрома. Материалы такого типа, содержащие магнитные слои с характерной толщиной порядка нанометра, впоследствии получили общее название «магнитные наноструктуры», а соответствующая часть научного направления «магнетизм» получила имя «наномагнетизм».

Именно в таких новых наноматериалах — магнитных сверхрешетках — Альберт Ферт с соавторами два года спустя обнаружили новое явление, получившее собственное имя — «гигантское магнитосопротивление». Статья Ферта с соавторами [9] под названием «Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices» была опубликована в журнале *Physical Review Letters* 21 ноября 1988 года. В этой работе было указано, что физической причиной гигантского маг-

нитосопротивления служит сильная зависимость транспортных свойств магнитных наноструктур от спинового состояния электронов проводимости.

С опубликованием работы [9] стали очевидными огромные возможности практических применений наноструктур, обладающих гигантским магнитосопротивлением. Важнейшее направление практического использования эффекта гигантского магнитосопротивления — создание высокоэффективных сенсоров магнитного поля широкого спектра применения. Именно перспективы возможного практического использования новых наноматериалов, открывшиеся перед Питером Грюнбергом после получения им сверхрешеток Fe/Cr, привели его к решению о возможности публикации в научном журнале в 1986 году только данных по магнитным свойствам этих наноструктур. Полученные же им ранее, но неопубликованные данные по уникальным магниторезистивным свойствам магнитных сверхрешеток он положил в основу патентов на магниторезистивный сенсор магнитного поля, полученных им во всех ведущих странах мира с датой приоритета от 16 июня 1988 года.

Работы [8, 9] послужили отправными точками двух новых, тесно связанных между собой направлений магнетизма: спинтроники и наномагнетизма. Наномагнетизм сегодня — это наука о свойствах магнитных наногетероструктур, магнитных наночастиц и объемных наноструктурированных магнитных материалов. Наука о спин-зависящих транспортных явлениях получила название «спинтроника». Термин «спинтроника» как таковой был введен в научный лексикон профессором Стюартом Вольфом из Университета Вирджинии лишь в 1996 году. Важнейшей особенностью этих новых направлений магнетизма является то, что сегодня предметом исследования в них являются не материалы, извечно существующие в природе, образно называемые «God made materials», а искусственные произведения рук человеческих — «Man made materials» (такую англоязычную классификацию материалов любил применять нобелевский лауреат Жорес Иванович Алферов — классик науки в области исследований полупроводниковых наногетероструктур). Высокие технологии, используемые для получения искусственных объектов исследования, стали сегодня неотъемлемой частью современной фундаментальной науки о магнитных наноматериалах.

Первая часть настоящей монографии под названием «Спинтроника, наномагнетизм и перспективные материалы» содержит шесть глав, посвященных новым, самым актуальным направлениям современного магнетизма.

Глава I первой части посвящена металлической спинтронике — новейшей ветви магнетизма, в которой изучаются транспортные свойства различных магнитных наноструктур. В главе подробно анализируются спин-транспортные свойства магнитных металлических сверхрешеток, спиновых клапанов и магнитных туннельных наногетероструктур, приводятся основы квантовой теории спинового транспорта в магнетиках.

Вторая глава вводит читателя в новый мир нанокристаллических магнетиков. Авторы представили результаты фундаментальных и прикладных научных исследований, выполненных в ИФМ УрО РАН и направленных на разработку новых наноструктурированных магнитомягких материалов и материалов для постоянных магнитов. На примере этих материалов показано, что при уменьшении размера структурных элементов магнетиков (кристаллитов, зерен) ниже пороговой величины порядка 100 нм происходит кардинальное изменение их магнитных свойств.

В третьей главе описаны свойства магнитных материалов со слоистой кристаллической структурой. Такие материалы являются естественными аналогами магнитных мультислоев, описанных в первой главе, их можно рассматривать как магнитные идеальные моноатомные мультислойные структуры и использовать как уникальные модельные объекты для исследования явлений, присущих мультислоям и квазидвумерным структурам.

Глава 4 предоставляет читателю возможность по-новому взглянуть на магнитные полупроводники как на перспективные материалы спинтроники. Описаны принципы действия некоторых приборов и устройств спинтроники.

В последней, пятой главе дается обзор экспериментальных данных по магнито-транспортным свойствам манганитов — интенсивно исследуемых в последние годы материалов, в которых был обнаружен эффект «колоссального магнитосопротивления».

Часть II настоящей монографии под названием «Теория магнетизма и моделирование магнитных систем» — это современное изложение фундаментальных основ магнетизма и некоторых практических приложений теории, данное ведущими теоретиками Института физики металлов имени М. Н. Михеева. Внимательный читатель, взявший на себя труд прочитать текст [7] записки С. В., заметит, что содержание отдельных глав части II прямо или косвенно отражает те направления развития теоретических исследований по магнетизму, которые С. В. Вонсовский определил как приоритетные. Спектр представленных материалов весьма широк — от современного модельного описания магнетизма в главе 6 — до описания локализованного магнетизма в низкоразмерных системах (глава 9) и трехмерных магнитных солитонов (глава 8). Глава 10 посвящена проблеме разработки оптимальных магнитных систем на постоянных магнитах для создания магнитных полей заданной конфигурации.

Третья часть книги с названием «Физические методы анализа и диагностики магнетиков» включает в себя три главы.

В главе 11 представлен теоретико-групповой подход к рассмотрению свойств антиферромагнетиков, с его позиций рассмотрены антиферромагнитный фотогальванический эффект, взаимодействие спиновых волн с полярными оптическими фононами и его влияние на структурные фазовые переходы, магнитные переходы в несоизмеримые структуры.

Глава 12 «Нейтронография магнитных структур» дает обзор выполненных в ИФМ УрО РАН исследований магнитоупорядоченных веществ с использованием рассеяния медленных нейтронов. Представлены разработанные методы расшифровки магнитных структур с использованием теории симметрии, теория модулированных магнитных структур и теория малоуглового рассеяния нейтронов на крупномасштабных неоднородностях.

Последняя, тринадцатая глава книги знакомит читателя с новейшими методами исследования магнетиков с помощью рентгеновских лучей. Соответствующее направление исследований получило имя «Магнитная рентгенография». Интенсивное развитие таких методов обусловлено прогрессом в создании и использовании высокоинтенсивных источников синхротронного излучения, достигнутым за последнее десятилетие. Рентгеновская магнитная дифракция и рефлектометрия превращаются в стандартные микроскопические методики исследования магнитных материалов, во многом дополняющие нейтронные методы.

В заключение Предисловия хочу поблагодарить В. Ю. Ирхина, взявшего на себя труд превратить текст записки С. В. [7] из черновика с многочисленными правками в удобочитаемый документ, представляемый Вашему вниманию в следующем разделе настоящей монографии.

Литература к Предисловию

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва, 1971, 1032 с.
2. S. V. Vonsovskii, *Magnetism*, Wiley, New York, 1974, 1267 p.
3. *Физика металлов на Урале. История Института физики металлов в документах: 1932–2007*, Под ред. В. В. Устинова, УрО РАН, Екатеринбург, 2007, 443 с.
4. *Физика металлов на Урале. История Института физики металлов в лицах*, Под ред. В. В. Устинова, РИО УрО РАН, Екатеринбург, 2012, 496 с.
5. В. В. Устинов, С. Г. Новиков, *Институт физики металлов: Портрет интеллекта*, ООО «Людовик», Санкт-Петербург, 2009, 264 с.
6. В. В. Устинов, С. Г. Новиков, *Институт физики металлов: Портрет интеллекта*, Т. 2. ООО «Людовик», Санкт-Петербург, 2012, 296 с.
7. С. В. Вонсовский, *О развитии фундаментальных исследований в СССР по некоторым основным проблемам физики твердого тела*, Доклад, Черновик, Машинопись с правкой, Депозитарий архивных фондов УрО РАН, Ф. 25. Оп. 1. Д. 251. Л. 1–61. Архив УрО РАН, 1986.
8. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang et al., *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
9. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).

**Пролог,
или ретроспективный взгляд
на перспективы магнетизма**

С. В. Вонсовский



Сергей Васильевич Вонсовский
(20 августа [2 сентября] 1910 — 11 августа 1998)

О развитии фундаментальных исследований в СССР по некоторым основным проблемам физики твердого тела

Физика твердого тела (ФТТ) является научным базисом по изучению макро- и микросвойств одного из агрегатных состояний вещества. В задачу ФТТ входит раскрытие самых тонких и глубинных черт структуры и микромеханизмов различных физических процессов, протекающих в них как в атомном (электронно-ионном), так и на субатомном (ядерном и элементарных частиц) уровнях. Следует вспомнить, что хотя ФТТ родилась и начала развиваться с древних времен, в ходе исторического развития ее содержание непрерывно обновляется, расширяясь по масштабам исследований и по глубине проникновения в самые тонкие нюансы микропроцессов, протекающих в веществе.

Хорошо известно, какое огромное значение для стремительного развития ФТТ сыграло создание новой микромеханики электрона — квантовой теории, которая произвела настоящий революционный переворот буквально во всех разделах ФТТ на электронно-ионном уровне: тут и создание новой квантовой зонной теории твердого тела, открытие полупроводников, что, в свою очередь, привело к созданию совершенно новых отраслей техники, объяснение явления сверхпроводимости, ферромагнетизма, открытие других магнитоупорядоченных явлений — антиферромагнетизма, ферримагнетизма и других, рождение новых резонансных методов исследования твердого тела — ЭПР, ФМР, циклотронного резонанса и т. п., открытие мазеров, лазеров и т. д.

Теперь мы являемся свидетелями, когда физика атомного ядра и элементарных частиц начинает вносить свой весомый вклад в прогресс ФТТ. Достаточно вспомнить такие примеры как ЯМР, ЯГР, использование магнитного и ядерного рассеяния нейтронов и других ядерных излучений, воздействующих на твердые тела, использование позитронов, мюонов и пионов, а также позитрония и мюония, как исключительно микропрецизионных средств для изучения тончайших деталей свойств твердого тела. Это опять-таки способствует открытиям в ближайшем будущем самых неожиданных новых свойств поистине неисчерпаемых в этом смысле твердых тел, которые могут быть сразу поставлены на службу практике. Из сказанного следует следующая желательная программа глобальных научных теоретических и экспериментальных исследований в этой области физики.

В области теоретической физики: развитие широким фронтом теоретических исследований процессов взаимодействия субатомных частиц высоких энергий с электронно-ионной системой конденсированного состояния вещества. Физики-теоретики при этом должны использовать все реальные возможности техники физического эксперимента на современных атомных ускорителях и ядерных реакторах, пучки мезонов, тепловые и быстрые нейтроны, гамма-излучение в широком диапазоне частот. Поле для теоретического анализа и предсказания новых ситуаций здесь поистине необозримое.

В области экспериментальной физики: здесь необходимо расширить все возможное использование ускорителей атомных и субатомных частиц и излучений ядерных реакторов как для изучения тонких структурных черт веществ, изучения взаимодействий различных типов излучений с разными модами электронно-ионных движений в кристаллах, так и для изучения во всей полноте воздействий субатомных агентов на твердые тела с целью получения в них новых макросвойств.

Огромное значение для научных исследований в области ФТТ имеет расширение диапазонов действия различных внешних физических агентов — температуры, давления, электрических и магнитных полей и т. д. Это относится и к вышеупомянутым методам субатомных воздействий и к исследованиям в обычных условиях. Здесь речь идет о диапазоне температур от 10^{-6} до 10^4 К, о диапазоне давлений от 10^{-12} до 10^7 атм, магнитных полей от 10^{-6} до 10^7 Э и т. д. Очень важно проведение детальных исследований во всей этой области экстремальных воздействий.

Для развития физических исследований всегда большую роль, а иногда и определяющую (в некоторых аспектах теории) играла связь физики с математикой. В настоящее время в связи с развитием вычислительной математики, получившей от физики всю современную компьютерную технику, появились новые, ранее совершенно отсутствующие, возможности для решения сложнейших вычислительных физических задач с помощью ЭВМ. Поэтому для прогресса всех разделов физики необходим непрерывный прогресс в использовании ЭВМ новых поколений. Кстати, в развитии самой техники ЭВМ ФТТ принадлежит немалая роль по разработке новых материалов как для новых ЭВМ, так и вообще для методов записи и считывания всяческой информации (магнитные, магнитооптические, оптические и другие), а также вся материаловедческая часть в этой проблеме, часто играющая определяющую роль. В связи с этим в практике научных исследований по ФТТ проблемам, связанным с компьютеризацией, должно уделяться самое пристальное внимание.

Далее, не надо забывать, что прогресс в области ФТТ в значительной степени определяет таковой и в других естественных науках, а также, например, и в медицине, агрономии, не говоря уже о всех без исключения отраслях промышленности, средствах связи и транспорте. При этом здесь эта связь оказывается весьма эффективной и нужной для развития всех разделов ФТТ.

Естественно, что все глобальные проблемы ФТТ требуют создания уникальных экспериментальных установок общегосударственного масштаба для коллективного использования учеными всей страны. Необходимо разработать программу долгосрочного построения ядерных исследовательских реакторов — типа гатчинского и более мощных, специализированных для исследования твердых тел ускорителей для разных субатомных частиц и с различными интенсивностями — от мощных стационарных до малогабаритных лабораторных, как приборов для оказания воздействия на твердое тело и изучения его структуры и как источников синхротронного излучения. Важно создать ряд уникальных установок для получения стационарных и импульсных магнитных полей с напряженностью поля до 10^7 Э. Наладить серийный выпуск надежных сверхпроводящих соленоидов, создающих поля до 200 кЭ и выше, а также серийного выпуска СКВИДов для исследований в области сверхслабых магнитных полей до 10^{-6} Э, что имеет огромное значение для биологических и медицинских исследований, связанных с ФТТ. Также необходимы установки для изучения различных свойств твердых тел в сильных и сверхсильных электрических полях. Не менее важным являются установки по получению высоких и сверхвысоких давлений, которые позволяют осуществить важные исследования свойств твердого тела при таких условиях. Наряду с этим необходим выпуск серийной аппаратуры, которая обеспечила бы получение высокого и сверхвысокого вакуума. Исследования по ФТТ должны быть обеспечены и различными лазерными установками.

Остановимся теперь с большей детализацией на отдельных конкретных проблемах ФТТ, которые ближе мне и моим коллегам по Институту физики металлов УНЦ АН СССР.

Физика магнитных явлений

Здесь необходимы следующие исследования как по теории, так и по эксперименту.

1.1. В области теории магнетизма твердого тела требуется в первую очередь развивать следующие направления:

1.1.1. Дальнейшее развитие общей квантовой теории твердого тела. В первую очередь это касается усовершенствования существующей одноэлектронной зонной теории твердого тела. Оно должно идти по трем направлениям: (1) развитию количественных зонных расчетов, (2) учету многоэлектронных эффектов — межэлектронной корреляции, ферми-жидкостных эффектов, (3) учету неточного характера ионных остовов. По первому направлению теория в настоящее время базируется на методе функционала плотности в зонных расчетах. Большие возможности здесь открываются в связи с появлением линейаризованных подходов, что дает возможность при разумных затратах машинного времени на ЭВМ вести расчеты энергетических спектров сложных соединений, включая и неупорядоченные, что очень важно с практической стороны. Наряду со спектром удастся вычислить и ряд наблюдаемых характеристик твердого тела: полную энергию, постоянные решетки, упругие модули, магнитные характеристики и т. п. К сожалению, в СССР имеется сильное отставание по этому направлению от капиталистических стран. Здесь есть объективные причины — малое количество хороших ЭВМ, но и недооценка этих расчетов советскими физиками-теоретиками. По этому направлению необходимо существенное усиление исследований в Москве, Черноголовке, Свердловске, Киеве, Красноярске и других городах Союза. По второму направлению советские исследования, по крайней мере по масштабам, отстают от зарубежных и то же самое можно сказать и о третьем направлении. Для магнетизма также очень важно развитие теоретических исследований как самих металлов, так и их сплавов и соединений на основе химических элементов переходных d - и f -групп и актинидов. Однако в этой области теория еще очень мало развита, особенно в количественном отношении, поэтому здесь для советских физиков — теоретиков еще очень много работы.

1.1.2. Разработка теории ферро- и антиферромагнетизма на основе коллективизированной модели для переходных d -металлов и сплавов и соединений на их основе. Здесь необходима весьма активная работа по развитию теорий спиновых флуктуаций, учету влияния на магнитные свойства всех особенностей кривых функции плотности электронных состояний, участвующих в формировании магнитных свойств, а также учета явления переменной валентности.

1.1.3. За последние годы большое внимание начали привлекать к себе химические элементы лантаниды (редкие земли, РЗМ) и актиниды (включая трансурановые элементы), а также их соединения. В силу особенностей своей атомной электронной структуры — недостроенных d - и f -слоев электронной оболочки, ионы этих элементов и в кристаллической решетке твердого тела обладают выдающимися магнитными свойствами, что может явиться весьма интересным и с прак-

тической точки зрения. Поэтому теоретическое изучение РЗМ и актинидов имеет очень важное значение в ФТТ. В качестве одного из примеров можно привести недавно открытое в соединениях РЗМ и актинидов, особенно в соединениях церия, явление тяжелых электронов или фермионов, то есть, ферми-систем с гигантскими эффективными массами квазичастиц — зонных электронов. Пока еще совсем не понята физическая причина этого явления, которое таит в себе много неожиданного как для теории, так для чисто практических аспектов ФТТ. Эта проблема также тесно смыкается с проблемой сосуществования ферро- и антиферромагнетизма и сверхпроводимости. За рубежом этим вопросам уделяется очень большое внимание. Необходимо и в Союзе резко усилить работы по этой проблеме, привлекая для этого физические институты АН СССР, АН УССР и вузы Москвы, Черноголовки, Свердловска, Киева, Красноярска и других городов. Еще одним примером важных вопросов может служить также теория переменной валентности РЗМ ионов и ионов актинидов в соответствующих соединениях, которая также требует более пристального внимания советских физиков-теоретиков.

1.1.4. За последние годы наряду с кристаллическими магнетиками большое внимание начали во всем мире уделять аморфным магнитным веществам, например, металлическим стеклам — метглассам, соединениям металлов с металлоидами, а также так называемым спиновым стеклам, в которых атомы расположены упорядоченно или неупорядоченно в кристаллической решетке, а магнитоактивные ионы имеют совершенно хаотическое распределение ориентаций своих спиновых магнитных моментов. Эти вещества, помимо чисто теоретического интереса, приобретают и весьма значительный практический интерес, например, аморфные метглассы являются очень перспективным мягким магнитным материалом, для различных электротехнических и радиотехнических применений. Здесь для физиков-теоретиков также очень много работы.

1.1.5. Весьма разнообразными магнитными свойствами обладают полупроводники и полуметаллы. Здесь опять важны те полупроводниковые соединения, в которых их специфические полупроводниковые свойства сочетаются с сильными магнитными свойствами — ферро- или антиферромагнетизмом. Это, как правило, соединения с участием переходных материалов, РЗМ и актинидов. Большая группа ферромагнитных полупроводников уже давно известна и широко используется на практике — это так называемые ферриты со структурой шпинели, граната, перовскита и другими. Их изучение со стороны теории необходимо продолжать с расширением объектов исследования, в основном, для соединений на основе РЗМ и актинидов, а также изучая различные взаимодействия электронных и магнитных мод в них, поскольку эти вопросы играют важную роль для развития квантовой электроники. За последнее время большое внимание исследователей привлекли к себе тройные и более сложные полупроводниковые соединения, в которых одной из компонент является переходный элемент. Из-за магнитной активности ионов этой компоненты, обусловленной недостроенными внутренними оболочками, все эти соединения приобретают особые магнитные свойства. Их принято стало называть полумагнитными полупроводниками. Это тоже новая возможность для задач квантовой электроники.

1.1.6. Необходимо дальнейшее развитие теории технической кривой намагничивания ферромагнитных веществ самых различных типов. Кроме того, теоретики должны уделять особое внимание проблеме создания новых магнитных материалов

в виде многослойных моноатомных слоев — сэндвичей, с особой сверхструктурой, с резким изменением величин атомных магнитных моментов в слое магнитоактивного элемента и т. п.

Вообще во всей теоретической проблеме по теории магнитных свойств вещества необходимо усилить количественный и качественный состав физиков-теоретиков этой специальности. Необходимо резко усилить наши научные библиотеки всей периодической и монографической мировой литературой по данной проблеме. Необходимо насытить теоретические отделы институтов дисплеями от ЭВМ последних поколений и персональными компьютерами. Нужно также в гораздо больших масштабах проводить практику составления экспресс-обзоров по самым актуальным вопросам теории. Желательно, чтобы при всех наших академических физических журналах регулярно печатались в качестве приложений по два-три ежегодных сборника таких оперативных обзоров.

1.2. В области экспериментальных исследований по физике магнитных явлений необходимо в первую очередь развитие следующих направлений:

1.2.1. Фундаментальные экспериментальные исследования по систематическому изучению магнитных свойств атомов и молекул различных химических элементов и соединений, а также их магнитных свойств в газообразном состоянии. Дальнейшее планомерное исследование магнетизма конденсированного состояния самых различных веществ, которые представляют интерес как объекты, обладающие особо интересными магнитными свойствами. Здесь необходима очень детальная программа исследований именно тех классов соединений, которые таят в себе новые возможности наиболее интересных для науки и практики магнитных свойств в совокупности с другими физическими свойствами — полупроводники, сверхпроводники, вещества с особыми структурными и прочностными свойствами и т. п. В первую очередь эти соединения должны иметь, в качестве по крайней мере одной компоненты, РЗМ или актинид. Эти исследования должны проводиться в широких диапазонах внешних воздействий. Особенно важны исследования при низких и самых сверхнизких температурах. Ибо именно при этих условиях можно в наиболее чистом виде приблизиться к основному состоянию вещества и изучить спектр энергий его возбуждений с самого начала.

Для развития этих работ необходимо иметь самые современные и мощные средства получения строго аттестованных по составу и чистоте образцов для исследований. Для этого необходима чрезвычайно тонкая и прецизионная металлургия, а также весь богатейший арсенал методов исследования (рентгено-структурный, рентгено-спектральный, электронно-микроскопический, Оже-спектроскопический, весь комплекс резонансных методов и т. д.). В итоге таких исследований должны быть получены указания на те области исследования, которые должны открыть уже путь для получения практически важных типов материалов в области технических применений магнетизма.

1.2.2. На основе полученных результатов исследований, упомянутых в п. 1.2.1, необходимо будет проводить широкие поисковые опытные работы с уже избранными типами соединений на основе РЗМ и актинидов, которые могут быть использованы, как новые составы для более совершенных материалов высокоэрцитивных сплавов, идущих на изготовление источников постоянного магнитного поля.

1.2.3. Такие же исследования должны проводиться и по поиску новых материалов для электро- и радиопромышленности типа мягких магнитных материалов. По-

прежнему должны проводиться исследования по улучшению основного листового электротехнического материала (трансформаторного и динамного железа), а также по разработке новых типов материалов, например, аморфных метглассов и т. п.

1.2.4. Изучение возможностей и перспектив применения магнитоупорядоченных веществ (ферро-, ферри- и антиферромагнетиков) для целей твердотельной квантовой электроники и информатики. Здесь речь должна идти не только, например, о вертикальной записи, цилиндрических магнитных доменах (ЦМД), материалах для головок считывания, но также и о различных функциональных устройствах для обработки сигналов в функциональной магнитоэлектронике, в волоконной оптике и т. д. Возможность воздействием на магнитный материал слабым магнитным полем получать сильные изменения свойств в ферро- и антиферромагнитных системах позволяет, во-первых, в таком же устройстве, как и из немагнитных материалов, иметь дополнительные функции, связанные с действием магнитного поля. Во-вторых, имеется возможность создания совершенно новых устройств, которые принципиально невозможны в слабомагнитных веществах. Здесь прежде всего необходимо начать с детального исследования взаимосвязи магнитных, упругих, кинетических и оптических свойств в магнитоупорядоченных ферро- и антиферромагнитных веществах, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане.

1.2.5. Не меньшее внимание должно уделяться разработке новых и усовершенствованию существующих магнитоотрицательных материалов. Здесь опять-таки следует уделять особое внимание соединением на основе РЗМ и актинидов. Предполагается также большая исследовательская работа по созданию целого класса магнитоотрицательных излучателей и приемников на самый широкий диапазон частот и на заданные габариты.

1.2.6. Необходимо в самых больших масштабах развивать все экспериментальные исследования веществ, в которых сосуществуют выдающиеся магнитные и полупроводниковые или полуметаллические свойства. Здесь акцент может усиливаться как в сторону магнетизма (например, ферриты или гранаты), так и в сторону полупроводников (полумагнетики, узкозонные полупроводники и т. п.).

1.2.7. Одной из важнейших особенностей физических исследований является их все возрастающая направленность на изучение поверхностных свойств твердых тел. Особый интерес представляют следующие фундаментальные задачи — изучение магнитного состояния различных поверхностей монокристаллических и аморфных магнетиков, а также границ разделов металлов с различного рода магнитным упорядочением, многослойных сэндвичей из магнитных и немагнитных металлов. Результаты изучения таких объектов важны для создания принципиально новых материалов («магнитных сверхструктур»), обладающих особыми магнитными свойствами, недостижимыми в обычных «объемных» образцах. Теоретический анализ свойств этих материалов нового класса, который далек еще от своего завершения, представляет широкую гамму уникальных свойств: гигантские магнитные моменты в слоях магнитных веществ, разделенных буферными благородными или другими металлами, аномалии электронной структуры металлической слоистой сверхрешетки и т. п. Реализация этих потенциальных возможностей нового класса материалов позволит создать новые магнитные материалы для микроэлектроники, рентгеновские зеркала, сверхпроводники с уникальными параметрами.

1.2.8. В настоящее время явление сверхпроводимости начинает решительно выходить на стезю практического использования в современной технике. В свя-

зи с этим важное значение имеет и сочетание сверхпроводящих свойств твердых тел (металлов, сплавов, полупроводников и органических соединений) с другими свойствами, в частности, и магнитными. Поэтому значительное место в работе физиков-экспериментаторов в области ФТТ должно быть уделено изучению соединений опять-таки на основе РЗМ и актинидов, которые обладают сосуществованием сверхпроводящих и магнитоупорядоченных свойств. Здесь же к этой проблеме примыкают и опытные исследования веществ с аномально высокой эффективной массой носителей тока (тяжелые электроны).

Физика полупроводников

2.1. Здесь необходимы теоретические и экспериментальные исследования основных характеристик: энергетического спектра, характера движения и взаимодействия носителей заряда между собой и с матрицей атомов или молекул, которые определяют физические свойства, в том числе, и радиационную стойкость неупорядоченных систем, сулящие непредсказуемые возможности их практического использования. Предметом исследования должны быть: аморфные, органические, жидкие полупроводники, сильно легированные и сильно компенсированные полупроводники.

2.2. Особое внимание должно уделяться сильно легированным бесщелевым полупроводникам, где полоса проводимости и валентная перекрываются вследствие образования «хвостов» плотности состояний, обусловленных флуктуациями потенциала примесей. Должно проводиться тщательное изучение энергетического спектра и рассеяния носителей заряда в многокомпонентных полупроводниках, представляющих основу и являющихся перспективными для использования в электронной технике — в перестраиваемых ИК детекторах и лазерах, в чувствительных тензо-, термо- и гальваномагнитных датчиках и в других устройствах. Важно изучать уже упоминавшиеся выше полупроводники с магнитными компонентами (РЗМ и переходными металлами) — полумагнитные полупроводники, которые отличаются от магнитных полупроводников и диэлектриков высокими подвижностями носителей заряда и хорошо изученным энергетическим спектром матрицы, что позволяет использовать весь арсенал современных методов исследования электронной и магнитной подсистем. Также подлежат изучению узкощелевые полупроводники и полупроводники с широкой запрещенной полосой, содержащие примеси (в особенности атомы РЗМ и переходных металлов), образующие глубокие примесные уровни. Большое внимание, как и во всей ФТТ, должно уделяться изучению низкоразмерных образований — квазиодномерных и квазидвумерных систем.

Исследования тонкой электронной структуры, дефектности и поверхностных свойств твердых тел

Здесь можно указать следующие важнейшие направления:

3.1. Изучение структуры, свойств и взаимодействий точечных, линейных и двумерных дефектов в металлах и диэлектриках

Дефекты в твердых телах определяют уровень потенциальных возможностей материалов, которые, в свою очередь, задаются межатомными взаимодействиями, электронной и ионной структурой. Поэтому информация о фундаментальных свойствах дефектов является основной для рациональной разработки новых материалов,

прогнозирования свойств существующих и для поиска путей использования самих дефектов. Здесь представляются важными:

- исследования диффузионных явлений, которые определяются взаимодействиями равновесных дефектов, в наиболее важных классах материалов: тугоплавких переходных металлах, являющихся основой для новой техники, работающей в экстремальных условиях; в щелочно-галогидных и окисных диэлектриках, являющихся важными высокотемпературными материалами, материалами твердотельных лазеров и лазерной оптики, материальной основой оптоэлектроники; многослойных тонкопленочных композитах, используемых в микроэлектронике, прецизионном приборостроении;

- исследования атомной структуры и физических свойств внешних и внутренних поверхностей раздела. Здесь наиболее важным представляется изучение свойств нового класса металлических материалов — многослойных металлических покрытий, позволяющих реализовать в твердых телах гигантские магнитные моменты, моделированные сверхструктуры с необычными электронными свойствами. Следует продолжить изучение динамических и диффузионных свойств внутренних поверхностей раздела — границ зерен в металлах и сплавах, определяющих жизнеспособность материалов.

3.2. Изучение радиационной повреждаемости реакторных и термоядерных материалов

Большое число известных в настоящее время радиационно-стимулированных явлений, как правило, препятствует эффективному использованию существующих материалов, затрудняют работу ядерных установок и устройств. Для управления этими явлениями и тем более для их использования с целью повышения ресурса материалов необходимы глубокие физические исследования с целью получения информации о характеристиках и параметрах взаимодействий примесей и компонент в металлах и сплавах с первичными и более сложными радиационными дефектами. Наиболее важными здесь представляются:

- исследования радиационно-стимулированной динамической сегрегации примесей и компонент в металлах и сплавах, используемых в реакторном и термоядерном машиностроении;

- исследования накопления радиационных дефектов на стадии разделения партнеров френкелевских пар с целью прямого определения характеристик и параметров взаимодействий подвижных собственных внедрений с другими точечными дефектами и стоками радиационных дефектов;

- исследования растворимости, диффузионной подвижности и взаимодействий с ловушками изотопов водорода и других примесей внедрения в модельных и возможных для применения материалах термоядерных реакторов.

3.3. Разработка, создание, исследование и внедрение в промышленность металлических и композиционных покрытий со специальными свойствами

Возможность создания и исследования пленочных материалов с уникальными свойствами, легкость управления их микроструктурой, составом и состоянием, делает эти материалы незаменимыми объектами для физических исследований и перспективными материалами новой техники. В этом направлении важными представляются такие исследования:

- разработка и создание эффективных низкотемпературных пленочных электронных эмиттеров;

- разработка и создание алмазоподобных углеродных покрытий с рекордно низкими коэффициентами трения и высокой износостойкостью;
- разработка и создание высокотемпературных и износостойких самосмазывающихся композиционных покрытий;
- разработка и создание композиционных контактных материалов.

3.4. Исследования атомной структуры и устойчивости аморфных металлических сплавов различного назначения

В качестве основного метода исследования следует использовать и усовершенствовать один из чувствительнейших рентгеноспектральных методов анализа — метод EXAFS. Последний позволяет исследовать с большей точностью ближний порядок в расположении атомов в аморфном сплаве, а также вообще производить прецизионный анализ атомного окружения малых примесей, изучать строение субмикронных частиц, атомную структуру поверхности различных образцов и т. п.

3.5. Теоретическое и экспериментальное исследование электронной и спиновой структуры поверхности твердых тел

В области теории необходимо разработать математический аппарат для описания спектрального распределения поляризации частиц (фотонов и электронов), возникающих в процессе релаксации сильного возбуждения, вызванного взаимодействием поверхности твердого тела со спин-поляризованными потоками средних энергий (~ 10 кэВ). Решение этого вопроса позволит интерпретировать спектры эмиссии рентгеновского и тормозного излучения, спектра Оже-электронов и их связи с плотностью занятых и свободных электронных состояний. Это же даст возможность решить проблему по извлечению информации о пространственном распределении магнетизма в тонком поверхностном слое из данных о спиновой поляризации вторичных электронов.

Экспериментальные исследования электронной структуры занятых и пустых состояний переходных металлов и РЗМ, их сплавов в кристаллическом и аморфном состояниях.

Эти экспериментальные исследования дадут возможность решить перечисленные выше проблемы, получить конкретную информацию об особенностях магнетизма в поверхностном слое магнитных материалов. Все эти опытные исследования должны вестись рентгено-электронной спектроскопией, спектроскопией тормозного излучения, с помощью Оже-электронной спектроскопии по энергетическому распределению спиновой поляризации, спектроскопии вторичных ионов, дифракции медленных электронов.

3.6. Изучение аномалий физических свойств сплавов переходных металлов

При исследовании физических свойств некоторых сплавов переходных металлов, в частности, титана и циркония с различными другими $3d$ - и $4f$ -переходными металлами, сплавов хрома с алюминием и других, обнаружено много необычных явлений как в электронных, так и в решеточных свойствах, которые явно противоречат сложившимся традиционным представлениям о физике сплавов. Несмотря на обилие экспериментальных и теоретических работ все еще не поняты причины появления отрицательного температурного коэффициента электросопротивления в сплавах с высоким удельным электросопротивлением. Остаются загадочными причины структурных аномалий в сплавах цирконий-ниобий (квазистатические смещения, центральный пик в рассеянии нейтронов и другое). Все еще нет должной ясности в вопросах о природе мартенситных переходов и в их взаимосвязи с особенно-

стями электронной структуры. Аномальными являются акустические, оптические, термодинамические и другие свойства сплавов переходных металлов. Исследование этих аномалий уже привело к пересмотру традиционных представлений об электронной структуре сплавов. В частности, предложена картина примесной зоны в металлах в противоположность модели жесткой полосы. В указанной области необходимо проводить систематические исследования сплавов переходных металлов с аномальными свойствами, в том числе, карбидов и нитридов переходных металлов, разупорядоченных облучением или легированных высокотемпературных сверхпроводников со структурами A15, фаз Лавеса и Шевреля, титановых и циркониевых сплавов. Особенно важно проведение одновременных исследований большой совокупности электронных и решеточных свойств совместно с детальными теоретическими исследованиями, включая зонные расчеты, так и развитие много-электронных модельных представлений.

Физика прочности и пластичности, физическое металловедение

Этот раздел ФТТ представляет собой непосредственную научную базу для современной металлургической и машиностроительной промышленности. На основании достижений теории твердого тела и экспериментального чисто физического изучения совокупности физических свойств твердых тел в этом разделе ФТТ уже с чисто макроскопической точки зрения проводятся исследования, в основном, технических материалов и разрабатываются физически обоснованные технологические способы их обработки.

4.1. В решении проблемы прочности и пластичности металлических сплавов одно из важнейших мест занимают фазовые и структурные превращения и их умелое использование в процессах технологической обработки различных технических материалов.

Здесь большое внимание должно уделяться исследованию механизмов упрочнения, в частности, путем фазового наклепа в сплавах на основе ГЦК-решетки, и создания новых неферромагнитных высокопрочных аустенитных сталей, обладающих рядом специальных свойств — износостойкостью, усталостной прочностью, сопротивлением коррозионному растрескиванию, радиационной стойкостью. Это стали, предназначенные для энергомашиностроения, судостроения, приборостроения и атомной энергетики. На основе такого типа исследований фазовых и структурных превращений необходимо разрабатывать стойкие против коррозионного растрескивания под напряжением неферромагнитные стали, содержащие азот, а также малоуглеродистые аустенитные стали с карбидным и карбонитридным упрочнением. Важным является также изучение фазовых и структурных превращений в условиях сверхскоростного (лазерного, электронно-лучевого) нагрева и скоростного охлаждения, главным образом, в сплавах на основе железа.

4.2. Большое внимание должно быть уделено использованию атомного упорядочения при упрочнении металлов и сплавов

Здесь необходимо предпринять усилия по борьбе с повышением хрупкости, усиливаемом с ростом дальнего порядка в распределении атомов компонент по узлам кристаллической решетки. Также необходимо преодолеть сравнительно

низкую пластичность упорядоченных сплавов путем создания специальной доменной структуры, легирования, совмещения нескольких фазовых превращений и т. п. Очень перспективными, например, являются упорядочивающиеся сплавы на основе золота и палладия для изготовления слаботочных скользящих контактов очень высокой надежности в работе.

4.3. Весьма перспективными являются исследования фазовых и структурных превращений в сильных магнитных полях

Опыт показал, что такие высокие поля весьма заметно могут влиять на фазовые структурные превращения, на растворимость химических элементов в стали, на диффузионные процессы в металлах и сплавах. В ряде случаев этот метод может с успехом использоваться как один из практических методов обработки технических конструкционных и специальных материалов.

4.4. Необходимо развитие широкого цикла исследований по теории легирования сталей

Здесь и резкое расширение ассортимента легирующих добавок, включая РЗМ и актиниды, развитие теории легирования на атомно-электронном уровне. Из практических вопросов, необходимо решение по экономии дефицитных легирующих элементов, по борьбе с хладноломкостью, отпускной хрупкостью, износом и усталостью, а также таких вопросов как выявление перспектив развития в применении азотистых сталей.

4.5. Разработка комбинированных методов упрочнения сплавов

Здесь предполагается сочетание наклепа и закалки, упорядочения и старения, упрочнение взрывом, карбидо-интерметаллидное старение, фазовый наклеп и старение, высокотемпературная механическая обработка и старение и т. п. Все это может сильно способствовать повышению прочностных и усталостных характеристик, например, для ГЦК-сплавов, в том числе, для аустенитных нержавеющей сталей.

4.6. Изучение структурного механизма распада твердых растворов сложного состава

К этому случаю относятся, например, жаропрочные сплавы для авиационной техники. Здесь имеется также в виду разработка новых сталей на основе гамма-эпсилон железа. Разработка неферромагнитной износостойкой стали, упрочняемой с помощью химико-термической обработки — цементации, нитроцементации и другими. Исследование возможностей создания двухфазной аустенитно-мартенситной стали с низким коэффициентом трения и повышенной износостойкостью в результате использования базисного скольжения при трении в гексагональном эпсилон-мартенсите. Разработка аустенитных сплавов с регулируемым в широких пределах коэффициентом линейного расширения.

4.7. Исследование новых процессов изготовления стали

Сверхчистые стали. Изучение роли растворимых малых примесей и неметаллических включений. Повышение стойкости аустенитных нержавеющей сталей против радиационного «распухания» в результате создания структуры с эффективными стоками для радиационно стимулированных вакансий (специальные дислокационные структуры, выделения дисперсионных фаз с различной дилатацией, создание большого количества межфазных границ и т. п.).

4.8. Развитие физико-химических исследований, направленных на решение проблемы усталостного разрушения материалов

Эти исследования должны начинаться с атомно-микроскопического уровня с привлечением самых различных экспериментальных методик, в том числе, и ядерных. Эти исследования должны помочь получить объяснение, как еще в атомных масштабах начинает зарождаться будущий очаг разрушения (или номинальных свойств) и как бороться с этим явлением. Эта проблема в смысле контроля и получения информации об указанных перестройках атомов смыкается с общей проблемой информатики в области ФТТ (см. ниже раздел 5).

4.9. Для успешной реализации программы исследований, изложенной выше в п. п. 4.1–4.8, необходимо резкое усиление металлургической и аналитической баз, вакуумной и нейтрально-газовой техники, в том числе, для горячей механической обработки сплавов, автоматизация процессов термообработки и структурного анализа, растровая микроскопия и микрохимический анализ высокого разрешения, эмиссионная высокотемпературная микроскопия, машины для оценки механических свойств при сложных напряженных состояниях, в условиях действия агрессивных сред, изменения температуры и давления. Установки для получения сильных импульсных и стационарных магнитных полей с встроенными устройствами для наблюдения структурных и фазовых изменений в широком интервале температур вплоть до сверхнизких менее 1 К. Машины для испытания на усталость, коррозионную усталость и износостойкость. Микроскопы для наблюдения структуры сплавов при высоких и криогенных температурах. Плавильные лабораторные печи разных типов, установки для анализа на содержание малых примесей, в том числе, газов. Вакуумные прокатные станы, вакуумные и нейтрально-газовые печи для длительного термостатирования. Установки для сверхбыстрого лазерного, электронно-лучевого нагрева и сверхбыстрого охлаждения, работающие по заданной программе, с контролем происходящих при этом фазовых превращений.

«Информатика» в различных областях ФТТ

Здесь необходима разработка широкой программы фундаментальных исследований, направленных на развитие новых научных идей и методов в области неразрушающей аттестации и контроля материалов, машин и конструкций на основе глубокого изучения соответствующих физических свойств реальных твердых тел, с привлечением самых современных методов исследования — нейтронное реакторное излучение, методы ЯГР (эффект Мёссбауэра), синхротронное излучение, вся совокупность резонансных методов (ЭПР, ФМР, АФМР, циклотронный и диамагнитный резонансы и другие), рентгено-электронная и Оже спектроскопии, рассеяние медленных электронов и т. п. В итоге выполнения этой программы исследований должны быть созданы новые эффективные методы и резко усовершенствованы существующие методы контроля не только в потоке производства, но и для ответственных машин, аппаратов, механизмов и отдельных деталей и изделий в процессе их эксплуатации.

В физическом плане эта проблема смыкается с проблемой записи, обработки и считывания информации для целей информатики, в том плане, что и здесь надо не только «считывать» (контролировать) уже имеющиеся свойства, микроструктуру и дефектность материалов и изделий, но и через это прогнозировать и создавать новые материалы с предварительно заданными свойствами. В перспективе надо добиться того, чтобы в требованиях ГОСТа к материалам и издели-

ям были уже сформулированы методы аттестации и контроля необходимых параметров и свойств. Точнее, уже сами изделия, их паспорт должны это предусматривать.

Необходимо также иметь в виду то, что, хотя речь идет о прикладной направленности всей указанной программы, но она должна быть программой фундаментальных исследований, с привлечением, в частности, к ее выполнению и физиков-теоретиков.

5.1. Дальнейшая разработка физических методов неразрушающего контроля технологических процессов, деталей и узлов машин в процессе их изготовления и в ходе эксплуатации.

Во всех этих задачах используется одно или несколько каких-либо свойств вещества контролируемого объекта (магнитные, упругие, акустические, отзвуки на внешние поля и излучения и т. п.), устанавливается их связь с какими-либо характеризующими объект параметрами и дается соответствующий порядок контрольных показаний на тех или иных индикаторах. Предполагается максимально возможная автоматизация всего контроля и широкое использование ЭВМ.

5.1.1. Одним из распространенных методов контроля объектов, материалом которых служат сильномагнитные вещества (ферро- или ферритмагнетики), является магнитный метод контроля. Здесь следует различать магнитную дефектоскопию, в задачу которой входит обнаружение различных дефектов типа нарушений сплошности, различных дефектов, связанных с нежелательными примесями, нарушения геометрической формы изделий типа разностенности, разнотолщинности и т. п., дефектов в сварных швах и многое другое. В основном метод использует измерения магнитных полей рассеяния, связанных с различными дефектами. Главное внимание в дальнейших разработках должно быть направлено на полную автоматизацию измерений, метод должен быть сплошным и схватывать по возможности всю толщину объектов контроля. Магнитные дефектоскопы должны быть встроены в необходимых и наиболее уязвимых для брака местах по ходу технологического процесса изготовления деталей, а также в наиболее ответственных узлах машин и механизмов при их технической эксплуатации.

В качестве второго направления необходимо развивать магнитно-структурный метод анализа структурного состояния металла изделий после их технологической обработки (термической, механической, химико-термической и т. п.). Здесь в качестве предварительного этапа необходимо провести тщательное изучение связи магнитных свойств проверяемых объектов с теми их свойствами, которые определяют их эксплуатационные параметры (прочность, пластичность и т. п.). В данном случае также должна быть высокая автоматизация всего процесса магнитно-структурного контроля с использованием всех достижений современной микропроцессорной техники и ЭВМ.

5.1.2. Для изделий, не обладающих сильными магнитными свойствами, но металлических с достаточно высокой электропроводностью, может быть полезным как в плане дефектоскопии, так и в плане структурного анализа электромагнитный метод или, так называемый, вихретоковый метод контроля. Исследуемый в контроле металлический объект из слабомагнитного металла помещается в соответствующее переменное электромагнитное поле, в объекте возникают вихревые токи и по аномалиям электромагнитных полей, возникающих от вихревых токов, и определяют наличие каких-либо дефектов сплошности или структурных особен-

ностей проверяемых объектов. Здесь также необходима разработка возможно более совершенной автоматизации контроля и использования ЭВМ.

5.1.3. Не менее важным являются ультразвуковые, магнетоакустические и магнитоупругие методы контроля. Их особенно полезно применять в комплексе с магнитными и электромагнитными методами контроля. Эти методы также необходимо полностью автоматизировать и связать с ЭВМ.

5.1.4. Большое распространение в настоящее время получили разнообразные методы контроля с помощью всевозможных излучений, в особенности высокопроникающих — жесткого рентгеновского, гамма-лучевого, нейтронного и т. п.

Научное приборостроение для целей ФТТ

Условия успешных исследований для ФТТ заключены прежде всего в создании при ряде академических институтов АН СССР и АН союзных республик крупных СКБ и опытных производств, в которых бы можно было создать мощную металлургическую и приборную базу для изготовления образцов и приборов для физических исследований и подготовки к мелкосерийному выпуску материалов и изделий для последующего внедрения в техническую практику.

6.1. Отметим, прежде всего, необходимость совершенной экспериментальной измерительной аппаратуры для исследований по физике магнитных явлений. Например, требуются прецизионные спектрометры спинового эха, приспособленные для исследования магнитных полей на атомных ядрах ферро- и антиферромагнетиков. Также нужны установки высшей марки прецизионности для измерения различных магнитных характеристик мягких магнитных материалов на образцах малой массы (0.1 – 20 г) — петли гистерезиса, магнитной проницаемости, электромагнитных потерь, магнитоstriction, магнитной доменной структуры. Зарубежным аналогом являются японские установки марки ESS-2S и BHS-4oS. Для исследования аморфных магнитных материалов нужны установки на более высоких частотах до 5 МГц. Требуются вибрационные магнитометры, допускающие измерения магнитных моментов образцов от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^4 СГС, в интервале температур от 1 до 1000 К, в полях от 1 А/см до 100 кА/см. Зарубежным аналогом являются вибромагнитометры США модели 155 Princeton Applied Research Corp. Эти установки должны быть снабжены микро ЭВМ. Нужны намагничивающие устройства, позволяющие создавать и плавно регулировать в автоматическом режиме магнитные поля в катушках Гельмгольца, в электромагнитах или сверхпроводящих соленоидах. Эти устройства должны иметь автоматическую компенсацию лабораторного магнитного поля. Требуются гауссметры, работающие в диапазоне от 1 до 10^5 Гс в полях разной полярности с выходом на управляющую ЭВМ. Необходимы также приборы, позволяющие изменять по заданной программе температуру и другие внешние воздействия. Для исследования фазовых переходов при нагреве и охлаждении магнитных материалов требуются дифференциальные сканирующие термоанализаторы высокой чувствительности (до 10 – 20 мкВт) — их зарубежные аналоги (Франция) фирма Setaram — «Лабораторный комплекс для термического анализа — ТАЛ-245». Для проведения работ по изготовлению тонких магнитных пленок для систем магнитной памяти необходимы универсальные высоковакуумные напылительные установки с безмасленной откачкой (до 10^{-7} торр предварительной откачки), обладающие масс-анализаторами остаточной атмосферы, устрой-

ством дозированного напуска газов, а также приспособлениями для автоматического поддержания заданной постоянной скорости напыления и измерения толщины пленки и рядом других приспособлений. Зарубежный аналог: ФРГ модель 1-560 фирма Legvold Heraeus. Кроме того, необходимо наладить выпуск в достаточном количестве взаимно дополняющих друг друга комплектующих изделий для вакуумной техники: современных форвакуумных насосов, высоковакуумных диффузионных, турбомолекулярных, магнитноразрядных, криогенных насосов, механических и азотных ловушек, вакуумных вентилях, вакуум проводов.

6.2. Для обеспечения успеха исследований в области физики полупроводников необходимы: автоматизированные комплексы измерительной аппаратуры для измерений основных микроскопических свойств полупроводников — электрических, оптических, магнитных, тепловых и других. Развитие прецизионной технологии создания чистых и сверхчистых и легированных материалов; выращивания монокристаллов и тонких эпитаксиальных слоев. Достаточно полного обеспечения установками для получения молекулярных пучков, сверхвысокого вакуума, ионной имплантации. Необходимо полное обеспечение исследований установками для самых сверхнизких температур (милликельвины!) — типа рефрижераторов растворения и т. п. Необходимо снабжение устойчивой сверхпроводящей аппаратурой — соленоидами, позволяющими получать магнитные поля с напряженностью до $2 \cdot 10^5$ Э и выше.

6.3. Для изготовления многослойных металлических сверхрешеток из любых металлов необходимо создание сверхвысоковакуумного прецизионного технологического и научно-исследовательского оборудования. Необходимо закупить ограниченное число установок для молекулярно-пучковой эпитаксии, для изготовления и исследования многослойных металлических сверхструктур, а также быстрого оперативного создания собственной отечественной аппаратуры высшего класса. Аналогично надо предпринять меры по приобретению по импорту и по налаживанию собственного производства высокочастотных, магнетронных напылительных систем с масс-спектральным контролем процесса, а также с компьютерным управлением; то же самое необходимо сделать и для высоковольтного просвечивающего электронного микроскопа с приспособлением для определения состава образцов в микрообъемах и с компьютерной обработкой и управлением; необходимы сканирующие электронные микроскопы со спиновой поляризацией, спин-чувствительные электронные спектрометры.

6.4. Среди всех традиционных рентгеноструктурных и рентгеноспектральных методов, которые необходимо существенно усовершенствовать с привлечением различных приемов автоматизации, использования программирования с помощью ЭВМ и резкого аппаратурного оснащения, следует обратить внимание на один очень важный и совсем еще новый метод: исследования процессов возбуждения рентгеновского характеристического излучения пучками ионов высоких энергий с целью развития нового высокочувствительного метода анализа химического состава материалов, в том числе, и в микрообъемах вещества. За рубежом этот метод называют PIXE — методом. Он там начал интенсивно развиваться за последние 10 лет с 1976 года. Как было продемонстрировано уже на нескольких международных конференциях, этот метод кроме традиционных приложений в ФТТ и в технике, широко используется в геологии, археологии, экологии, медицине и других областях. Преимуществом этого метода является: высокая абсолютная чувствитель-

ность и точность, возможность проведения бездисперсионного анализа практически всех химических элементов, кроме самых легких, неразрушающий характер метода, возможность определения крайне низких содержаний химических элементов (их следов!) на уровне миллионных долей процента, возможность одновременного анализа многих химических элементов, короткие времена проведения анализа и его низкая стоимость. Для решения этой проблемы в СССР необходима разработка малогабаритных источников ионов высоких энергий, в том числе для микроанализа микронного и субмикронного уровня, разработка высокоэффективных полупроводников (кремниевых, литиевых и германиевых), детекторов рентгеновского излучения, в том числе, детекторов без входных окон и с ультратонкими входными окнами для регистрации мягкого и ультрамягкого рентгеновского излучения, проведения глубоких теоретических исследований, связанных с взаимодействием ионов высокой энергии с веществом и возбуждением рентгеновской эмиссии, решение ряда методических вопросов и разработка специальной регистрирующей аппаратуры и вычислительной техники.

Хотя для ФТТ чрезвычайно важно использование синхротронного излучения, но поскольку его можно получать лишь при очень сложных уникальных стационарных ускорительных устройствах, то необходимо приобрести по импорту, а позже наладить собственное производство лабораторных EXAFS — спектрометров типа производства японской фирмы «Ригаку» “Rigaku” Extended X-ray Absorption Fine Structure Analyser Sp. № 350115/200. Этот спектрометр может быть полноценным заменителем дорогостоящего синхротронного излучения от ускорителей. Необходимо развивать начатые разработки в ИФМ УНЦ АН СССР по Оже-электронной спектроскопии приборы ЭСИФМ-5, которые могут быть сразу же с большим эффектом использованы для вышеуказанных исследований.

6.5. Поскольку в области приборостроения мы прежде всего сталкиваемся с необходимостью приобретения научных приборов, и зачастую с помощью импортных закупок, то следует обратить внимание на следующее немаловажное обстоятельство. Развитие научного приборостроения в СССР осуществляется главным образом на предприятиях Минприбора и в системе АН СССР. Выпуск новых приборов реализуется после разработки макетов, изготовления опытных образцов и установочной партии. В целом это занимает 6–8 лет при самом благоприятном стечении обстоятельств и положительно решенном вопросе о финансировании. Последний барьер обычно является труднопреодолимым, так как организации Минприбора, как правило, завышают стоимость разработок в несколько раз, и единственным выходом из положения является получение целевого финансирования от Научного совета АН СССР по научному приборостроению, который располагает весьма ограниченными возможностями. Из-за столь длительных сроков от момента начала разработки до изготовления серийного прибора создается положение, когда новые идеи, закладываемые в аппаратуру, устаревают и в конечном итоге исследователь получает прибор «вчерашнего дня», с помощью которого трудно конкурировать с исследованиями, проводимыми в развитых капиталистических странах. В тех редких случаях, когда исходная разработка, выполненная в АН СССР, доводится до серийного выпуска в системе Минприбора и является конкурентноспособной на мировом рынке, Техснабэксперт стремится продать такие приборы за рубеж в ущерб отечественным заказам. В качестве примера можно привести ситуацию с прибором типа САРФ-1 — спектрометр рентгеновский автомати-

зированный флуоресцентный. Этот прибор был разработан в начале 70-х годов в ИНХ СО АН СССР под руководством Л. Н. Мазалова и позволил впервые в мире получить с достаточно высоким разрешением рентгеновские флуоресцентные спектры молекул в ультрамягкой области. ИНХ СО АН СССР передал этот прибор для внедрения ЛНПО «Буревестник» Минприбора СССР. Был изготовлен макет спектрометра, а также два опытных образца, один из которых был поставлен ИФМ АН УССР, а другой остался в ЛНПО «Буревестник». Первая установочная партия из двух спектрометров САРФ-1 была продана в 1981—1982 годах в Финляндию по заявке Техснабэкспорта, несмотря на большое число заявок из научных центров Союза по рентгеновской спектроскопии. Таким образом, получив из АН СССР уникальную разработку, ЛНПО «Буревестник» начал сразу же продавать ее за рубеж с целью получения валюты. В результате зарубежные исследователи оказались в гораздо более благоприятном положении и получили возможность снять сливки с нового советского прибора. Указанная ситуация сохраняется и на сегодняшний день: Техснабэкспорт настаивает на поставке за рубеж 2-й партии спектрометров САРФ-1 выпуска 1986 года в ущерб отечественным заявкам.

Другой путь оснащения организаций АН СССР и других научных учреждений Союза современными научными приборами — это приобретение импортного оборудования. Обычно, например, АН СССР идет по пути приобретения готовых коммерческих приборов, которые, как правило, являются результатом реализации уже старых идей и технических решений, хотя и превосходят отечественные разработки. Обычно зарубежные приборостроительные фирмы, особенно США и Японии, не продают в СССР самые новые разработки, давая возможность своим ученым получить с их помощью принципиально новые результаты. Поэтому и в этом случае практика закупки импортных коммерческих научных приборов, предлагаемых зарубежными фирмами, обрекает советских ученых на длительное и непрерывное отставание и зависимость в технике эксперимента.

Если проанализировать зарубежный опыт, то становится ясным, что новые оригинальные научные приборы прежде всего появляются в лабораториях, а уж потом на фирмах. Реализация свежих научных идей облегчается легкостью приобретения в капиталистических странах отдельных компонентов и блоков, своеобразных «кирпичиков» новой аппаратуры, новая комбинация которых часто может дать принципиально новый прибор. Поэтому научное приборостроение в СССР должно опираться прежде всего на идеи ученых, работающих в научных учреждениях, и созданные ими лабораторные образцы новых приборов. Для этого нужно как можно скорее и оперативнее предусмотреть выпуск на предприятиях Минприбора и опытных заводах АН СССР отдельных узлов и блоков вычислительной техники, измерительной, вакуумной аппаратуры и других комплектующих изделий и обеспечить их первоочередное приобретение научными учреждениями АН СССР и АН союзных республик и вузов.

Такой же практики следует, в основном, придерживаться и при закупке импортного оборудования. Нужно отдавать предпочтение приобретению отдельных уникальных узлов и блоков перед покупкой комплектных коммерческих приборов, как правило, уже смотрящих в прошлое науки.

Было бы очень полезным, если бы Государственный комитет по науке и технике Совета Министров СССР и Президиум АН СССР добились специального По-

становления Правительства о продаже научных приборов за рубеж только после соответствующего разрешения Научного совета АН СССР по приборостроению.

Некоторые соображения по совершенствованию организации фундаментальных исследований и их практического использования

Если обратиться к организационным вопросам, то практически без затраты дополнительных средств можно существенно помочь развитию фундаментальных исследований по всем разделам ФТТ, наладив деловую и постоянную координацию прежде всего между институтами, близкими по своей научной тематике, по уровню и интересам. Например, в области физического металловедения это могут быть ИФМ УНЦ АН СССР, в Свердловске, ИФМ АН УССР в Киеве, ИМет АН СССР и ИММ ЦНИИЧМ в Москве. Для этого следует ввести взаимно в составы Ученых советов родственных институтов одного-двух членов, соответствующих контрагентов — для постоянной оперативной связи и взаимодействия по мере надобности и взаимной заинтересованности. Естественно, что участие представителей каждого Института в каждом заседании Ученых советов «содружников» не обязательно и определяется повесткой, содержание которой должно систематически и оперативно доводиться до сведения дирекции всех связанных координацией институтов. Необходимо также, чтобы работа таких координаторов была регламентирована взаимно согласованным положением.

Аналогично такой связи между научными исследованиями в Союзе, необходима связь и между научными учреждениями и промышленностью. Важно, чтобы представители ученого мира привлекались в качестве постоянных представителей в коллегиях различных промышленных министерств, в Научных советах производственных объединений и отдельных крупных предприятий. Такие личные контакты будут очень продуктивны для ускорения реализации научных достижений в промышленной практике. Необходимо существенно усилить взаимную информацию науки и производства путем постановки научных и технических докладов в аудиториях ученых и инженеров производства, наладить соответствующий выпуск информационных бюллетеней, в которых бы давалась экспресс-информация о последних достижениях научных разработок и о проблемах, встающих перед промышленностью. Все это будет способствовать ускорению темпов внедрения.

Академик С. В. Вонсовский

3 сентября 1986 г.
г. Свердловск

Послесловие к прологу

В. Ю. Ирхин, Н. В. Мушников

Вышеприведенный текст докладной записки С. В. Вонсовского вице-президенту Академии наук СССР включает анализ не только состояния исследований в области магнетизма, но и многих других разделов физики твердого тела, а также предложения по развитию стратегически важных направлений советской науки. Почти 35 лет спустя после появления этого документа можно сказать: предвидения С. В. Вонсовского во многом сбылись. Кроме того, в процессе исторического развития физики твердого тела и магнитных явлений (эта область науки сегодня носит более общее название «физика конденсированного состояния вещества») были сюрпризы, которые превзошли самые смелые ожидания.

Вся наша жизнь существенно изменилась благодаря широкому внедрению мощных персональных компьютеров, разработке которых в значительной мере способствовало развитие магнитной информатики. Они стали неотъемлемой частью научного исследования и позволили существенно повысить производительность труда ученых.

Очень большие успехи достигнуты в первопринципных зонных расчетах, в том числе производимых с учетом межэлектронных корреляций. Такие расчеты дали многое и в понимании природы ферромагнетизма d -металлов и их соединений.

Разрабатываются новые спектроскопические методы, которые позволяют исследовать не только плотность состояний, но и электронный спектр во всех его деталях (спектроскопии с угловым разрешением). Весьма перспективен метод спинполяризованной сканирующей туннельной микроскопии. Были проведены уникальные исследования экстремальных состояний вещества при сверхвысоких давлениях в условиях взрывного нагружения.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в слоистых медь-кислородных системах вскоре после написания этого текста существенно повысило интерес к исследованию сильных корреляций в твердом теле, хотя проблема механизма ВТСП так и не получила однозначного решения.

Кроме систем тяжелых фермионов, активно исследовавшихся в 1980-е годы, в начале 1990-х были открыты и исследованы редкоземельные и актинидные системы с нефермижидкостным поведением, для которых характерны аномальные дробно-степенные или логарифмические зависимости электронных и магнитных свойств.

Эти экспериментальные исследования стимулировали дальнейшую теоретическую разработку проблемы решеток Кондо, причем был получен ряд важных и по-научному красивых результатов.

К настоящему времени открыты новые классы разбавленных магнитных и полумагнитных полупроводников. Особенно интересными оказались материалы, получающиеся легированием стандартных полупроводников (GaAs, InAs, InSb) или некоторых оксидов (ZnO, SnO₂, TiO₂) небольшим (порядка 1%) количеством переходных элементов — марганца, кобальта, железа, хрома. В этих системах был обнаружен ферромагнетизм при высоких температурах (вплоть до комнатной). Интересно, что магнитное упорядочение возможно и без переходных элементов — за счет моментов иона кислорода, например в пероксидах щелочных металлов.

В последние годы ведутся интенсивные исследования полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ), включающих ряд гейслеровых сплавов, магнетит, другие оксиды и сульфиды переходных металлов (а также, по некоторым данным, манганиты с гигантским магнитосопротивлением). Гетероструктуры на основе ферромагнитных полупроводников и ПМФ перспективны в спинтронике, поскольку спиновая поляризация носителей тока в них значительно выше, чем в обычных металлах. С другой стороны, эти вещества являются интересным объектом для теории, поскольку в них важна роль корреляционных эффектов.

Наконец, гетероструктуры и сверхрешетки находят все более широкое применение в полупроводниковой электронике, идущей в направлении к нанотехнологиям. Как и полагал С. В. Вонсовский, важные практические результаты были получены на основе тройных и более сложных систем. Переход к квазиодномерным системам и квантовым точкам также позволяет существенно улучшить технические характеристики материалов и структур и создать качественно новые приборы и устройства на их основе.

Часть I

Спинтроника, наномагнетизм и перспективные магнитные материалы

Глава 1

Спинтроника магнитных металлических наноструктур

В. В. Устинов и М. А. Миляев

Введение

Магнитные металлические наноструктуры являются искусственными многослойными наноматериалами и относятся к объектам изучения спинтроники — новейшей ветви квантовой электроники. Их синтез и активные исследования продолжаются уже около 30 лет. Интерес к изучению таких наноматериалов обусловлен двумя основными причинами. Первая — это возможность целенаправленно изменять в широких пределах физические свойства магнитных наноструктур, что представляет интерес для фундаментальных исследований. Вторая, не менее существенная — перспективы практического использования магниточувствительных наноструктур в широком спектре приложений в составе сенсорных элементов и в различных устройствах магнитоэлектроники и спинтроники.

Исторически первыми работами, которые положили начало многочисленным исследованиям в области металлической спинтроники, были работа А. Ферта [1] 1988 года с сообщением об открытии эффекта гигантского магнитосопротивления в сверхрешетках Fe/Cr, и работа П. Грюнберга [2] 1989 года, посвященная исследованию этого же явления. В этих работах указано, что гигантское магнитосопротивление многослойной наноструктуры, наблюдаемое как уменьшение ее электропроводности во внешнем магнитном поле, обусловлено зависимостью спинового транспорта электронов проводимости от взаимной ориентации намагниченностей слоев, изменяющейся под действием магнитного поля. Сегодня для обозначения области квантовой электроники, в которой изучается спиновый транспорт в твердотельных веществах и гетероструктурах, широко применяется емкий термин *спинтроника*, который можно считать производным от словосочетания *спиновая электроника*. Термин *спинтроника* появился в обиходе физиков в 1996 года с легкой руки С. Вольфа (Университет штата Вирджиния, США).

Особо следует отметить, что магнитные металлические сверхрешетки Fe/Cr с уникальными магнитными свойствами впервые были синтезированы и исследованы П. Грюнбергом с соавторами, опубликовавшими свои результаты еще в 1986 году [3]. Основополагающие работы [1] и [2] по исследованию магниторезистивных

свойств сверхрешеток Fe/Cr были выполнены двумя коллективами авторов независимо друг от друга и практически одновременно: рукописи статей [1] и [2] поступили в редакцию журнала Physical Review Letters соответственно 20 августа и 31 мая 1988 года. Значение работ А. Ферта и П. Грюнберга, открывших эффект гигантского магнитосопротивления в магнитных металлических наноструктурах, было оценено Нобелевской премией по физике, присужденной им в 2007 году.

Металлические наноструктуры с большим изменением электросопротивления в магнитном поле при комнатной температуре можно разделить на три основных типа: (1) магнитные металлические сверхрешетки с гигантским магнитосопротивлением (ГМС), (2) наноструктуры типа «спиновый клапан» и (3) спин-туннельные наноструктуры с диэлектрическим слоем, обладающие туннельным магнитосопротивлением (ТМС). Каждый из указанных типов многослойных наноструктур обладает своей спецификой.

Периодические наноструктуры, в которых чередуются слои магнитных и немагнитных материалов с характерными толщинами в несколько нанометров, относятся к типу сверхрешеток. Одним из дополнительных свойств, по которому отличают сверхрешетки от прочих периодических наноструктур, является сопряжение параметров кристаллической решетки соседних слоев, для которого используется термин «эпитаксия», означающий ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого. При наличии эпитаксии и периодического расположения слоев в наноструктуре применяют термин «сверхрешетка». В иных случаях используют более общее название объектов — многослойные наноструктуры или мультислои. Однако в многочисленных статьях и монографиях, касающихся исследований периодических наноструктур, в том числе и не обладающих совершенной кристаллической структурой и выраженной эпитаксией, также широко используют термин «сверхрешетка». Ниже для термин «сверхрешетка» будем использовать вне зависимости от того, имеется или нет эпитаксиальное сопряжение параметров кристаллической решетки в периодических обменно-связанных наноструктурах.

Интерес к исследованию ГМС сверхрешеток сохраняется благодаря сочетанию свойств, представляющих интерес для их практического использования, а также благодаря относительной простоте изготовления как самих магнитных сверхрешеток, так и промышленных магнитных сенсоров на их основе. ГМС сверхрешетки обладают высокой температурной стабильностью и широким рабочим диапазоном магнитных, управляемым с помощью целенаправленного выбора композиции многослойной структур. Типичными значениями магнитосопротивления (МС) для металлических сверхрешеток являются десятки процентов, достигаемые в магнитных полях напряженностью от нескольких десятков эрстед до десятков килоэрстед.

Основной отличительной особенностью наноструктур типа «спиновый клапан» является резкое изменение их сопротивления в области слабых магнитных полей. Это достигается путем создания таких композиций наноструктур, в которых в слабых полях перемагничивается только один из ферромагнитных слоев. По сравнению со сверхрешетками спиновые клапаны имеют более высокую чувствительность к магнитному полю, но при этом обладают меньшей величиной МС. Необходимым элементом в составе спиновых клапанов являются слои из антиферромагнитных (АФМ) материалов, их свойства задают верхнюю границу температур, до которой спиновые клапаны сохраняют свои характерные свойства. В спиновых клапанах важную роль играют особенности анизотропии, сформированной в от-

дельных ферромагнитных слоях. В связи с этим одним из эффективных методов оптимизации функциональных характеристик является термомагнитная обработка, позволяющая изменять направление осей анизотропии в плоскости слоев. Важными функциональными характеристиками спиновых клапанов являются также величина и знак поля переключения, а также величина низкополевого гистерезиса. В зависимости от указанных характеристик спиновые клапаны могут быть использованы либо в цифровых устройствах с двумя логическими состояниями «0» и «1», либо в аналоговых измерительных устройствах, в которых реализуется однозначная (безгистерезисная) зависимость сопротивления от величины магнитного поля. К первому типу устройств относятся элементы магнитной памяти, устройства порогового срабатывания, считывающие головки жестких дисков, и другие. К устройствам второго типа относятся, например, измерительные сенсоры магнитного поля и датчики тока.

Наиболее детально к настоящему времени изучены свойства различных спин-туннельных наноструктур. Величина ТМС может достигать сотен процентов — в наноструктурах на основе диэлектрика MgO, и превышать значение в тысячу процентов — в наноструктурах, содержащих два слоя MgO. Малые величины токов, протекающих через диэлектрический барьер, делает указанные материалы подходящими для создания магнитной памяти MRAM или STT-MRAM. Несмотря на явные преимущества спин-туннельных наноструктур, их синтез, исследование и использование осложнено необходимостью решения целого ряда технологических задач. Экспериментальное наблюдение различных эффектов в них возможно только при создании объектов с характерными размерами в единицы и десятые доли микрона. По этой причине уже на стадии проведения исследований необходимо использовать методы литографии для изготовления из многослойных пленок образцов ТМС наноструктур.

В разделах 1.1–1.3 рассмотрены особенности структуры, магнитных, магнито-транспортных и других свойств указанных выше трех разновидностей многослойных магнитных наноструктур. В разделе 1.4 сформулированы базовые уравнения теории спин-транспортных явлений, описывающие широкий класс явлений спинтроники в проводящих магнетиках.

1.1. Магнитные металлические сверхрешетки с гигантским магнитосопротивлением

Гигантский магниторезистивный эффект был открыт в системе $[\text{Fe}/\text{Cr}]_n$ [1, 2]. Было обнаружено, что при толщине прослоек Cr около 1 нм в сверхрешетке в нулевом внешнем магнитном поле реализуется антиферромагнитное упорядочение намагниченностей соседних слоев Fe. В магнитном поле напряженностью в несколько десятков килоэрстед магнитный порядок в сверхрешетке меняется с антипараллельного на параллельный, что сопровождается значительным, на десятки процентов, изменением электросопротивления. Для сверхрешеток $[\text{Fe}(30 \text{ \AA})/\text{Cr}(9 \text{ \AA})]_{40}$ при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ было обнаружено изменение сопротивления в магнитном поле на 80% [1]. Данные результаты вызвали большой интерес и стимулировали проведение широких исследований как сверхрешеток Fe/Cr, так и других многослойных наноструктур, таких как: Co/Cu, CoFe/Cu, FeNi/Cu, NiFeCo/Cu, и многих других. Быстрое увеличение числа работ по исследованию ГМС нано-

структур в период около 1990 года был связан также с открытой возможностью получения таких наноструктур методом магнетронного распыления. В сравнении с методом молекулярно-лучевой эпитаксии, использованном для роста сверхрешеток Fe/Cr [1], метод магнетронного распыления позволяет более быстро изготавливать многослойные пленки с достаточно высоким качеством слоистой структуры. Этот метод дает возможность распылять мишени сложного состава, что позволяет создавать сверхрешетки на основе двойных и тройных ферромагнитных сплавов, а также сложных немагнитных и антиферромагнитных сплавов. В течение нескольких лет были синтезированы и исследованы сверхрешетки, содержащие различные типы магнитных и немагнитных материалов, найдены композиции многослойных материалов с наибольшим магнитосопротивлением, приготовлены варианты наноструктур с функциональными характеристиками, перспективными для их практического использования. Важную роль в разработке различных типов ГМС наноструктур сыграли работы Паркина (S. S. P. Parkin) и его коллег. В частности, был установлен осциллирующий характер изменения межслойного обменного взаимодействия от толщины немагнитных прослоек и приготовлены сверхрешетки Co/Cu и CoFe/Cu с рекордными значениями магнитосопротивления [4–7].

1.1.1. Микроскопический механизм гигантского магниторезистивного эффекта

Для качественного объяснения ГМР эффекта наиболее часто используют двухтоковую модель Мотта, обсуждаемую в различных вариантах в большом числе работ [8–14]. Следуя [13, 14], приведем основные положения данного подхода.

Спиновый транспорт тесно связан с механизмами магнитного упорядочивания в твердом теле, обусловленными корреляционными взаимодействиями в коллективизированной системе электронов и спинов локализованных электронов в оболочках ионов, формирующих кристаллическую решетку. Ток заряда и спина переносится электронами, волновые функции которых формируются главным образом внешними s - и p -орбиталями атомов, а намагниченность определяется в основном внутренними незаполненными оболочками d -орбиталей (а также f -оболочек) атомов магнитного вещества. Ось квантования для спинов обычно задается эффективным магнитным полем, действующим в системе спинов, соответственно спины ориентируются по полю или против поля.

В зависимости от ориентации спинов свойства электронов в магнитном веществе различаются, что является следствием обменного взаимодействия между носителями и магнитными моментами вещества. Вследствие этого у носителей с противоположными проекциями спина различается зонная структура — происходит расщепление энергетических уровней, относящихся к ориентациям спинов «вверх» и «вниз». В нормальном металле количество электронов со спином вверх и вниз одинаково, поэтому намагниченность равна нулю и электроны проводимости не поляризованы. В ферромагнитных $3d$ -металлах (Fe, Co, Ni) происходит «перетекание» $3d$ -электронов из одной зоны в другую, чтобы скомпенсировать возрастание кинетической энергии электронов при возникновении обменного взаимодействия между ними. В результате обменного расщепления $3d$ -зон в $3d$ -металлах зоны электронов со спинами «вверх» и «вниз» заполнены неодинаково и обладают разной плотностью состояний $N(E)$ на уровне Ферми E_F .

В свою очередь это ведет к различию всех основных характеристик электронов проводимости двух спиновых групп: длины свободного пробега, скорости и т. д. Акты рассеяния электронов проводимости с переворотом спина осуществляются редко по сравнению с характерными временами релаксации электронного импульса, определяющими большинство транспортных свойств. В результате электроны проводимости со спином «вверх» и «вниз» можно рассматривать как две квазине-зависимые группы с разными свойствами.

Раздельное существование двух групп носителей проводимости со спинами «вверх» и «вниз» позволяет полагать, что существуют два независимых канала проводимости для каждой ориентации спина. Плотность тока j в проводнике является суммой плотности тока носителей со спином «вверх» j_{\uparrow} и со спином «вниз» j_{\downarrow} . Если характеризовать удельное электросопротивление каналов электронов со спином «вверх» и спином «вниз» величинами ρ_{\uparrow} и ρ_{\downarrow} , а электросопротивление всей системы величиной ρ , то удельную электропроводность системы $1/\rho$ можно представить как сумму электропроводностей канала \uparrow и канала \downarrow — согласно правилам вычисления сопротивления двух резисторов при их «параллельном соединении»:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}}. \quad (1.1)$$

Для анализа сопротивления всей сверхрешетки необходимо включить в рассмотрение сопротивление отдельных ферромагнитных слоев и учесть ориентацию их векторов намагниченности. Для этого рассмотрим ρ_{+} и ρ_{-} — удельное электросопротивление ферромагнетика для каналов электронов с направлениями спинов \uparrow и \downarrow относительно \mathbf{M} , соответственно. Если токи j_{\uparrow} и j_{\downarrow} протекают через ферромагнитную среду с заданным направлением намагниченности \mathbf{M} , то они отличаются по величине, и вклады первой и второй групп электронов в удельное электросопротивление ферромагнетика будут различаться.

Приведем простые соображения, позволяющие выразить электросопротивление сверхрешетки с заданным типом магнитного упорядочения в терминах спин-зависящих сопротивлений ρ_{+} и ρ_{-} . На рисунке 1.1 схематично показаны акты рассеяния электронов со спином «вверх» и со спином «вниз» при прохождении через сверхрешетку, состоящую из чередующихся слоев ферромагнитных (ФМ) и немагнитных (НМ) материалов. Пусть для определенности электроны со спином «вверх» относительно \mathbf{M} для каждого ФМ слоя рассеиваются более слабо, чем электроны со спином «вниз», так что $\rho_{+} < \rho_{-}$. Для простоты изложения исключительно в дидактических целях мы также пренебрежем вкладом в электросопротивление сверхрешетки, вносимым ее немагнитными прослойками.

В случае параллельного упорядочения намагниченностей соседних ФМ слоев, рисунок 1.1а, электроны со спином «вверх», совпадающим по направлению с намагниченностями ФМ слоев, во всех слоях рассеиваются слабо, что обеспечивает относительно низкое электрическое сопротивление сверхрешетки в целом. В формуле (1.1), применяемой для нахождения электросопротивления ρ_{P} сверхрешетки с параллельным упорядочением, удельное электросопротивление спинового канала \uparrow для сверхрешетки в целом будет равно $\rho_{\uparrow} = \rho_{+}$, аналогично для канала \downarrow имеем $\rho_{\downarrow} = \rho_{-}$. В итоге получим выражение:

$$\rho_{\text{P}} = \frac{\rho_{+}\rho_{-}}{\rho_{+} + \rho_{-}}. \quad (1.2)$$

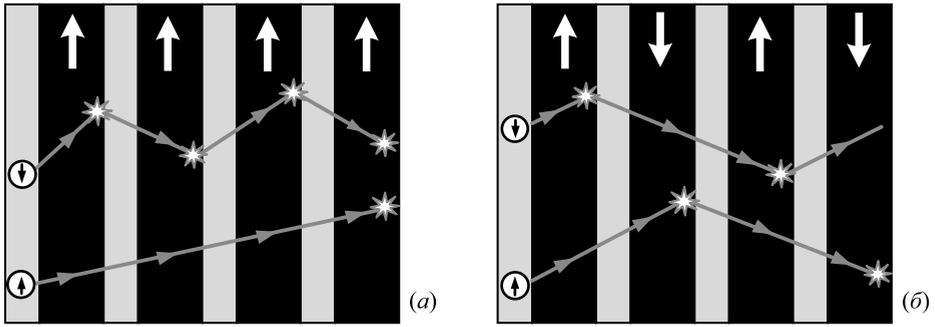


Рис. 1.1. Иллюстрация процессов рассеяния электронов проводимости со спином «вверх» и спином «вниз» в сверхрешетке с параллельным (а) и антипараллельным (б) упорядочением намагниченностей ферромагнитных слоев

В случае антипараллельного упорядочения намагниченностей соседних ФМ слоев, рисунок 1.1б, электроны со спином «вверх» относительно единой для всех слоев сверхрешетки оси квантования спина, двигаясь по сверхрешетке с последовательным прохождением слоя с намагниченностью «вверх» и затем слоя с намагниченностью «вниз», будут менять свои транспортные свойства. Удельное сопротивление ρ_{\uparrow} канала \uparrow всей сверхрешетки может быть записано через сопротивления ρ_+ и ρ_- по правилу вычисления сопротивления последовательно включенных резисторов: $\rho_{\uparrow} = (\rho_+ + \rho_-)/2$. Аналогично для канала \downarrow имеем $\rho_{\downarrow} = (\rho_- + \rho_+)/2$. Подставляя эти выражения в формулу (1.1), получим удельное сопротивление сверхрешетки ρ_{AP} для антипараллельного упорядочения намагниченностей слоев:

$$\rho_{AP} = \frac{\rho_+ + \rho_-}{4}. \quad (1.3)$$

С учетом (1.2) и (1.3) для относительного магнитосопротивления сверхрешетки получим выражение:

$$\frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} = \frac{(\rho_+ - \rho_-)^2}{4\rho_+\rho_-} = \frac{(1 - \alpha)^2}{4\alpha}, \quad (1.4)$$

где $\alpha = \rho_-/\rho_+$ — параметр, отражающий величину асимметрии спин-транспортных характеристик электронов проводимости. Из (1.4) следует, что ГМС возникает тогда, когда $\alpha \neq 1$. Большая величина МС соответствует случаям, когда $\alpha \gg 1$ или $\alpha \ll 1$.

На основе приведенного объяснения причин возникновения ГМС можно перечислить минимальный набор условий, необходимых для его наблюдения в сверхрешетках:

- (i) наличие антипараллельного упорядочения намагниченностей соседних ферромагнитных слоев в нулевом магнитном поле;
- (ii) большая величина асимметрии спин-транспортных характеристик электронов проводимости ($\alpha \gg 1$ или $\alpha \ll 1$);
- (iii) период сверхрешетки должен быть меньше, чем длина свободного пробега электронов проводимости.

Для объяснения природы ГМС и его связи с параметрами спин-зависимого рассеяния электронов проводимости были разработан целый ряд теоретических моделей. Для геометрии протекания тока «поперек слоев» (Current Perpendicular-to-

Plane, CPP) разработана теория Валета и Ферта [15], в которой описан эффект спиновой аккумуляции в интерфейсах вблизи ферромагнитных слоев и проанализирована роль данного эффекта в объяснении более высоких значений МС в сравнении со случаем протекания тока в плоскости слоев (Current-In-Plane, CIP). В работе Устинова и Кравцова [16] предложено описание гигантского магнитосопротивления, основанное на уравнении Больцмана и применимое как для случая протекания тока в плоскости, так и перпендикулярно плоскости слоев. Показано, что в большинстве случаев в геометрии CPP МС должно быть больше, чем в геометрии CIP. Также установлено, что ГМС может появляться не только в случае исходного антипараллельного упорядочения намагниченностей, но также при неколлинеарном магнитном порядке.

1.1.2. Осциллирующее межслойное обменное взаимодействие в сверхрешетках с гигантским магнитосопротивлением

Наличие спин-зависимого рассеяния электронов проводимости недостаточно для появления эффекта ГМС. Важным условием является также возможность изменения магнитного упорядочения в сверхрешетке при изменении напряженности магнитного поля, что подразумевает наличие антипараллельного или неколлинеарного упорядочения в нулевом магнитном поле. Вместо терминов «антипараллельное» и «параллельное» упорядочение в сверхрешетках используют также термины «антиферромагнитное» и «ферромагнитное» упорядочение. С этой точки зрения антиферромагнитно упорядоченные сверхрешетки можно рассматривать как искусственные антиферромагнетики с управляемым межслойным взаимодействием. В массивных антиферромагнетиках обменное взаимодействие, обеспечивающее спонтанное упорядочение атомных магнитных моментов, является довольно сильным. Напряженность внешнего магнитного поля, требуемая для смены в них АФМ на ФМ упорядочение, составляет $10^6 - 10^7$ Э. В сверхрешетках косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости типа взаимодействия Рудермана—Киттеля—Касуйя—Иосиды (РККИ) является более слабым, что позволяет изменять магнитный порядок с помощью более слабых полей: $10^2 - 10^4$ Э.

Энергия взаимодействия однородно намагниченных ферромагнитных слоев с намагниченностью \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 в простейшем случае записывается в виде:

$$E^{(\text{ex})} = -J(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2), \quad (1.5)$$

где обменный параметр J в модели РККИ изменяется осциллирующим образом в зависимости от толщины немагнитной прослойки d и убывает как d^{-2} (рис. 1.2):

$$J = \frac{C \sin(2k_F d)}{d^2}, \quad (1.6)$$

где k_F — фермиевский волновой вектор в прослойке.

Толщина немагнитных прослоек задается при напылении конкретного типа магнитной сверхрешетки. Выбор значения d позволяет изменять знак и величину обменного параметра J , а следовательно, целенаправленно управлять типом магнитного упорядочения, величиной МС и полем магнитного насыщения. Между параметром J и полем магнитного насыщения H_s выполняется соотношение:

$$H_s = -\frac{4J}{M_s} t_{\text{ФМ}}, \quad (1.7)$$

где M_s — намагниченность насыщения, $t_{\text{ФМ}}$ — толщина ферромагнитных слоев. Выражение (1.7) указывает на возможность определения обменного параметра непосредственно из кривой намагничивания сверхрешетки.

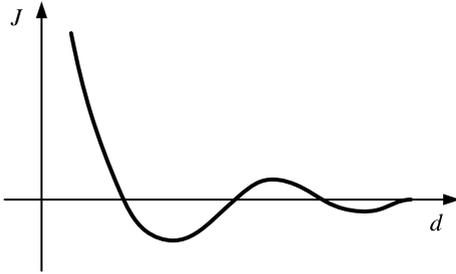


Рис. 1.2. Зависимость параметра межслойного обменного взаимодействия от толщины немагнитной прослойки

Для объяснения осциллирующего характера обменного взаимодействия в магнитных сверхрешетках были разработаны квантово-механические теории, учитывающие размерные эффекты, особенности топологии ферми-поверхности немагнитных прослоек, возбуждение спиновых волн, и др. [17]. Предметом данных исследований являются такие характеристики, как период осцилляций и величина обменного взаимодействия. В [17] проведено сравнение теории и эксперимента для различных сверхрешеток или трехслой-

ных систем ФМ/НМ/ФМ с прослойками из благородных металлов, переходных металлов, антиферромагнитных металлов и диэлектриков. Наилучшие результаты теоретических расчетов были получены при использовании теории РККИ [18]. К настоящему времени осциллирующее межслойное обменное взаимодействие было обнаружено в многослойных системах с различным типом немагнитных прослоек: V, Cu, Ag, Cr, Au, Mo, Ru, Rh, Re, Ir [4, 5, 19–27]. Наиболее яркие экспериментальные результаты, в которых явно проявляется смена знака J , получены для трехслойных систем Fe/Cr/Fe со слоем Cr, выращенным в виде клина. В данных экспериментах использован метод сканирующей электронной микроскопии с анализом спиновой поляризации вторичных электронов (Scanning Electron Microscopy with Polarization Analysis, SEMPA) [28, 29]. Визуализация магнитной структуры показала наличие длиннопериодных осцилляций в изменении магнитного порядка с периодом в 8 – 10 Å по толщине прослойки Cr и короткопериодных осцилляций с периодом в 2 – 4 Å.

В аналогичных экспериментах на трехслойных системах Fe/Cr/Fe, но с использованием Керр-эффекта для визуализации магнитных доменов, помимо областей с противоположным направлением намагниченностей в соседних слоях Fe, были также обнаружены области с неколлинеарным (90-градусным) расположением намагниченностей [30].

Для феноменологического описания магнитных свойств сверхрешеток с неколлинеарным магнитным упорядочением используют выражение для обменной энергии, содержащее два слагаемых:

$$E^{(\text{ex})} = -J_1(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2) - J_2(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2)^2, \quad (1.8)$$

где J_1 и J_2 — параметры билинейного и биквадратичного обменного взаимодействия. Численные значения указанных параметров могут быть получены, например, из обработки кривых намагничивания Белова–Аррота вида $H/M = f(M^2)$ [31] или из данных по исследованию ферромагнитного резонанса [32, 33]. В модели сверхрешетки, рассматриваемой в виде полубесконечной среды и двумя магнитными подрешетками с намагниченностями \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 , в [31] получена фазовая диаграмма

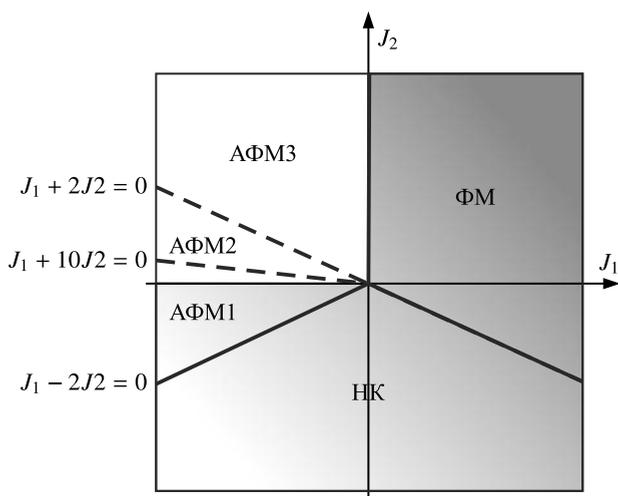


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма для плоскости (J_1, J_2) [31]

(рис. 1.3), определяющая возможные типы магнитных фаз в зависимости от соотношений параметров обмена J_1 и J_2 . На рисунке 1.3 аббревиатурой ФМ обозначена ферромагнитная фаза, НК — неколлинеарная фаза, АФМ1–АФМ3 — антиферромагнитные фазы, отличающиеся характером перехода от АФМ к ФМ упорядочению.

Изменение межслойного обменного взаимодействия с толщиной немагнитной прослойки проявляется в осциллирующем характере изменения поля магнитного насыщения и величины МС. На рисунке 1.4 для сверхрешеток Co/Cu схематично показано наличие трех максимумов магнитосопротивления, соответствующих 1, 2 и 3 максимуму межслойного АФМ взаимодействия. Магниторезистивные кривые сверхрешеток с толщиной немагнитных прослоек, соответствующих каждому из указанных максимумов, имеют существенные отличия. Для 1-го АФМ максимума в сверхрешетках Co/Cu с характерными полями насыщения $H_s = 5 - 10$ кЭ относительное МС составляет $\Delta R/R_s = [R(H) - R_s]/R_s = 40 - 70\%$ при комнатной температуре. При этом чувствительность $S = \Delta(\Delta R/R_s)/\Delta H$ имеет значения $\sim 0.01\%/Э$.

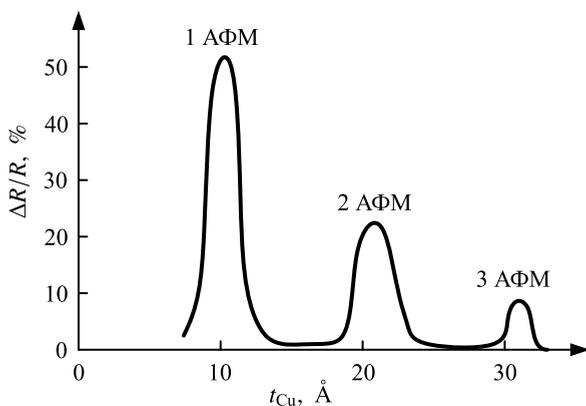


Рис. 1.4. Типичная для сверхрешеток Co/Cu осциллирующая зависимость величины МС от толщины слоев меди

Для 2-го АФМ максимума поля насыщения уменьшаются до $H_s = 100 - 500$ Э, величина МС — до 15 – 30%, чувствительность возрастает на порядок величины до $S = 0.1 - 0.5\%/Э$. Для 3-го АФМ максимума МС имеет величину менее 10%.

Несмотря на малую чувствительность сверхрешеток, соответствующих 1-му АФМ максимуму, их исследование представляет интерес для фундаментальных исследований, т. к. они выступают в качестве модельных наноструктур, обладающих максимальным МС. Другой особенностью таких сверхрешеток является сильное изменение их магнитных и магниторезистивных характеристик при малых изменениях толщины немагнитных прослоек. В частности, в [34] приведены подробные результаты исследования магниторезистивных свойств сверхрешеток $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$, в которых номинальные толщины слоев Co и Cu изменяли от образца к образцу с шагом в несколько десятых долей ангстрема. Такие изменения толщины слоев в 5 – 10 раз меньше шероховатости подложек, а сверхрешетки содержат десятки пар слоев, в каждом из которых присутствуют флуктуации толщины и структурные неоднородности. Тем не менее, при изменении номинальной толщины немагнитных прослоек на десятые доли ангстрема наблюдаются значительные изменения величины МС и поля магнитного насыщения, носящие воспроизводимый характер.

1.1.3. Влияние толщины ферромагнитных слоев на магнитные и магниторезистивные свойства сверхрешеток

Для ГМС сверхрешеток наблюдается немонотонная зависимость величины магнитосопротивления от толщины ферромагнитных слоев (рис. 1.5). При фиксированных прочих параметрах сверхрешеток максимальное МС наблюдается при толщинах ферромагнитных слоев $t_{\text{ФМ}} = 10 - 15$ Å. Уменьшение МС при меньших $t_{\text{ФМ}} < 10$ Å связано с возрастанием роли структурных неоднородностей слоев и интерфейсов, приводящих к локальному неоднородному распределению намагниченности в ферромагнитных слоях. В результате доля областей сверхрешетки, в которых намагниченности соседних ФМ слоев ориентированы антипараллельно, также уменьшается, что приводит к снижению магнитосопротивления. При $t_{\text{ФМ}} < 10$ Å возрастает вероятность образования в процессе роста наноструктуры перемычек (pinholes) между ФМ слоями. Вблизи таких перемычек локальные магнитные моменты в соседних ФМ слоях ориентированы параллельно, поэтому такие области не дают вклада в результирующее МС. При $t_{\text{ФМ}} > 20$ Å увеличивается рассеяние электронов внутри объема ферромагнитных слоев и, следовательно, уменьшается относительная доля интерфейсного спин-зависимого рассеяния электронов. При увеличении толщины ФМ слоев также уменьшается общее число слоев, которые электроны пересекают на длине свободного пробега. Обе причины приводят к уменьшению МС.

Для описания зависимости величины МС от толщины ФМ слоев используют феноменологическое выражение [35, 36]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_0 \left[\frac{1 - \exp(-t_{\text{ФМ}}/\ell_{\text{ФМ}})}{1 + t_{\text{ФМ}}/t_0} \right], \quad (1.9)$$

где $(\Delta R/R)_0$ — нормировочный множитель, $\ell_{\text{ФМ}}$ — параметр, определяемый длиной свободного пробега электронов проводимости в ФМ слое и зависящий также от числа пар слоев (трехслойная система или сверхрешетка), t_0 — эффективная толщина, учитывающая эффект шунтирования в случае отсутствия немагнитных прослоек.

При значительном отличии толщины ферромагнитных слоев от оптимальной, при которой наблюдается наибольшее МС, в сверхрешетках могут проявляться необычные свойства. Например, в сверхрешетках Fe/Cr, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и имеющих сверхтонкие слои Fe, наблюдается кондо-подобное поведение электросопротивления [37, 38]. При номинальной толщине слоев железа $t_{Fe} < 1 - 2 \text{ \AA}$ слои не являются сплошными, а представляют собой набор кластеров, находящихся в матрице хрома (рис. 1.6). Для таких сверхрешеток используют термин «кластерно-слоистые наноструктуры». В магнитном поле в них проявляются суперпарамагнитные свойства.

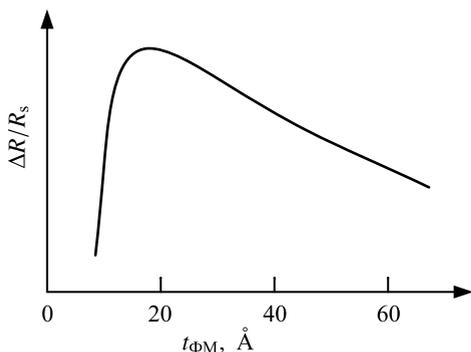


Рис. 1.5. Схематичная зависимость величины МС сверхрешеток от толщины ферромагнитных слоев

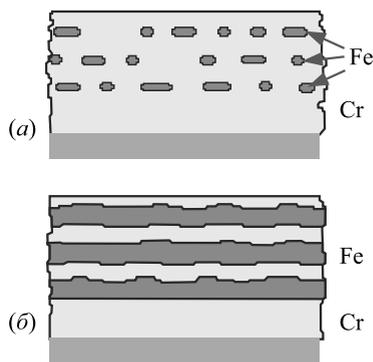


Рис. 1.6. Схема распределения кластеров Fe в кластерно-слоистой наноструктуре Fe/Cr (а) и сплошных слоев Fe в сверхрешетке (б)

На рисунке 1.7 показаны кривые намагничивания сверхрешеток $(100)\text{MgO}/\text{Cr}(70 \text{ \AA})/[\text{Fe}(t_{Fe})/\text{Cr}(10 \text{ \AA})]_n$ с различной номинальной толщиной слоев железа [38]. Видно, что при уменьшении t_{Fe} изменяется форма кривой, увеличивается поле насыщения и уменьшается удельная намагниченность, рассчитанная на единицу массы Fe. На кривой, относящейся к образцу с $t_{Fe} = 1.4 \text{ \AA}$, линией показана зависимость, описываемая функцией Ланжевена:

$$M = M_s \left[\text{cth} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right], \quad (1.10)$$

где M_s — намагниченность насыщения, μ — средний магнитный момент кластера Fe, k_B — постоянная Больцмана. При увеличении толщины слоев Fe ($t_{Fe} > 2 \text{ \AA}$) наблюдается отклонение экспериментальной кривой от функции Ланжевена в области малых полей, что указывает на наличие магнитостатического взаимодействия между кластерами.

Необычным является поведение электросопротивления кластерно-слоистых наноструктур Fe/Cr при изменении температуры. В отсутствие магнитного поля при понижении температуры сопротивление уменьшается, что характерно для металлов. При некоторой температуре сопротивление достигает минимального значения, а при дальнейшем понижении температуры наблюдается рост сопротивления (рис. 1.8). При наложении сильного магнитного поля наблюдается уменьшение сопротивления в области низких температур, и температурная зависимость сопротивления приобретает металлический ход при $H = 90 \text{ кЭ}$. Такое изменение, когда

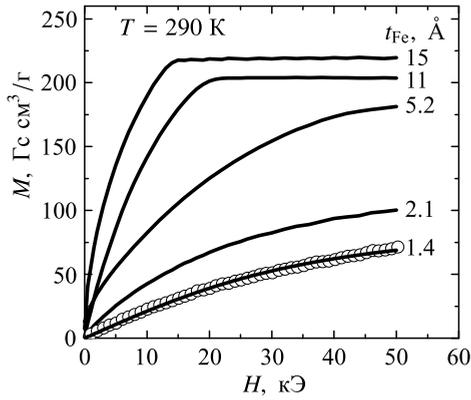


Рис. 1.7. Кривые намагничивания сверхрешеток с различной толщиной слоев железа. Линия на кривой с $t_{\text{Fe}} = 1.4 \text{ \AA}$ — аппроксимация функцией Ланжевена (1.10)

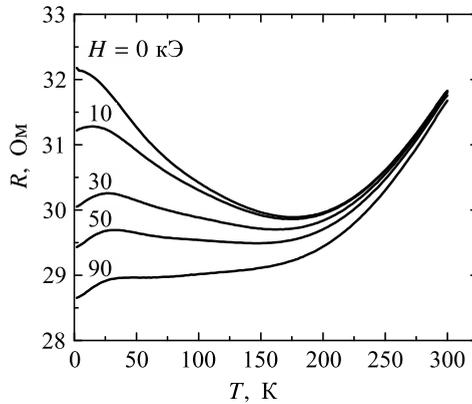


Рис. 1.8. Температурные зависимости относительного сопротивления $R/R_{300\text{K}}$ для сверхрешетки $\text{MgO/Cr}(80 \text{ \AA})/[\text{Fe}(1.2 \text{ \AA})/\text{Cr}(10 \text{ \AA})]_{60}$ в различных полях [37]

электросопротивление системы имеет минимум на температурной зависимости и его возрастание в области низких температур подавляется внешним магнитным полем, характерно для систем с кондо-подобным поведением сопротивления. Указанные особенности наблюдаются не только в кластерно-слоистых наноструктурах Fe/Cr. Кондо-подобное поведение электросопротивления было обнаружено в сверхрешетках $[\text{Co}(t_{\text{Co}})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}$ при $t_{\text{Co}} < 1 \text{ \AA}$ [39], в микропроводах состава $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ [40].

Помимо суперпарамагнитных свойств в сверхрешетках Fe/Cr с тонкими слоями Fe проявляются также особенности, характерные для систем «спиновое стекло». Температурный ход намагниченности сверхрешеток с толщиной слоев Fe менее 6 \AA различен для случаев: (i) охлаждения образца в заданном магнитном поле, (ii) при нагреве образца в магнитном поле после его предварительного охлаждения от комнатной температуры в нулевом магнитном поле [41]. На основе полученных результатов была построена фазовая диаграмма возможных магнитных состояний для двух типов сверхрешеток Fe/Cr (рис. 1.9): с ФМ межслойным взаимодействием ($t_{\text{Cr}} = 20 \text{ \AA}$), с АФМ взаимодействием ($t_{\text{Cr}} = 10 \text{ \AA}$). Кружками символами показаны значения температуры перехода (T_g) в спин-стеклянное (СС) состояние. Видно, в

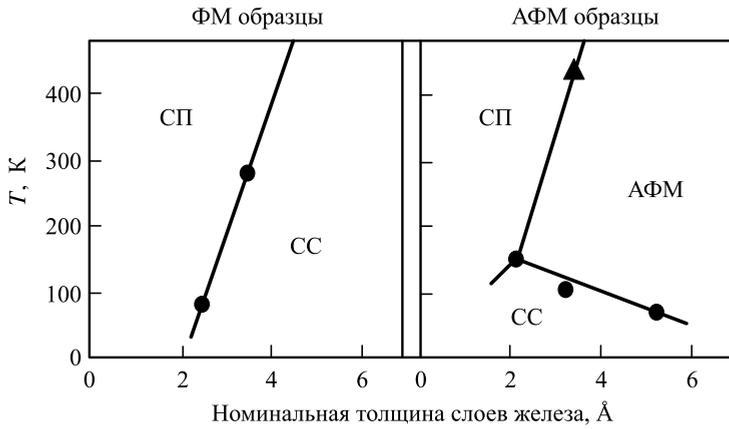


Рис. 1.9. Качественные диаграммы магнитных состояний в структурах Fe/Cr: СП — суперпарамагнитное состояние, СС — состояние спинового стекла [41]

сверхрешетках с ФМ взаимодействием T_g растет при увеличении t_{Fe} , в то время как в сверхрешетках с АФМ взаимодействием T_g понижается. В последнем случае это обусловлено тем, что сильное АФМ межслойное взаимодействие вносит в систему упорядочивающий эффект. Помимо среднего ферромагнитного взаимодействия внутри слоев Fe, каждый из них испытывает дополнительное воздействие среднего поля со стороны соседних слоев. Поэтому при $t_{Fe} > 3 \text{ \AA}$ образцы с АФМ взаимодействием демонстрируют переход из парамагнитной в упорядоченную фазу с АФМ упорядочением соседних слоев Fe. При более низких температурах наблюдается СС фаза. С увеличением t_{Fe} эффективное среднее поле внутри слоев растет, а относительный вклад случайных взаимодействий ослабевает. Соответственно, температура перехода из парамагнитной в упорядоченную фазу растет, а температура перехода в СС фазу понижается [41].

Необычные магнитные и магниторезистивные свойства, обусловленные кристаллической магнитной анизотропией, проявляются в сверхрешетках Fe/Cr с толстыми слоями железа $t_{Fe} = 70 - 90 \text{ \AA}$. Энергия анизотропии пропорциональна объему ФМ материала ($E_a \approx KV_{FM}$), а следовательно, толщине ФМ слоев. При увеличении t_{FM} в обменно-связанных сверхрешетках увеличивается энергия анизотропии и уменьшается поле магнитного насыщения. Учитывая осциллирующий характер межслойного обменного взаимодействия от толщины немагнитных прослоек, можно подобрать такое соотношение толщин слоев Fe и Cr, при котором энергия анизотропии будет сильно влиять на процессы намагничивания сверхрешеток. Для этого также необходимо, чтобы слои сверхрешетки находились в монокристаллическом состоянии.

На рисунке 1.10 показаны кривые намагничивания, измеренные вдоль легкой и трудной осей в плоскости слоев сверхрешетки $Al_2O_3/[Cr(14 \text{ \AA})/Fe(70 \text{ \AA})]_{12}$, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии [42]. Малая величина остаточной намагниченности указывает на то, что в сверхрешетке при толщине слоев хрома $t_{Cr} = 14 \text{ \AA}$ реализуется упорядочение, близкое к антиферромагнитному. В точках пересечения кривых намагничивания, измеренных вдоль кристаллографических направлений $[100]Fe$ и $[110]Fe$, происходит смена направлений эффективных осей легкого намагничивания в плоскости слоев. Этот эффект более наглядно проявляет-

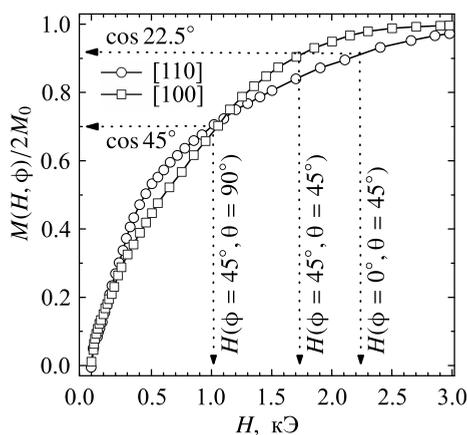


Рис. 1.10. Кривые намагничивания сверхрешетки $[\text{Cr}(14 \text{ \AA})/\text{Fe}(70 \text{ \AA})]_{12}$, измеренные вдоль легкой (светлые квадраты) и трудной (светлые кружки) осей в плоскости слоев. Намагниченность нормирована на удвоенную величину магнитного момента слоя Fe

ся на полярных диаграммах намагниченности, измеренных в различных по напряженности магнитных полях (рис. 1.11). При измерении намагниченности образец поворачивали вокруг нормали к поверхности на угол ϕ между \mathbf{H} и кристаллографическим направлением $[100]$. Видно, что малом поле $H = 0.5$ кЭ (на рисунке отмечены светлыми звездами) эффективная легкая ось направлена под углом в 45° к направлению $[100]$. В поле $H = 1$ кЭ (на рисунке отмечены светлыми кружками) анизотропия в плоскости почти не проявляется, а при $H = 1.5$ кЭ и выше эффективная легкая ось направлена вдоль $[100]$.

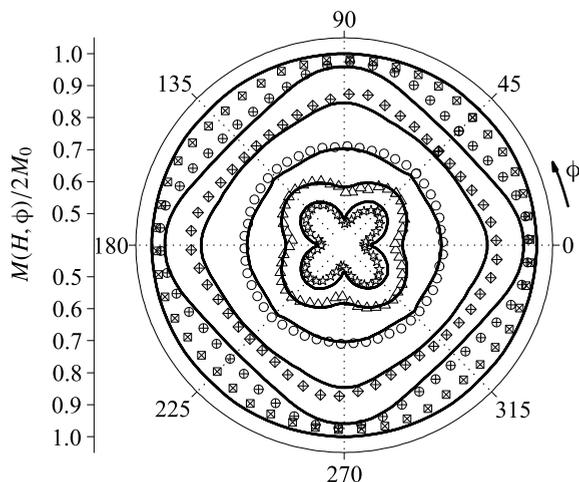


Рис. 1.11. Полярные диаграммы нормированной намагниченности сверхрешетки $[\text{Cr}(14 \text{ \AA})/\text{Fe}(70 \text{ \AA})]_{12}$, измеренные в полях: 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 3 кЭ. Сплошные кривые — расчет по формулам (1.11)–(1.13) [42]

Сплошными линиями на полярных диаграммах показаны результаты численного расчета на основе системы трех уравнений [43–45]:

$$J_1 \sin \Theta + J_2 \sin 2\Theta + \frac{1}{4} K d \sin 2\Theta \cos 4\psi + \frac{1}{2} H M_0 d \sin \frac{\Theta}{2} \cos(\psi - \phi) = 0, \quad (1.11)$$

$$K \cos 2\Theta \sin 4\psi + 2HM_0 \cos \frac{\Theta}{2} \sin(\psi - \phi) = 0, \quad (1.12)$$

$$M(H, \phi) = 2M_0 \cos \frac{\Theta}{2} \cos(\psi - \phi), \quad (1.13)$$

где d — толщина слоев Fe, $\psi = (\Theta_1 + \Theta_2)/2$, $\Theta = (\Theta_1 - \Theta_2)$, Θ_1 и Θ_2 — углы между магнитными моментами соседних слоев Fe и направлением [100], ϕ — угол между направлением магнитного поля и направлением [100], M_0 — магнитный момент слоя Fe.

Смена эффективных осей легкого намагничивания связана с тем, что измеряемое значение намагниченности сверхрешетки определяется результирующей намагниченностью, являющейся, в простейшем случае, векторной суммой магнитных моментов двух подрешеток. При повороте сверхрешетки в магнитном поле, лежащем в плоскости слоев, на направление каждого из магнитных моментов слоев будет оказывать влияние кристаллическая магнитная анизотропия. Если в отсутствие анизотропии угол между моментами соседних слоев определяется конкуренцией зеемановской энергии и энергии межслойного обменного взаимодействия, то при наличии анизотропии в плоскости слоев магнитные моменты будут дополнительно отклоняться к осям легкого и трудного намагничивания. Важно отметить, что вариации суммарной намагниченности, связанные с наличием анизотропии, зависят от угла между магнитными моментами, а следовательно, и от величины магнитного поля. Влияние кристаллической анизотропии 4-го порядка в плоскости слоев на два обменно-связанных магнитных момента показано на рисунке 1.12.

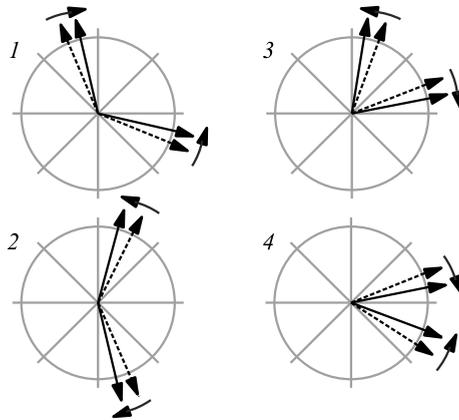


Рис. 1.12. Схематичное изменение направлений двух обменно-связанных магнитных моментов при вращении образца в магнитном поле, лежащем в плоскости слоев. Пунктирными стрелками обозначены положения моментов при отсутствии анизотропии, сплошными стрелками — положения, обусловленные дополнительным влиянием анизотропии 4-го порядка

В случаях 1 и 2 угол между магнитными моментами находится в интервале $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, в случаях 3 и 4 — $0^\circ < \Theta < 90^\circ$. На первой панели показано отклонение моментов в направлении ближайших осей легкого намагничивания [100] и [010], на второй — отклонение моментов от оси трудного намагничивания. При малом угле между магнитными моментами происходит увеличение угла Θ вблизи оси трудного намагничивания (панель 3), и уменьшение угла Θ вблизи оси легкого намагничивания (панель 4).

При дальнейшем увеличении толщины слоев Fe в сверхрешетках $[\text{Fe}/\text{Cr}(13 - 14 \text{ \AA})]_n$ до $t_{\text{Fe}} = 80 - 100 \text{ \AA}$ поле магнитного насыщения уменьшается до $H_s = 400 - 600 \text{ Э}$. В этой области магнитных полей энергия анизотропии становится сравнимой с энергией межслойного обменного взаимодействия, что приводит к появлению особенностей (перегибов) на кривых намагничивания, обусловленных неоднородными процессами намагничивания (рис. 1.13). Кривая 1 получена для сверхрешетки $(100)\text{MgO}/\text{Cr}(95 \text{ \AA})/[\text{Fe}(82 \text{ \AA})/\text{Cr}(13.4 \text{ \AA})]_{12}$, кривая 2 — для $(100)\text{MgO}/\text{Cr}(95 \text{ \AA})/[\text{Fe}(88 \text{ \AA})/\text{Cr}(14.3 \text{ \AA})]_{12}$.

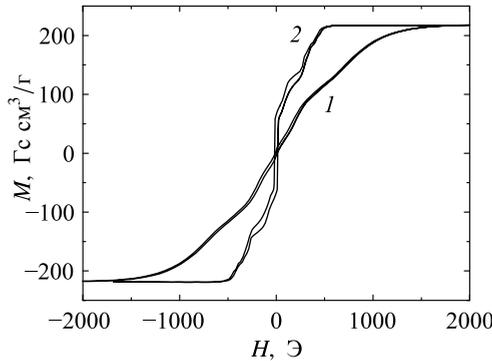


Рис. 1.13. Кривые перемагничивания сверхрешеток: линия 1 — $[\text{Fe}(82 \text{ \AA})/\text{Cr}(13.4 \text{ \AA})]_{12}$, линия 2 — $[\text{Fe}(88 \text{ \AA})/\text{Cr}(14.3 \text{ \AA})]_{12}$. Магнитное поле направлено в плоскости слоев в направлении оси легкого намагничивания $[100]\text{Fe}$

Влияние анизотропии на процессы намагничивания становится еще более выраженным, если вместо анизотропии 4-го порядка создать анизотропию 2-го порядка с выделенной осью в плоскости слоев. Для сверхрешеток Fe/Cr это было получено при использовании особых монокристаллических подложек $(112)\text{MgO}$, которые стимулируют рост слоев $(210)\text{Fe}$ с выделенной осью анизотропии в плоскости пленки [46]. Для таких сверхрешеток при намагничивании вдоль легкой и трудной осей в плоскости пленки наблюдаются качественно различные кривые (рис. 1.14). При намагничивании вдоль трудной оси зависимость $M(H)$ за пределами петли ги-

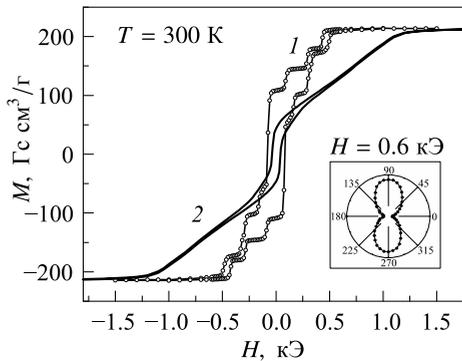


Рис. 1.14. Кривые перемагничивания сверхрешетки $(211)\text{MgO}/\text{Cr}(80 \text{ \AA})/[\text{Fe}(85 \text{ \AA})/\text{Cr}(13.6 \text{ \AA})]_{12}$, измеренные вдоль осей легкого (линия 1) и трудного (линия 2) намагничивания. На вставке — полярная диаграмма намагниченности в поле $H = 0.6 \text{ кЭ}$

стерезиса является монотонной (кривая 2). При намагничивании вдоль легкой оси наблюдается широкая петля гистерезиса с выраженными ступенчатыми аномалиями (кривая 1). Аналогичные «ступеньки» наблюдаются на магниторезистивных кривых. Если намагниченность выразить в единицах магнитных моментов отдельных слоев Fe (M_0), то переворот магнитного момента одного слоя Fe приведет к изменению результирующей намагниченности на величину $\Delta M = 2M_0$, что и наблюдается на эксперименте (рис. 1.15а). Изменение магнитосопротивления удобно нормировать на величину δR_0 , обусловленную одним поверхностным спин-флип переходом. В случае переворота магнитного момента Fe, соседствующего с двумя моментами Fe одинакового направления, изменение составит $2\delta R_0$. Изменения M_S , кратные δR_0 , также видны на рисунке 1.15б. Данные результаты указывают на то, что наблюдаемые ступенчатые аномалии связаны с множественными спин-флип переходами, когда последовательно происходит переворот намагниченности отдельных слоев Fe на угол, близкий к 180° . Такие переходы происходят в узких интервалах изменения магнитного поля $\Delta H = 15 - 20$ Э (крутые участки на «ступеньках»). При смене направления магнитного поля вблизи каждой ступеньки наблюдается гистерезис, что указывает на то, что такие переходы являются фазовыми переходами первого рода.

Магнитооптическим методом, использующим индикаторную пленку из железитриевого граната [47, 48], были получены картинки доменной структуры в отдельных внутренних слоях Fe сверхрешетки Fe/Cr. Из анализа контраста видимых доменных границ было установлено, что на нисходящей ветви полной петли гистерезиса слои Fe перемагничиваются в порядке: 2, 4, 6, ..., 5, 3, 1, где нуме-

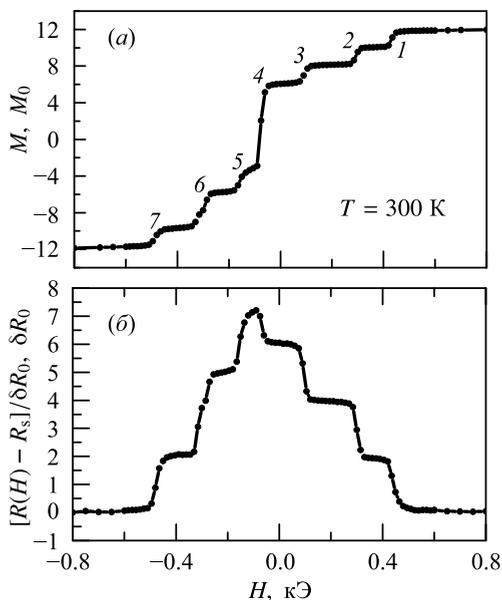


Рис. 1.15. Нисходящая ветвь петли магнитного гистерезиса (а) и соответствующая ей кривая магнитосопротивления сверхрешетки $(211)\text{MgO}/\text{Cr}(80 \text{ \AA})/[\text{Fe}(85 \text{ \AA})/\text{Cr}(13.6 \text{ \AA})]_{12}$ (б). Намагниченность выражена в единицах магнитного момента M_0 единичного слоя Fe(85 Å). Величина δR_0 характеризует изменение M_S , обусловленное одним поверхностным спин-флип переходом

рация слоев начинается от подложки. Такую последовательность спин-флип переходов можно объяснить релаксацией упругих напряжений, вызванных подложкой, по мере увеличения номера слоя Fe. Упругие напряжения, в свою очередь, вызваны большим рассогласованием параметров решетки подложки и пленок Fe и Cr. Для направлений $[210]\text{Fe}/\text{Cr}$ и $[11\bar{1}]\text{MgO}$ рассогласование параметров решетки составляет 12% [46].

Аналогичное ступенчатое изменение намагниченности было обнаружено в многослойных наноструктурах Co/Pt с перпендикулярной магнитной анизотропией [49–52]. В этом случае послойное перемагничивание наноструктур обусловлено конкуренцией энергии одноосной анизотропии, связанной с полем размагничивания, зеемановской энергии и энергии межслойного обменного взаимодействия [52].

1.1.4. Оптимизация функциональных характеристик сверхрешеток

Оптимизация характеристик ГМС сверхрешеток является многопараметрической задачей. В общем случае композицию сверхрешетки можно представить в следующем виде: подложка/BC₁(*t*₁)/BC₂(*t*₂)/[ФМ(*t*₃)/НМ(*t*₄)]*n*/ЗС, где слои BC₁ и BC₂ образуют составной буферный слой, ФМ и НМ — слои ферромагнитных и немагнитных материалов в периодической части сверхрешетки, ЗС — защитный слой, *n* — число пар слоев. Толщины слоев и число пар слоев являются варьируемыми параметрами: *t*₁, *t*₂, *t*₃, *t*₄ и *n*. Тип подложки, используемые материалы слоев также определяют физические свойства сверхрешеток.

Использование буферного слоя на поверхности подложки способствует формированию особой кристаллической структуры в нем и в последующих слоях многослойной структуры, приводит к сглаживанию шероховатости подложки и улучшает структурное качество интерфейсов. В качестве ферромагнитных металлов используют 3*d*-металлы (Fe, Co), двойные сплавы (Ni₈₀Fe₂₀, Co₉₅Fe₅, Co₉₀Fe₁₀, и др.), тройные сплавы CoFeNi с разнообразным содержанием отдельных компонент. В качестве немагнитных металлов наиболее часто выступают Cu, Ag, Au, Cr и сплавы CuAgAu.

В задачах получения максимального МС оптимизация композиций сверхрешеток упрощается. Для этого используют сверхрешетки с сильным межслойным обменным взаимодействием (*t*₄ ≈ 10 Å) и большим числом бислоев *n* > 20. В этом случае оптимизация сводится к поиску оптимальной толщины ферромагнитных слоев, а также к формированию наиболее совершенной структуры в слоях и интерфейсах, что достигается использованием особых подложек и буферных слоев. Например, наибольшее для сверхрешеток магнитосопротивление 110% при комнатной температуре было получено в сверхрешетке [Co₉₅Fe₅(9.5 Å)/Cu(8.5 Å)]₁₂₀, выращенной эпитаксиально на подложке (110)MgO с использованием буферного слоя Fe(6 Å)/Pt(45 Å) [7]. МС 63% получено в сверхрешетках [Co₉₀Fe₁₀(10 Å)/Cu(9 Å)]₄₂, выращенных на подложках (100)MgO с буферным слоем Fe(12 Å)/Pt(50 Å) [6]. При использовании стеклянных подложек высокую эффективность показал буферный слой из парамагнитного сплава PyCr = (Ni₈₀Fe₂₀)₆₀Cr₄₀. С его помощью в сверхрешетках Co₉₀Fe₁₀/Cu получено МС 83% [53].

Сверхрешетки с ГМС на основе 3*d*-металлов и меди, как правило, обладают ГЦК решеткой и кристаллографической текстурой $\langle 111 \rangle$. Степень совершенства текстуры является одним из факторов, отражающим структурное совершенство сверхрешетки. Минимизация структурных дефектов приводит к уменьшению рас-

сеяния электронов проводимости и способствует повышению МС. Степень совершенства текстуры характеризуют углом рассеяния текстуры γ . Численное значение γ равно полной ширине на полувысоте кривой качания вокруг соответствующего брегговского пика. Чем больше γ , тем текстура является менее совершенной.

На рисунке 1.16 показаны значения γ для сверхрешеток $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ с различным числом бислоев и буферными слоями: 1) $\text{PyCr}(50 \text{ \AA})$ и 2) $\text{Ta}(50 \text{ \AA})/\text{PyCr}(50 \text{ \AA})$. Величина γ ниже для сверхрешетки второго типа, они обладают более совершенной текстурой $\langle 111 \rangle$ и более высоким МС при больших n (рис. 1.17). Наблюдается также корреляция между величиной МС и размерами областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей ($D_{\text{окр}}$) — параметр, также характеризующий структурное совершенство сверхрешеток. $D_{\text{окр}}$ определяют по ширине дифракционного пика (111) с использованием формулы Шеррера. Изменение величины МС при увеличении n для сверхрешеток обоих типов коррелирует с изменением их параметров $D_{\text{окр}}$ (рис. 1.17). Максимальное МС получено на сверхрешетке второго типа при $n = 32$ (рис. 1.18). Композиция сверхрешетки: $\text{стекло}/\text{Ta}(50 \text{ \AA})/\text{PyCr}(50 \text{ \AA})/[\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(9.5 \text{ \AA})]_{32}$.

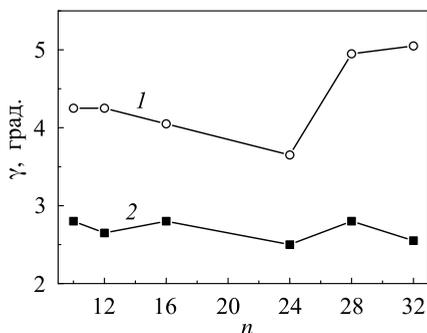


Рис. 1.16. Зависимости γ от числа бислоев для сверхрешеток: $\text{стекло}/\text{Ta}(t_{\text{Ta}})/\text{PyCr}(50 \text{ \AA})/[\text{CoFe}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(9.5 \text{ \AA})]_n/ \text{Ta}(50 \text{ \AA})$ с $t_{\text{Ta}} = 0$ (кружки) и $t_{\text{Ta}} = 50 \text{ \AA}$ (квадраты)

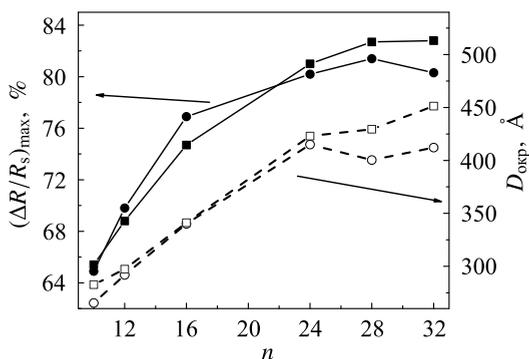


Рис. 1.17. Зависимости МС (сплошные линии) и размера ОКР (пунктирные линии) от числа бислоев. Форма символов и типы сверхрешеток соответствуют рисунку 1.16

В ГМС сверхрешетках с толщиной немагнитных прослоек, соответствующих 2-му АФМ максимуму ($t_4 = 20 - 23 \text{ \AA}$), наряду с межслойным обменным взаимодействием важную роль играют также магнитостатическое взаимодействие между

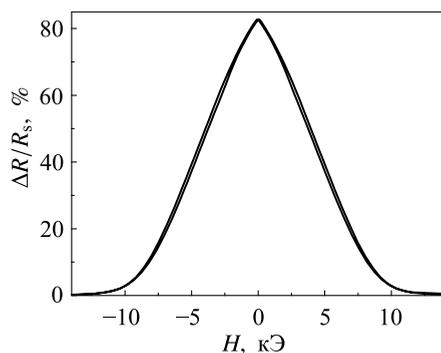


Рис. 1.18. Магнитосопротивление сверхрешетки $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ с оптимизированной композицией многослойной структуры [53]

ФМ слоями, анизотропия в плоскости слоев, различные магнитные и структурные неоднородности, влияющие на магнитный гистерезис. В этом случае важную роль в задаче оптимизации функциональных характеристик сверхрешеток все пять параметров (t_1, t_2, t_3, t_4, n), а также свойства используемых магнитных и немагнитных материалов.

На рисунке 1.19 показаны магниторезистивные кривые для сверхрешеток $[\text{CoFe}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(23 \text{ \AA})]_8$ с буферными слоями Cr, PyCr и Ta/PyCr [54]. Несмотря на то, что в сверхрешетках фиксированными являются три параметра (t_3, t_4, n), их магниторезистивные кривые отличаются, как по величине МС, так и по гистерезису и полям магнитного насыщения. Указанные различия связаны, прежде всего, с особенностями кристаллической структуры слоев, формируемых на каждом типе буферного слоя. В первом случае в сверхрешетке с буферным слоем Cr формируется ОЦК структура, во втором случае – ГЦК структура с текстурой $\langle 111 \rangle$ в плоскости слоев, в третьем случае – ГЦК структура с совершенной текстурой $\langle 111 \rangle$ и малым размером зерна, что способствует ослаблению гистерезиса.

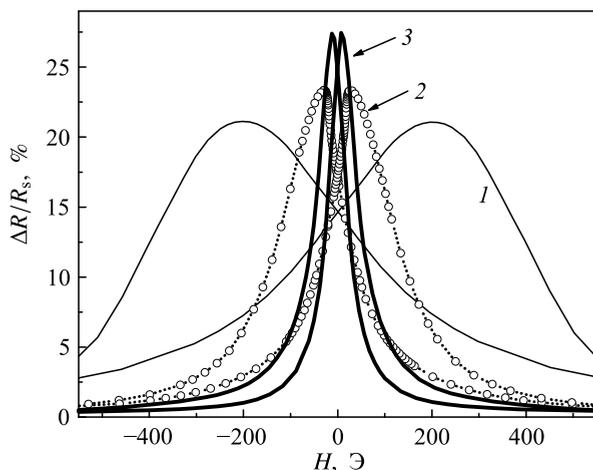


Рис. 1.19. Магниторезистивные кривые для сверхрешеток $[\text{CoFe}(15 \text{ \AA})/\text{Cu}(23 \text{ \AA})]_8$, с буферным слоем: 1 – Cr(35 Å), 2 – PyCr(50 Å), 3 – Ta(50 Å)/PyCr(50 Å)

Для практических приложений наибольший интерес представляет получение максимального МС в сочетании с малыми полями насыщения и слабым гистерезисом. Для таких целей используют сверхрешетки на основе различных тройных ферромагнитных сплавов CoFeNi/Cu. Один из подходов в выборе магнитного материала базируется на использовании сплавов с нулевой константой магнитострикции, нулевой константой анизотропии или комбинацией указанных двух свойств. Различные композиции тройных сплавов в составе ГМС сверхрешеток исследованы, например, в [55–58]. Для некоторых составов тройных сплавов были получены малые поля насыщения ($H_s \approx 40 - 100$ Э) и слабый гистерезис [57, 59], однако МС при этом составило лишь 10–15%, что в 2–3 раза ниже значений МС, полученных для сверхрешеток Co₉₀Fe₁₀/Cu [60, 61].

Отмеченное различие в величине МС обусловлено двумя причинами. Во-первых, интенсивность спин-зависимого рассеяния электронов проводимости зависит от соотношения компонент в сплаве CoFeNi [62]. Высокой спиновой поляризацией обладают сплавы, богатые Co, более низкой спиновой поляризацией обладают сплавы, богатые Ni. Во-вторых, величина МС лишь косвенным образом связана со свойствами ФМ сплава. Во многом она определяется свойствами кристаллической и магнитной структуры сверхрешеток. В обсуждаемых сверхрешетках магнитостатическое взаимодействие между ФМ слоями оказывает существенное влияние на исходное магнитное состояние в нулевом магнитном поле и на процессы перемагничивания слоев. Образование магнитных доменов с различным направлением локальных магнитных моментов в соседних ФМ слоях приводит к уменьшению доли областей, в которых реализуется антиферромагнитный порядок, что приводит к уменьшению МС. Число бислоев также существенно сказывается на условиях перемагничивания всей многослойной структуры. Если в сверхрешетках, соответствующих 1-му АФМ максимуму, максимальное МС наблюдается при большом числе бислоев ($n = 30 - 120$), то в сверхрешетках, соответствующих 2-му АФМ максимуму оптимальным числом бислоев является $n = 10 - 15$. Дальнейшее увеличение n приводит к уменьшению МС.

Детальная оптимизация композиции сверхрешеток CoFeNi/Cu была проведена для ряда сплавов, богатых кобальтом [63]: Co₈₅Fe₁₂Ni₃, Co₇₇Fe₁₇Ni₆, Co₇₀Fe₂₀Ni₁₀ и Co₉₀Fe₁₀. На тройной диаграмме для системы Co-Fe-Ni первые три сплава,

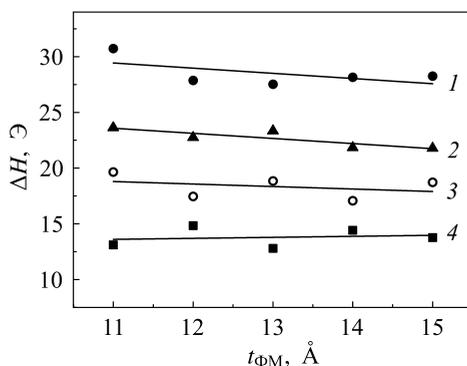


Рис. 1.20. Изменение гистерезиса в зависимости от толщины ($t_{\text{ФМ}}$) и состава ФМ слоев в сверхрешетках $[\text{ФМ}(t_{\text{ФМ}})/\text{Cu}(22 \text{ Å})]_8$: 1 – Co₉₀Fe₁₀, 2 – Co₈₅Fe₁₂Ni₃, 3 – Co₇₇Fe₁₇Ni₆, 4 – Co₇₀Fe₂₀Ni₁₀

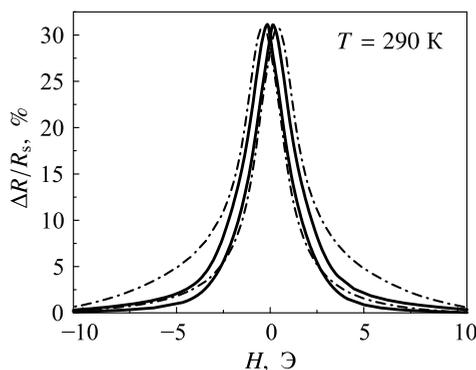


Рис. 1.21. Магниторезистивные кривые для сверхрешеток: на основе сплава $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (штрихпунктирная линия) и на основе сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ (сплошная линия)

согласно [55], лежат близко к линии, соответствующей сплавам с нулевой константой магнитоотрицательности. На рисунке 1.20 для сверхрешеток с различной толщиной ФМ слоев и 8-ю бислоями показано изменение гистерезиса на высоте магниторезистивной кривой (ΔH). Видно, что для выбранного диапазона изменения $t_{\text{ФМ}}$ гистерезис слабо зависит от толщины ФМ слоев и определяется типом ферромагнитного сплава. Для оптимальной композиции сверхрешеток с числом бислоев $n = 12$ максимальная величина МС для всех четырех сплавов оказалась близкой к 30%. На рисунке 1.21 для сравнения приведены две магниторезистивные кривые для сверхрешеток на основе сплавов $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ и $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$. Оптимальной композицией сверхрешетки со сплавом $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ является: стекло/ $\text{Ta}(50 \text{ \AA})/\text{PyCr}(50 \text{ \AA})/[\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}(13 \text{ \AA})/\text{Cu}(22 \text{ \AA})]_{12}/\text{Ta}(50 \text{ \AA})$. Оптимальная композиция сверхрешетки на основе сплава $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ отличается лишь толщиной ФМ слоев — $t_{\text{CoFe}} = 12 \text{ \AA}$. Рисунок 1.21 показывает, что использование тройного сплава $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ позволило вдвое понизить гистерезис без уменьшения МС в сравнении со сверхрешеткой $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$.

1.2. Металлические спиновые клапаны

1.2.1. Композиция и функциональные характеристики спиновых клапанов

Спиновые клапаны, наряду с многослойными периодическими наноструктурами, являются магниточувствительными материалами, которые находят широкое применение в устройствах магнитоэлектроники. Простейший спиновый клапан состоит из разделенных немагнитной прослойкой двух ферромагнитных слоев и слоя антиферромагнетика. Один из них ФМ1, называемый закрепленным, связан обменным взаимодействием с прилегающим к нему слоем антиферромагнетика. Второй ферромагнитный слой ФМ2 называется свободным (рис. 1.22). На границе ФМ1/АФМ в процессе роста в магнитном поле формируется ось однонаправленной анизотропии (ОА). Толщина немагнитного слоя выбирается такой, чтобы взаимодействие между ФМ1 и ФМ2 оставалось слабым. В этом случае слабым магнитным полем можно изменять ориентацию магнитного момента \mathbf{M}_2 свободного слоя относительно магнитного момента \mathbf{M}_1 закрепленного слоя. При пропускании тока через данную наноструктуру электросопротивление будет изменяться в зависимости от взаимного расположения магнитных моментов \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 : более высокое электросо-

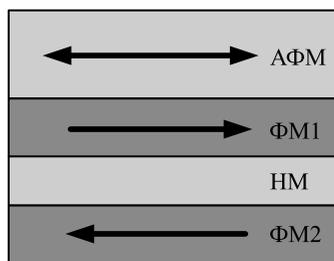


Рис. 1.22. Схема простейшего спинового клапана. Стрелками показаны направления магнитных моментов в ФМ и АФМ слоях

противление будет наблюдаться при антипараллельном расположении магнитных моментов (антиферромагнитное упорядочение), более низкое — при параллельном расположении магнитных моментов (ферромагнитное упорядочение). Резкое изменение магнитного упорядочения в магнитном поле сопровождается также резким изменением электросопротивления, что обуславливает высокую чувствительность спиновых клапанов к слабым магнитным полям. Впервые спиновый клапан был предложен в 1991 году в работе Дини (В. Dieny) с соавторами [64]. Было обнаружено, что вблизи нулевого магнитного поля в системе $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{FeMn}$ происходит резкое изменение сопротивления на величину 4%. Со временем были исследованы несколько десятков типов спиновых клапанов с более сложными композициями многослойных структур и величиной МС 10 – 20%. Большой фактический материал по исследованию разнообразных спиновых клапанов имеется, например, в [65].

Спиновые клапаны простых композиций имеют 2 основных типа зависимостей сопротивления от напряженности магнитного поля. Схематично они показаны на рисунке 1.23. В первом типе зависимость $R(H)$ имеет П-образную форму (рис. 1.23а). Низкополевая петля гистерезиса обусловлена перемагничиванием свободного слоя. Для характеристики гистерезиса магнитосопротивления в данном случае используют полную ширину на полувысоте низкополевой петли H_c . Поле сдвига H_J обозначено отклонение середины данной петли гистерезиса от положения $H = 0$. Высокополевая петля гистерезиса, обусловленная перемагничиванием закрепленного слоя, сдвинута относительно $H = 0$ на величину, называемую полем обменного сдвига H_{ex} .

Особенностью второго типа зависимости $R(H)$ (рис. 1.23б) является наличие слабого гистерезиса на низкополевой петле: $H_c \approx 0$. Наклонный участок кривой

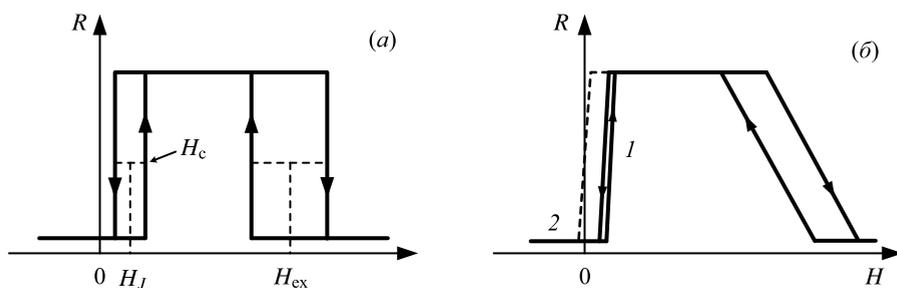


Рис. 1.23. Основные типы полевых зависимостей сопротивления спиновых клапанов

с малым гистерезисом, обозначенный цифрой 1, смещен относительно нулевого поля. Пунктирной линией показан вариант безгистерезисного изменения МС с наклонным участком кривой 2, симметричной относительно $H = 0$. В последнем случае поле сдвига равно нулю.

Спиновые клапаны с первым типом зависимости применяются в устройствах, в которых важным является наличие двух состояний с высоким и низким сопротивлением, переключаемых внешним магнитным полем — в цифровых устройствах, переключателях, счетчиках числа оборотов вала двигателя и т. п. В этом случае основными функциональными характеристиками спиновых клапанов как магнито-чувствительных материалов являются: H_J , H_c , H_{ex} и максимальная величина относительного магнитосопротивления $(\Delta R/R_s)_{max}$. Максимальное МС наблюдается в диапазоне изменения магнитного поля $H_J < H < H_{ex}$, в котором реализуется антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов свободного и закрепленного слоев. Значение R_s определяется при $H \gg H_{ex}$, когда магнитные моменты свободного и закрепленного слоев упорядочены ферромагнитно.

Спиновые клапаны со вторым типом зависимости $R(H)$ подходят для аналоговых устройств, предназначенных для измерения слабых магнитных полей — сенсорах магнитного поля, интегральных датчиках тока и т. п. В этом случае требуется однозначная (безгистерезисная) зависимость сопротивления от напряженности магнитного поля. Для указанных целей наиболее подходящей является зависимость, отмеченная на рисунке 1.23б пунктирной линией. Она является линейной и нечетной относительно значения $R(H = 0)$, что требуется для создания сенсоров слабых магнитных полей. Помимо величины МС основными функциональными характеристиками спиновых клапанов второго типа является магниторезистивная чувствительность и ширина низкополевой петли гистерезиса.

Рассмотрим основные факторы, влияющие на функциональные характеристики спиновых клапанов.

а) *Величина относительного магнитосопротивления.*

Во многих металлических спиновых клапанах в качестве немагнитной прослойки между ФМ слоями используют слой меди толщиной $t_{Cu} = 20 - 30 \text{ \AA}$. При более толстых слоях меди МС уменьшается из-за того, что часть электронов проводимости внутри слоя Cu не участвуют в спин-зависимом рассеянии. Наибольшее МС наблюдается при $t_{Cu} \approx 20 \text{ \AA}$. При $t_{Cu} \leq 20 \text{ \AA}$ форма полевой зависимости МС сильно искажается или преобразуется в два максимума. Такой вид зависимости показан на рисунке 1.24 для спинового клапана Ta(50 \AA)/NiFe(20 \AA)/CoFe(55 \AA)/Cu(t_{Cu})/CoFe(55 \AA)/FeMn(150 \AA)/Ta(20 \AA) с $t_{Cu} = 20 \text{ \AA}$.

Для повышения МС в спиновых клапанах выбирают ферромагнитные материалы с высокой спиновой поляризацией. Среди сплавов на основе 3d-металлов следует отметить $Co_{90}Fe_{10}$, который используют в составе свободного слоя совместно с пермаллоем $Ni_{80}Fe_{20}$. В данной комбинации материалов $Co_{90}Fe_{10}$ обладает высокой спиновой поляризацией, а пермаллой — низкой коэрцитивностью. Составной свободный слой $Co_{90}Fe_{10}/Ni_{80}Fe_{20}$ впервые был применен в [66]. Многие современные спиновые клапаны, которые входят в состав биосенсоров и устройств гибкой магнитоэлектроники также содержат указанную комбинацию ФМ слоев [67–69]. В случае применения в качестве свободного слоя тройных ФМ сплавов CoFeNi различных составов наблюдаются более низкое МС в сравнении с аналогичными по композиции спиновыми клапанами на основе $Co_{90}Fe_{10}$. Лишь в случае примене-

ния некоторых сплавов CoFeNi с большим содержанием кобальта также наблюдали высокое МС. В [70] в спиновом клапане с антиферромагнетиком FeMn и свободным слоем $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{10}$ МС составило 12%, что сравнимо с результатами для спиновых клапанов на основе свободного слоя CoFe/NiFe.

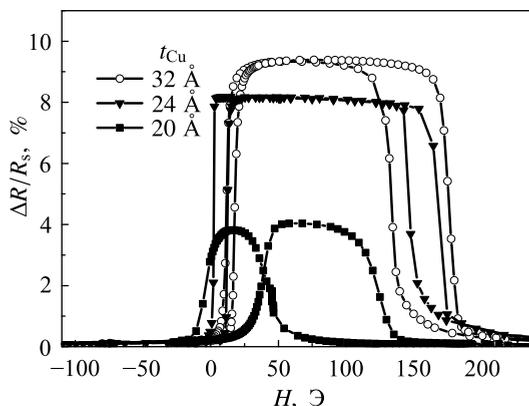


Рис. 1.24. Магниторезистивные кривые для спинового клапана с различной толщиной слоя меди

В спиновых клапанах на основе 3d-металлов типичные значения МС составляют 8 – 14% при комнатной температуре. Дополнительного увеличения МС удастся добиться путем включения в композицию многослойной структуры наноксидных слоев, которые создают вблизи верхней и нижней границ к области ФМ/НМ/ФМ [71–74]. В этой области слоев спинового клапана наиболее активно происходит спин-зависимое рассеяние электронов проводимости. Нано-оксидные слои «удерживают» электроны в пределах данных слоев, что способствует увеличению МС.

б) Поле сдвига низкополевой петли гистерезиса.

Поле H_J определяется взаимодействием между свободным и закрепленным ФМ слоями. В феноменологических моделях энергия межслойного взаимодействия описывается выражением:

$$E_J = J(1 - \cos \phi), \quad (1.14)$$

где ϕ — угол между векторами намагниченностей свободного и закрепленного слоев, J — феноменологическая константа, характеризующая энергию межслойного взаимодействия.

В общем случае взаимодействие между свободным и закрепленным ферромагнитными слоями в спиновых клапанах является результатом конкуренции трех типов взаимодействия при доминировании самого сильного из них: 1) дипольного (неелевского) взаимодействия; 2) РККИ осциллирующего обменного взаимодействия; 3) ферромагнитного — если имеются нарушения сплошности немагнитного слоя [75–78].

Неелевская модель описывает магнитостатическое взаимодействие, появляющееся из-за шероховатости магнитных слоев, которая приводит к формированию локальных магнитных полюсов разных знаков в ФМ слоях вблизи границ с немагнитным слоем (рис. 1.25). Данное межслойное взаимодействие, впервые рассмотренное Неелем [79], относится к ФМ типу. Изначально в модели рассматривали

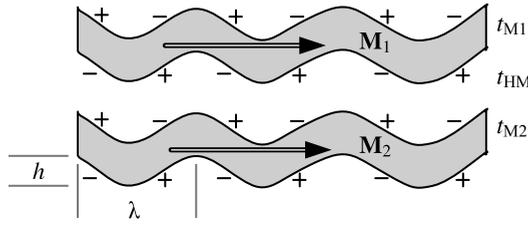


Рис. 1.25. Схематичное изображение магнитных зарядов, возникающих на шероховатой границе между двумя магнитными слоями, разделенных немагнитной прослойкой

толстые слои. Позднее данный подход был распространен на магнитные наноструктуры [80].

Если шероховатость интерфейсов аппроксимировать периодической функцией амплитуды h и длиной волны λ , то поле дипольного межслойного взаимодействия H_d можно записать в виде [80]:

$$H_d = \frac{\pi^2 h^2 M_2}{\sqrt{2} \lambda t_{M1}} e^{-\frac{\pi \sqrt{8} t_{HM}}{\lambda}} \left(1 - e^{-\frac{\pi \sqrt{8} t_{M1}}{\lambda}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\pi \sqrt{8} t_{M2}}{\lambda}}\right), \quad (1.15)$$

где t_{M1} , t_{M2} , t_{HM} — толщина магнитных и немагнитных слоев, показанных на рисунке 1.25. Выражение (1.15) указывает на квадратичную зависимость интенсивности межслойного взаимодействия неелевского типа от величины шероховатости интерфейсов и экспоненциальную зависимость от толщины немагнитной прослойки. Если энергия дипольного взаимодействия превосходит энергию осциллирующего обменного взаимодействия, то результирующее межслойное взаимодействие будет ФМ типа. При наличии гладких интерфейсов энергия осциллирующего РККИ взаимодействия может превалировать, в результате чего будет наблюдаться осциллирующий характер изменения H_J от толщины немагнитной прослойки. Указанная ситуация реализована, например, в [70], где исследовались спиновые клапаны с синтетическим антиферромагнетиком на основе сплава $Co_{70}Fe_{20}Ni_{10}$. Такой тип спиновых клапанов будет рассмотрен ниже. На рисунке 1.26 для спиновых клапанов с различной толщиной слоев меди $Ta(50 \text{ \AA})/NiFeCr(50 \text{ \AA})/CoFeNi(35 \text{ \AA})/Cu(t_{Cu})/CoFeNi(35 \text{ \AA})/Ru(8 \text{ \AA})/CoFeNi(30 \text{ \AA})/FeMn(100 \text{ \AA})/Ta(50 \text{ \AA})$ показано изменение положения низкополевого петли гистерезиса в зависимости от t_{Cu} . Видно, что при уменьшении t_{Cu} от 33 до 12 \AA петля сдвигается сначала в область высоких полей, потом в область низких полей, затем снова в область высоких полей. Соответствующее изменение поля сдвига H_J показано на рисунке 1.27. Важно отметить, что максимальное МС в данном случае наблюдается при $t_{Cu} = 20 \text{ \AA}$, когда поле сдвига равно нулю. Прямоугольная и узкая петля гистерезиса с $H_c = 6 \text{ Э}$ располагается симметрично относительно $H = 0$, что является одной из целей в задачах по разработке сенсоров слабых магнитных полей. Изменение сопротивления на величину более 10% происходит в интервале изменения магнитного поля 0.6 Э, а чувствительность достигает значения 18%/Э.

в) *Поле обменного сдвига.*

На границе антиферромагнетик/ферромагнетик формируется обменное взаимодействие, которое приводит к закреплению намагниченности ФМ слоя и формированию однонаправленной магнитной анизотропии. Энергия однонаправленной ани-

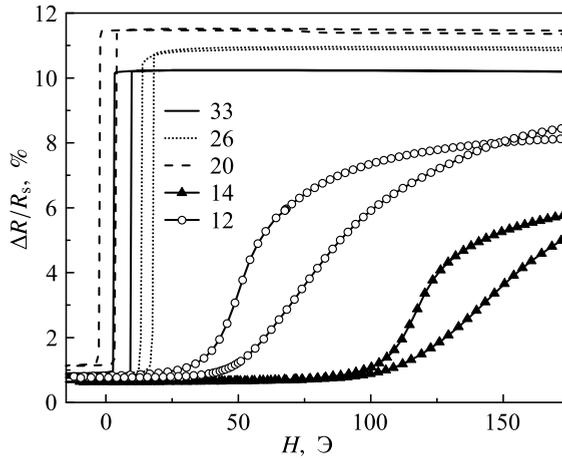


Рис. 1.26. Низкополевые петли гистерезиса спиновых клапанов. В центре указана толщина слоев Cu (в ангстремах) [70]

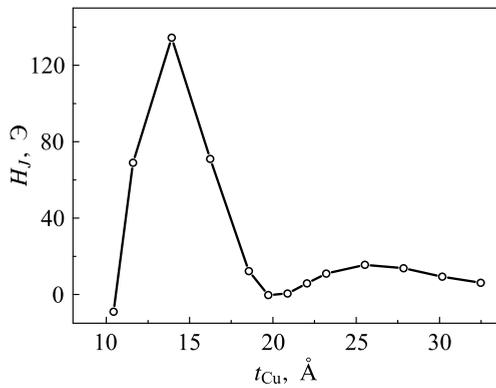


Рис. 1.27. Зависимость поля сдвига низкополевой петли гистерезиса от толщины слоя Cu

зотропии может быть феноменологически описана следующим выражением:

$$E_{\text{ex}} = J_{\text{ex}}(1 - \cos \phi_p), \quad (1.16)$$

где J_{ex} — феноменологическая константа, характеризующая энергию обменного взаимодействия АФМ слоя и закрепленного слоя, ϕ_p — угол между осью однонаправленной анизотропии (ОАА) и магнитным моментом закрепленного слоя.

Однонаправленная анизотропия приводит к сдвигу петли гистерезиса закрепленного слоя на величину поля обменного сдвига, определяемого выражением:

$$H_{\text{ex}} = \frac{J_{\text{ex}}}{M_{\text{sat}}^p t_p}, \quad (1.17)$$

где M_{sat}^p — намагниченность насыщения закрепленного слоя, t_p — толщина закрепленного слоя.

Сформировать однонаправленную анизотропию можно двумя способами: 1) вырастить в магнитном поле на ферромагнитном слое пленку антиферромагнетика и 2) провести термомагнитную обработку (ТМО). ТМО включает в себя: а) нагрев

до температуры, превышающей температуру блокировки; б) приложение внешнего магнитного поля в выбранном направлении; в) охлаждение до температуры ниже температуры блокировки; г) снятие внешнего магнитного поля. Температурой блокировки T_b называется температура, при которой энергия теплового движения становится достаточно велика для того, чтобы разрушить обменное взаимодействие на границе АФМ/ФМ. Температура блокировки близка к температуре Нееля и зависит от толщины и материала АФМ слоя [80, 81]. В таблице 1.1 представлены характеристики часто используемых в спиновых клапанах антиферромагнитных материалов, температура блокировки, поверхностная плотность обменной энергии и критическая толщина АФМ слоя (минимальная толщина, при которой возникает обменный сдвиг петли гистерезиса).

Таблица 1.1

Характеристики антиферромагнитных материалов [82]

Антиферромагнетик	Температура блокировки, °С	Поверхностная плотность энергии обменного взаимодействия, эрг/см ²	Критическая толщина слоя, Å
Ni ₄₅ Mn ₅₅	375	0.24	300
Pt ₄₉ Mn ₅₁	340	0.20	300
α -Fe ₂ O ₃	320	0.10	<500
Pt ₂₀ Pd ₃₀ Mn ₅₀	300	0.12	250
Cr ₄₀ Mn ₄₀ Pt ₂₀	280	0.90	300
Mn ₈₀ Ir ₂₀	280	0.15	80
Ru ₁₂ Rh ₈ Mn ₈₀	225	0.17	100
Ni ₅₀ O ₅₀	210	0.12	400
Fe ₅₀ Mn ₅₀	180	0.11	110

в) *Ширина низкополевой петли гистерезиса магнитосопротивления*

Ширина низкополевой петли H_c может изменяться в десятки раз в зависимости от композиции многослойной структуры, типа ФМ материала свободного слоя и ряда параметров, характеризующих магнитное и кристаллическое состояние спинового клапана. Например, при замене свободного слоя из Co₉₀Fe₁₀ на Co₉₀Fe₁₀/Ni₈₀Fe₂₀ H_c уменьшается приблизительно в 10 раз. Создание острой текстуры <111> в слоях спинового клапана также способствует уменьшению H_c [84]. Это обусловлено тем, что у ферромагнетика с ГЦК решеткой анизотропия в плоскости (111) практически отсутствует [85].

Помимо однонаправленной анизотропии в спиновом клапане присутствует одноосная анизотропия, которая формируется при росте ферромагнитных слоев в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки. Для характеристики энергии одноосной анизотропии свободного слоя используют поле анизотропии H_a . Экспериментально H_a определяется как напряженность магнитного поля, при которой смыкаются кривые намагничивания, измеренные вдоль и поперек оси легкого намагничивания (ОЛН) в плоскости пленки.

Взаимное расположение (конфигурация) осей анизотропии ОЛН и ООА, отношение полей H_a и H_J , а также направление приложенного магнитного поля являются факторами, определяющими реализацию того или иного механизма перемагничивания свободного слоя. Управляя указанными параметрами, из первого типа магниторезистивной кривой (рис. 1.23а) можно получить второй тип кривой (рис. 1.23б), а также вариант зависимости с безгистерезисным изменением МС в области слабого магнитного поля.

На основе численных расчетов, проведенных в [86] в рамках модели когерентного вращения намагниченности Стонера—Вольфарта, построены магнитные фазовые диаграммы, определяющие области реализации разных мод перемагничивания свободного слоя. Для случая ОЛН \parallel ООА диаграмма показана на рисунке 1.28. В зависимости от поля межслойного взаимодействия H_J , поля одноосной анизотропии H_a и угла Θ отклонения магнитного поля от ООА, реализуется одна из трех мод перемагничивания, обозначенная как А, В и С. Моды А и В интерпретируются как «вращение — прыжок — вращение», мода С — как вращение вектора намагниченности. Следовательно, только мода С соответствует безгистерезисному перемагничиванию свободного слоя.

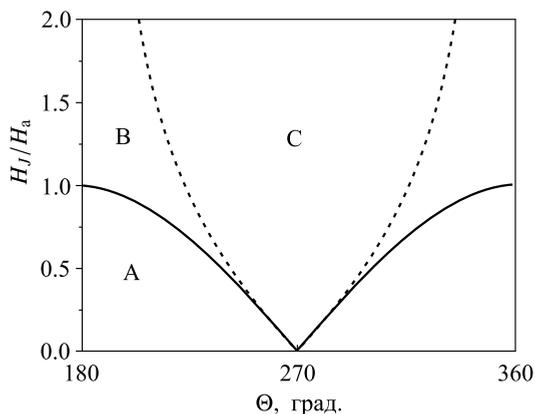


Рис. 1.28. Магнитная фазовая диаграмма реализации разных мод перемагничивания. Θ — угол отклонения магнитного поля от ООА

В [86] магнитные фазовые диаграммы построены также для различных случаев коллинеарного (ОЛН \parallel ООА) и неколлинеарного (ОЛН отклонена от ООА) расположения осей анизотропии. Если магнитное поле приложено параллельно ООА, то при коллинеарной конфигурации безгистерезисная мода С невозможна, как в случае сильного межслойного взаимодействия ($H_J/H_a > 1$), так и в случае слабого межслойного взаимодействия ($H_J/H_a < 1$). При скрещенной конфигурации (ОЛН \perp ООА) и условии $H_J/H_a > 1$ перемагничивание будет безгистерезисным независимо от направления приложенного поля.

В работах [87, 88] для серии образцов композиции $[\text{Ta}/(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}]/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Mn}_{75}\text{Ir}_{25}/\text{Ta}$ проведено исследование H_c при отклонении магнитного поля от осей анизотропии. На рисунке 1.29 показаны зависимости H_c от угла между приложенным магнитным полем и осями анизотропии при ОЛН \parallel ООА. Оси X и Y, ток \mathbf{j} , приложенное магнитное поле \mathbf{H} и поле межслойного взаимодействия лежат в плоскости пленки (вставка к рис. 1.29). Ось X параллельна оси легко-

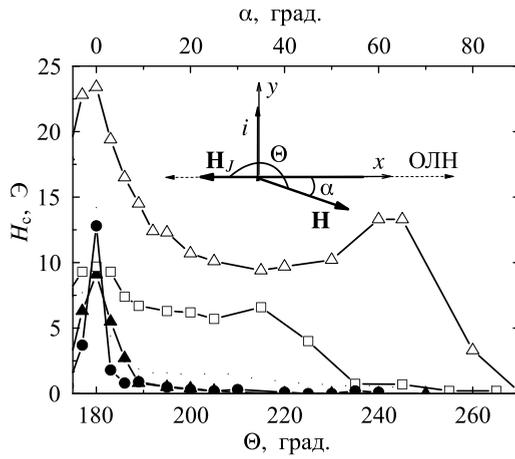


Рис. 1.29. Зависимость H_c от угла отклонения магнитного поля от ОЛН для спиновых клапанов с сильным (темные символы) и слабым (светлые символы) межслойным взаимодействием. На вставке показана схема измерения [87]

го намагничивания и направлена противоположно ООА. Угол отклонения магнитного поля от ООА равен $\Theta = \alpha + 180^\circ$. Характер зависимостей для спиновых клапанов с сильным и слабым межслойным взаимодействием различен. Если $H_J/H_a > 1$, то увеличение угла α от 0 до 5 градусов приводит к падению H_c на 70–95%, и далее следует плавный переход к безгистерезисному перемагничиванию при $\alpha = \alpha_0$. Согласно [89], этот плавный переход интерпретируется как переход от моды В к моде С. Полученные из эксперимента углы α_0 для спиновых клапанов с различным отношением H_J/H_a отмечены на диаграмме черными кружками (рис. 1.30).

В рамках модели Стонера—Вольфарта [87, 90] проведена теоретическая оценка угла α_0 , при котором ширина петли гистерезиса становится равной нулю. Действующее на свободный слой при перемагничивании поле \mathbf{H}_Σ равно сумме приложенного внешнего поля \mathbf{H} и поля межслойного взаимодействия \mathbf{H}_J :

$$\mathbf{H}_\Sigma = \mathbf{H} + \mathbf{H}_J. \quad (1.18)$$

Перемагничивание является безгистерезисным, если поле, действующее на свободный слой, больше поля анизотропии свободного слоя H_a , т. е. $H_\Sigma \geq H_a$. Откуда, учитывая взаимное расположение векторов (см. вставку рис. 1.29), можно записать неравенство:

$$(H \cos \alpha - H_J)^2 + H^2 \sin^2 \alpha \geq H_a^2. \quad (1.19)$$

Это неравенство при фиксированном α должно выполняться при любых H , из этого следует, что:

$$\sin^2 \alpha \geq (H_a/H_J)^2. \quad (1.20)$$

Таким образом, перемагничивание будет безгистерезисным, если $\alpha \geq \alpha_0$, где α_0 определяется из уравнения

$$\sin \alpha_0 = |H_a/H_J|. \quad (1.21)$$

Используя выражение (1.21) и определенные из эксперимента значения полей H_J и H_a для серии спиновых клапанов были вычислены углы переходов в безгистерезисное состояние. Полученные значения углов показаны на рисунке 1.30 звезда-

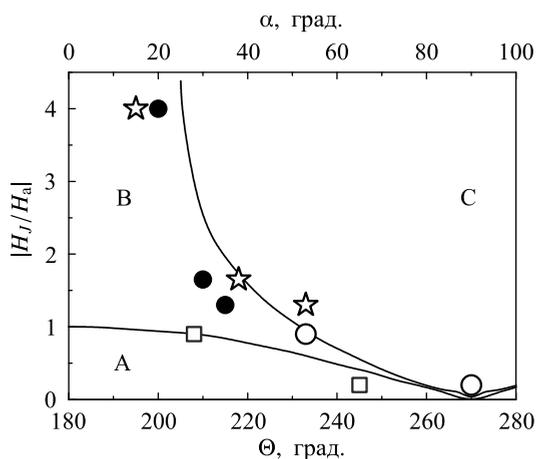


Рис. 1.30. Углы, соответствующие переходу А–В (квадраты) и переходу В–С (кружки и звезды), отмеченные на магнитно-фазовой диаграмме

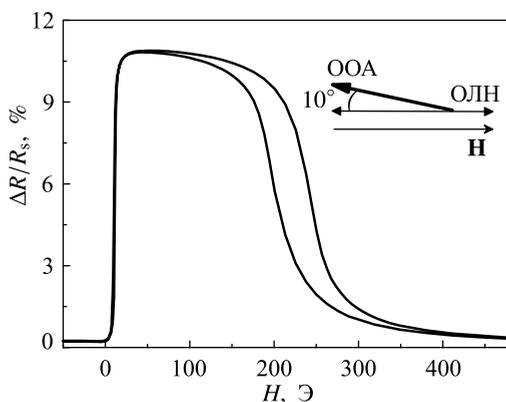


Рис. 1.31. Магниторезистивная кривая для спинового клапана с неколлинеарной конфигурацией осей анизотропии. На вставке показана геометрия измерения

ми. Видно, что расчетные значения располагаются вблизи линии перехода между модами перемагничивания В и С.

В спиновых клапанах со слабым межслойным взаимодействием, $H_J/H_a < 1$, проявляется иной характер угловой зависимости $H_c(\alpha)$ (светлые символы на рис. 1.29). При малом отклонении приложенного магнитного поля от осей анизотропии ширина низкополевой петли гистерезиса уменьшается, далее наблюдается плато, небольшой максимум и затем — линейное уменьшение H_c до нуля. Излом на кривой при $\alpha = \alpha_b$ соответствует переходу между фазами А и В, плавный переход к безгистерезисному перемагничиванию при $\alpha = \alpha_0$ соответствует переходу В–С. Углы α_b и α_0 , определенные по зависимостям $H_c(\alpha)$ (рис. 1.29), отмечены на магнитно-фазовой диаграмме (рис. 1.30) светлыми квадратами и кружками. Для спиновых клапанов со слабым межслойным взаимодействием углы перехода к безгистерезисному перемагничиванию α_0 гораздо больше, чем в случае сильного межслойного взаимодействия, однако общей является тенденция: чем больше отношение $|H_J/H_a|$, тем меньше угол α_0 . При неколлинеарной конфигурации осей анизотропии, когда ось однонаправленной анизотропии с помощью термомагнит-

ной обработки была отклонена от ОЛН на угол 10° , было показано [91], что наиболее быстрое уменьшение гистерезиса происходит из-за отклонения магнитного поля от ООА.

На рисунке 1.31 для спинового клапана $\text{Ta}(50 \text{ \AA})/\text{NiFe}(30 \text{ \AA})/\text{CoFe}(20 \text{ \AA})/\text{Cu}(22 \text{ \AA})/\text{CoFe}(25 \text{ \AA})/\text{MnIr}(50 \text{ \AA})/\text{Ta}(20 \text{ \AA})$ с сильным межслойным взаимодействием показана полевая зависимость МС, измеренная при $\mathbf{H} \parallel \text{ОЛН}$ и отклоненном на 10° от ООА. По сравнению с образцом с $\text{ООА} \parallel \text{ОЛН}$, величина H_c уменьшилась почти в 10 раз до значения $H_c = 0.9 \text{ Э}$ при сохранении высоких значений функциональных характеристик: МС = 10.9%, чувствительность 2.9%/Э.

1.2.2. Спиновые клапаны с синтетическим антиферромагнетиком

Повышение температуры спинового клапана приводит к ослаблению обменного взаимодействия на границе ФМ/АФМ. Обменный сдвиг высокополевой петли H_{ex} при этом уменьшается и обращается в ноль при температуре блокировки T_b . Оба параметра T_b и H_{ex} зависят от типа АФМ материала и его толщины. При приближении температуры к T_b уменьшается величина МС и форма зависимости $\Delta R(H)/R_s$, которая при $T = T_b$ становится симметричной по отношению к $H = 0$. Для расширения диапазона рабочих температур, при которых сохраняются характерная для спиновых клапанов П-образная зависимость $\Delta R(H)/R_s$, в их композицию включают «синтетический антиферромагнетик» (САФ), состоящий из двух обменно-связанных через прослойку рутения ферромагнитных слоев — ФМ1/Ru/ФМ2 (рис. 1.32). Толщина слоя Ru составляет $t_{\text{Ru}} = 7 - 9 \text{ \AA}$, что соответствует первому антиферромагнитному максимуму РККИ взаимодействия. В композиции спинового клапана с САФ, свободный слой ФМ1 не взаимодействует непосредственно с закрепленным слоем ФМ3, а взаимодействует через прослойку Cu с ближайшим слоем ФМ2.

Благодаря сильному межслойному взаимодействию в САФ изменение в нем магнитного упорядочения с антиферромагнитного на ферромагнитное может происходить в достаточно сильном магнитном поле в несколько килоэрстед. В случае небольшой толщины слоя ФМ3 (обменное $t_{\text{ФМ3}} \approx 20 \text{ \AA}$) взаимодействие на границе между АФМ и ФМ3 способно удерживать направление магнитного момента

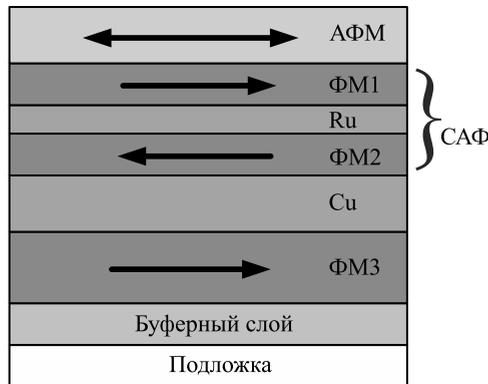


Рис. 1.32. Расположение слоев в спиновом клапане с синтетическим антиферромагнетиком. Стрелками показаны направления магнитных моментов в ФМ и АФМ слоях при $H = 0$

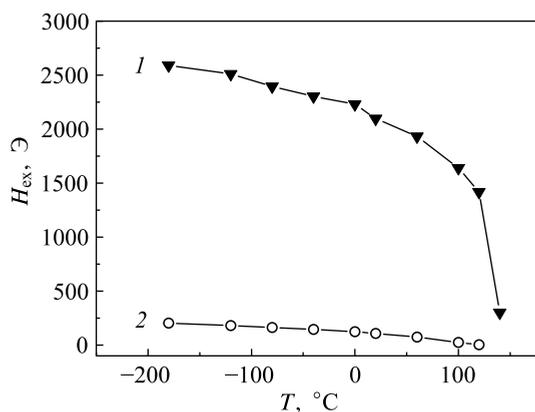


Рис. 1.33. Изменение с температурой поля обменного сдвига для спиновых клапанов: 1 — с САФ CoFe(20 Å)/Ru(8 Å)/CoFe(22 Å), 2 — без САФ [92]

закрепленного слоя также до полей в несколько килоэрстед. На рисунке 1.33 показано изменение поля обменного сдвига от температуры для спинового клапана без САФ и с синтетическим антиферромагнетиком. Видно, что при комнатной температуре применение САФ увеличивает H_{ex} более чем в 10 раз. В области температур $T > 110^\circ\text{C}$ для спинового клапана без САФ величина H_{ex} близка к нулю, т. е. многослойная структура, фактически, уже не обладает магнитными и магниторезистивными свойствами, характерными для спиновых клапанов. В случае применения САФ для того же типа антиферромагнетика (FeMn) характерные для спинового клапана свойства сохраняются до температуры $T = 130^\circ\text{C}$ [92].

1.2.3. Спин-флоп переход в синтетическом антиферромагнетике и изменение однонаправленной анизотропии в спиновых клапанах

Использование синтетического антиферромагнетика в композиции спинового клапана дает дополнительную возможность для управления низкополевым гистерезисом перемагничивания свободного слоя. Выше отмечали, что минимальный гистерезис может быть получен в случае создания в спиновом клапане скрещенной конфигурации осей анизотропии, когда $OLN \perp OOA$. В спиновых клапанах с САФ для этого можно использовать спин-флоп состояние. Аналогично массивным антиферромагнетикам с двумя подрешетками, характеризующимися магнитными моментами \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 , в случае двух обменно-связанных слоев в САФ введем вектор антиферромагнетизма: $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$. Его направление совпадает с направлением магнитного поля во время роста многослойной структуры. Если в приготовленном образце спинового клапана магнитное поле направить в плоскости слоев вдоль \mathbf{L} , то при некоторой напряженности магнитного поля (H_{sf}) моменты \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 развернутся в состояние $\mathbf{L} \perp \mathbf{H}$, т. е. произойдет переход в спин-флоп состояние. Дальнейшее повышение напряженности магнитного поля приведет к изменению угла между \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 от $\varphi \approx 180^\circ$ до $\varphi = 0^\circ$. Отметим особенность образования направления оси однонаправленной анизотропии на границе слоев ФМ/АФМ. Если слой антиферромагнетика осаждается в магнитном поле на слой ферромагнетика, то направление OOA будет совпадать с направлением \mathbf{M} в ферромагнетике и, соответственно, с направлением магнитного поля. Если же \mathbf{M} слоя не совпадает по направлению с \mathbf{H} , как это имеет место в случае спин-флоп состояния, то в про-

цессе термомагнитной обработки ООА сформируется не вдоль магнитного поля, а вдоль \mathbf{M} в ФМ слое, соседнем к антиферромагнетику.

Обозначим магнитные моменты ферромагнитных слоев ФМ1, ФМ2 и ФМ3 (рис. 1.32), соответственно, как \mathbf{M}_1 , \mathbf{M}_2 и \mathbf{M}_3 . В исходном состоянии спинового клапана $\mathbf{M}_1 \parallel \mathbf{M}_2 \parallel \mathbf{M}_3$. Направим магнитное поле вдоль оси легкого намагничивания в свободном слое: $\mathbf{M}_3 \parallel \text{ООА}$. В поле $H = H_{sf}$ САФ перейдет в спин-флоп состояние, в котором \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 противоположно направлены и $\mathbf{M}_1 \perp \mathbf{H}$, $\mathbf{M}_2 \perp \mathbf{H}$, $\mathbf{M}_3 \parallel \mathbf{H}$. В данном состоянии направления магнитных моментов слоев ФМ2 и ФМ3 являются взаимно перпендикулярными — $\mathbf{M}_3 \perp \mathbf{M}_2$. Если образец в этом состоянии нагреть до температуры, превышающей температуру блокировки, охладить до комнатной температуры и выключить магнитное поле, то ООА останется ориентированной вдоль направления \mathbf{M}_1 , которое было при $H = H_{sf}$. В результате получим вариант скрещенной конфигурации осей анизотропии: ОЛН \perp ООА.

В общем случае в данном подходе при проведении ТМО напряженность магнитного поля H_{ann} может быть выбрана произвольно в интервале от H_{sf} , до поля насыщения H_s , при котором все магнитные моменты будут направлены вдоль магнитного поля. Это дает возможность сформировать произвольный угол между осями анизотропии. В работе [93] проведено исследование зависимости угла отклонения ООА от ОЛН, формируемого при ТМО, от величины поля, приложенного параллельно ОЛН.

На рисунке 1.34 показаны полевые зависимости магнитосопротивления спинового клапана Ta(50 Å)/NiFe(30 Å)/CoFe(35 Å)/Cu(25 Å)/CoFe(35 Å)/Ru(8 Å)/CoFe(30 Å)/FeMn(100 Å)/Ta(20 Å), в котором путем ТМО в разных полях отжига H_{ann} были сформированы различные углы ϵ между ООА и ОЛН. На вставке приведена зависимость $\Delta R(H)/R_s$, измеренная при $T > T_b$ ($T = 180^\circ\text{C}$) для исходного состояния спинового клапана, когда ООА \parallel ОЛН.

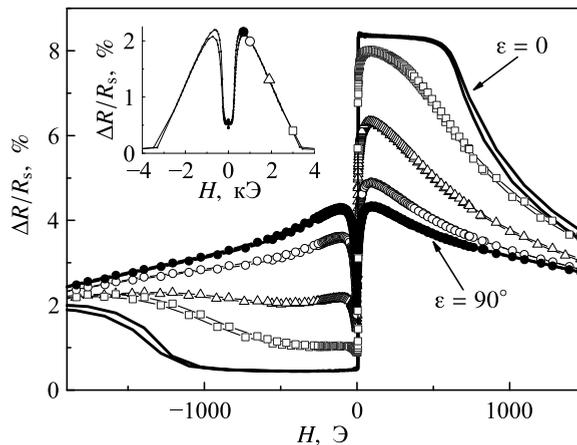


Рис. 1.34. Магниторезистивные кривые, измеренные до (линия) и после (символы) ТМО. На вставке — магниторезистивная кривая, измеренная при $T = 180^\circ\text{C}$

Поля, в которых $\Delta R/R_s$ достигает максимума ($H = \pm 0.7$ кЭ), соответствуют спин-флоп состоянию в САФ. После ТМО в поле $H_{ann} = 0.7$ кЭ и при измерении в поле, параллельном ОЛН, была получена симметричная магниторезистивная кривая с провалом вблизи поля $H = 0$. Данная кривая соответствует конфигурации

ООА \perp ОЛН, $\varepsilon = 90^\circ$. При ТМО, проведенной в полях, соответствующих точкам на вставке к рисунку 1.34, получены магниторезистивные кривые с различной высотой максимумов в областях положительных и отрицательных значений напряженности магнитного поля. Для вычисления угла ε в рамках модели когерентного вращения намагниченности было получено выражение:

$$\operatorname{ctg}\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) = \sqrt{\frac{R(\alpha_1) - R(\alpha_2)}{R(\alpha_3) - R(\alpha_2)}}, \quad (1.22)$$

где $R(\alpha_1)$, $R(\alpha_2)$ и $R(\alpha_3)$ — сопротивления, соответствующие левому максимуму, правому максимуму и минимуму на магниторезистивных кривых (рис. 1.34) [93].

Отметим, что магниторезистивная кривая, соответствующая скрещенной конфигурации осей анизотропии ($\varepsilon = 90^\circ$), сильно отличается от типичной для спиновых клапанов П-образной полевой зависимости магнитосопротивления. Это связано с тем, что при нагреве выше температуры блокировки и охлаждении в магнитном поле $H = H_{sf}$ в образце формируются две магнитные фазы с взаимно противоположными направлениями вектора антиферромагнетизма, которые являются энергетически эквивалентными. Для получения однофазного состояния необходимо сформировать состояние не со строго скрещенной конфигурацией осей анизотропии ($\varepsilon = 90^\circ$), а с углом ε , немного отличным от 90° . Это снимет энергетическое вырождение двух фаз и при формировании нового направления ООА одна из фаз будет энергетически более выгодной, а вторая — энергетически менее выгодной.

В [94] исследованы закономерности появления одно- и двухфазного спин-флоп состояния в САФ спиновых клапанов композиции Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/Ru/CoFe/FeMn/Ta. При двух разных режимах ТМО: в поле H_{sf} , 1) параллельном $\mathbf{H} \parallel \text{ОЛН} \parallel \text{ООА}$ и 2) отклоненном на угол 10° от $\text{ОЛН} \parallel \text{ООА}$, были получены образцы спиновых клапанов с одной и двумя магнитными фазами. Показано, что при втором режиме ТМО реализуется однофазное спин-флоп состояние. Для него магниторезистивная кривая сохраняет характерную для спинового клапана форму (рис. 1.35, линия). При этом перемагничивание свободного слоя является почти безгистерезисным ($H_c = 0.1$ Э).

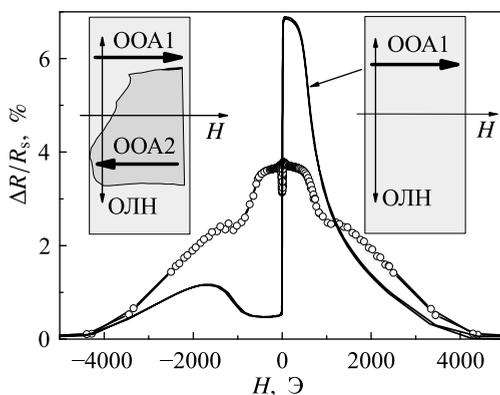


Рис. 1.35. Магниторезистивные кривые для спинового клапана после термомагнитной обработки в режиме 1 (светлые символы) и 2 (линия). На вставках показано взаимное расположение осей анизотропии

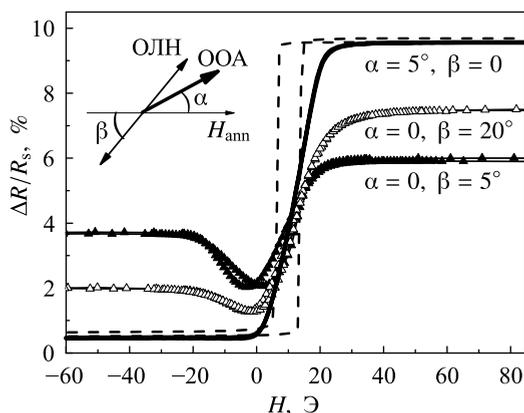


Рис. 1.36. Магниторезистивные кривые для спинового клапана до (штриховая линия) и после ТМО, проведенной при разных углах отклонения поля от осей анизотропии: $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 5^\circ$ (темные символы); $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 20^\circ$ (светлые символы) и $\alpha = 5^\circ$, $\beta = 0^\circ$ (линия)

Энергетическая эквивалентность двух возможных спин-флоп состояний в САФ нарушается и в том случае, когда поле отклонено только от одной из осей анизотропии и параллельно другой (вставка на рис. 1.36). Однако при отклонении от ООА угол, необходимый для полного снятия энергетического вырождения фаз, значительно меньше, т. к. характерные поля и энергетические константы для однонаправленной обменной анизотропии примерно на два порядка больше, чем для наведенной одноосной анизотропии. При нулевом угле отклонения от ОЛН ($\beta = 0$) и отклонении \mathbf{H} от ООА на $\alpha = 5^\circ$ формируется одна новая ось однонаправленной анизотропии. Магниторезистивная кривая в данном случае для спинового клапана Ta(50 Å)/NiFe(30 Å)/CoFe(35 Å)/Cu(28 Å)/CoFe(35 Å)/Ru(8 Å)/CoFe(25 Å)/FeMn(100 Å)/Ta(20 Å) является практически безгистерезисной, форма ее близка к линейной в полях $H = 0 - 20$ Э, $MC = 9.5\%$ и чувствительность составляет $0.5\%/Э$.

1.2.4. Особенности перемагничивания спиновых клапанов со слоем гадолиния

Редкоземельный металл гадолиний обладает сильной зависимостью намагниченности от температуры. Введение слоя Gd в состав обменно-связанного спинового клапана и использование двухслойной структуры Gd/Co₉₀Fe₁₀ в качестве свободного слоя приводит к кардинальным изменениям магниторезистивных свойств спинового клапана при переходе через температуру компенсации для синтетического ферримагнетика Gd/CoFe [95–97]. Для спиновых клапанов композиции Ta(50 Å)/Gd(t_{Gd})/CoFe(40 Å)/Cu(32 Å)/CoFe(40 Å)/FeMn(150 Å)/Ta(50 Å) с толщиной $t_{Gd} = 50, 100, 150$ и 200 Å в интервале температур, близких к температуре компенсации, было обнаружено изменение формы магниторезистивной кривой, от обычной, до инвертированной [97]. На рисунках 1.37 и 1.38 показаны полевые зависимости магнитосопротивления для спинового клапана с $t_{Gd} = 100$ Å, измеренные при температурах, соответствующих начальной и конечной стадии данного изменения.

Для интерпретации инверсии магниторезистивной кривой следует предположить, что перемагничивание происходит когерентным вращением намагниченности, а величина MC зависит от угла между магнитными моментами свободного

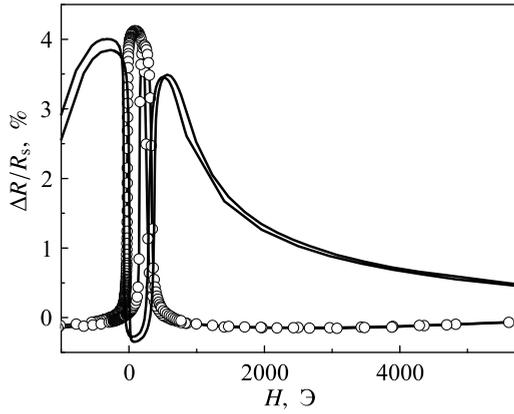


Рис. 1.37. Магниторезистивные кривые для спинового клапана с $t_{Gd} = 100 \text{ \AA}$, измеренные при $T = 163 \text{ K}$ (светлые символы) и $T = 143 \text{ K}$ (линия)

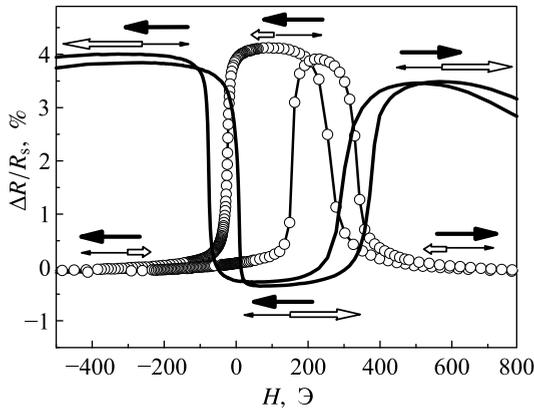


Рис. 1.38. Низкополевые части зависимости. Магнитные моменты закрепленного слоя CoFe, свободного слоя CoFe и слоя Gd показаны толстыми, тонкими и открытыми стрелками

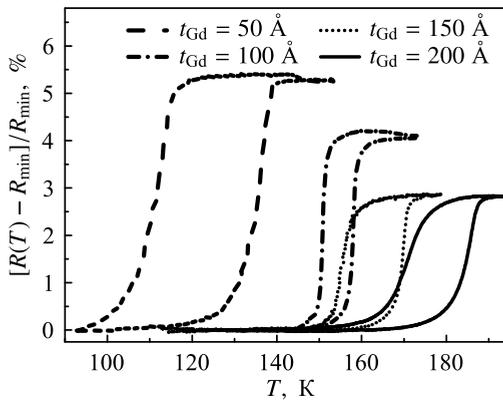


Рис. 1.39. Температурные зависимости относительного изменения сопротивления спиновых клапанов, измеренные в фиксированном поле $H = 200 \text{ Oe}$ [97]

и закрепленного слоев CoFe и не зависит от направления магнитного момента слоя Gd. При понижении температуры ориентация результирующего магнитного момента обменно-связанной структуры Gd/CoFe изменяется. При температуре $T = 163$ К доминирует и ориентируется вдоль поля магнитный момент CoFe, а при $T = 143$ К — магнитный момент Gd. На рисунке 1.38 стрелками показаны направления магнитных моментов свободного и закрепленного слоев CoFe и слоя Gd. Если при изменении температуры происходит переход через температуру компенсации для синтетического ферримагнетика Gd/CoFe, то в фиксированной напряженности магнитного поля происходит изменение магнитного порядка в спиновом клапане, сопровождающееся увеличением или уменьшением электросопротивления. Следовательно, имеет место магнитный фазовый переход, при котором осуществляется переключение спинового клапана между магнитными состояниями, характеризующимися низким и высоким сопротивлением. Температура, при которой происходит переключение, зависит от температуры компенсации синтетического ферримагнетика Gd/CoFe и, следовательно, от толщины слоя Gd (рис. 1.39). В частности, оценивая температуру компенсации по положению середины петли температурного гистерезиса сопротивления, переключение в спиновом клапане с $t_{\text{Gd}} = 100 \text{ \AA}$ происходит при $T \approx 154$ К. Следует отметить, что в обсуждаемых спиновых клапанах, содержащих Gd в свободном слое, переключение между состояниями с различным электросопротивлением происходит при изменении температуры, т. е. без какого-либо изменения напряженности внешнего магнитного поля.

1.2.5. Спиновый клапан со слоем диспрозия как инструмент для изучения гелимагнетизма

Введение слоя диспрозия в состав спинового клапана приводит к появлению особенностей на кривых магнитосопротивления при изменении температуры. Основное отличие от спиновых клапанов со слоем Gd связано с наличием в Dy геликоидального магнитного порядка, который изменяется в зависимости от температуры. Посредством обменного взаимодействия, возникающего на границах слоя Dy с соседними ФМ слоями, изменение периода геликоида с температурой должно приводить к развороту магнитных моментов соседних ФМ слоев. На рисунке 1.40 показана схема спинового клапана, в котором слой Dy включен в состав закрепленной трехслойной структуры CoFe/Dy/CoFe. Магнитный момент (\mathbf{M}_P) слоя CoFe связан обменным взаимодействием с антиферромагнетиком FeMn. Магнитные моменты свободного и референтного слоя обозначены как \mathbf{M}_F и \mathbf{M}_R . Референтный слой CoFe отделен слоем меди от свободного слоя CoFe/NiFe. Величина МС спинового клапана зависит от угла φ между \mathbf{M}_F и \mathbf{M}_R , который изменяется как от напряженности магнитного поля, так и от температуры. Для того чтобы проследить изменение магниторезистивных свойств рассматриваемых спиновых клапанов во взаимосвязи со свойствами Dy, приведем сведения о его магнитной структуре.

Диспрозий обладает гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой. Ось a [11–21], лежащая в базисной плоскости, является осью легкого намагничивания [98]. Диспрозий обнаруживает два магнитных фазовых перехода при понижении температуры. При температуре Нееля $T_N = 179$ К объемный диспрозий переходит из парамагнитной фазы в антиферромагнитную геликоидальную фазу. При охлаждении ниже температуры Кюри $T_C = 85$ К диспрозий становится ферромагнетиком. Температура Нееля для нанослоя диспрозия зависит от его толщины и

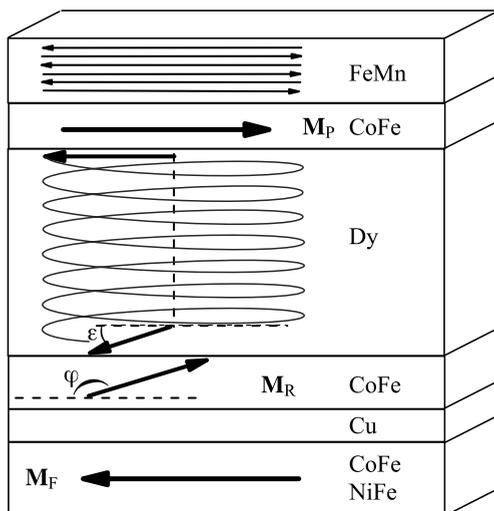


Рис. 1.40. Схема спинового клапана, магнитных моментов ферромагнитных слоев, а также магнитных моментов в слое диспрозия в антиферромагнитной фазе

варьируется в пределах $T = 147 - 182$ К [99]. При движении вдоль оси геликоида атомные магнитные моменты в соседних плоскостях развернуты друг относительно друга на угол α_0 , который при повышении температуры от T_C до T_N изменяется от 26.5 до 43.2° [100]. При этом шаг спирали уменьшается от 40 до 25 Å [101].

На рисунке 1.41 для спинового клапана композиции Ta(50 Å)/Ni₈₀Fe₂₀(20 Å)/Co₉₀Fe₁₀(30 Å)/ Cu(28 Å)/ Co₉₀Fe₁₀(30 Å)/ Dy(400 Å)/ Co₉₀Fe₁₀(25 Å)/ Fe₅₀Mn₅₀(100 Å)/Ta(50 Å) показаны наиболее характерные из полевых зависимостей магнитосопротивления, которые были измерены при различных фиксированных температурах после охлаждения от $T = 293$ К до $T = 23$ К в поле $H = 9$ кЭ и последующего нагрева образца до температуры измерения [102]. В интервале

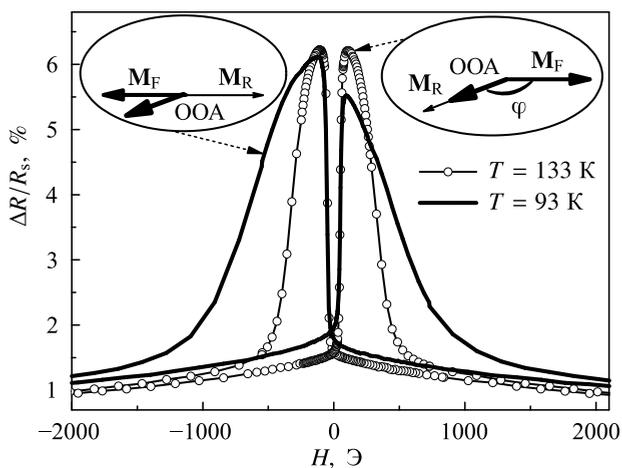


Рис. 1.41. Магниторезистивные кривые спинового клапана, измеренные при $T = 133$ К и $T = 93$ К. На вставках показаны направления магнитных моментов свободного (M_F) и референтного (M_R) слоев по отношению к ООА

температур $T = 293 - 133$ К магниторезистивные кривые являются симметричными относительно нулевого магнитного поля. Диспрозий находится в парамагнитном состоянии, поэтому однонаправленная анизотропия в интерфейсе CoFe/FeMn действует только на M_R . При $T < 133$ К для всех магниторезистивных кривых величина МС в положительных полях $(\Delta R/R_s)_{\max}(+)$, отличается от $(\Delta R/R_s)_{\max}(-)$, полученной в отрицательных полях. Однонаправленная анизотропия теперь проявляет себя при перемагничивании референтного слоя. При температуре близкой к $T = 133$ К в слое диспрозия формируется антиферромагнитное упорядочение, а в интерфейсах CoFe/Dy возникает обменное взаимодействие. При переходе диспрозия в антиферромагнитное состояние происходит закрепление магнитного момента референтного слоя M_R . Таким образом формируется однонаправленная анизотропия, причем ось этой однонаправленной анизотропии отклонена от ООА, сформированной в интерфейсе CoFe/FeMn в процессе приготовления спинового клапана. Известно, что шаг спирали в диспрозии увеличивается с понижением температуры. Эта особенность согласуется с тем, что соотношение между $(\Delta R/R_s)_{\max}(+)$ и $(\Delta R/R_s)_{\max}(-)$ изменяется с понижением температуры (рис. 1.42).

Зависимость сопротивления спинового клапана от угла φ между M_F и M_R описывается выражением:

$$R(\varphi) = R_P + (R_{AP} - R_P) \frac{1 - \cos \varphi}{2}, \quad (1.23)$$

где R_P и R_{AP} — сопротивления спинового клапана при параллельном и антипараллельном расположении M_F и M_R [75]. Принимая, что R_P — сопротивление в поле насыщения, а $(R(\varphi) - R_P)/R_P = (\Delta R/R_s)_{\max}(+)$ и $(R_{AP} - R_P)/R_P = (\Delta R/R_s)_{\max}(-)$, получаем для оценки угла φ выражение:

$$\cos \varphi = 1 - 2 \frac{(\Delta R/R_s)_{\max}(+)}{(\Delta R/R_s)_{\max}(-)}. \quad (1.24)$$

Изменение угла φ с температурой показано на рисунке 1.42. Обменное взаимодействие в интерфейсе CoFe/Dy фиксирует антипараллельное взаимное расположение M_R и магнитного момента на прилегающей границе диспрозия. Магнитный

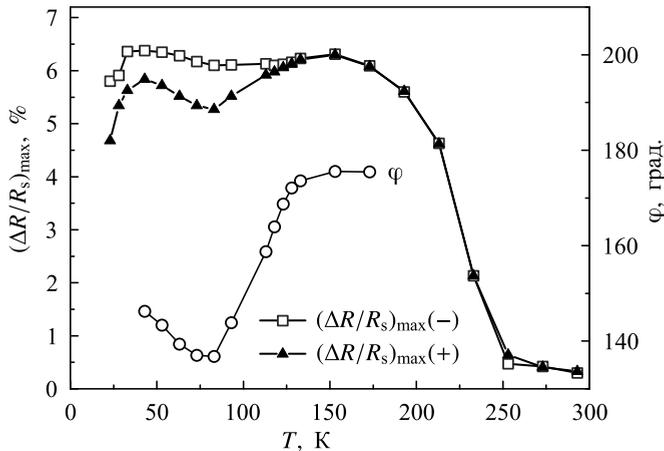


Рис. 1.42. Температурные зависимости $(\Delta R/R_s)_{\max}(+)$, $(\Delta R/R_s)_{\max}(-)$ и угла φ между магнитными моментами свободного и референтного слоев

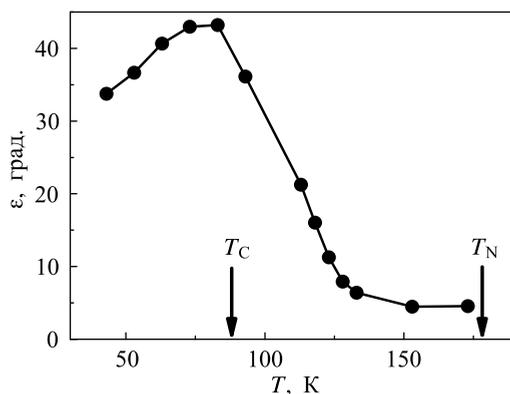


Рис. 1.43. Изменение угла между магнитными моментами на границах слоя диспрозия в зависимости от температуры в области существования геликоидального состояния

момент на противоположной поверхности слоя диспрозия фиксирован обменным взаимодействием с M_r . Угол ϵ между магнитными моментами на границах слоя диспрозия связан с углом φ соотношением $\epsilon = 180^\circ - \varphi$. Из анализа полевых зависимостей магнитосопротивления спинового клапана при различных температурах определена температурная зависимость $\epsilon(T)$ (рис. 1.43). Стрелками обозначена область температур существования геликоидальной магнитной структуры в объеме Ду. Изменение угла ϵ , наблюдаемое во всей температурной области существования геликоидального упорядочения в диспрозии, обусловлено изменением пространственного периода магнитного геликоида с температурой. Обнаруженное в эксперименте [102] полное изменение угла ϵ от температуры на 40° в интервале от T_C до T_N является малым в сравнении с оценочной величиной, рассчитанной на основе известного для массивного диспрозия изменения периода спирали от температуры. Такое расхождение обусловлено тем, что тонкий слой Ду находится в поликристаллическом состоянии, в котором возможно сосуществование доменов с различными направлениями осей геликоида и с различной киральностью. Для макроскопического образца можно было бы ожидать, что число магнитных доменов с правой и левой киральностью в среднем будет одинаковым. В этом случае наличие геликоидальной магнитной структуры в Ду и ее изменение с температурой не должно приводить к повороту магнитного момента соседнего ФМ слоя. Тем не менее, асимметрия магниторезистивной кривой (рис. 1.41, $T = 93$ К) указывает на то, что в слое Ду сформировалось состояние с различными суммарными размерами областей, обладающих правой и левой киральностью.

1.3. Наноструктуры с туннельным магнитосопротивлением

Композиции магнитных наноструктур, в которых может наблюдаться эффект спин-зависимого туннелирования электронов через диэлектрический барьер, во многом аналогичны композициям металлических спиновых клапанов. Основное отличие состоит в замене проводящего немагнитного слоя, разделяющего свободный и закрепленный ферромагнитные слои, на слой диэлектрика толщиной $8 - 20 \text{ \AA}$. Как и в обычных спиновых клапанах, в наноструктурах с туннельным магнитосопротивлением (ТМС) наибольшее сопротивление наблюдается при антипараллельном

упорядочении намагниченностей ферромагнитных слоев, разделенных слоем диэлектрика, а наименьшее сопротивление — при параллельном упорядочении. Однако между двумя указанными типами наноструктур имеются значительные отличия, касающиеся типов используемых ферромагнитных материалов, методов оптимизации функциональных характеристик и достижимых в них предельных значений магнитосопротивления.

Впервые о наблюдении туннельного магнитосопротивления в системе Fe/Ge/Co сообщалось еще в 1975 году в работе Жульера и др. [103], в которой при $T = 4.2$ К было обнаружено изменение сопротивления в магнитном поле на 14%. В течение долгого времени этот результат не был повторен. В пионерских работах Маекавы [104] и Слончевского [105] были получены ТМС менее 10% при комнатной температуре. В 1995 году независимо в работах Миясаки [106] и Моодера [107] были получены ТМС выше 10% в системах Fe/Al₂O₃/Fe и FeCo/Al₂O₃/Co, соответственно. С этого момента начались интенсивные исследования ТМС наноструктур, которые продолжаются и в настоящее время. В период до 2004 года в системах с барьером из Al₂O₃, находящемся в аморфном состоянии, ТМС было увеличено до 70%. О возможности получения значений ТМС более 100% впервые было сообщено в работах 2004 года, выполненных в университете г. Цукуба (Япония) [108] и в лаборатории фирмы IBM [109]. Было обнаружено, что высокие значения ТМС около 200% при комнатной температуре можно получить на образцах с туннелированием через барьер MgO с высоким качеством кристаллической структуры. Для характеристики процесса туннелирования в наноструктурах с диэлектрическим слоем, находящимся в упорядоченном кристаллическом состоянии, закрепился термин «когерентное туннелирование».

После работ [108, 109] акцент в исследованиях ТМС сместился на выяснение вопросов, касающихся разработки методов улучшения качества кристаллической структуры диэлектрического слоя из MgO и соседних с ним ферромагнитных слоев. В частности, была найдена эффективная комбинация материалов (CoFeB/MgO/CoFeB), входящая в состав более сложных композиций ТМС наноструктур. При напылении магнитного материала CoFeB и диэлектрика MgO образуются слои, исходно находящиеся в аморфном состоянии. В процессе отжига при температурах $T = 400 - 500^\circ\text{C}$ в наноструктуре формируется совершенная кристаллическая структура в слое MgO. При этом атомы аморфного сплава CoFeB также упорядочиваются и подстраиваются под кристаллическую структуру слоя MgO. Образованная в результате отжига комбинация слоев CoFeB/MgO/CoFeB с совершенной кристаллической структурой слоев и интерфейсов создает условия для когерентного туннелирования электронов. При использовании данного подхода в магнитных столбиках состава (Co₂₅Fe₇₅)₈₀B₂₀(40 Å)/MgO(21 Å)/(Co₂₅Fe₇₅)₈₀B₂₀(43 Å), отожженных при $T = 475^\circ\text{C}$, были получены значения ТМС около 600% [110].

Дополнительным методом улучшения кристаллического состояния слоя MgO и границ с ближайшими ферромагнитными слоями является осаждение нескольких атомных слоев Mg в интерфейсах между CoFeB и MgO. Применение данного метода в наноструктуре с двумя слоями MgO позволило получить рекордную величину ТМС свыше 1000% при комнатной температуре [111]. При этом была приготовлена довольно сложная композиция наноструктуры, содержащая 18 слоев различных материалов. Упрощенно данную структуру можно записать в виде CoFeB/MgO/CoFeB/MgO/CoFeB. В [111] исследована зависимость ТМС от толщи-

ны среднего слоя CoFeB $t_{\text{CoFeB}} = 0.8, 1.0, 1.2, 1.5$ нм. Максимальное значение ТМС в 1056% обнаружено в образце с $t_{\text{CoFeB}} = 1.2$ нм.

Одним из объяснений больших значений ТМС в наноструктурах с двумя диэлектрическими барьерами, разделенными тонким ферромагнитным слоем (MgO/CoFeB/MgO), основано на представлении о резонансном туннелировании электронов [112, 113]. Движение электронов в среднем ФМ слое квантовано, причем положение квантовых уровней связано с направлениями спина электрона проводимости. В этом случае туннельный ток и туннельное магнитосопротивление имеют резонансные зависимости, вид которых меняется при изменении толщины слоя. Однако при использовании данного подхода для описания экспериментальных данных с величиной ТМС в 1056% [111] в работе [114] сделан вывод о нерезонансном механизме туннелирования электронов. При решении уравнения Шредингера для двухбарьерного магнитного туннельного наноконтакта с учетом падения напряжения на каждом барьере в [114] получено выражение для коэффициента прохождения и его зависимости от электрического напряжения на контактах. При сравнении результатов расчетов с экспериментальными данными сделан вывод о том, что туннелирование электронов связано с дифракцией волн де Бройля на границах энергетических барьеров для каждого спинового канала проводимости. Узких спин-поляризованных уровней в среднем ФМ слое нет, они размываются в полосы (возникают квазистационарные состояния), и электрон проводимости проходит над энергетическими барьерами. Однако различие между спиновыми каналами проводимости при малых напряжениях остается большим, что приводит к огромным значениям ТМС $\sim 1000\%$.

1.3.1. Механизм туннельного магнитосопротивления

В основе качественного объяснения физического механизма появления эффекта туннельного магнитосопротивления лежит представление о существовании в ферромагнитных металлах, разделенных тонкой диэлектрической прослойкой, двух квазинеzáвисимых групп электронов с противоположными направлениями спинов — «мажорных» и «минорных». Вероятность туннелирования для каждой из двух групп электронов зависит от взаимного направления векторов намагниченности в ферромагнитных слоях \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 . При параллельном упорядочении электронные состояния в ферромагнитных слоях, разделенных диэлектрической прослойкой, являются эквивалентными, и электроны при туннелировании сохраняют свою принадлежность к той или иной группе, и вероятность туннелирования пропорциональна сумме квадратов плотностей состояний ($n_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2$) на уровне Ферми для двух групп электронов. При антипараллельном упорядочении намагниченностей при туннелировании мажорные электроны переходят в зону минорных электронов, а минорные — в зону мажорных (рис. 1.44). В этом случае вероятность туннелирования определяется произведением плотностей состояний — $2n_{\uparrow}^2 N_{\downarrow}^2$ [14]. Таким образом, изменение магнитного упорядочения в рассматриваемой системе, например, под действием внешнего магнитного поля, может повлиять на процесс туннелирования электронов через диэлектрическую прослойку и, соответственно, изменить электросопротивление системы.

Соотношение между туннельной проводимостью G , углом θ между намагниченностями ферромагнитных слоев и коэффициентами спиновой поляризации электро-

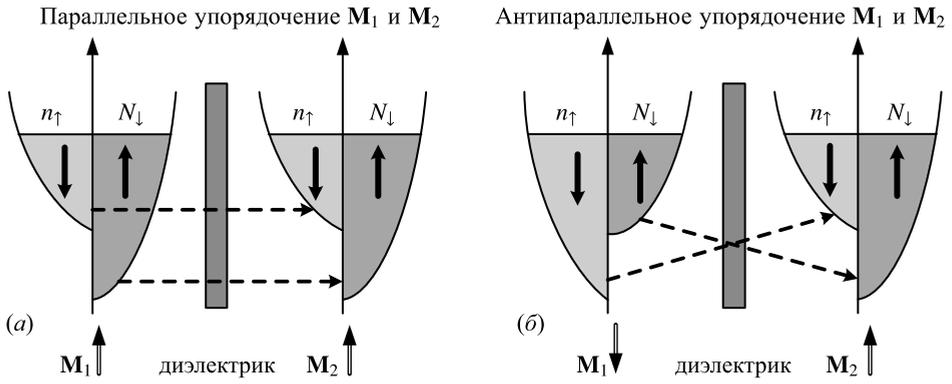


Рис. 1.44. Схематическое объяснение эффекта туннельного магнитосопротивления. N и n — плотности состояний на ферми-поверхности для мажорных и минорных электронов. Черными стрелками показаны направления спинов, серыми стрелками — направление намагниченностей ферромагнитных слоев

нов, имеет вид [105]:

$$G(\theta) = G_0(1 + P_1 P_2 \cos \theta), \quad (1.25)$$

где G_0 — проводимость при $\theta = \pi/2$, P_1 и P_2 — коэффициенты спиновой поляризации для двух различных ферромагнитных материалов, выражаемые через плотность состояний мажорных и минорных электронов на поверхности Ферми:

$$P_i = \frac{N_i(E_F) - n_i(E_F)}{N_i(E_F) + n_i(E_F)}, \quad (1.26)$$

где $i = 1, 2$. Определяя сопротивление туннельного перехода для произвольного угла θ как $R(\theta) = 1/G(\theta)$, записывая сопротивления R_P и R_{AP} как сопротивления туннельного перехода в случаях, соответственно, параллельного ($\theta = 0$) и антипараллельного ($\theta = \pi$) упорядочения намагниченностей M_1 и M_2 , из (1.25) получим выражение для относительного туннельного магнитосопротивления:

$$\frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}, \quad (1.27)$$

где $0 \leq P_1 \leq 1$ и $0 \leq P_2 \leq 1$. Из (1.27) следует, что большая величина ТМС может наблюдаться в случае высокой спиновой поляризации электронов в ферромагнитных слоях. Например, спиновая поляризация для Со составляет $P_{Co} \approx 0.35$, для железа $P_{Fe} \approx 0.44$, для пермаллоя $P_{Py} \approx 0.3$. Если один электрод в наноструктуре изготовлен из кобальта, а второй из пермаллоя, то из (1.27) оценочное значение туннельного магнитосопротивления будет $\Delta R/R \approx 24\%$. Для одинаковых материалов электродов зависимость туннельного магнитосопротивления зависимость (1.27) показана в виде линии на рисунке 1.45. Точками показаны экспериментальные данные для нескольких типов ферромагнитных материалов, соседствующих с диэлектрическими слоями из Al_2O_3 и MgO [115].

Монокристаллический барьер в процессе туннелирования выступает в роли фильтра, пропускающего электроны с определенной симметрией их волновых функций [116–118]. В [118] для системы $Co/MgO/Co$ рассчитана плотность состояний эванесцентных (экспоненциально затухающих при удалении от границы)

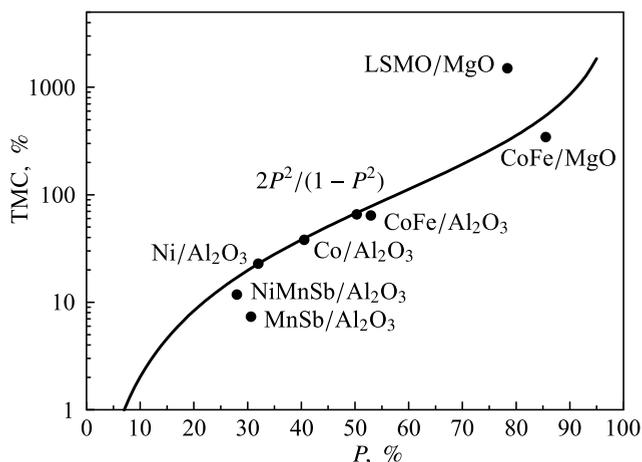


Рис. 1.45. Расчетная зависимость величины TMC от коэффициента спиновой поляризации для случая одинаковых материалов магнитных слоев, соседствующих с диэлектрическим слоем. Точками указаны экспериментальные данные

волновых функций различной симметрии: Δ_1 , Δ_5 и др. Для гладких границ эванесцентная волновая функция заданной симметрии диэлектрической прослойки связана с блоховскими функциями той же симметрии на уровне Ферми для соседних магнитных слоев. В случае слоев Co Δ_1 -симметрия хорошо представлена на уровне Ферми для электронов с направлением спина (\uparrow) и не представлена для направления спина (\downarrow). В результате согласование канала медленно затухающей волновой функции Δ_1 -симметрии с обоими магнитными электродами может быть достигнуто только в случае параллельного упорядочения их намагниченностей, (рис. 1.46а). В антипараллельной конфигурации (рис. 1.46б) волновые функции для обоих спиновых каналов (\uparrow) и (\downarrow) плохо согласуются с одним из электродов, что объясняет высокие значения туннельного магнитосопротивления.

Тип симметрии волновых функций Δ_1 является характерным для барьера из MgO. Для других туннельных барьеров наиболее благоприятное туннелирование определяется другими типами симметрии волновых функций. Так, например, в туннельном барьере на основе SrTiO₃ наименее затухающими являются волновые

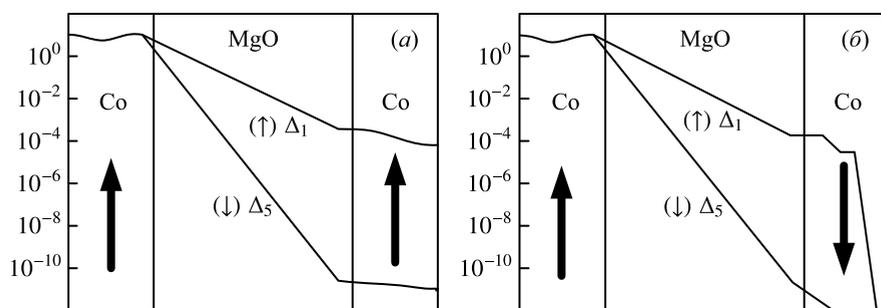


Рис. 1.46. Плотность состояний электронных волн с различной симметрией в слое (001)MgO, помещенном между кобальтовыми электродами: (а) — при параллельном упорядочении, (б) — при антипараллельном упорядочении намагниченностей слоев Co [118]

функции Δ_5 -симметрии, которые согласованы с неосновными спиновыми состояниями в слоях кобальта [119]. На основе этого было объяснено наблюдение также отрицательной эффективной спиновой поляризации для кобальта в системе с туннельным барьером из SrTiO_3 [120].

В целом для получения высоких значений ТМС ведется поиск комбинаций проводящих и диэлектрических слоев, обеспечивающих как можно более высокую или 100% спиновую поляризацию. Для данной цели были использованы диэлектрические прослойки из манганитов [121], сплавов Гейслера [122], ферромагнитных диэлектриков [123, 124]. В последнем случае высота барьера зависит от направления спина, если дно зоны проводимости расщепляется по спину. Это приводит к возникновению спин-зависимой вероятности прохождения электрона через туннельный барьер.

Проводимость через диэлектрический слой в квантовой механике определяется коэффициентом прохождения, который равен отношению вероятности нахождения электрона в точке x после барьера (Ψ_{trans}) к соответствующей вероятности до барьера (Ψ_{inc}):

$$T = \frac{|\Psi_{\text{trans}}(x)|^2}{|\Psi_{\text{inc}}|^2}. \quad (1.28)$$

Если энергия электрона равна E , толщина диэлектрического слоя — t , высота барьера — V_0 , то коэффициент прохождения

$$T = T_0 e^{-2\alpha t}, \quad (1.29)$$

где

$$T_0 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2}, \quad (1.30)$$

$$\alpha^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}. \quad (1.31)$$

Экспоненциальная зависимость коэффициента прохождения от толщины диэлектрического барьера ограничивает область используемых толщин диэлектрического слоя. Например, типичная толщина слоя Al_2O_3 составляет 1 нм, слоя MgO — от 1 до 2 нм. При более толстых диэлектрических слоях наблюдается резкое увеличение сопротивления туннельного контакта. Однако большие значения сопротивления не являются обстоятельством, затрудняющим использование ТМС наноструктур. Напротив, высокое сопротивление ограничивает ток, протекающий через туннельный контакт, что делает ТМС структуры более подходящими для разработки магнитной памяти, чем ГМС структуры.

Создание энергонезависимой оперативной магнитной памяти (Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM) является наиболее важной научной и технологической задачей, стимулирующей изучение различных ТМС наноструктур. Преимуществами такой памяти являются малое время доступа (порядка единиц—десятка наносекунд), возможность сохранения данных в отсутствие электропитания и высокая радиационная стойкость, в сравнении с полупроводниковыми вариантами памяти.

По устройству ячеек и принципу действия энергонезависимую память подразделяют на несколько типов [125]: PSV MRAM (память на основе псевдо-спинового клапана); 1T-1MTJ MRAM (ячейка памяти с одним транзистором и одним туннельным переходом); STT-MRAM (память на основе туннельных структур с записью спин-поляризованным током), PCRAM (память на фазовых переходах); FeRAM

(сегнетоэлектрический тип памяти); RRAM (резистивная память), MERAM (магниторезистивная память с записью электрическим полем), и другие. Минимальным временем записи бита информации при минимальной используемой энергии обладают STT-MRAM и MERAM типы памяти. Однако достигнутый уровень энерговыделения для памяти STT-MRAM остается относительно высоким, что накладывает ограничения на создание памяти большой емкости. Например, компания «Everspin» изготовила коммерческую память STT-MRAM лишь на 256 Мбит, что по емкости значительно уступает полупроводниковой памяти. Для решения задачи уменьшения энерговыделения перспективной является разрабатываемая память MERAM на магнитоэлектрическом эффекте с использованием мультиферроиков. В ней переключение логических состояний может производиться электрическим полем без пропускания тока. Значительное уменьшение энергопотребления было отмечено также в варианте памяти STT-MRAM с ортогональным расположением намагниченностей свободного и поляризуемого слоев — OST MRAM, что свидетельствует о принципиальной важности магнитной конфигурации слоев для реализации эффективного механизма переключения намагниченности в ТМС наноструктурах.

1.4. Базовые уравнения спинтроники

Наличие спина у электрона проводимости обуславливает существование в проводящих твердых телах целого ряда специфических кинетических явлений. Помимо эффекта гигантского магнитосопротивления в наногетероструктурах, можно указать на ряд экспериментально обнаруженных и описанных теоретически эффектов, в которых слово *спин* входит в название эффекта. В настоящем разделе мы ограничимся перечислением эффектов и кратким описанием существа явления.

Прежде всего, это спиновый эффект Холла. Спин-орбитальное взаимодействие электронов с кристаллической решеткой и ее дефектами ведет к тому, что электроны с разной проекцией спина при протекании электрического тока будут отклоняться в разные стороны перпендикулярно направлению плотности тока. Это явление было теоретически предсказано Дьяконовым и Перелем в 1971 году [126,127]. В отличие от классического эффекта Холла [128], спиновый эффект Холла возникает при протекании тока в отсутствие какого-либо внешнего магнитного поля и проявляется в появлении вблизи граней образца областей аккумуляции неравновесной спиновой плотности.

Наличие у электронов проводимости спина ведет естественным образом и к спиновой зависимости классического эффекта Холла. В работе [129] описан спин-зависящий классический эффект Холла без учета спин-орбитального взаимодействия — возбуждение электрическим током перпендикулярного ему спинового потока в геометрии классического эффекта Холла, когда поперечным к току магнитным полем создана спиновая поляризация Паули.

Спин-орбитальное взаимодействие в условиях протекания электрического тока в поперечном магнитном поле приводит к появлению спиновой аккумуляции вблизи граней образца, зависящей от величины магнитного поля. Как было показано в работе [130], приложенное магнитное поле уменьшает величину спиновой поляризации в области поверхностной аккумуляции, что в результате приводит к эффекту положительного магнитосопротивления. Этот эффект дает возможность изучать явление спиновой аккумуляции с помощью гальваномагнитных измерений.

Помимо спинового эффекта Холла и родственных ему явлений, указанных выше, упомянем спиновый эффект Зеебека — физический эффект, в котором градиент температуры вдоль ферромагнитного проводника создает соответствующий спиновый ток [131], а также спиновый эффект Нернста, когда в системе электронов проводимости появляется спиновый ток, направление которого ортогонально градиенту температуры [132].

Особого упоминания заслуживает эффект передачи спинового момента (spin torque effect) [133, 134], обеспечивающий возможность управления магнитным состоянием пространственно-неоднородных магнитных сред с помощью протекающего по магнетику электрического тока, носителями которого служат электроны, несущие на себе собственный механический момент — спин.

Вопросы описания спиновых транспортных явлений в проводящих твердых телах составляют предмет многочисленных исследований в области спинтроники. Исследование эффектов, для которых понятие «спиновый ток» является ключевым, является одним из «горячих» направлений современной физики конденсированного состояния вещества. Здесь уместно сослаться на монографию [135], 25 глав которой дают полное представление о прогрессе в изучении эффектов, связанных со спиновыми токами, а также на коллективную монографию [136], в которой описан широкий круг спин-зависимых оптических, электрических и магнитных свойств полупроводников.

Для описания всех вышеупомянутых эффектов, как и множества других спин-зависящих кинетических явлений, требуется эффективный теоретический аппарат, позволяющий рассчитать электрические и спиновые токи, текущие в системе электронов проводимости, индуцируемые в проводнике неоднородными в пространстве и зависящими от времени электрическими и магнитными полями.

1.4.1. Электронный спиновый транспорт в проводящих парамагнетиках

1.4.1.1. Основные определения. Тензор спинового тока

Спин или спиновый угловой момент — фундаментальная квантово-механическая характеристика всех элементарных частиц, в том числе электронов. Спиновый угловой момент в квантовой механике описывается векторным оператором \hat{s} , который может быть представлен в терминах матриц Паули $\hat{\sigma}$ как $\hat{s} = (\hbar/2)\hat{\sigma}$. Здесь $\hat{\sigma}$ — спиновые матрицы Паули:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

По законам квантовой механики электрон, имеющий собственный механический момент, описываемый оператором \hat{s} , обладает также собственным магнитным моментом. Оператор собственного магнитного момента электрона выражается через оператор \hat{s} или $\hat{\sigma}$:

$$\hat{\mu} = -\mu\hat{\sigma}. \quad (1.32)$$

Фигурирующая в (1.32) величина магнитного момента μ определяется g -фактором электрона соотношением $\mu = g\mu_B/2$, где μ_B — магнетон Бора.

Последовательное описание транспорта заряда и спина в электронной системе в металлах и полупроводниках может быть реализовано с помощью аппарата квантового кинетического уравнения для квантовой функции распределения $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$,

зависящей от координаты \mathbf{r} , электронного квазиимпульса \mathbf{p} и времени t , но являющейся оператором в спиновом пространстве. Будучи квантовым обобщением хорошо известного и повсеместно применяемого уравнения Больцмана на случай наличия у носителей заряда спинового момента, квантовое кинетическое уравнение для $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ является, возможно, наиболее простым и эффективным теоретическим инструментом для изучения транспорта заряда и спина в условиях, когда орбитальное движение электронов может быть рассмотрено на языке классической механики.

Нашей задачей является описание кинетических явлений в системе электронов проводимости твердого тела, которые являются носителями электрического заряда e , а также спинового и связанного с ним магнитного момента μ . Результатом решения поставленной задачи должны стать материальные уравнения — соотношения, связывающие потоки электрического заряда и спинового (магнитного) момента электронов с индуцирующими их внешними электрическим и магнитным полями.

Пусть $\epsilon_{\mathbf{p}}$ — энергетический спектр электронов проводимости кристалла. Закон зависимости энергии $\epsilon_{\mathbf{p}}$ от квазиимпульса \mathbf{p} определяет скорость электрона $\mathbf{v} = (\partial/\partial\mathbf{p})\epsilon_{\mathbf{p}}$. Поскольку квантовая функция распределения $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ представляет собой оператор в спиновом пространстве, который может быть представлен как матрица по спиновым переменным, без каких-либо ограничений общности можно представить \hat{f} в виде

$$\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2}n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{1}{2}\mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (1.33)$$

Вновь введенные функции $n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ и $\mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ определяются соотношениями:

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \text{Tr } \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), \quad (1.34)$$

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \text{Tr } \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (1.35)$$

Здесь и ниже $\text{Tr } \hat{M}$ — операция взятия следа (шпура) матрицы \hat{M} .

Функция $n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ имеет смысл функции распределения электронной плотности в импульсном пространстве. Суммируя $n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ по всем возможным \mathbf{p} , получаем величину $N(\mathbf{r}, t)$ — плотность числа электронов в данной точке пространства в заданный момент времени:

$$N(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (1.36)$$

Просуммировав по всем \mathbf{p} произведение $\mathbf{v}n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, получим величину $\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$ — плотность потока электронов в точке пространства \mathbf{r} в момент времени t :

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v}n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (1.37)$$

Произведение $eN(\mathbf{r}, t)$, где e — заряд электрона, дает нам плотность электрического заряда, тогда как $e\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$ суть плотность электрического тока $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$.

Введенная определением (1.35) функция $\mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ по аналогии с $n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ может быть названа функцией распределения спиновой плотности. Просуммировав $\mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ по всем возможным \mathbf{p} , получим величину $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$ — спиновую плотность:

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (1.38)$$

Суммируя по \mathbf{p} тензорное произведение векторов $\mathbf{v} \otimes \mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, получаем величину $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ — плотность спинового тока:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v} \otimes \mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (1.39)$$

Здесь необходимо сделать важное замечание относительно используемых обозначений. При записи определения спинового тока (1.39) мы использовали знак \otimes для обозначения математической операции тензорного произведения векторов. В результате выполнения операции тензорного произведения векторов \mathbf{v} и \mathbf{s} получается тензор — диада $\mathbf{v} \otimes \mathbf{s}$, который в матричном представлении имеет компоненты $(\mathbf{v} \otimes \mathbf{s})_{ij} = v_i s_j$. Для обозначения векторов мы использовали «прямой жирный» шрифт. Чтобы отличать тензорные величины от векторных, для обозначения тензоров мы будем использовать «наклонный жирный» шрифт. Таким образом, введенная нами величина $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ — тензор плотности спинового тока. Произведение $\frac{\hbar}{2} \mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$ дает вектор плотности спинового момента электронов, тогда как $\frac{\hbar}{2} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ суть тензор плотности потока спинового момента электронов. Заметим также, что спиновая плотность $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$ имеет ту же самую размерность, что и электронная плотность $N(\mathbf{r}, t)$. Аналогично, одинаковую размерность имеют плотность потока электронов $\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$ и плотность спинового тока $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$.

Тензор спинового тока в конкретном базисе ортогональных единичных векторов $\{\mathbf{e}_i\}$, может быть представлен как $\mathbf{J} = J_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$, где J_{ij} — координаты тензора спинового тока. Иногда вместо тензора \mathbf{J} удобно использовать его проекции на орты $\{\mathbf{e}_i\}$. Этими проекциями могут быть либо три вектора $\mathbf{P}_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{J}$, либо тройка векторов $\mathbf{Q}_i = \mathbf{J} \cdot \mathbf{e}_i$. В матричном представлении $\mathbf{P}_i = J_{ij} \mathbf{e}_j$ и $\mathbf{Q}_j = J_{ij} \mathbf{e}_i$. Последние равенства показывают, что векторы \mathbf{P}_i — это вектор-строки, а векторы \mathbf{Q}_j — это вектор-столбцы матрицы J_{ij} , представляющей тензор \mathbf{J} . Вектор \mathbf{P}_i по способу определения может быть назван поляризацией спинового тока, текущего в направлении i . Вектор \mathbf{Q}_i характеризует направление, в котором течет компонента спиновой плотности S_i , и может быть назван потоком i -той компоненты спиновой плотности. Таким образом, получаем два альтернативных представления тензора спинового тока:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & J_{13} \\ J_{21} & J_{22} & J_{23} \\ J_{31} & J_{32} & J_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\begin{matrix} J_{11} & J_{12} & J_{13} \end{matrix} \right) \\ \left(\begin{matrix} J_{21} & J_{22} & J_{23} \end{matrix} \right) \\ \left(\begin{matrix} J_{31} & J_{32} & J_{33} \end{matrix} \right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_1 \\ \mathbf{P}_2 \\ \mathbf{P}_3 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & J_{13} \\ J_{21} & J_{22} & J_{23} \\ J_{31} & J_{32} & J_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\begin{matrix} J_{11} \\ J_{21} \\ J_{31} \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} J_{12} \\ J_{22} \\ J_{32} \end{matrix} \right) & \left(\begin{matrix} J_{13} \\ J_{23} \\ J_{33} \end{matrix} \right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_1 & \mathbf{Q}_2 & \mathbf{Q}_3 \end{bmatrix}.$$

Иллюстрация представления произвольного тензора спинового тока \mathbf{J} на языке векторов \mathbf{P}_i и \mathbf{Q}_i дана на рисунке 1.47.

На рисунке 1.48 приведены \mathbf{P} - и \mathbf{Q} -представления тензора спинового тока \mathbf{J} для случая, когда отличны от нуля только три компоненты одной z -строки матрицы J_{ij} . В этом случае среди всех векторов \mathbf{P}_i отличен от нуля только один вектор поляризации тока \mathbf{P}_3 , который может иметь произвольное направление, а все три вектора \mathbf{Q}_i направлены вдоль одной оси z .

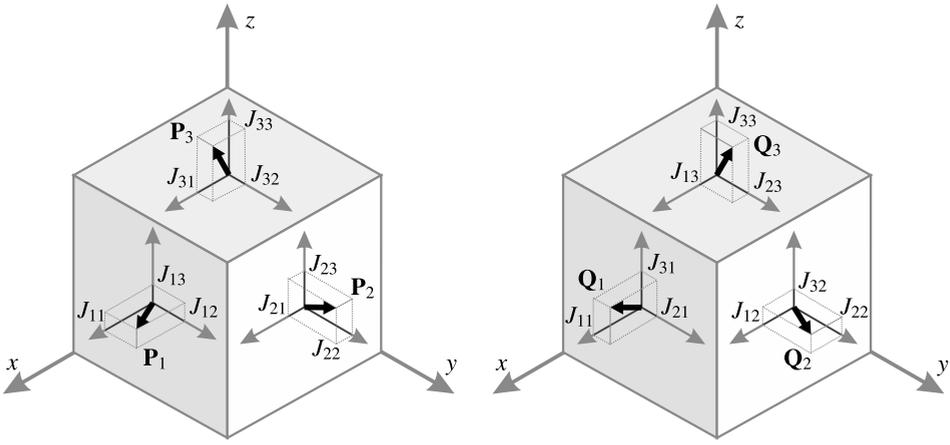


Рис. 1.47. Иллюстрация представления произвольного тензора спиновой тока с компонентами J_{ij} на языке векторов поляризации \mathbf{P}_i спиновой тока и векторов потоков компонент спиновой плотности \mathbf{Q}_i

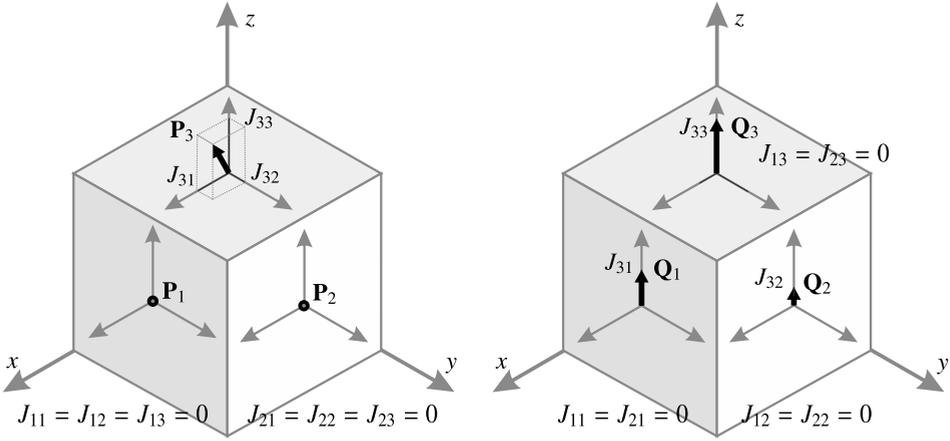


Рис. 1.48. Иллюстрация \mathbf{P} - и \mathbf{Q} -представлений тензора спиновой тока, у которого отличны от нуля только компоненты одной z -строки ($i = 3$)

1.4.1.2. Квантовое кинетическое уравнение

Квантовое кинетическое уравнение для $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ может быть получено последовательным образом из уравнения для одночастичного статистического оператора $\hat{\rho}$, удовлетворяющего уравнению фон Неймана

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 + \hat{H}_E + \hat{H}_B + \hat{V}, \hat{\rho}] = 0, \quad (1.40)$$

в котором \hat{H}_0 — оператор энергии электрона в поле идеальной кристаллической решетки, $\hat{H}_E = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ и $\hat{H}_B = \mu\mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ — операторы взаимодействия с электрическим полем напряженности $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и магнитным полем $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ соответственно.

Оператор

$$\hat{V} = U - \frac{\hbar}{4m^2c^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \left[\mathbf{p} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} U \right]$$

описывает спин-орбитальное взаимодействие электрона с рассеивателями — всевоз-

можными дефектами кристаллической решетки, создающими потенциал U . Квантовое кинетическое уравнение для $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ может быть получено из (1.40) путем перехода к Вигнеровскому представлению матрицы плотности с последующим усреднением по конфигурациям рассеивающего потенциала \hat{V} и переходу к квазиклассическому пределу при описании орбитального движения электрона:

$$\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}/\hbar} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{p}+\frac{\hbar}{2}\mathbf{p}-\frac{\hbar}{2}\mathbf{k}} \rangle.$$

Здесь $\hat{\rho}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$ — матричные элементы оператора $\hat{\rho}$ на собственных функциях оператора \hat{H}_0 , соответствующих энергии $\epsilon_{\mathbf{p}}$, скобки $\langle \dots \rangle$ означают операцию усреднения по всем возможным конфигурациям рассеивающего потенциала \hat{V} . Не имея возможности описать здесь детали этой довольно громоздкой процедуры, мы приведем здесь только конечное уравнение для $\hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$:

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \hat{f}}{\partial \mathbf{r}} + \left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \right) \cdot \frac{\partial \hat{f}}{\partial \mathbf{p}} - \mu \frac{\partial(\hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B})}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \hat{f}}{\partial \mathbf{p}} + \mu \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathbf{g}}, \hat{f}] \cdot \mathbf{B} + \hat{R} = 0. \quad (1.41)$$

В уравнении (1.41) сумма второго и третьего члена — квазиклассический предел квантовой скобки Пуассона $\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 + \hat{H}_E, \langle \hat{\rho} \rangle]$, сумма четвертого и пятого членов — квазиклассический предел от $\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_B, \langle \hat{\rho} \rangle]$. Последний член \hat{R} — квазиклассический предел усредненной по конфигурациям рассеивающего потенциала квантовой скобки Пуассона $\langle \frac{i}{\hbar}[\hat{V}, \hat{\rho}] \rangle$. Этот член описывает релаксацию квантовой функции распределения \hat{f} к своему локально-равновесному значению \hat{f}_L и выражается через отклонение $\delta \hat{f} = \hat{f} - \hat{f}_L$.

Сумма четвертого и пятого членов в уравнении (1.41) может быть записана как скалярное произведение векторного оператора $\hat{\mathbf{F}} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] - \mu \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(\hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B})$ и производной $\partial \hat{f} / \partial \mathbf{p}$. Последнее слагаемое в выражении для оператора $\hat{\mathbf{F}}$ можно трактовать как квантовую добавку к классической силе Лоренца $e\mathbf{E} + \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]$, действующей на электрон в неоднородном поле в силу наличия у него спина.

Возьмем след от уравнения (1.41) и выполним ту же операцию после умножения уравнения (1.41) на $\hat{\mathbf{g}}$, в результате получим систему связанных кинетических уравнений для функций распределения электронной плотности и спиновой плотности электронов:

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} n + \left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} n - \mu \frac{\partial B_i}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial s_i}{\partial \mathbf{p}} + R = 0, \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{s} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{s} + \left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{s} + \frac{2\mu}{\hbar} [\mathbf{s} \times \mathbf{B}] - \mu \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} n \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{B} + \mathbf{R} = 0, \quad (1.43)$$

где для интегралов столкновений введены обозначения $R = \text{Tr} \hat{R}$, $\mathbf{R} = \text{Tr} \hat{\mathbf{g}} \hat{R}$.

Уравнение (1.41) для \hat{f} с точностью до использованных обозначений совпадает с уравнением, приведенным в работах [137, 138], в которых интеграл столкновений \hat{R} был записан феноменологически в приближении времени релаксации. В отличие от этих работ, мы приведем ниже строгий результат квантовомеханического рассмотрения интеграла столкновений, справедливый для любого рассеивающего потенциала \hat{V} . Продуктивность идеи использования аппарата квантового кинетического уравнения для построения теории спин-транспортных явлений была продемонстрирована в работах [139, 140] по выводу граничных условий для функций распределения, описывающих спиновые процессы рассеяния электронов на дефектах поверхности металла.

1.4.1.3. Интеграл столкновений квантового кинетического уравнения

Дальнейшее рассмотрение требует конкретизации вида интегралов столкновений R и \mathbf{R} . Можно показать, что описывающий релаксацию импульса и спина интеграл столкновений \hat{R} в квазиклассическом пределе может быть записан в следующем виде:

$$\hat{R} = \frac{i}{\hbar} \left\{ \langle \hat{T}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^+(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \rangle \delta \hat{f}_{\mathbf{p}} - \delta \hat{f}_{\mathbf{p}} \langle \hat{T}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^-(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \rangle \right\} - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}'} \langle \hat{T}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^+(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \rangle \delta \hat{f}_{\mathbf{p}} \hat{T}_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^-(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'}), \quad (1.44)$$

где $\delta \hat{f}_{\mathbf{p}} \equiv \delta \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, а $\hat{T}_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{\pm}(\varepsilon)$ — матричные элементы оператора амплитуды рассеяния, который определяется рассеивающим потенциалом \hat{V} и находится как решение уравнения Липпмана—Швингера

$$\hat{T}^{\pm}(\varepsilon) = \hat{V} + \hat{V}(\varepsilon - \hat{H}_0 \pm i0)^{-1} \hat{T}^{\pm}(\varepsilon). \quad (1.45)$$

Первое слагаемое в (1.44), выражающееся через $\delta \hat{f}_{\mathbf{p}}$, — это так называемый «уходный» член интеграла столкновений, описывающий переход (уход) электрона из состояния \mathbf{p} во все возможные состояния при рассеянии на потенциале \hat{V} . Второе слагаемое в (1.44) выражается через сумму по \mathbf{p}' от слагаемых, содержащих $\delta \hat{f}_{\mathbf{p}}$ — это так называемый «приходный» член интеграла столкновений, описывающий приход электронов в состояние \mathbf{p} из всех других состояний \mathbf{p}' .

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда рассеиватели электронов, формирующие потенциал \hat{V} и определяющие вид оператора амплитуды рассеяния \hat{T} , не обладают собственным спином. Некоторые важные данные о структуре оператора \hat{T} можно получить из анализа свойств симметрии взаимодействия \hat{V} , поскольку амплитуду рассеяния можно представить в виде матричного элемента оператора рассеяния, а свойства симметрии оператора \hat{T} совпадают со свойствами симметрии гамильтониана системы. Гамильтониан рассматриваемой системы полагаем инвариантным относительно произвольных поворотов и пространственной инверсии. Следовательно, и оператор амплитуды рассеяния должен быть инвариантен относительно этих преобразований. Поскольку \hat{T} является оператором в пространстве спиновых функций, его всегда можно представить в виде линейной комбинации матриц Паули $\hat{\sigma}$ и единичного оператора:

$$\hat{T} = A + \mathbf{C} \cdot \hat{\sigma}. \quad (1.46)$$

В разложении (1.46) величины A и \mathbf{C} являются комплексно-значными функциями квазиимпульсов \mathbf{p} и \mathbf{p}' . Оператор амплитуды рассеяния \hat{T} будет инвариантом произвольного поворота и инверсии только в том случае, если A будет скаляром, а величина \mathbf{C} — некоторым псевдовектором.

Введем в рассмотрение три единичных вектора:

$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{p}'}{|\mathbf{p} \times \mathbf{p}'|}, \quad \mathbf{c}_+ = \frac{\mathbf{p} + \mathbf{p}'}{|\mathbf{p} + \mathbf{p}'|}, \quad \mathbf{c}_- = \frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}'}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|}. \quad (1.47)$$

Векторы \mathbf{c} , \mathbf{c}_+ , \mathbf{c}_- попарно ортогональны, а поэтому могут быть взяты в качестве базиса трехмерного пространства. Тогда вектор \mathbf{C} можно представить в виде разложения $\mathbf{C} = C\mathbf{c} + C_+\mathbf{c}_+ + C_-\mathbf{c}_-$, где C , C_+ , C_- — некоторые скалярные или псевдоскалярные функции \mathbf{p} и \mathbf{p}' . При инверсии векторы \mathbf{p} и \mathbf{p}' изменяют знак, а поэтому

изменяют знак векторы \mathbf{c}_+ и \mathbf{c}_- . Поэтому из инвариантности оператора \hat{T} относительно пространственной инверсии следует, что $C_+ = 0$, $C_- = 0$, а зависящие от \mathbf{p} и \mathbf{p}' величины A и C — скаляры. Эти функции зависят от \mathbf{p} и \mathbf{p}' только через скалярные комбинации $\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$, $\mathbf{p}' \cdot \mathbf{p}'$ и $\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}'$, т. е. являются функциями энергии и угла рассеяния — угла между \mathbf{p} и \mathbf{p}' . Таким образом, оператор амплитуды рассеяния имеет следующий общий вид:

$$\hat{T} = A + C(\mathbf{c} \cdot \hat{\mathbf{c}}), \quad (1.48)$$

где \mathbf{c} — единичный вектор нормали к плоскости рассеяния, определяемый первым из выражений (1.47).

Можно показать, что определяющие оператор \hat{T} величины A и C связаны следующим соотношением, которое известно как «оптическая теорема»:

$$-\frac{2}{\hbar} \text{Im} A_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}'} (|A_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}|^2 + |C_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}|^2) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'}). \quad (1.49)$$

С использованием определения (1.44) для оператора интеграла столкновений \hat{R} , уравнений (1.48) и (1.49), интегралы столкновений $R = \text{Tr} \hat{R}$ и $\mathbf{R} = \text{Tr} \hat{\mathbf{c}} \hat{R}$ можно представить в виде:

$$R = \sum_{\mathbf{p}'} \left\{ (W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})} + W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}) (\delta n_{\mathbf{p}} - \delta n_{\mathbf{p}'}) - 2 \text{Re} W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{as})} (\mathbf{c} \cdot \delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}'}) \right\}, \quad (1.50)$$

$$\mathbf{R} = \sum_{\mathbf{p}'} \left\{ (W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})} + W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}) (\delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}} - \delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}'}) + 2 W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})} (\delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{c}(\mathbf{c} \cdot \delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}'})) - \right. \\ \left. - 2 \text{Re} W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{as})} (\mathbf{c} \cdot \delta n_{\mathbf{p}'} - 2 \text{Im} W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{as})} [\mathbf{c} \times \delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}'}]) \right\}. \quad (1.51)$$

При записи интегралов столкновений (1.50), (1.51) мы для краткости использовали обозначения $\delta n_{\mathbf{p}}$ и $\delta \mathbf{s}_{\mathbf{p}}$ для функций $\delta n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ и $\delta \mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ соответственно, а также ввели следующие величины:

$$W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |A_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}|^2 \rangle \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'}), \quad (1.52)$$

$$W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |C_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}|^2 \rangle \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'}), \quad (1.53)$$

$$W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{as})} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle A_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} C_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^* \rangle \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'}). \quad (1.54)$$

Величина $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})}$ имеет смысл дифференциальной вероятности рассеяния электрона без изменения спинового состояния (non spin-flip) из состояния с квазиимпульсом \mathbf{p}' в состояние с квазиимпульсом \mathbf{p} за единицу времени, тогда как $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}$ — это дифференциальная вероятность рассеяния с переворотом спина (spin-flip) за единицу времени. Величина $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{as})}$ характеризует асимметричное, так называемое «косое» (askew) спиновое рассеяние, является комплексно-значной функцией квазиимпульсов электрона до и после рассеяния и поэтому не имеет простого смысла вероятности какого-либо процесса. Суммируя дифференциальную вероятность $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}$ рассеяния электрона из состояния с квазиимпульсом \mathbf{p}' в состояние с квазиимпульсом \mathbf{p} за единицу времени с переворотом спина по всем возможным состояниям электрона \mathbf{p} после рассеяния, получаем интегральную вероятность рассеяния из состояния с квазиимпульсом \mathbf{p}' за единицу времени с переворотом спина

$$w_{\mathbf{p}'}^{(\text{sf})} = \sum_{\mathbf{p}} W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}. \quad (1.55)$$

Интегральную вероятность изменения орбитального состояния электрона с квазиимпульсом \mathbf{p}' , от величины которой будут зависеть транспортные характеристики электронной системы, определим как

$$w_{\mathbf{p}'}^{(\text{tr})} = \sum_{\mathbf{p}} [W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})} + W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}] [1 - \cos(\mathbf{p}, \mathbf{p}')]. \quad (1.56)$$

Интегральная вероятность процессов «косого» спинового рассеяния из состояния \mathbf{p}' характеризуется величиной

$$w_{\mathbf{p}'}^{(\text{as})} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{pp'}{|\mathbf{p} \times \mathbf{p}'|} \text{Re } W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{as})}. \quad (1.57)$$

1.4.1.4. Базовые уравнения движения для плотностей и потоков

Кинетические уравнения (1.42), (1.43) необходимо использовать при описании спиновых транспортных свойств систем, в которых длина свободного пробега электронов проводимости сравнима или превышает характерный масштаб изменения полей \mathbf{V} и \mathbf{E} , а также характерные линейные размеры образца. В другом предельном случае, когда длина свободного пробега электронов является наименьшим параметром размерности длины, можно существенно упростить решение задачи, если перейти от описания системы на языке функций распределения к описанию на языке плотностей и потоков. Исходя из уравнений (1.42), (1.43) для функций распределения, ниже мы получим замкнутую систему уравнений для плотностей $N(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$ и потоков $\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$.

В отсутствие внешних полей система находится в состоянии полного термодинамического равновесия и описывается статистическим оператором $\hat{f}_0 = F(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0)$, где $F(\epsilon) = 1/(\exp(\epsilon/k_B T) + 1)$ — функция Ферми; ζ_0 — химический потенциал, определяемый из условия $\sum_{\mathbf{p}} F(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) = N_0$, где N_0 — равновесная плотность электронов.

Определим мгновенное локально-равновесное значение квантовой функции распределения системы, помещенной в магнитное поле $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, как оператор $\hat{f}_L = F(\epsilon_{\mathbf{p}} + \mu \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} - \zeta)$. Здесь ζ — локальный химический потенциал, определяемый из условия $2 \sum_{\mathbf{p}} F(\epsilon_{\mathbf{p}} + \mu \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} - \zeta) = N$. Считая энергию спинового расщепления μB и изменения химпотенциала $\zeta - \zeta_0$ малыми по сравнению с энергией Ферми, запишем \hat{f}_L в линейном по внешним полям приближении как

$$\hat{f}_L = F(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) + F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0)(\mu \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B} - (\zeta - \zeta_0)), \quad (1.58)$$

где $F'(\epsilon)$ — производная функции $F(\epsilon)$. Соответствующая этому состоянию спиновая функция распределения $\mathbf{s}_L(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 2F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0)\mu \mathbf{B}$, спиновая плотность $\mathbf{S}_L(\mathbf{r}, t) = 2 \sum_{\mathbf{p}} F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0)\mu \mathbf{B}$. Локально равновесная спиновая функция распределения $\mathbf{s}_L(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ может быть выражена через спиновую плотность \mathbf{S}_L соотношением

$$\mathbf{s}_L(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) \left[\sum_{\mathbf{p}} F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) \right]^{-1} \mathbf{S}_L(\mathbf{r}, t). \quad (1.59)$$

Локальное изменение химпотенциала $\zeta - \zeta_0$ определяет отклонение локально-равновесной функции распределения числа частиц $n_L(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ от равновесного значения $n_0 = 2F(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0)$ как $n_L - n_0 = -2F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0)(\zeta - \zeta_0)$. Это отклонение выражается через отклонение локальной плотности электронов N от N_0 соотношением

$$n_L(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - n_0 = F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) \left[\sum_{\mathbf{p}} F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) \right]^{-1} [N(\mathbf{r}, t) - N_0]. \quad (1.60)$$

Переход от описания системы на языке функций распределения к «сокращенному» описанию на языке плотностей и потоков подразумевает возможность непосредственного выражения функций распределения через плотности и потоки. «Сокращенное» представление \hat{f}_R оператора \hat{f} мы определим формальным операторным уравнением $\hat{f}_R = F(\epsilon_p - \hat{\pi} + \mu \mathbf{B} \cdot \hat{\sigma} - \hat{\zeta})$, в котором $\hat{\zeta}$ описывает локальные изменения энергии электронов из-за изменения плотностей $N(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{S}(\mathbf{r}, t)$, вектор $\hat{\pi}$ определяет локальный сдвиг распределения квантовой функции распределения в импульсном пространстве, обусловленный потоками заряда и спина $\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$. В линейном по внешним полям приближении для \hat{f}_R получаем уравнение

$$\hat{f}_R = F(\epsilon_p - \zeta_0) + F'(\epsilon_p - \zeta_0)(\mu \hat{\sigma} \cdot \mathbf{B} - (\hat{\zeta} - \zeta_0) - \mathbf{v} \cdot \hat{\pi}). \quad (1.61)$$

Химпотенциал ζ и векторный оператор $\hat{\pi}$ определяются из уравнений

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \hat{f}_R, \quad \mathbf{S} = \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \hat{\sigma} \hat{f}_R, \quad \mathbf{I} = \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \mathbf{v} \hat{f}_R, \quad \mathbf{J} = \sum_{\mathbf{p}} \text{Tr} \mathbf{v} \otimes \hat{\sigma} \hat{f}_R. \quad (1.62)$$

После нахождения из уравнений (1.62) операторов $\hat{\zeta}$ и $\hat{\pi}$ получаем искомое представление для \hat{f}_R :

$$\hat{f}_R = \frac{1}{2} n_R + \frac{1}{2} \mathbf{s}_R \cdot \hat{\sigma}, \quad (1.63)$$

$$n_R = 2F + F' \left[\sum_{\mathbf{p}} F' \right]^{-1} \left[N - N_0 + \frac{3}{v^2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{I} \right], \quad (1.64)$$

$$\mathbf{s}_R = F' \left[\sum_{\mathbf{p}} F' \right]^{-1} \left[\mathbf{S} + \frac{3}{v^2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{J} \right], \quad (1.65)$$

где $\overline{v^2} = \sum_{\mathbf{p}} v^2 F' [\sum_{\mathbf{p}} F']^{-1}$, v – скорость электрона. При получении соотношений (1.64), (1.65) для простоты мы считали спектр ϵ_p электронов изотропным. Далее будем считать спектр ϵ_p изотропным и квадратичным, введя в рассмотрение эффективную массу электронов m .

Перейдем к получению уравнений для плотностей и токов из уравнений (1.42), (1.43) для функций распределения. Просуммируем по \mathbf{p} уравнения (1.42) и (1.43), а затем просуммируем эти же уравнения после умножения их на скорость \mathbf{v} .

Пренебрегая отличием функций распределения n и \mathbf{s} от функций n_R и \mathbf{s}_R , определенных уравнениями (1.64) и (1.65) соответственно, получим систему уравнений вида

$$\frac{\partial}{\partial t} N + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{I} = 0, \quad (1.66)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J} + [\mathbf{S} \times \boldsymbol{\Omega}_L] + \frac{1}{\tau_S} \delta \mathbf{S} = 0, \quad (1.67)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{I} + \frac{1}{3} \overline{v^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta N - \frac{e}{m} \mathbf{E} N - [\boldsymbol{\Omega}_C \times \mathbf{I}] + \frac{\mu}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{\tau_0} \mathbf{I} + \frac{1}{\tau_{SO}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (1.68)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J} + \frac{1}{3} \overline{v^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \delta \mathbf{S} - \frac{e}{m} \mathbf{E} \otimes \mathbf{S} - [\boldsymbol{\Omega}_C \times \mathbf{J}] + [\mathbf{J} \times \boldsymbol{\Omega}_L] + \frac{\mu}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \mathbf{B} \delta N + \frac{1}{\tau_0} \mathbf{J} + \frac{1}{\tau_{SO}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{I} = 0. \quad (1.69)$$

Здесь для характеристики спинового и орбитального движения электронов введены векторы

$$\boldsymbol{\Omega}_L = \frac{2\mu}{\hbar} \mathbf{B}, \quad \boldsymbol{\Omega}_C = \frac{|e|}{mc} \mathbf{B}.$$

Величина Ω_L — это ларморовская частота, характеризующая прецессионное движение спина электронов в поле \mathbf{B} , Ω_C — циклотронная частота, отвечающая движению электрона по циклотронным орбитам вследствие действия на заряд электрона силы Лоренца.

Для описания процессов спин-зависящего рассеяния электронов введены следующие величины, характеризующие скорость различных процессов релаксации:

— скорость релаксации спина $1/\tau_S$ (как характеристика процессов рассеяния с переворотом спина):

$$\frac{1}{\tau_S} = 2\overline{w_{\mathbf{p}}^{(sf)}}; \quad (1.70)$$

— скорость релаксации импульса $1/\tau_O$ (как характеристика влияния рассеяния на изменение орбитального движения электронов, определяющее их транспортные свойства):

$$\frac{1}{\tau_O} = \overline{v^2 w_{\mathbf{p}}^{(tr)}/v^2}; \quad (1.71)$$

— скорость релаксации, обусловленной «косым» рассеянием электронов, $1/\tau_{SO}$ (как характеристика интенсивности асимметричного спин-орбитального рассеяния):

$$\frac{1}{\tau_{SO}} = \frac{2}{3}\overline{v^2 w_{\mathbf{p}}^{(as)}/v^2}. \quad (1.72)$$

В определениях (1.70)–(1.72) чертой над функцией обозначена операция ее усреднения по \mathbf{p} с весом F' : $\overline{(\dots)} = \sum_{\mathbf{p}} (\dots) F' / \sum_{\mathbf{p}} F'$. Величина ${}^3\epsilon$ в уравнениях (1.68), (1.69) есть тензор Леви-Чевиты — абсолютно антисимметричный единичный тензор 3-го ранга.

Легко видеть, что уравнение (1.66) есть не что иное, как уравнение непрерывности для потока электронов. Наличие в левой части уравнения двух членов отражает выполнение закона сохранения числа частиц: скорость изменения плотности частиц в данной точке равна с обратным знаком дивергенции вектора плотности потока частиц в этой точке.

Уравнение (1.67) — известное уравнение движения для спиновой плотности, которое можно рассматривать как уравнение непрерывности для спинового тока, однако в этом уравнении заложена возможность диссипации спина, которая описывается последним членом в левой части уравнения. Скорость спиновой релаксации электронов проводимости $1/\tau_S$ и, соответственно, время спиновой релаксации τ_S определяются, как можно видеть из уравнений (1.70) и (1.54), процессами рассеяния с переворотом спина. Третий член в левой части (1.67) описывает прецессионное движение спиновой плотности электронов с частотой Ω_L . Второй член отвечает за локальное изменение спиновой плотности, обусловленное переносом спина, который имеет место при протекании спинового тока \mathbf{J} из одной области пространства с фиксированной спиновой плотностью в другую область, имеющую иную по величине или направлению спиновую плотность. В силу малости времени релаксации квазиимпульса τ_O по сравнению с временем спиновой релаксации τ_S , движение спина электрона можно описывать как диффузионный процесс. При этом коэффициент спиновой диффузии определяется как $D = \frac{1}{3}\overline{v^2}\tau_O$.

Уравнение (1.68) — уравнение для нахождения вектора плотности потока электронов или связанного с ним вектора плотности электрического тока $\mathbf{j} = e\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$ при заданных полях \mathbf{E} и \mathbf{B} . Второй член в левой части описывает диффузионную компоненту потока частиц, которая определяется коэффициентом диффузии D . Третий

член описывает ток проводимости, индуцируемый полем \mathbf{E} , который определяется удельной электропроводностью металла $\sigma = Ne^2\tau_0/m$. Четвертый описывает изменение плотности электрического тока из-за действия силы Лоренца, заставляющей электроны двигаться по циклотронным орбитам с частотой Ω_C и приводящей к появлению эффекта Холла. Пятое слагаемое учитывает изменение проводимости металла из-за зависимости действующего в металле магнитного поля от координат. Именно этот вклад определяет новые эффекты в проводимости неоднородно-намагниченных проводников. Шестое слагаемое описывает скорость изменения орбитального состояния электронов, определяемую транспортным временем релаксации импульса τ_0 . Наконец, последнее слагаемое в левой части уравнения (1.68), отвечает за учет асимметричного спинового рассеяния электронов, интенсивность которого задается временем релаксации τ_{SO} . Это слагаемое описывает специфические особенности физического явления, получившего название «обратный спиновый эффект Холла». Суть последнего заключается в том, что наличие спинового тока обуславливает появление тока электрического.

Уравнение (1.69) — уравнение для нахождения тензора спинового тока \mathbf{J} . Второй член в левой части (1.69) описывает диффузионную компоненту потока спина, которая определяется коэффициентом диффузии спина D . Третий член описывает эффекты дрейфа спиновой плотности под действием электрического поля. Четвертое слагаемое, векторное произведение вектора Ω_C и тензора спинового тока \mathbf{J} , описывает влияние силы Лоренца, аналогично четвертому члену уравнения (1.68). Пятый член, векторное произведение тензора спинового тока \mathbf{J} и вектора Ω_L , описывает спиновую прецессию движущихся электронов. Шестое слагаемое описывает влияние неоднородностей магнитного поля на спиновый транспорт, седьмое учитывает затухание спинового тока со скоростью релаксации импульса $1/\tau_0$. Последний член в левой части (1.69) отражает существование спинового эффекта Холла.

Детали приведенного здесь вывода уравнений для описания спинового электронного транспорта читатель сможет найти в работе [141].

1.4.2. Электронный спиновый транспорт в проводящих длиннопериодических магнитных структурах

Длиннопериодические магнитные структуры являются весьма распространенными типами магнитного упорядочения в кристаллических магнетиках [142]. Геликоидальные (спиральные) магнитные структуры, структуры типа продольной и поперечной волны спиновой плотности, различные веерные структуры, возникающие в магнитном поле, решетки магнитных солитонов, скирмионные решетки — все эти представители класса длиннопериодических магнитных структур характеризуются неоднородным пространственным распределением плотности намагниченности системы $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, которое в общем случае может меняться со временем под действием переменных внешних полей. В проводящих неоднородных магнитных структурах спин-зависимый транспорт электронов проводимости будет иметь существенные особенности, обусловленные взаимодействием электронов проводимости с электронами, локализованными в атомах на узлах кристаллической решетки, взаимодействие которых между собой формирует неоднородное магнитное состояние длиннопериодической магнитной структуры.

В данном разделе мы сформулируем уравнения движения для электрических и спиновых токов, текущих в длиннопериодических магнитных структурах. Уравне-

ния получены в предположении, что взаимодействие спинов электронов проводимости и локализованных электронов, ответственных за формирование неоднородного магнитного состояния $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, имеет обменное происхождение и может быть описано в приближении среднего поля. Для описания этого взаимодействия используется известный гамильтониан s – d обменной модели:

$$\hat{H}_{sd} = - \sum_i \mathcal{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i, \quad (1.73)$$

где $\hat{\mathbf{s}}$ — оператор спина электронов проводимости с координатой \mathbf{r} ; $\hat{\mathbf{s}}_i$ — оператор спина, локализованного на i -ом узле кристаллической решетки с координатой \mathbf{r}_i ; $\mathcal{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — интеграл обменного взаимодействия коллективизированных и локализованных электронов. Квантово-механическое среднее от суммы операторов магнитных моментов $\sum_i \hat{\boldsymbol{\mu}}_i$ определяет макроскопическую намагниченность \mathbf{M} системы локализованных электронов. Строгое квантово-механическое описание системы обменно-связанных итерантных и локализованных электронов может быть основано на уравнении для полного статистического оператора системы. Мы существенно упростим описание системы взаимодействующих s - и d -подсистем, учитывая их взаимодействие (1.73) в приближении среднего поля. В этом приближении наличие обменного взаимодействия (1.73) описывается как действие на спин электрона дополнительного обменного поля $\mathbf{B}^{(ex)} = \Lambda \mathbf{M}$, где $\Lambda = \int d\mathbf{r} \mathcal{J}(\mathbf{r}) / (g\mu_B)^2$.

В этом приближении гамильтониан взаимодействия спина электрона с внешним магнитным полем $\hat{H}_B = \mu \mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$, фигурирующий в уравнении фон Неймана (1.40), должен быть заменен на $\hat{H}_B = \mu (\mathbf{B} + \mathbf{B}^{(ex)}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$.

Вместо уравнений (1.66)–(1.69) для плотностей и потоков получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} N + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{I} = 0, \quad (1.74)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{J} + [\mathbf{S} \times \boldsymbol{\Omega}_L] + \frac{1}{\tau_S} \delta \mathbf{S} = 0, \quad (1.75)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{I} + \frac{1}{3} v^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta N - \frac{e}{m} \mathbf{E} N - [\boldsymbol{\Omega}_C \times \mathbf{I}] + \frac{\mu}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes (\mathbf{B} + \mathbf{B}^{(ex)}) \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{\tau_0} \mathbf{I} + \frac{1}{\tau_{SO}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (1.76)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J} + \frac{1}{3} v^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes \delta \mathbf{S} - \frac{e}{m} \mathbf{E} \otimes \mathbf{S} - [\boldsymbol{\Omega}_C \times \mathbf{J}] + [\mathbf{J} \times \boldsymbol{\Omega}_L] + \\ + \frac{\mu}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \otimes (\mathbf{B} + \mathbf{B}^{(ex)}) \delta N + \frac{1}{\tau_0} \mathbf{J} + \frac{1}{\tau_{SO}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{I} = 0. \end{aligned} \quad (1.77)$$

Для характеристики спинового и орбитального движения электронов введены векторы

$$\boldsymbol{\Omega}_L = \frac{2\mu}{\hbar} (\mathbf{B} + \mathbf{B}^{(ex)}), \quad \boldsymbol{\Omega}_C = \frac{|e|\hbar}{mc} \mathbf{B}.$$

Локально-равновесное значение спиновой плотности $\mathbf{S}_L(\mathbf{r}, t)$ теперь задается уравнением

$$\mathbf{S}_L(\mathbf{r}, t) = 2 \sum_{\mathbf{p}} F'(\epsilon_{\mathbf{p}} - \zeta_0) \mu (\mathbf{B} + \mathbf{B}^{(ex)}).$$

Применение сформулированных выше уравнений для описания спинового электронного транспорта в киральных гелимагнетиках читатель сможет найти в работе [143].

1.4.3. Граничные условия для описания электронного спинового транспорта в ограниченных проводниках

Уравнения (1.42)–(1.43) для функций распределения $n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ и $s(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ — уравнения в частных производных по переменным \mathbf{r} и \mathbf{p} . Однозначное решение этих уравнений для ограниченных образцов может быть найдено только при условии задания граничных условий для этих функций. Рассмотрим систему электронов в занимающем полупространство $z < 0$ полуограниченном проводнике, который граничит с вакуумом по плоскости $z = 0$. Для простоты ограничимся рассмотрением случая, когда все величины меняются в пространстве только вдоль направления z . Временную переменную для упрощения записи будем опускать.

Все электроны в рассматриваемой геометрии системы делятся на две группы. Первая — электроны, движущиеся из глубины проводника по направлению к границе, имеют положительное значение z -компоненты квазиимпульса $p_z > 0$. Вторая группа — электроны, движущиеся по направлению от границы вглубь проводника, для них $p_z < 0$. Пусть $k = |p_z|$ — модуль нормальной к поверхности компоненты квазиимпульса электрона, вектор \mathbf{k} — тангенциальная составляющая \mathbf{p} . Тогда для электронов, движущихся к границе, вектор квазиимпульса $\mathbf{p}_1 = (k_1, \mathbf{k}_1)$, тогда как для отраженных от поверхности электронов $\mathbf{p}_2 = (-k_2, \mathbf{k}_2)$.

Если на поверхности проводника отсутствуют какие-либо дефекты, приводящие к рассеянию электронов проводимости, последние будут отражаться от поверхности «зеркально». Этим термином будем обозначать процесс отражения электронов от «идеальной» границы, происходящий с сохранением тангенциальной компоненты квазиимпульса, $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$, и модуля его нормальной компоненты, $k_1 = k_2$. При зеркальном отражении изменяется знак нормальной по отношению к поверхности составляющей квазиимпульса.

Граничные условия связывают функции распределения $\delta n(z, \mathbf{p})$ и $\delta s(z, \mathbf{p})$ на границе $z = 0$ для электронов, отраженных от границы, и электронов, падающих на границу. Для простейшего случая зеркального отражения граничные условия имеют вид:

$$\delta n(0; -k, \mathbf{k}) = \delta n(0; k, \mathbf{k}), \quad \delta s(0; -k, \mathbf{k}) = \delta s(0; k, \mathbf{k}). \quad (1.78)$$

Чтобы записать граничные условия для случая, когда на границе сосредоточены дефекты, вызывающие спин-зависящее рассеяние электронов проводимости, поступим так же, как при описании рассеяния на внутриобъемных дефектах, приведенном в разделах 1.4.1.2–1.4.1.4. В гамильтониан системы вводится дополнительное слагаемое — рассеивающий потенциал границы, и одновременно с кинетическими уравнениями мы получаем искомые граничные условия. Процедура последовательного квантово-механического вывода граничных условий для спиновых функций распределения подробно описана в работах [139, 140]. Приведем результаты для случая, когда можно пренебречь асимметричным («косым») спиновым рассеянием на дефектах поверхности, обусловленным спин-орбитальным взаимодействием. Тогда результаты могут быть легко интерпретированы в терминах вероятностей рассеяния на границе «без переворота» и «с переворотом» спина.

Пусть $Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(nsf)}$ и $Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(sf)}$ — дифференциальные вероятности рассеяния электрона из состояния с квазиимпульсом \mathbf{p} в состояние \mathbf{p}' при единичном акте отражения от границы без переворота спина и с переворотом спина соответственно. Сумма $Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(nsf)} + Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(sf)}$ определяет полную дифференциальную вероятность рассеяния элек-

трона. Суммирование вновь введенных величин $Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(\text{nsf})}$ и $Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(\text{sf})}$ по всем состояниям отраженных электронов \mathbf{p}' дает интегральные вероятности рассеяния $q_{\mathbf{p}}^{(\text{nsf})}$ и $q_{\mathbf{p}}^{(\text{sf})}$ при единичном акте отражения без переворота спина и с переворотом спина соответственно. Граничные условия для $n(z, \mathbf{p})$ и $\mathbf{s}(z, \mathbf{p})$ могут быть записаны как уравнения баланса потоков электронов с разной проекцией спина при их отражении от границы:

$$\delta n(0; -k, \mathbf{\kappa}) = \delta n(0; k, \mathbf{\kappa}) - \sum_{\mathbf{p}'} \left[(Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(\text{nsf})} + Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(\text{sf})}) \delta n(0; k, \mathbf{\kappa}) - (Q_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})} + Q_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}) \frac{|v'_z|}{|v_z|} \delta n(0; k', \mathbf{\kappa}') \right], \quad (1.79)$$

$$\delta \mathbf{s}(0; -k, \mathbf{\kappa}) = \delta \mathbf{s}(0; k, \mathbf{\kappa}) - \sum_{\mathbf{p}'} \left[(Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(\text{nsf})} + Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(\text{sf})}) \delta \mathbf{s}(0; k, \mathbf{\kappa}) - (Q_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{nsf})} - Q_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{(\text{sf})}) \frac{|v'_z|}{|v_z|} \delta \mathbf{s}(0; k', \mathbf{\kappa}') \right]. \quad (1.80)$$

Из граничных условий (1.79), (1.80) для функций распределения, используя аппроксимацию функций распределения n и \mathbf{s} падающих на границу электронов функциями n_{R} и \mathbf{s}_{R} согласно формулам (1.64), (1.65), можно получить граничные условия для z -компоненты I_z вектора потока частиц $\mathbf{I}(z)$ и проекции \mathbf{P}_z тензора спинового тока \mathbf{J} на орт \mathbf{e}_z . Для плотности потока частиц получаем очевидный результат $I_z(z=0) = 0$, отвечающий закону сохранения числа частиц при любых процессах рассеяния. Для упрощения формы представления граничного условия для спинового тока пренебрежем зависимостью интегральной вероятности переворота спина $q_{\mathbf{p}}^{(\text{sf})}$ от угла падения электрона на поверхность, полагая $q_{\mathbf{p}}^{(\text{sf})} = q^{(\text{sf})} = \text{const}$.

Граничное условие для вектора поляризации спинового тока $\mathbf{P}_z(z)$ в сделанных предположениях может быть записано в виде:

$$(1 - q^{(\text{sf})}) \mathbf{P}_z(0) = q^{(\text{sf})} \overline{|v_z|} \delta \mathbf{S}(0). \quad (1.81)$$

В уравнении (1.81) вероятность рассеяния на границе при отражении с переворотом спина $q^{(\text{sf})}$ может меняться в пределах $0 \leq q^{(\text{sf})} \leq 1$. Чертой над модулем z -компоненты скорости v_z обозначена операция усреднения по \mathbf{p} с весом F' : $\overline{|v_z|} = \sum_{\mathbf{p}} |v_z| F' / \sum_{\mathbf{p}} F'$. Для проводников с вырожденным электронным газом $\overline{|v_z|} = v_{\text{F}}/2$, где v_{F} — фермиевская скорость электронов. Физический смысл граничного условия (1.81) прост: в отсутствие поверхностного рассеяния с переворотом спина, когда $q^{(\text{sf})} = 0$, спиновый ток через границу равен нулю: $\mathbf{P}_z(0) = 0$. В случае предельно сильного рассеяния на границе с переворотом спина, когда $q^{(\text{sf})} = 1$, на границе обращается в нуль отклонение спиновой плотности от локально-равновесного значения: $\delta \mathbf{S}(0) = 0$.

Если в уравнении (1.77) для нахождения спинового тока пренебречь влиянием на спиновый ток внешних полей, а также эффектами частотной дисперсии, то можно записать простую связь поляризации спинового тока и спиновой плотности в виде $\mathbf{P}_z = -D \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S}$, где $D = \overline{v_z^2} \tau_0$ — коэффициент диффузии электронов. Для проводников с вырожденным электронным газом $\overline{v_z^2} = v_{\text{F}}^2/3$. Тогда граничное условие (1.81) принимает вид

$$(1 - q^{(\text{sf})}) l_0 \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S}(0) = q^{(\text{sf})} \delta \mathbf{S}(0). \quad (1.82)$$

Здесь $l_0 = \frac{\sqrt{2}}{|v_z|} \tau_0 \sim v_F \tau_0$ — параметр размерности длины, имеющий смысл эффективной длины свободного пробега электронов проводимости — расстояния, на котором происходит диссипация импульса электрона.

Заключение

Приведенные выше результаты показывают, что магнитные металлические наноструктуры являются функциональными магниторезистивными материалами с управляемыми магнитными и магнитотранспортными свойствами. Типы используемых в них магнитных и немагнитных материалов определяют базовые условия для проявления эффектов гигантского и туннельного магнитосопротивления. При конкретном фиксированном наборе используемых материалов вид полевых зависимостей намагниченности и магнитосопротивления, а также функциональные характеристики ГМС и ТМС наноструктур зависят от целого набора факторов, определяемых технологическими условиями приготовления образцов и особенностями композиции многослойной структуры.

Функциональные характеристики (величина МС, гистерезис, чувствительность) обменно-связанных сверхрешеток значительно изменяются в зависимости от типа сформированной кристаллической структуры в слоях и интерфейсах, что в свою очередь определяется свойствами структуры буферного слоя. По этой причине нахождение эффективного материала и оптимальной толщины буферного слоя является важной задачей. При использовании в сверхрешетках неоптимального буферного слоя невозможно получить высокие функциональные характеристики, в том числе и при оптимизации других параметров многослойной структуры. Приведенные выше результаты показывают, что для сверхрешеток CoFe/Cu эффективным является составной буферный слой Ta/Ni₄₈Fe₁₂Cr₄₀. При его использовании в слоях сверхрешетки формируется совершенная ГЦК структура в сочетании с малым размером зерен, что способствует повышению величины МС и значительному уменьшению гистерезиса. Для сверхрешеток Ta/Ni₄₈Fe₁₂Cr₄₀/[CoFe/Cu]_n, соответствующих первому антиферромагнитному максимуму межслойного обменного взаимодействия, получена рекордная для системы Co₉₀Fe₁₀/Cu величина МС 81–83% при комнатной температуре. При использовании буферного слоя Ta/Ni₄₈Fe₁₂Cr₄₀ в сверхрешетках на основе тройных ферромагнитных сплавов NiFeCo/Cu и толщиной слоев меди, соответствующих второму антиферромагнитному максимуму межслойного обменного взаимодействия, также были получены высокие значения магнитосопротивления — 30%.

В спиновых клапанах помимо используемых ферромагнитных, антиферромагнитных и немагнитных материалов и композиции многослойной структуры важную роль играет взаимное расположение оси наведенной одноосной анизотропии в свободном ферромагнитном слое, оси однонаправленной анизотропии в закрепленном слое и направления приложенного магнитного поля. В зависимости от сильного или слабого межслойного взаимодействия в спиновом клапане с использованием термомагнитной обработки может быть сформирована особая конфигурация осей анизотропии, при которой реализуется безгистерезисный характер перемагничивания свободного слоя. В безгистерезисных спиновых клапанах наблюдается однозначная зависимость между напряженностью поля и сопротивлением, что может быть использовано в аналоговых устройствах магнитоэлектроники и спинтроники.

Особенностями спин-туннельных наноструктур являются большая величина туннельного магнитосопротивления и экспоненциальная зависимость коэффициента прохождения от толщины диэлектрического слоя. Для уменьшения вероятности электрического пробоя, вызванного локальными флуктуациями толщины диэлектрического слоя, исследования ТМС наноструктур проводят на объектах микронных и субмикронных размеров, изготовленных методами литографии. Для получения наибольших значений ТМС необходимо использовать материалы с наибольшей спиновой поляризацией и обеспечить условия для когерентного туннелирования носителей, которое возможно в диэлектрическом слое с совершенной кристаллической структурой.

Основой теоретического описания множества спин-транспортных явлений в проводящих магнетиках в неоднородных внешних полях может служить квантовое кинетическое уравнение, общий вид которого получен для произвольного механизма спин-орбитального рассеяния электронов проводимости. Практическую теоретическую базу для описания явлений спинтроники составит система связанных уравнений для плотности электронов, спиновой плотности, плотности электрического тока и спинового тока, которая последовательно получена из квантового кинетического уравнения.

Литература к главе 1

1. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
2. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
3. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang et al., *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
4. S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
5. S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3598 (1991).
6. W. Kuch, A. C. Marley, S. S. P. Parkin, *J. Appl. Phys.* **83**, 4709 (1998).
7. S. S. P. Parkin, *Magnetism in metals. A symposium in memory of Allan Mackintosh, Copenhagen, 26–29 August 1996*, Eds. D. F. McMorrow, J. Jensen, H. M. Rønnow, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Copenhagen (1997), P. 113.
8. I. A. Campbell, A. Fert, *Handbook of ferromagnetic materials*, Vol. 3, Ed. by E. P. Wohlfarth, Elsevier, Amsterdam (1982), P. 747.
9. P. M. Levy, *Solid state physics*, Vol. 47, Eds. H. Ehrenreich, D. Turnbull, Academic Press, San Diego (1994), P. 367.
10. X. Zhang, W. Butler, *Handbook of spintronics*, Eds. Y. Xu, D. D. Awschalom, J. Nitta, Springer, Dordrecht (2016), P. 3.
11. А. Ферт, УФН **178**, 1336 (2008).
12. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, УрО РАН, Екатеринбург (2008).
13. А. Ф. Попков, К. А. Звездин, М. Ю. Чиненков и др., *Инженерная физика* **9**, 19 (2012).
14. K. Takahashi, *Spintronics for next generation innovative devices*, Eds. K. Sato, E. Saitoh, Wiley (2015), P. 1.
15. T. Valet, A. Fert, *Phys. Rev. B* **48**, 7099 (1993).
16. V. V. Ustinov, E. A. Kravtsov, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 3471 (1995).
17. D. M. Edwards, A. Umerski, *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials. Fundamentals and theory*, Vol. 1, Eds. H. Kronmüller, S. Parkin, Wiley, New York (2007).
18. P. Bruno, *J. Magn. Magn. Mater.* **121**, 248 (1993).
19. F. Petroff, A. Barthélémy, D. H. Mosca et al., *Phys. Rev. B* **44**, 5355 (1991).

20. D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, L1 (1994).
21. J. Fassbender, F. Norteman, R. L. Stamps et al., *Phys. Rev. B* **46**, 5810 (1992).
22. K. Ounadjela, D. Miller, A. Dinia et al., *Phys. Rev. B* **45**, 7768 (1992).
23. Y. Huai, R. W. Cochrane, *J. Appl. Phys.* **72**, 2523 (1992).
24. J. Zhang, P. M. Levy, A. Fert, *Phys. Rev. B* **45**, 8689 (1992).
25. P. J. H. Bloeman, W. J. M. de Jonge, R. Coehoorn, *J. Magn. Magn. Mater.* **121**, 306 (1993).
26. R. Coehoorn, J. P. W. B. Duchateau, *J. Magn. Magn. Mater.* **123**, 390 (1993).
27. J. Unguris, R. J. Celotta, D. T. Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2734 (1997).
28. J. Unguris, R. J. Celotta, D. T. Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 140 (1991).
29. D. T. Pierce, J. Unguris, R. J. Celotta, *Ultrathin magnetic structures II*, Eds. B. Heinrich, J. A. C. Bland, Springer, Berlin (1994), P. 117.
30. R. Schäfer, *J. Magn. Magn. Mater.* **148**, 226 (1995).
31. V. V. Ustinov, N. G. Bebenin, L. N. Romashev et al., *Phys. Rev. B* **54**, 15958 (1996).
32. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, Д. И. Холин и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 690 (1998).
33. А. Б. Дровосеков, О. В. Жотикова, Н. М. Крейнес и др., *ЖЭТФ* **116**, 1817 (1999).
34. *Metal based thin films for electronics*, Eds. K. Wetzig, C. M. Schneider, Wiley, Weinheim (2003).
35. E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, *Sol. Stat. Phys.* **56**, 113 (2001).
36. B. Dieny, *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, 335 (1994).
37. А. В. Дровосеков, Н. М. Крейнес, М. А. Мильяев et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291**, 157 (2005).
38. V. V. Ustinov, L. N. Romashev, M. A. Milayev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 148 (2006).
39. И. Д. Любов, М. М. Кириллова, А. А. Махнев и др., *ФТТ* **59**, 54 (2017).
40. V. Zhukova, J. J. del Val, M. Ipatov et al., *Proceedings of the 8th International conference on sensing technology, 2–4 September 2014, Liverpool, UK*, (2014), P. 332.
41. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, Д. И. Холин и др., *Письма в ЖЭТФ* **88**, 126 (2008).
42. V. V. Ustinov, M. A. Milyaev, L. N. Romashev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 1811 (2001).
43. S. O. Demokritov, *J. Phys. D* **31**, 925 (1998).
44. T. L. Fonseca, N. S. Almeida, *Phys. Rev. B* **57**, 76 (1998).
45. V. V. Kostyuchenko, A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **57**, 5951 (1998).
46. V. V. Ustinov, M. A. Milyaev, L. N. Romashev et al., *phys. stat. sol. (c)* **3**, 1249 (2006).
47. V. V. Ustinov, T. P. Krinitsina, M. A. Milyaev et al., *Book of digests 20th International colloquium on magnetic films and surfaces (ICMFS'09)*, Berlin (2009), P. 280.
48. В. В. Устинов, М. А. Мильяев, *Сборник тезисов докладов III Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2009)*, Екатеринбург (2009), С. 94.
49. O. Hellwig, A. Berger, E. Fullerton, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197203 (2003).
50. O. Hellwig, T. L. Kirk, J. B. Kortright et al., *Nature Mater.* **2**, 112 (2003).
51. O. Hellwig, A. Berger, E. E. Fullerton, *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291**, 1 (2005).
52. U. K. Roßler, A. N. Bogdanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **269**, L287 (2004).
53. M. Milyaev, L. Naumova, V. Proglyado et al., *IEEE Trans. Magn.* **55**, 2300904 (2019).
54. М. А. Мильяев, Л. И. Наумова, В. В. Устинов, *ФММ* **119**, 1224 (2018).
55. K. Meguro, S. Hirano, M. Jimbo et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 601 (1995).
56. M. R. Parker, S. Hossain, D. Seale et al., *IEEE Trans. Magn.* **30**, 358 (1994).
57. S. Hossain, D. Seale, G. Qiu et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 7067 (1994).
58. D. M. Mtalsi, M. E. Harfaoui, A. Qachaou et al., *phys. stat. sol. (a)* **187**, 633 (2001).

59. Z. D. Diao, S. Goto, K. Meguro et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 2327 (1997).
60. D. Rafaja, J. Ebert, G. Mische et al., *Thin Solid Films* **460**, 256 (2004).
61. M. Tsunoda, H. Arai, D. Takahashi et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 189 (2002).
62. T. Miyazaki, J. Kondo, H. Kubota, J. Inoue, *J. Appl. Phys.* **81**, 5187 (1997).
63. М. А. Миляев, Н. С. Банникова, Л. И. Наумова и др., *ФММ* **120**, 905 (2019).
64. B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin et al., *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
65. R. Coehoorn, *Handbook of magnetic materials*, Vol. 15, Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (2003), P. 1.
66. H. Kanai, K. Yamada, K. Aoshima et al., *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3368 (1996).
67. S. Cardoso, D. C. Leitao, T. M. Dias et al., *J. Phys. D* **50** 213001 (2017).
68. G. S. Cañón Bermúdez, D. D. Karnaushenko, D. Karnaushenko et al., *Sci. Adv.* **4** eaao2623 (2018).
69. Y. Wang, W. Wang, L. Yu et al., *Biosens. Bioelectron.* **70**, 61 (2015).
70. Л. И. Наумова, М. А. Миляев, Р. С. Заворницын и др., *ФММ* **120**, 710 (2019).
71. S. Sant, M. Mao, J. Kools et al., *J. Appl. Phys.* **89**, 6931 (2001).
72. H. Fukuzawa, K. Koi, H. Tomita et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **235**, 208 (2001).
73. T. Mizuguchi, H. Kano, *IEEE Trans. Magn.* **37**, 1742 (2001).
74. J. C. S. Kools, S. B. Sant, K. Rook, et al., *IEEE Trans. Magn.* **37**, 1783 (2001).
75. J. C. S. Kools, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3165 (1996).
76. W. Alayo, Y. T. Xing, E. Baggio-Saitovitch, *J. Appl. Phys.* **106**, 113903 (2009).
77. D. T. Margulies, M. E. Schabes, W. McChesney, E. E. Fullerton, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 91 (2002).
78. C.-L. Lee, J. A. Bain, S. Chu, M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **91**, 7113 (2002).
79. L. Néel, *C. R. Acad. Sci.* **255**, 1676 (1962).
80. J. C. S. Kools, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3165 (1996).
81. J. C. S. Kools, T. G. S. M. Rijks, A. E. M. De Veirman, R. Coehoorn, *IEEE Trans. Magn.* **31**, 3918 (1995).
82. J. Fujikata, K. Hayashi, H. Yamamoto, M. Nakada, *J. Appl. Phys.* **83**, 7210 (1998).
83. J. C. Mallinson, *Magneto-resistive and spin valve heads. Fundamentals and applications*, Academic Press, San Diego (2001).
84. М. А. Миляев, Л. И. Наумова, В. В. Проглядо и др., *ФММ* **114**, 419 (2013).
85. R. Jérôme, T. Valet, P. Galtier, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 4878 (1994).
86. M. Labrune, J. C. S. Kools, A. J. Thiaville, *Magn. Magn. Mater.* **171**, 1 (1997).
87. Л. И. Наумова, М. А. Миляев, Н. Г. Бебенин и др., *ФММ* **115**, 376 (2014).
88. V. V. Ustinov, M. A. Milyaev, L. I. Naumova, *SPIN* **4**, 1440001 (2014).
89. J. P. King, J. N. Chapman, J. C. S. Kools, M. F. Gillies, *J. Phys. D* **32**, 1087 (1999).
90. Н. Г. Бебенин, В. В. Устинов, *ФММ*. **116**, 179 (2015).
91. Л. И. Наумова, М. А. Миляев, Т. А. Чернышова и др., *ФТТ* **56**, 1082 (2014).
92. М. А. Миляев, Л. И. Наумова, В. В. Проглядо и др., *ФММ* **116**, 1129 (2015).
93. M. Milyaev, L. Naumova, T. Chernyshova et al., *IEEE Trans. Magn.* **52**, 2301104 (2016).
94. М. А. Миляев, Л. И. Наумова, Т. А. Чернышова и др., *ФММ* **117**, 1227 (2016).
95. A. V. Svalov, G. V. Kurl'yand'skaya, V. O. Vas'kovskiy, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 063504 (2016).
96. M. Romera, M. Muñoz, M. Maicas et al., *Phys. Rev. B* **84**, 094456 (2011).
97. M. Milyaev, L. Naumova, T. Chernyshova et al., *J. Appl. Phys.* **121**, 123902 (2017).
98. С. А. Никитин, *Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов*, Изд-во МГУ, Москва (1989).

99. K. Dumesnil, C. Dufour, Ph. Mangin, G. Marchal, Phys. Rev. B **54**, 6407 (1996).
100. M. K. Wilkinson, W. C Koehler, E. O. Wollan, J. W. Cable, J. Appl. Phys. **32**, S48 (1961).
101. M. B. Salamon, S. Sinha, J. J. Rhyne et al., Phys. Rev. Lett. **56**, 259 (1986).
102. L. I. Naumova, M. A. Milyaev, R. S. Zavornitsyn et al., Curr. Appl. Phys. **19**, 1252 (2019).
103. M. Julliere, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
104. S. Maekawa, U. Gäfvert, IEEE Trans. Magn. **18**, 707(1982).
105. J. C. Slonczewski, Phys. Rev. B **39**, 6995 (1989).
106. T. Miyazaki, N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231 (1995).
107. J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
108. S. Yuasa, T. Nagahama, T. Suzuki et al., Nature Mater. **3**, 868 (2004).
109. S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula et al., Nature Mater. **3**, 862 (2004).
110. Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 212507 (2007).
111. L. Jiang, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, Appl. Phys. Express **2**, 083002 (2009).
112. X. Zhang, B. Li, G. Sun, F. Pu., Phys. Rev. B **56**, 5484 (1997).
113. M. Wilczynski, J. Barnas, J. Magn. Magn. Mater. **221**, 373 (2000).
114. H. X. Усейнов, ФТТ **55**, 602 (2013).
115. H. J. M. Swagten, *Handbook of magnetic materials*, Vol. 17, Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (2008), P. 1.
116. J. Mathon, A. Umerski, Phys. Rev. B **60**, 1117 (1999).
117. Ph. Mavrououlos, N. Papanikolaou, P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **85**, 1088 (2000).
118. X.-G. Zhang, W. H. Butler, Phys. Rev. B **70**, 172407 (2004).
119. J. P. Velev, K. D. Belashchenko, D. A. Stewart et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 216601 (2005).
120. J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert et al., Science **286**, 507 (1999).
121. M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy et al., Appl. Phys. Lett. **82**, 233 (2003).
122. T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 192505 (2006).
123. P. LeClair, J. K. Ha, J. M. Swagten et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 625 (2002).
124. A. V. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy et al. Appl. Phys. Lett. **91**, 122107 (2007).
125. А. И. Морозов, *Магнитоэлектроника*, уч. пособие, МИРЭ, Москва (2017).
126. М. И. Дьяконов, В. И. Перель, Письма в ЖЭТФ **13**, 657 (1971).
127. М. И. Dyakonov, V. I. Perel, Phys. Lett. A **35**, 459 (1971).
128. E. H. Hall, Am. J. Math. **2**, 287 (1879).
129. В. Я. Кравченко, В. С. Цой, Письма в ЖЭТФ **86**, 621 (2007).
130. М. И. Dyakonov, Phys. Rev. Lett. **99**, 126601 (2007).
131. K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii et al., Nature **455**, 778 (2008).
132. I. I. Lyapilin. Low Temp. Phys. **39**, 1226 (2013).
133. L. Berger, Phys. Rev. B **54**, 9353 (1996).
134. J. C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996).
135. *Spin current*, Eds. S. Maekawa, S. O. Valenzuela, E. Saitoh, T. Kimura, Oxford University Press, Oxford (2017).
136. *Spin physics in semiconductors*, Ed. M. I. Dyakonov, Springer, Berlin (2017).
137. В. П. Силин, ЖЭТФ **30**, 421 (1956).
138. М. Я. Азбель, В. И. Герасименко, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **32**, 1212 (1957).
139. В. И. Окулов, В. В. Устинов, ФММ **44**, 43 (1977).
140. В. В. Устинов, ТМФ **44**, 587 (1980).
141. В. В. Устинов, И. А. Ясюевич, ФММ **121**, 1 (2020).
142. Ю. А. Изюмов, УФН **144**, 439 (1984).
143. V. Ustinov, N. Bebenin, I. Yasyulevich, J. Phys. Conf. Ser. **1389**, 012151 (2019).

Глава 2

Нанокристаллические магнитные материалы

Н. В. Мушников, А. Г. Попов, А. П. Потапов, В. А. Лукишина

Введение

К магнитным материалам относят вещества, применение которых в технике обусловлено их специфическими магнитными свойствами. Это преимущественно магнитоупорядоченные вещества: ферро-, ферри- и антиферромагнетики, в состав которых входят обладающие магнитными моментами атомы с незаполненными $3d$ - или $4f$ -электронными оболочками. Применение магнитных материалов основано на разнообразных физических эффектах. Среди них — способность изменять намагниченность в слабом внешнем магнитном поле (магнитомягкие материалы), либо наоборот, сохранять остаточную намагниченность во внешних полях (магнитотвердые материалы), изменять при намагничивании линейные размеры (магнито-стрикционные материалы) температуру (материалы для магнитного охлаждения) и электропроводность (магниторезистивные материалы), вращать плоскость поляризации света (магнитооптические материалы) и т. д.

В последние десятилетия неуклонно возрастает интерес к сверхмелкозернистым объемным магнитным материалам. Было обнаружено, что при уменьшении размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен) ниже пороговой величины ~ 100 нм может происходить радикальное изменение свойств. В магнитомягких материалах удается подавить магнитокристаллическую анизотропию, что позволяет увеличить магнитную проницаемость и уменьшить потери на перемагничивание. Предельным случаем уменьшения размера структурных элементов является аморфный сплав, в котором существует лишь ближний порядок в расположении атомов. Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы находят широкое применение для изготовления магнитопроводов, трансформаторов и магнитных усилителей, дросселей, реле, магнитных головок для видео- и звукозаписи, магнитных экранов, сердечников высокочастотных катушек индуктивности (в колебательных контурах, электрических фильтрах, элементах памяти и др.), линий задержки. Магнитотвердые материалы намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно сильных магнитных полях. Задержка процессов перемагничивания, как правило, обусловлена взаимодействиями, в которых участвуют элементы кристаллической и магнитной структуры нанометрового масштаба. Магнитотвердые материалы применяют в качестве постоянных магнитов, носителей

магнитной памяти, рабочих тел гистерезисных двигателей и в других областях техники и электроники.

В данном обзоре представлены результаты фундаментальных и прикладных научных исследований, выполняемых в ИФМ УрО РАН с целью разработки новых наноструктурных магнитомягких материалов, сплавов для высокоскоростных гистерезисных двигателей и материалов для постоянных магнитов.

2.1. Аморфные и нанокристаллические магнитомягкие материалы

Аморфные и нанокристаллические магнитные сплавы являются объектом интенсивного изучения в течение последних десятилетий. Они проявили себя как новые перспективные материалы, привлекающие многообразием и необычностью магнитных свойств и новыми возможностями их практического использования [1, 2]. Магнитные свойства этих веществ естественным образом связаны с их структурой и химическим составом.

Аморфные магнитомягкие материалы обычно получают методами сверхбыстрой закалки. В аморфном состоянии в материалах отсутствует дальний порядок в расположении атомов, и, следовательно, отсутствуют кристаллическая анизотропия и дефекты кристаллического строения: дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойники и дефекты упаковки. Эти особенности аморфных веществ приводят к появлению в них физических свойств, не характерных для кристаллических тел. Для аморфного состояния присуща как атомно-структурная однородность, обусловленная отсутствием дефектов с локализованной избыточной энергией, так и фазовая (химическая) однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого аналогична атомной структуре переохлажденного расплава.

Важная особенность аморфных сплавов заключается в возможности широкого варьирования состава без каких-либо структурно-фазовых превращений в многокомпонентных системах. Подбором состава можно получить сплав с нулевой магнитострикцией, и при нулевой константе магнитокристаллической анизотропии после термических обработок получается предельно магнитомягкий материал. Такими являются аморфные магнитомягкие сплавы на основе кобальта [3, 4].

Разработка и промышленное освоение в конце 80-х годов XX века нового класса магнитомягких материалов с нанокристаллической структурой [5, 6] явились значительным достижением в решении проблемы создания качественно новых магнитомягких материалов, отвечающих потребностям современной техники. Эти сплавы после оптимальной термической обработки имеют гистерезисные магнитные свойства, близкие к свойствам лучших кристаллических (пермаллои) и аморфных сплавов на основе кобальта. Но в то же время такие свойства сочетаются в них с высокой индукцией насыщения B_s , более чем в два раза превышающей B_s аморфных сплавов. Индукция насыщения нанокристаллических сплавов на основе железа приближается к значениям B_s высококремнистых электротехнических сталей, которые в настоящее время наиболее широко используются в качестве сердечников различных типов трансформаторов, дросселей и других устройств.

2.1.1. Механизмы формирования наведенной магнитной анизотропии

Аморфное состояние сплава, как правило, является метастабильным. Перестройка аморфной структуры в направлении более стабильного состояния, независимо от химической природы атомов, приводит к изменению ближнего порядка. С одной стороны, меняются местами и оптимально располагаются в «решетке» аморфного материала разнородные атомы. С другой стороны, несколько изменяются положения узлов «решетки». Более плотной становится упаковка атомов в хаотической структуре, уменьшается разброс положений атомов, находящихся на определенном расстоянии от данного атома. В результате возрастает степень топологического и композиционного ближнего упорядочения. Процессы структурной релаксации аморфного сплава происходят чрезвычайно медленно при комнатной температуре, но ускоряются с ростом температуры. При дальнейшем нагреве начинаются процессы кристаллизации, т. е. выделения и роста зародышей стабильных фаз в метастабильном аморфном сплаве.

Магнитомягкие нанокристаллические сплавы с уникальным сочетанием магнитных свойств получают путем кристаллизации аморфных сплавов на основе железа. Аморфное состояние используют как промежуточное для создания принципиально нового состояния — нанокристаллического с величиной зерна около 10 нм. Формирование нанокристаллической структуры в процессе кристаллизации аморфной фазы, в первую очередь, определяется составом аморфных сплавов, который нужно подобрать так, чтобы он обеспечивал высокую скорость образования зародышей кристаллизации и задержку роста кристаллитов. В результате в нанокристаллическом сплаве проявляется необычное для традиционных кристаллических материалов фазово-структурное состояние: мелкие кристаллиты (зерна), вкрапленные в аморфную матрицу. Из-за малых размеров эти зерна являются однодоменными. Поворот вектора намагниченности в каждом зерне привел бы к большой магнитостатической энергии из-за появления большого числа близко расположенных магнитных зарядов, а также к повышению обменной энергии на границах между зернами. Таким образом, проявление естественной магнитной анизотропии зерен оказывается подавленным.

При такой ситуации на формирование магнитных свойств аморфных и нанокристаллических сплавов большое влияние оказывают наведенные магнитные анизотропии различной природы [3, 7]. Именно они во многих случаях определяют тип доменной структуры, характер перемагничивания и другие особенности магнитных свойств. Существенное значение в формировании наведенной анизотропии имеют такие внешние воздействия, как термические, термомагнитные (в постоянных и переменных полях) и термомеханические обработки. Они приводят к таким новым физическим явлениям, как сдвиг петли гистерезиса, изменение характера процессов намагничивания, степени прямоугольности петли гистерезиса, потерь на перемагничивание.

Большинство аморфных сплавов, не подвергнутых обработкам, обладают анизотропией, обусловленной внутренними напряжениями, возникающими в процессе быстрой закалки из расплава. При этом из-за хаотической ориентации внутренних напряжений локальные области приобретают различные легкие направления намагничивания. Намагничивание локальной области будет легким или трудным в зависимости от знака магнитострикции, а также от того, растягивающим или

сжимающим будет напряжение. Закалочные неоднородные микронапряжения можно уменьшить термообработкой при достаточно высоких температурах. Если затем образец подвергнуть термомеханической обработке, можно создать в ленте макрокопические напряжения и навести однородную магнитоупругую анизотропию.

В плоскости ленты аморфного материала, как правило, существует анизотропия с симметрией второго порядка. Константа анизотропии существенно не изменяется после отжига на снятие внутренних напряжений и даже после кристаллизации образца в результате отжига при высокой температуре. Это необычное поведение объясняют наличием в быстрозакаленных лентах микрокристаллитов [8], даже слабая ориентация которых в аморфной матрице может привести к анизотропии. Если коэрцитивная сила этих выделений достаточно большая, то, задавая ориентацию намагниченности микрокристаллитов при отжиге в магнитном поле, можно управлять магнитными свойствами магнитомягкой аморфной матрицы.

При отжиге аморфных и нанокристаллических материалов в магнитном поле, как правило, образуется наведенная одноосная магнитная анизотропия [1, 9]. Ось легкого намагничивания обычно совпадает с направлением поля при отжиге. В настоящее время имеется несколько теорий, объясняющих эту анизотропию. Наиболее признана теория направленного упорядочения атомов или анизотропных дефектов Нееля–Танигучи [10, 11] вследствие диполь-дипольного взаимодействия пар атомов. В зависимости от продолжительности и температуры отжига, скорости охлаждения и химического состава значения константы наведенной анизотропии изменяются от 0.01 до 1.0 кДж/м³. Наличие наведенной одноосной анизотропии приводит к прямоугольности петли гистерезиса в полях, приложенных вдоль оси наведения анизотропии.

Для разных применений в технике, как правило, требуется свой конкретный набор магнитомягких характеристик. От магнитных материалов, применяемых в качестве высокочувствительных датчиков в феррозондовых магнитометрах, требуется высокая начальная магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила. В импульсных трансформаторах и различных приборах микроэлектроники — максимальная магнитная проницаемость и малые электромагнитные потери на перемагничивание. Постоянство магнитной проницаемости в широком интервале магнитных полей и повышенная индукция — в широкополосных усилителях и индуктивных преобразователях энергии. Применение термических, термомеханических и термомагнитных обработок аморфных сплавов позволяет получать магнитомягкие материалы с различным сочетанием функциональных свойств, адаптированных для широкого спектра практических приложений.

2.1.2. Материалы с максимальной магнитной проницаемостью

К числу магнитных материалов с рекордно высокой магнитной проницаемостью, превосходящей проницаемость лучших пермаллоев, и одновременно обладающих высокой прочностью и пластичностью, относятся аморфные магнитомягкие материалы на основе кобальта. Их максимальная магнитная проницаемость достигает значений $\mu_{\max} = 10^5 - 10^6$, коэрцитивная сила H_c составляет около 0.002 А/см, а электросопротивление в два-три раза выше электросопротивления пермаллоев. Отсутствие дальнего атомного порядка обуславливает близкую к нулю магнито-кристаллическую анизотропию. Нулевая магнитострикция в сплавах на основе кобальта реализуется вблизи состава $(\text{Fe}_{0.07}\text{Co}_{0.93})_x\text{M}_y$, где M — атомы металлоидов.

Такие сплавы приобретают необычайную магнитную мягкость, и на их свойства существенное влияние оказывает слабая магнитная анизотропия, наведенная различными термическими, термомагнитными и термомеханическими обработками.

Одним из наиболее перспективных материалов, широко исследуемых в мире, является аморфный сплав номинального состава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [3,4]. В работе [12] было показано, что свойства этого сплава сильно зависят от вариации состава по бору. В аморфных лентах $\text{Fe}_5\text{Co}_{80-x}\text{Si}_{15}\text{B}_x$ при изменении концентрации бора от 8 до 12 ат. % (от 1.8 до 2.6 вес. %) резко уменьшается температура Кюри T_C и индукция насыщения B_s (рис. 2.1). Кроме того, монотонно уменьшается величина константы одноосной магнитной анизотропии, которая наводится в лентах при их отжиге при 300°C в магнитном поле. Такая высокая чувствительность к составу приводит к тому, что результаты исследований, полученные разными авторами, существенно различаются.

После отжига в продольном постоянном магнитном поле в данных сплавах наблюдается смещенная петля гистерезиса. На рисунке 2.2а приведена петля гистерезиса исходного тороидального образца, снятая при изменении внешнего магнитного поля в пределах ± 0.25 А/см (на рисунке приведена лишь часть петли в полях ± 0.1 А/см). Коэрцитивная сила H_c составляет 0.015 А/см. Образец был отожжен в течение 1 ч. при 400°C в постоянном магнитном поле 8 А/см, ориентированном вдоль окружности тора. В результате отжига коэрцитивная сила уменьшилась почти в четыре раза. В то же время петля гистерезиса образца оказывается смещенной по оси полей (рис. 2.2б). Сдвиг петли гистерезиса ΔH превосходит H_c в 15 раз.

Смещение петли гистерезиса можно объяснить, если предположить, что при отжиге в магнитном поле в магнитомягкой матрице выделяются области с повышенной коэрцитивной силой, направление намагниченности которых задается магнитным полем [13–15]. Взаимодействие этих областей с матрицей удерживает намагниченность последней в направлении поля при отжиге. Это приводит к сдвигу петли гистерезиса магнитомягкой матрицы в противоположном направлении. Если же приложить достаточно сильное магнитное поле в направлении, противоположном направлению поля при отжиге, то оно постепенно переориентирует намагниченность выделений. Подбором величины обратного поля можно ликвидировать сдвиг петли (рис. 2.2в), но в этом случае область полей перемангничивания расширяется, что приводит к увеличению H_c . Если же образец в состоянии остаточной намагниченности (а ее высокое значение указывает на отсутствие доменных границ) нагреть кратковременно без поля до 400°C , то его петля гистерезиса при-

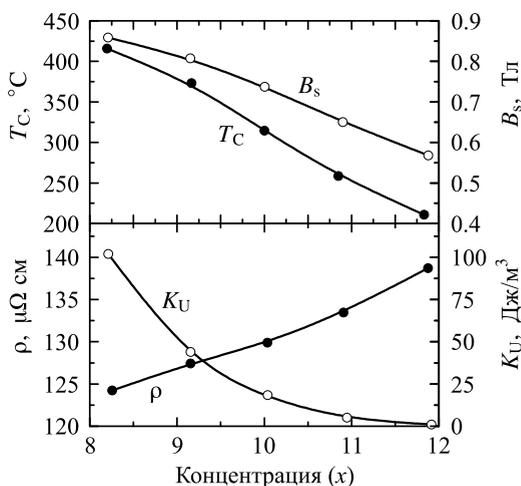


Рис. 2.1. Концентрационная зависимость индукции насыщения, температуры Кюри, константы наведенной анизотропии и электросопротивления аморфных сплавов $\text{Fe}_5\text{Co}_{80-x}\text{Si}_{15}\text{B}_x$

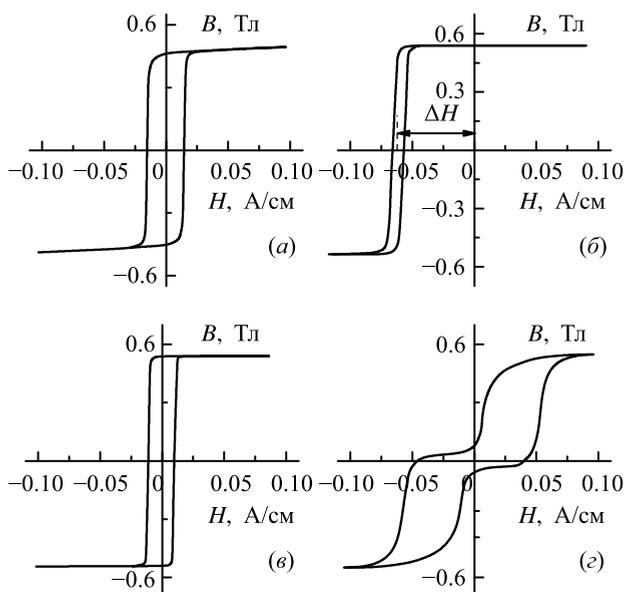


Рис. 2.2. Петли гистерезиса: (а) — в исходном состоянии; (б) — после отжига 1 ч. при 400°С в поле 8 А/см и приложения поля +200 А/см; (в) — после приложения к образцу со сдвинутой петлей гистерезиса обратного поля 75 А/см; (г) — после кратковременного нагрева образца со скомпенсированным сдвигом при 400°С без поля

нимает перетянутую форму (рис. 2.2г). При температуре вблизи $T_C = 430^\circ\text{C}$ из-за снижения энергии обменного взаимодействия в матрице возникает доменная структура. Образовавшиеся доменные границы стабилизируются по механизму локального направленного упорядочения, что приводит к появлению перетянутой петли гистерезиса и затруднению процесса перемагничивания.

Рентгеноструктурные исследования образцов в исходном состоянии и после отжига при 400°С не позволяют выявить включения кристаллических фаз. По-видимому, их размер не превышает 2 нм. Однако на наличие выделений указывают пики спектров ЯМР [16, 17]. Оценки по результатам магнитных измерений показывают, что суммарный объем выделений нанокристаллических высококоэрцитивных фаз не превышает 2%.

На рисунке 2.3 для сплавов с разным содержанием бора приведены минимальные значения коэрцитивной силы и наивысшие значения максимальной магнитной проницаемости, полученные при оптимальной температуре отжига. Видно, что наилучшими гистерезисными свойствами обладает сплав с 10.8 ат. % бора. По-видимому, это связано с нулевой магнитострикцией сплава. Наименьшая величина H_c для состава с 10.8 ат. % В достигается после отжига в поле при 370°С, но после такой обработки появляется небольшой сдвиг петли гистерезиса, что не желательно. В связи с этим, оптимальным режимом следует считать отжиг в поле при 350°С.

Симметричная петля гистерезиса может быть получена термомагнитной обработкой (ТМО) в переменном магнитном поле [18, 19]. Такая обработка вследствие дестабилизации доменных границ приводит к уменьшению степени прямоугольности петли гистерезиса, но благотворно сказывается на величине потерь на пере-

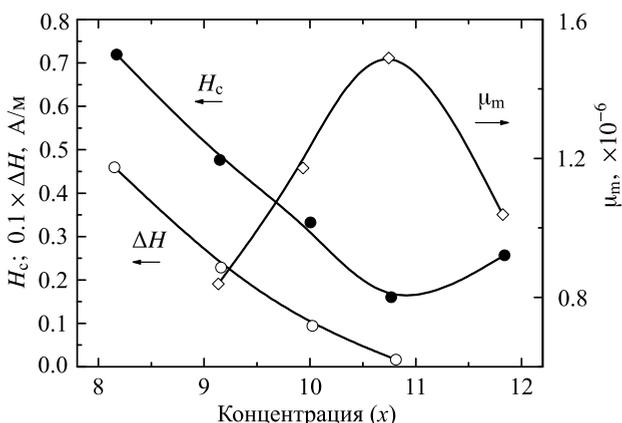


Рис. 2.3. Зависимость от содержания бора в сплаве $\text{Fe}_5\text{Co}_{80-x}\text{Si}_{15}\text{B}_x$ минимального значения H_c , наивысшего значения μ_m при оптимальных отжигах, и сдвига петли гистерезиса ΔH после отжига при 400°C . Величина ΔH уменьшена в 10 раз

магничивание. Эффект усиливается при увеличении скорости закалки. Предельный случай — закалка в воду в переменном магнитном поле — подробно рассмотрен в [20].

На рисунке 2.4 показаны начальные участки кривых намагничивания, а в таблице 2.1 — магнитные характеристики аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{71}\text{Si}_{15}\text{B}_9$ после ряда обработок. Видно, что закалка в воду в переменном магнитном поле напряженностью 2400 A/м приводит к наиболее узкой петле гистерезиса с самыми высокими значениями начальной и максимальной магнитных проницаемостей по сравнению с другими обработками.

По-видимому, высокая прямоугольность петли гистерезиса и высокая остаточная намагниченность обусловлены возникновением одноосной магнитной анизотропии под действием поля. Закалка от температуры выше T_C обеспечивает деста-

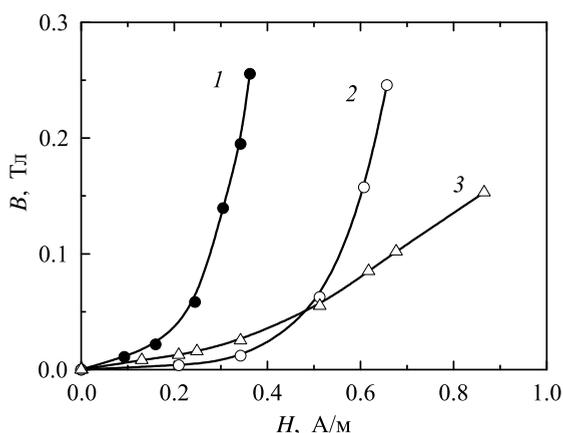


Рис. 2.4. Начальные участки кривых намагничивания образца аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{71}\text{Si}_{15}\text{B}_9$ после: закалки в воду в переменном магнитном поле (кривая 1); ТМО в переменном магнитном поле с медленным охлаждением (кривая 2); закалки в воду без поля (кривая 3)

Таблица 2.1

Магнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{71}\text{Si}_{15}\text{B}_9$ после различных обработок

Обработка	μ_0	μ_{max}	H_c , А/м	B_r , Тл	B_r/B_m
ТМО в H_{\sim} (медл. охлад.)	6 000	520 000	0.8	0.69	0.98
Закалка в воду	12 000	125 000	0.4	0.21	0.35
Закалка в воду H_{\sim}	50 000	1 200 000	0.4	0.66	0.94

билизацию доменной структуры, что облегчает процессы намагничивания и перемагничивания. Под действием закалочных напряжений вследствие магнитоупругого взаимодействия происходит измельчение доменной структуры и снижение вихреговой составляющей магнитных потерь.

В тех случаях, когда требуются высокая начальная проницаемость и малые потери, а требований к прямоугольности петли гистерезиса нет, ТМО следует проводить таким образом, чтобы дестабилизация доменной структуры происходила, а одноосная анизотропия не наводилась. Это можно осуществить, например, проводя ТМО во вращающемся магнитном поле [21]. Альтернативный способ обработки, не наводящий анизотропию — отжиг при перемагничивании на частотах выше 50 кГц [22, 23]. Для тороидального образца сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{71}\text{Si}_{15}\text{B}_9$ термообработка в магнитном поле, изменяющемся с частотой 80 кГц, дает повышение начальной магнитной проницаемости в 6.5 раз, снижение магнитных потерь, измеренных при частоте 20 кГц, в три раза по сравнению с ТМО в постоянном поле. Эта обработка работает успешно и для сплавов, у которых точка Кюри выше температуры кристаллизации [24, 25].

Аморфные магнитные материалы на основе кобальта находят применение в устройствах по использованию явления ядерного спинового эха для корреляционной обработки импульсных радиосигналов, а также для запоминания и обработки информации в вычислительной технике [26]. Отсутствие макроскопической магнитокристаллической анизотропии приводит в них к высокой проницаемости, а нерегулярное распределение атомов $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ — к неоднородности внутреннего магнитного поля на ядре, что может обусловить широкую резонансную линию ЯМР. Устройство с рабочим веществом в виде отрезков аморфной ленты кобальтсодержащего аморфного сплава допускает работу с сигналами шириной до 50 МГц, что позволяет обрабатывать импульсы длительностью в десятки наносекунд, имеет низкий коэффициент переходного затухания (28 дБ по сравнению с 50 дБ для аналогичных устройств с кристаллическим рабочим веществом), обладает повышенной чувствительностью.

В оптоэлектронике существует проблема экранирования магнитооптических элементов от постоянных и переменных магнитных полей. Известно, что в переменных полях частотой от 0 до 10^3 Гц лучшими экранирующими свойствами обладает магнитный экран с высокой магнитной проницаемостью μ . В промежутке частот от 10^4 до 10^6 Гц — металл с высокой электропроводностью, экранирующее действие которого связано с вихревыми токами. Выше 10^6 Гц снова наблюдается явное превосходство магнитного экрана [27]. Проведенные исследования [28] показывают, что наилучший результат экранирования удается достичь при использовании двух- и трехслойных экранов, содержащих слои аморфной ленты на основе

кобальта и медной ленты. При частотах от 20 до 1000 Гц сигнал на зондовой катушке ослаблялся примерно в 40 раз по сравнению со случаем без экранов.

Для уменьшения внешних магнитных полей внутри замкнутого объема до уровня $5 \cdot 10^{-4}$ Э в ИФМ УрО РАН был изготовлен многослойный магнитный экран, предназначенный для проведения экспериментов с биологическими культурами. В качестве внутреннего экранирующего материала был использован аморфный сплав $\text{Fe}_{3,5}\text{Co}_{82}\text{Cr}_{3,1}\text{Si}_{8,7}\text{B}_{2,7}$, т. к. он обладает наивысшей начальной и очень высокой максимальной проницаемостью, а также близкой к нулю магнитострикцией. Вокруг намотан второй экран из того же материала. Вся конструкция помещается еще в два экрана, выполненных из аморфной ленты сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ с большей намагниченностью насыщения. Промежутки между экранами заполнены пенопластом. Коэффициент экранирования магнитного поля такой системы составил не ниже 10^3 при уровне внешнего магнитного поля в 0.5 Э.

2.1.3. Материалы с низкими потерями на перемагничивание

В настоящее время преобладающую долю выпускаемых промышленностью аморфных сплавов составляют сплавы на основе железа, применяемые в качестве сердечников трансформаторов. Индукция насыщения этих материалов не превышает 1.6 – 1.7 Тл, т. е. заметно ниже, чем у железокремнистых сталей. Однако лучшие марки этих сплавов после оптимизирующих обработок имеют потери во много раз более низкие, чем потери в анизотропной трансформаторной стали.

С учетом способности к аморфизации предпочтительными являются сплавы Fe-Si-B, и большое количество разработок аморфных магнитных материалов сосредоточено на сплавах этой системы. Большинство исследований было проведено на сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$, имеющем индукцию насыщения 1.65 Тл, температуру Кюри 388°C, температуру кристаллизации – 510°C. В отличие от аморфных сплавов на основе Co, сплавы Fe-Si-B имеют сравнительно большую магнитострикцию $\lambda \sim 30 \cdot 10^{-6}$. Это обуславливает существенные отличия в магнитных свойствах в зависимости от режима термических, термомагнитных и других обработок. Если в сплавах на основе кобальта величину магнитных параметров определяет только индуцированная магнитная анизотропия, то в сплавах на основе железа требуется учитывать также и магнитоупругие взаимодействия.

В аморфном сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ стабилизация доменной структуры не может быть подавлена закалкой от температуры выше точки Кюри, т. к. последняя превосходит температуру кристаллизации. В [29] изучена возможность использования ТМО в постоянных и переменных полях для дестабилизации доменной структуры аморфных сплавов $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$. Установлено, что под влиянием ТМО в постоянном поле петля гистерезиса становится более прямоугольной, увеличиваются начальная и максимальная магнитные проницаемости, растет остаточная индукция, уменьшаются электромагнитные потери. Ярко выраженный положительный эффект наблюдается под влиянием ТМО в переменных магнитных полях. В таблице 2.2 приведены магнитные характеристики образца, подвергнутого последовательно отжигу при 350°C без поля, ТМО в переменном поле с максимальной амплитудой 1500 А/м и ТМО в постоянном поле. Из сравнения этих данных следует, что более сильное снижение потерь и коэрцитивной силы происходит под влиянием ТМО в переменном поле по сравнению с ТМО в таком же по величине постоянном поле.

Таблица 2.2

Влияние термомагнитной обработки в постоянном и переменном магнитных полях на магнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$

Обработка	μ_0	μ_{max}	H_c , А/м	B_r , Тл	$P_{1,0/400}$, Вт/кг
Отжиг без поля	3 640	71 500	4	0.77	1.76
$H_- = 1500$ А/м	5 790 +59%	300 000 +320%	1 -75%	0.72 -6%	1.28 -27%
$H_+ = 1500$ А/м	4 740 +30%	120 000 +68%	3 -25%	0.90 +17%	1.64 -7%

Полученные результаты можно объяснить, предположив, что в аморфных материалах существуют концентрационные неоднородности, обладающие магнитным моментом (области ближнего порядка, кластеры, нанокристаллические образования). При повышенных температурах магнитные моменты неоднородностей могут поворачиваться благодаря протеканию диффузионных процессов и подстраиваться к ориентации намагниченности в объеме материала, окружающем неоднородность. В доменных границах указанные моменты ориентируются в соответствии с направлением намагниченности в ближайшем окружении. Охлаждение до комнатной температуры замедляет диффузионные процессы и затрудняет переориентацию магнитных моментов неоднородностей при изменении направления намагниченности в ближайшем окружении. Теперь уже эти «замороженные» моменты заставляют подстраиваться к своей ориентации намагниченность в прилегающих объемах материала. Материал стремится сохранить ту конфигурацию доменной структуры, которую он имел при высокой температуре, т. е. доменная структура оказывается стабилизированной. При ТМО в сильном переменном поле при высоких температурах и в процессе охлаждения доменная структура образца находится в непрерывном движении, и магнитные моменты неоднородностей не имеют возможности ориентироваться определенным образом. После охлаждения образца магнитные моменты неоднородностей ориентированы хаотически, поэтому они не оказывают стабилизирующего действия на доменную структуру. В таком состоянии аморфный материал перемагничивается гораздо легче, чем в состоянии со стабилизированной доменной структурой.

Отжиг аморфных сплавов на основе железа в переменных магнитных полях на частотах выше 50 кГц имеет ряд преимуществ по сравнению с термообработками без поля, в постоянном и в переменном магнитных полях промышленной частоты 50 Гц [20]. В высокочастотном поле перемагничивание осуществляется процессом неоднородного вращения намагниченности. Поэтому при термообработке в таком поле из-за отсутствия выделенного направления намагниченности при отжиге одноосная анизотропия не наводится, а дестабилизация доменной структуры происходит, т. к. доменных границ при отжиге не существует. Это приводит к округлой петле гистерезиса с отношением $B_r/B_m = 0.57$, к повышению начальной магнитной проницаемости и уменьшению вихретоковой составляющей потерь на перемагничивание. При ТМО в переменном поле промышленной частоты 50 Гц в аморфных сплавах перемагничивание происходит смещением доменных границ. Так как ме-

ханизм наведения магнитной анизотропии при отжиге в поле является четным, то при ТМО в переменном поле частотой 50 Гц возникает одноосная анизотропия, хотя и меньшая по величине, чем в постоянном поле.

В современных высокоанизотропных тонколистовых сталях и тонких лентах аморфных сплавов одним из путей снижения магнитных потерь и повышения магнитной проницаемости является оптимизация магнитной доменной структуры за счет изменения соотношения магнитных фаз, уменьшения размеров доменов, дестабилизации доменной структуры. При этом важную роль в магнитомягких ферромагнетиках может играть формирование и повышение одноосной магнитной анизотропии, что приводит к существенному изменению параметров доменной структуры.

Одним из наиболее технологичных способов повышения одноосной магнитной анизотропии путем создания растягивающих напряжений может оказаться нанесение магнитоактивных электроизоляционных покрытий [30] с коэффициентом термического линейного расширения меньшим, чем у сплава. В ИФМ совместно с ИХТТ УрО РАН были разработаны тонкослойные магнитоактивные электроизоляционные покрытия на основе оксидов и нитридов для магнитомягких ферромагнитных сплавов [31]. Новые электроизоляционные покрытия не создают внутреннего окисления сплавов и не блокируют эффект термомагнитной обработки в переменном магнитном поле. Покрытия наносили методом ионно-плазменного осаждения. При малой толщине (~1 мкм) и высокой адгезии, благодаря разности коэффициентов термического расширения между слоями композита сплав-керамика, электроизоляционные покрытия наводят в сплавах растягивающие напряжения порядка 8 МПа.

На рисунке 2.5 приведено частотное изменение величины электромагнитных потерь аморфной ленты сплава на основе железа $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$. Видно, что покрытие существенно снижает величину электромагнитных потерь. С повышением частоты перемагничивания различие в величинах потерь возрастает. Это состояние однородного растяжения ленты положительно сказывается на реализации эффекта дополнительного снижения потерь термообработкой материала в переменном

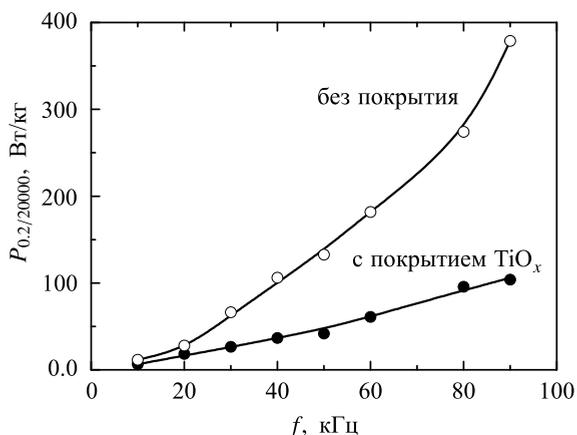


Рис. 2.5. Частотная зависимость электромагнитных потерь сплава $Fe_{60}Co_{20}Si_5B_{15}$, отожженного в перпендикулярном к оси ленты поле напряженностью 4 кЭ при температуре 400°C в течение 1 ч.

магнитном поле. Значительный эффект снижения магнитных потерь (на 32 – 45%) получен при комплексной текстурирующей обработке, включающей формирование покрытий из нитридов бора, титана и хрома или оксидов кремния, алюминия и хрома, термообработку и ТМО в переменном магнитном поле, на аморфных сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{Si}_5\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$.

2.1.4. Материалы с низкой остаточной индукцией и постоянной магнитной проницаемостью

Для создания широкополосных усилителей и радиоэлектронной аппаратуры различного рода используются магнитные материалы 47НК и 64Н с низкой остаточной индукцией и с постоянной проницаемостью в полях до 500 – 640 А/м. Эти материалы характеризуются линейным ходом зависимости индукции от поля в диапазоне индукций от 0 до 1 Тл. Обработка таких материалов сложна и трудоемка. Она включает отжиг при 1000 – 1100°С в вакууме и термомагнитную обработку в поперечном магнитном поле при 550 – 600°С с контролируемыми скоростями охлаждения. В качестве альтернативы можно использовать аморфные ленты на основе железа, отожженные при температуре начала кристаллизации в перпендикулярном постоянном магнитном поле. В них удается получить наклонные петли гистерезиса с постоянной магнитной проницаемостью в более широком интервале магнитных полей и с более высокой индукцией насыщения. Эти материалы успешно могут быть использованы в дросселях и в индуктивных преобразователях энергии.

Магнитная анизотропия, возникающая в результате начальной кристаллизации аморфных сплавов на основе Fe, может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, из-за разности температурных коэффициентов расширения кристаллитов, возникающих вблизи поверхности, и аморфного объема основная магнитомягкая фаза оказывается в сжатом состоянии. В результате большой положительной магнитострикции образец такого сплава приобретает перпендикулярную анизотропию [32]. Во-вторых, перпендикулярная анизотропия может быть обусловлена ростом дендритов кристаллической фазы перпендикулярно поверхности ленты, которые приводят к анизотропии формы [33]. Установлено [34], что для сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_9\text{Si}_9\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ перпендикулярная анизотропия вызвана разными КТР кристаллической поверхности и аморфного объема, в то время как для сплава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{15}$, по-видимому, она связана с ростом дендритов кристаллической фазы.

Для ряда аморфных сплавов состава $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_9\text{Si}_9\text{B}_{12}$, $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{13}\text{C}_2$ были определены оптимальные режимы отжигов на начало кристаллизации, обеспечивающие сочетание линейности петли гистерезиса до максимально возможного значения магнитного поля с минимальным значением коэрцитивной силы и остаточной индукции [34].

На рисунке 2.6 представлены кривые намагничивания в плоскости ленты аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$ после $\text{TMO}_{H\perp}$ и после отжига на начало кристаллизации. Видно, что константа индуцированной магнитной анизотропии в результате отжига на начало кристаллизации примерно на порядок превосходит константу анизотропии, наведенной в результате ТМО в поперечном магнитном поле. Для этого сплава в результате отжига на начало кристаллизации достигается наилучшее сочетание линейности петли гистерезиса с наименьшими значениями H_c , B_r и по-

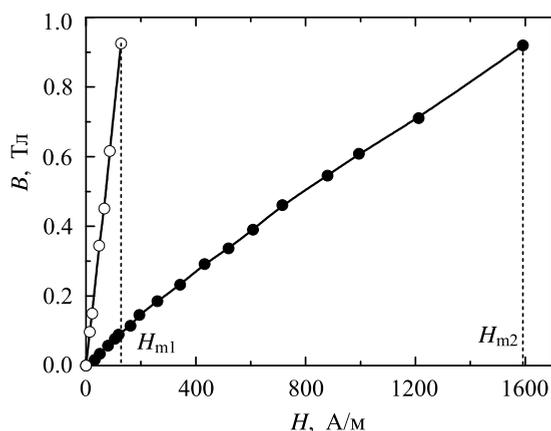


Рис. 2.6. Кривые намагничивания аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$: светлые символы — после TMO_{H1} при 410°C в течение 1 ч. в поперечном магнитном поле $2.5 \cdot 10^5$ А/м; темные символы — после отжига на начало кристаллизации по оптимальному режиму (450°C 1 ч.)

Таблица 2.3
Сравнение магнитных свойств сплавов 47НК и 64Н, выпускаемых промышленностью [9] и сплава $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$, отожженного на начало кристаллизации по оптимальному режиму

Свойства	47НК (47 – 48% Ni, 22.5 – 23.5% Co, остальное Fe)	64Н (63 – 65% Ni, остальное Fe)	$\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$
Начальная проницаемость μ_0	1000 – 1200	2000 – 2500	500 – 1500
μ_{max}/μ_0	1.05 – 1.10	1.05 – 1.20	1.05 – 1.10
B_T/B_{800}	0.02 – 0.05	0.02 – 0.07	0.07
Коэрцитивная сила, H_c , А/м	40	16	30 – 130
Линейность до: B , Тл; $(H$, А/м)	0.8 (640)	1 (400)	1.10 (2000)

терями на перемагничивание. Магнитные характеристики этого сплава приведены в таблице 2.3 в сравнении со свойствами традиционных материалов 47НК и 64Н.

Из таблицы 2.3 видно, что отжиг на начало кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{12}$ позволил получить магнитный материал с постоянством проницаемости в более широком диапазоне магнитных полей (до 2000 А/м) по сравнению с используемыми в промышленности 47НК и 64Н. Материал имеет более низкое содержание дорогих компонентов и отличается хорошей температурно-временной стабильностью магнитных свойств.

2.1.5. Нанокристаллические сплавы с высокой температурной и временной стабильностью

Промышленное освоение в конце 80-х годов XX века нового класса магнитомягких материалов с нанокристаллической структурой явилось значительным достижением на пути создания качественно новых магнитомягких материалов, отвечающих потребностям современной техники. Наибольшее распространение получили нанокристаллические сплавы со смешанной аморфно-кристаллической структурой,

ярким представителем которых является сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ — FINEMET (файнмет). Сплавы этого типа были открыты в конце 80-х годов XX века группой японских исследователей в результате системного исследования влияния малых легирующих добавок меди и переходных элементов на магнитные свойства и микроструктуру аморфных сплавов системы Fe-Si-B, прошедших отжиг выше температуры кристаллизации [5]. Этот сплав остается непревзойденным по комплексу гистерезисных магнитных свойств, в том числе высокочастотных. Так, эффективная начальная проницаемость на частоте 1 кГц может достигать значения $\mu_0 \sim 100\,000$ при коэрцитивной силе $H_c \sim 0.5$ А/м.

Для обычных кристаллических материалов коэрцитивная сила увеличивается с уменьшением размера зерна: $H_c \sim d^{-n}$. Однако в случае файнметов в нанокристаллическом диапазоне размеров зерен наблюдается обратная зависимость: уменьшение H_c с уменьшением d : $H_c \sim d^m$. Кроме того, в сплавах типа файнмет оказываются близкими к нулю энергия магнитной кристаллической анизотропии и величина магнитострикции. Аномальные магнитные свойства нанокристаллических магнитомягких сплавов можно объяснить только на основе привлечения новых физических представлений о характере межзеренного магнитного взаимодействия в случае, когда система имеет супердисперсную структуру. Это взаимодействие обменной природы приводит к тому, что магнитная анизотропия определяется не величиной константы K_1 отдельных кристаллитов, а усредненной по кристаллитам эффективной константой анизотропии $\langle K \rangle$, величина которой оказывается значительно меньше константы K_1 и зависит от размера зерна d .

К настоящему времени сложились определенные представления о роли меди и ниобия в формировании наноструктуры в сплавах типа файнмет. После закалки из жидкого состояния атомы меди расположены в аморфной фазе относительно однородно. На первой стадии отжига, когда сплав находится еще в аморфном состоянии, развиваются флуктуации химического состава в аморфной матрице, обусловленные тенденцией к сегрегации атомов меди в пересыщенном твердом растворе на основе железа. В аморфной фазе возникают неэквивалентные по составу и топологии микрообъемы, в том числе области, обогащенные железом, размером 1 – 2 нм, которые представляют собою центры образования зародышей кристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Таким образом, присутствие в аморфных сплавах Fe-Si-B меди стимулирует процесс зародышеобразования, что приводит к снижению температуры кристаллизации.

Высокая скорость образования зародышей кристаллизации не гарантирует создание наноструктуры с оптимальным с точки зрения магнитных свойств размером зерна (~ 10 нм). Для того чтобы возникла мелкодисперсная наноструктура необходимо действие на второй стадии отжига механизма, сдерживающего рост зерен. Такой механизм создается за счет легирования аморфных сплавов Fe-Cu-Si-B ниобием. Поскольку Nb практически не растворим в $\alpha\text{-Fe}$, то по мере его вытеснения из зоны кристаллизации $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и насыщения им остаточной аморфной фазы устойчивость последней к кристаллизации возрастает, а процесс роста кристаллов $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ замедляется [35, 36].

Размер выделений нанокристаллических зерен в аморфном сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ можно варьировать с использованием метода быстрой кристаллизации (за несколько секунд) при повышенных температурах 580–670°C [37]. В равновесных условиях сплав имеет две температуры кристаллизации: 510°C, выше которой образуются нанокристаллы, и 570°C, выше которой происходит

кристаллизация их окружения, обогащенного ниобием, быстрый рост размеров зерна и деградация магнитных свойств. Поэтому обычно для получения высоких магнитных параметров сплав отжигают при температурах 520 – 560°С в течение часа. Однако температура начала кристаллизации аморфных сплавов возрастает с увеличением скорости нагрева. При быстром нагреве аморфного сплава $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ образование нанокристаллов будет происходить при более высоких температурах, чем обычно, и с большей скоростью. Если проводить этот процесс кратковременно, то кристаллизация областей, обогащенных ниобием, не успевает начаться. Проведенные исследования показали, что сплавы, отожженные в течение 1 – 5 сек. при температурах 600 – 670°С имеют коэрцитивную силу значительно ниже, чем образцы, отожженные традиционным способом в течение часа при 540°С.

На рисунке 2.7 представлены микрофотографии в светлом и темном полях и электронограммы образцов, отожженных 1 сек. при 660°С (*a, б, в*) и 1 ч. при 540°С (*г, д, е*). Видно, что в первом случае размер кристаллов мельче. Наиболее часто встречающийся размер кристаллов в сплаве, отожженном при 660°С, составляет 5 – 6 нм, а в отожженном при 540°С – 8 – 10 нм. В сплаве, кристаллизованном при более высокой температуре, кристаллиты более совершенны. Об этом говорит сравнение электронограмм рисунков 2.7*в* и 2.7*е*. В первом случае линии более узкие, а точечные рефлексы на кольцах расположены более плотно. Межплоскостные расстояния, характеризующие твердый раствор Fe-Si, смещаются в быстрозакристаллизованном образце к значениям, характеризующим твердый раствор железо-кремний с меньшим содержанием кремния, приблизительно к 12 – 13% Si (вместо 15 – 18% Si в образце, закристаллизованном при 540°С).

Температурная устойчивость магнитных свойств в нанокристаллическом сплаве существенно выше, чем в аморфном. До появления нанокристаллитов в аморфном состоянии сплава типа фанмет термомеханическая и термомагнитная обработки мало эффективны. После кристаллизационного отжига сплав состоит из нанокристаллических зерен разного состава. По-видимому, магнитострикция в разных зернах имеет различный знак. Так, в оставшихся аморфных областях она может достигать величины $+20 \cdot 10^{-6}$, а в областях состава, близкого к Fe_3Si магнитострикция отрицательна и может иметь величину до $-10 \cdot 10^{-6}$. Флуктуация магнитострикции приводит к более высокой константе локальной наведенной анизотропии нанокристаллического сплава. Повышенная температурная стабильность свойств в нанокристаллическом сплаве связана с тем, что они сформированы при более высокой температуре отжига, чем в аморфных сплавах.

Как у нас в стране, так и за рубежом наметилась тенденция к синтезу и изучению магнитных свойств нанокристаллических материалов, обладающих хорошей магнитной мягкостью и высокой температурно-временной стабильностью при достаточно высоких температурах (300–500°С и более). В ряде случаев эти материалы должны обладать также достаточно большой остаточной индукцией B_r , большей, чем для нанокристаллического материала фанмет [5]. Магнитомягкие материалы, способные работать при высоких температурах, перспективны, например, для внутренних генераторов нового поколения полностью электрических самолетов (More electrical aircraft) [38]. Фанметы обладают замечательными магнитомягкими свойствами, приближающимися к свойствам аморфных материалов, но их индукция насыщения B_s не превышает значения 1.3 Тл. Это значение заметно больше B_s

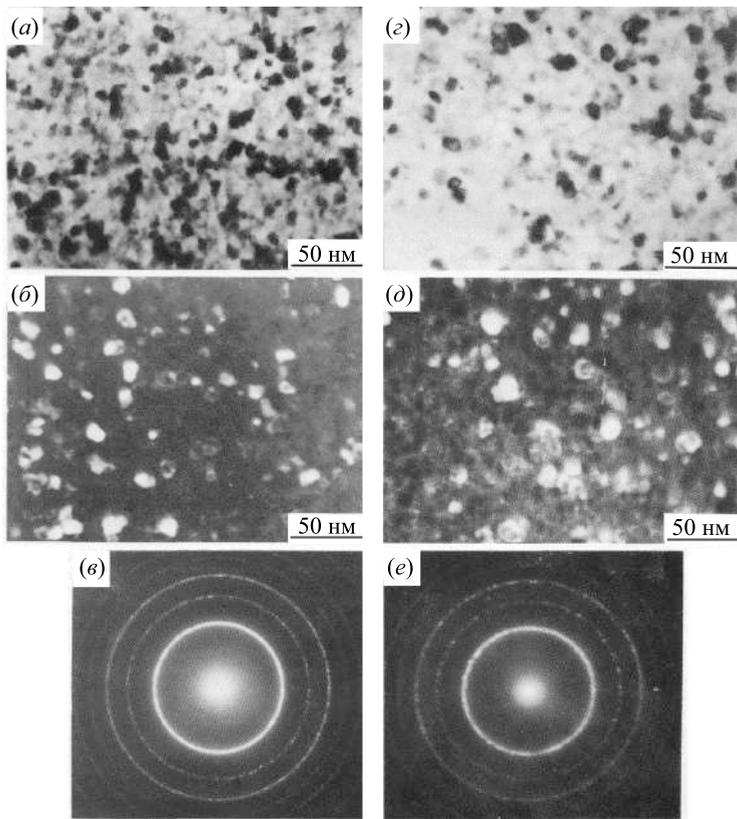


Рис. 2.7. Микрофотографии в светлом (*a*, *c*) и темном (*b*, *d*) поле и микродифракция (*e*, *f*) образцов нанокристаллического сплава, полученных кратковременным (1 сек.) отжигом при 660°C (*a–b*) и длительным (1 ч.) отжигом при 540°C (*c–f*)

аморфных сплавов (<1 Тл), но оно недостаточно, чтобы такие материалы могли быть использованы, например, в генераторах тока летательных аппаратов. Файнметы не могут быть использованы при высоких температурах вследствие низкой температуры Кюри аморфной матрицы, отделяющей нанокристаллы друг от друга, а также из-за низкой термической устойчивости матрицы [39]. Относительно невысокие значения остаточной и рабочей индукции связаны с низкими значениями индукции насыщения, что, в свою очередь, обусловлено введением достаточно большого количества немагнитных металлоидов (Si, B).

Исследования магнитных свойств и температурно-временной стабильности нанокристаллических материалов, модифицированных введением тугоплавких элементов, показали, что при создании этих материалов можно полностью исключить Si [40]. Это открывает возможность получения новых материалов (NANOPERM) с заметно большими значениями B_s (до 1.75 Тл). Такой новый класс магнитомягких сплавов обозначают общей формулой Fe-*M*-B, где под *M* понимают тугоплавкие металлы (Mo, Zr, Nb, Hf и др.) и Cu. Однако их применение ограничено температурами, близкими к температуре Кюри T_C аморфной матрицы (примерно 300°C). Существующие представления о роли нанокристалличности в возникновении магнитомягких свойств предполагают наличие обменного взаимодействия между кристаллитами через остаточную аморфную матрицу. Разрушение магнитно упорядо-

ченного состояния аморфной матрицы при температурах выше ее T_C должно вести к ухудшению магнитомягких свойств материала.

Возможный путь улучшения магнитомягких свойств при повышенных температурах — частичная замена железа кобальтом. Такая замена увеличивает температуру Кюри как аморфной, так и кристаллической фаз, и в целом материал остается ферромагнитным при повышенных температурах [41]. Но при этом ухудшаются магнитомягкие свойства: растет коэрцитивная сила и падает начальная проницаемость. Указанным путем был выделен новый класс нанокристаллических магнитомягких материалов, названных НІТРЕМ и обозначаемых общей формулой (Fe, Co)-*M*-В. На данный момент они обладают наибольшей (среди нанокристаллических материалов) B_s и являются наиболее перспективными для высокотемпературных применений.

Как в России, так и за рубежом ведутся исследования физической природы магнитной мягкости и высокой температурно-временной стабильности этих материалов. Проявлен большой интерес к изучению корреляции термической стабильности структуры сплавов и температурной устойчивости их магнитных свойств [42]. Важная роль отводится оптимизации химического состава сплавов и режимов обработок. Необходимо установить влияние химического состава и структуры сплавов на их магнитные свойства в рабочих условиях. Одним из наметившихся путей увеличения термостабильности сплава является повышение температуры вторичной рекристаллизации T_r (например, за счет легирования сплава тугоплавкими элементами), при которой начинается выделение боридных фаз, ухудшающих магнитомягкие свойства сплава.

Нанокристаллические сплавы для высокотемпературного применения должны иметь хорошие магнитомягкие свойства во всем интервале температур от комнатной до 500 – 600°C и более. Это обеспечивается повышением температуры Кюри аморфной матрицы за счет введения в сплавы Со [43, 44]. Магнитные свойства и нанокристаллическая структура должны быть стабильными при указанных температурах в течение длительного времени — времени эксплуатации материала. Для решения этой задачи изучают влияние тугоплавких элементов (циркония, гафния, молибдена и т. д.) на магнитные свойства, термическую стабильность и структуру сплавов [43, 45, 46]. Классический файнмет (Fe-Cu-Nb-Si-B), созданный в Японии в 1988 году [5], применим для работы при температурах не выше 200 – 300°C. Разработанные впоследствии сплавы демонстрируют термостабильность при более высоких температурах. Это файнмет с кобальтом (Fe, Co)-Si-B-Cu-Nb, устойчивый до 300 – 350°C, NANOPERМ-сплавы Fe-*M*-B-Cu ($M = Zr, Nb, Hf$ и др.), устойчивые до 350 – 400°C и НІТРЕМ-сплавы — (Fe, Co)-*M*-B-Cu ($M = Zr$ и Hf), устойчивые до 400 – 500°C [44, 47].

В связи с тем, что в материалах с повышенной термостабильностью магнитомягкие свойства оказываются хуже, чем в файнметах, во всем мире проводятся исследования с целью изменения такой ситуации. Новый подход к решению проблемы был заложен в работах сотрудников ИФМ УрО РАН [48, 49], где показано, что проведение термомагнитных (ТМО) и термомеханических (ТМехО) обработок со специальными режимами приводит не только к улучшению магнитомягких свойств, но и к дополнительному увеличению температурной стабильности материала. Для улучшения магнитных свойств (уменьшения H_c) сплавов на основе Fe и Со, обладающих повышенной термической стабильностью магнитных свойств, использовали

специальные методы, разработанные в ИФМ, исследовано их влияние не только на магнитные свойства, но и на термическую стабильность.

Для повышения термической стабильности магнитных свойств нанокристаллических сплавов на основе железа, железа и кобальта, ниобий частично или полностью заменяли атомами тугоплавких металлов Hf, Zr, Mo, W. Аморфные ленты сплавов $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$, $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{69}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Co}_{4.5}$, $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$, были получены методом закалки расплава на вращающийся массивный медный диск. Толщина ленты составляла 20 – 25 мкм, ширина 1 – 5 мм. Отжики на нанокристаллизацию проводили на воздухе при температурах 550 – 750°С без внешних воздействий, а также в присутствии магнитных полей или растягивающих напряжений.

Термическую стабильность образцов, прошедших нанокристаллизующий отжиг, оценивали по изменению магнитных свойств в зависимости от температуры и продолжительности дополнительных отжигов при температурах 550 – 620°С без внешних воздействий. Структура сплавов была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM 200CX.

Образцы всех составов после отжигов при указанных температурах переходили в нанокристаллическое состояние с различиями в структуре и магнитных свойствах в зависимости от состава и условий кристаллизации.

Определены оптимальные условия нанокристаллизующего отжига для получения минимальных значений коэрцитивной силы H_c . В сплавах $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ и $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ наименьшая $H_c = 20$ А/м наблюдается после отжига при 600 – 620°С в течение 20 мин. Наименьшая коэрцитивная сила в сплаве с добавлением молибдена и циркония $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ достигается при отжигах 520 – 570°С в течение 20 мин. и составляет 100 А/м. Существенное различие в величине коэрцитивной силы объясняется имеющимися отличиями в структуре сплавов. В $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ и $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ наблюдается нанокристаллическая структура с мелким зерном, основными фазами которой являются ОЦК фаза твердого раствора на основе Fe и Co (8 – 10 нм) и остаточная аморфная матрица; крупные кристаллиты отсутствуют [50]. В отличие от этого, в сплаве $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ после нанокристаллизации помимо основных фаз появляются крупные зерна (от 100 нм) твердого раствора α -Fe с конкретными кристаллографическими направлениями, что приводит к увеличению коэрцитивной силы примерно до 100 А/м [51].

Нанокристаллизующий отжиг в присутствии магнитных полей приводит к улучшению магнитомягких свойств материалов (уменьшению коэрцитивной силы и увеличению остаточной намагниченности), но не повышает стабильность по сравнению с отжигом без внешних воздействий. Самая высокая стабильность к выдержке при повышенной температуре наблюдалась на образцах, прошедших нанокристаллизацию в присутствии довольно больших растягивающих напряжений. Сплавы $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ и $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$, прошедшие нанокристаллизацию в процессе ТМехО (170 МПа) при 620°С 20 мин., являются термически стабильными при температурах до 500°С. Отжики при температурах выше 500°С приводят к ухудшению магнитных свойств сплавов.

Обнаружено, что нанокристаллизация сплава $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{B}_4\text{Cu}_1$ в процессе ТМО или ТМехО с малыми растягивающими напряжениями (6 – 30) МПа приводит к уменьшению коэрцитивной силы сплава примерно в три раза, но не

обеспечивает термическую стабильность магнитных свойств при высоких температурах [52, 53]. Установлено, что оптимальным режимом нанокристаллизации исследуемого сплава для высокотемпературного применения (вплоть до 550°C) является нанокристаллизация в процессе ТМехО при температуре 620°C в течение 20 мин. с $\sigma = 250$ МПа. Высокая температурная стабильность магнитных свойств этого сплава по сравнению со сплавами без молибдена обусловлена выделением нанофазы (FeCoMo)В.

Введение в состав сплава на основе железа и кобальта тугоплавкого вольфрама позволили еще несколько повысить температуру стабильности материала [54]. Введение вольфрама в состав сплава $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{V}_4\text{Cu}_1$ привело к тому, что в структуре сплава $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{V}_4\text{Cu}_1$ появились отдельные крупные ОЦК зерна, во-первых, несколько меньшего размера (до 1 мкм), во-вторых, их существенно меньше, чем в сплаве без W [52]. Средний размер зерна в сплаве с W меньше, чем в сплаве без W, соответственно 4 и 10 – 11 нм.

Показано, что величина H_c образцов сплава с вольфрамом, прошедших нанокристаллизующий отжиг при отсутствии растягивающих напряжений, составляет порядка 250 – 300 А/м, что существенно выше, чем в предыдущих рассмотренных сплавах. Значение H_c уменьшается до величин 80 – 100 А/м при нанокристаллизации с $\sigma = 6 – 100$ МПа. Дальнейшее увеличение растягивающих напряжений в процессе отжига до 250 МПа приводит к росту коэрцитивной силы до 250–300 А/м. По-видимому, уменьшение H_c в процессе отжига под нагрузкой $\sigma = 6 – 100$ МПа связано с облегчением процессов перемагничивания за счет возникновения в образцах продольной магнитной анизотропии. Дальнейший рост H_c с увеличением σ более 100 МПа при ТМехО, по всей вероятности, обусловлен ростом упругих напряжений в образцах.

Увеличение температуры отжига до 670 – 750°C не улучшает термическую стабильность магнитных свойств по сравнению с образцами, нанокристаллизованными при 620°C [55]. Оптимальными условиями кристаллизующего отжига, приводящего к термостабильности сплава $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_2\text{W}_2\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{V}_4\text{Cu}_1$ при 570°C, являются: температура 620°C, выдержка 20 мин. и растягивающее напряжение (170 – 250) МПа.

Таким образом, на сегодняшний день наилучшей термической стабильностью магнитных свойств обладает сплав с добавкой наиболее тугоплавкого элемента, вольфрама, температура плавления которого составляет $T_{\text{плав}} = 3380^\circ\text{C}$, что существенно выше, чем у других легирующих компонентов, таких как молибден, ниобий, гафний, цирконий.

В Институте физики металлов и в Институте геофизики УрО РАН выполняли совместные исследования [56, 57] по выявлению возможностей использования аморфных и нанокристаллических материалов с заданными функциональными характеристиками в качестве сердечников феррозондов. В частности, трехкомпонентные скважинные магнитометры-инклинометры используются для поисков и разведки месторождений железа, цветных и благородных металлов, алмазов и углеводородов, а также для решения технологических задач на нефтегазовых месторождениях. При проведении геомагнитных исследований специфика измерений требует скважинной аппаратуры не только высокочувствительной, но и надежной, стабильно работающей в условиях повышенных температур (температура в скважине может достигать 350°C). Специфика измерений при каротаже сверхглубоких скважин тре-

бует стабильности магнитных свойств сердечников феррозондов к многократным температурным воздействиям при высоких требованиях к чувствительности прибора.

Принцип работы магнитометра основан на измерении временных интервалов между импульсами, возникающими при перемагничивании сердечника феррозонда переменным магнитным полем, создаваемым в обмотке возбуждения первичного преобразователя. Измеряемое внешнее постоянное магнитное поле смещает рабочую точку таким образом, что перемагничивание сердечника в одном полупериоде наступает раньше, а в другом — позднее на время, пропорциональное измеряемому магнитному полю. Длительность фронта импульса перемагничивания не должна превышать 1 мкс. Этот параметр феррозонда определяется, главным образом, материалом его сердечника.

Исследования показали, что для сплава, находящегося в аморфном состоянии, выходной сигнал неустойчив во времени. После отжига аморфного сплава на нанокристаллическое состояние выходной сигнал становится устойчивым. После термообработки в постоянном магнитном поле на выходном сигнале появляются дополнительные «ступеньки», ухудшающие работу магнитометра и увеличивающие погрешности измерения. Термообработка в переменном магнитном поле ($f = 50$ Гц), приложенном при температуре перехода сплава из аморфного состояния в нанокристаллическое, дает самое низкое значение коэрцитивной силы $H_c = 0.56$ А/м и устойчивый выходной сигнал магнитометра. Амплитуда сигнала несколько увеличивается. Все перечисленное свидетельствует о том, что ТМО в переменном поле является наиболее оптимальной обработкой для сердечников феррозондов времяимпульсного магнитометра на основе нанокристаллических сплавов типа файнмет.

2.2. Высокопрочные магнитные материалы для гистерезисных двигателей

В приводах сепараторов, используемых в ядерной энергетике, биологии, медицине и других областях техники находят широкое применение высокоскоростные гистерезисные двигатели с роторами из магнитотвердых материалов. При скоростях вращения роторов более 100 тыс. об/мин. на материал ротора действуют очень большие центробежные силы, способные привести к его разрушению. Поэтому в качестве роторов высокоскоростных гистерезисных двигателей традиционно используются пружинные стали типа 60С2ХА или высокопрочные конструкционные стали типа Н18К9М5Т (ВКС) [58]. Они обеспечивают необходимый уровень механических свойств (предел прочности более 1300 МПа, относительное удлинение, характеризующее пластичность, не ниже 2%), но как магнитотвердые материалы не могут обладать значениями коэрцитивной силы выше 30 А/см. Поэтому КПД таких двигателей оказывается низким. С другой стороны, известные сплавы на основе тройной системы Fe-Cr-Co по магнитным характеристикам пригодны для изготовления роторов гистерезисных двигателей [59, 60], и они обладают относительно высокими механическими свойствами. Однако после термообработки, необходимой для формирования высоких значений коэрцитивной силы, материал становится хрупким, а предел прочности составляет лишь около 700 МПа [61]. Таким образом, в числе известных магнитотвердых материалов отсутствуют магниты, обладающие достаточной прочностью, в то же время среди высокопрочных материалов неиз-

вестны аналоги с необходимыми магнитными гистерезисными свойствами. Требования к материалам для высокоскоростных гистерезисных двигателей, а также свойства наиболее перспективных материалов приведены в [62]. В ИФМ УрО РАН на основе сплава Fe-Co-Cr с использованием методов легирования, пластической деформации и отжига получены нанокристаллические материалы, обладающие высокими механическими свойствами (прочностью и пластичностью) и уровнем магнитных гистерезисных свойств, оптимальным для высокоскоростных гистерезисных двигателей.

2.2.1. Дисперсионное твердение в Fe-Cr-Co

В стандартной технологии производства магнитов Fe-Cr-Co высокие гистерезисные свойства формируются в процессе низкотемпературного отжига при 600 – 650°C, в результате которого происходит дисперсионное твердение (старение) – спинодальный распад с формированием модулированной структуры [63,64]. Спинодальный распад наблюдается в сплавах, содержащих от 12 до 17 вес. % Co и от 20 до 24 вес. % Cr [65,66]. При отжиге однородный α -твердый раствор, сформированный путем закалки из области высоких температур, распадается на α_1 - и α_2 -фазы. Фаза α_1 обогащена кобальтом и обладает высокими значениями намагниченности и температуры Кюри. Фаза α_2 обогащена хромом и является слабо магнитной [67,68]. Модулированная структура сплава, подвергнутого дисперсионному твердению, состоит из наноразмерных чередующихся областей фаз α_1 и α_2 . Основным механизмом появления коэрцитивной силы в сплавах Fe-Cr-Co является различие намагниченности выделяющихся при распаде α_1 - и α_2 -фаз. Постоянные магниты, полученные в процессе отжига сплавов Fe-Cr-Co, изотропны, и поэтому уровень их магнитных гистерезисных свойств невысок. Значения остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения могут быть увеличены путем пластической деформации образцов в процессе низкотемпературного отжига.

Разработано большое количество составов системы Fe-Cr-Co, используемых в качестве магнитотвердых материалов. Магнитная твердость сплавов формируется в результате дисперсионного твердения, наблюдающегося в концентрационных пределах 21 – 33 вес. % Cr; 5 – 25 вес. % Co; остальное Fe. С целью улучшения магнитных характеристик они легируются преимущественно α -образующими элементами в небольшом количестве (от 0.5 до 3%). Магнитные свойства таких сплавов хорошо изучены и широко обсуждаются в публикациях и патентной литературе [69,70]. Наилучшие магнитные гистерезисные свойства реализованы на монокристалле состава Fe-22Cr-18Co-3Mo: остаточная индукция $B_r = 1.58$ Тл, коэрцитивная сила $H_c = 72$ кА/м, максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max} = 91$ кДж/м³ [71].

Сплавы Fe-Cr-Co после закалки от высоких температур на α -твердый раствор являются пластичными, но имеют невысокий уровень прочности и малую коэрцитивную силу. В процессе низкотемпературного отжига по мере углубления степени распада на α_1 - и α_2 -фазы происходит рост коэрцитивной силы и увеличение предела прочности до ~700 МПа [61]. Однако при этом наблюдается возрастание хрупкости сплавов. Величина относительного удлинения δ сплавов Fe-Cr-Co, обработанных для достижения максимальной коэрцитивной силы, обычно не превышает 1–2%. Такие материалы не применимы в роторах высокоскоростных гистерезис-

ных двигателей. Необходимо добиваться значительного увеличения как прочности, так и пластичности данных магнитотвердых сплавов.

2.2.2. Влияние добавок W и Ga на прочность и пластичность

Повышенными прочностными характеристиками обладают сплавы Fe-Cr-Co, легированные элементами с ограниченной растворимостью в твердом растворе на основе Fe или присутствующими в растворителе в виде атомов внедрения. Такие добавки увеличивают дефектность решетки, повышая тем самым внутренние напряжения, и как следствие — прочность сплава. В группу сплавов на основе Fe с ограниченной растворимостью входят сплавы с добавками таких элементов как V, Mo, W, Si, Ti.

Введение молибдена положительно сказывается на гистерезисные магнитные свойства сплавов Fe-Cr-Co уже при малых концентрациях легирующего элемента [72]. В [73] предложен дисперсионно-твердеющий магнитотвердый сплав на основе системы Fe-Cr-Co легированный молибденом и вольфрамом, имеющий следующий состав (в мас. %): Cr (25–40); Co (15–35); Si (0–12); Mo (0–20); W (0–20); остальное Fe. Сплав обладает необходимыми для работы гистерезисных двигателей магнитными характеристиками и значительно более прочный, чем обычные сплавы Fe-Cr-Co. Однако его порог хрупкого разрушения оказывается очень низким. С целью повышения пластичности можно вводить небольшие количества γ -образующих элементов, обеспечивающих присутствие в структуре сплавов (либо в одной из фаз α_1 или α_2 , либо в межфазной прослойке) остаточного аустенита, повышающего пластичность. К таким элементам можно отнести Ni, Cu, Al, Ta, Nb, Ga [74, 75].

При разработке нового высокопрочного магнитотвердого материала на основе Fe-Cr-Co были применены следующие подходы. В качестве одного из упрочняющих факторов использовали легирование ванадием и вольфрамом, уменьшение растворимости которых в твердом растворе при понижении температуры приводит к выделению дополнительных фаз, оказывающих влияние как на прочностные, так и на магнитные свойства [76]. В качестве другого фактора, оказывающего упрочняющее воздействие на α -твердый раствор, использована холодная пластическая деформация при прокатке в лист с различной степенью обжатия $\epsilon = 40, 60, 80\%$. Из работ [77, 78] известно о положительном влиянии Ga на повышение коэрцитивной силы. В частности, предполагается, что галлий в процессе распада мигрирует в обогащенную хромом α_2 -фазу, увеличивая магнитную изоляцию сильномагнитной α_1 -фазы, оказывая тем самым влияние на магнитное взаимодействие. По нашему мнению, присутствие галлия в межфазной прослойке может оказывать влияние также и на механические свойства сплава. Для формирования высококоэрцитивного состояния проводили дисперсионное твердение по различным оптимизированным режимам для каждого из деформированных сплавов.

В таблице 2.4 приведен условный предел текучести сплавов Fe-Cr-Co, легированных ванадием и вольфрамом, непосредственно после закалки, а также после закалки с последующей холодной деформацией с различной степенью обжатия. Видно, что в состоянии сразу после закалки ванадий практически не влияет на прочностные характеристики, в то время как введение вольфрама приводит к заметному росту предела текучести. По-видимому, V растворяется в решетке исходного сплава, в то время как W имеет ограниченную растворимость, в результате чего в сплаве

с 9 вес. % вольфрама могут выпадать упрочняющие фазы. Холодная деформация во всех сплавах приводит к росту предела текучести. Наиболее существенный рост условного предела текучести до значения $\sigma_{0,2} = 1200$ МПа наблюдается на сплавах, легированных вольфрамом, после деформации при $\epsilon = 60\%$. При оптимальной деформации прочностные свойства сплавов с W значительно превосходят свойства сплавов, легированных ванадием.

Таблица 2.4
Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) сплавов, легированных V и W, в зависимости от степени деформации ϵ

Состав, вес. % (Fe остальное)			Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа			
Cr	Co	Легир. добавка	Закалка 1250°C	Деформация ϵ , %		
				40	60	80
22	15	–	480	700	650	680
22	15	V 3	410	700	710	930
22	15	V 9	480	750	740	980
22	15	W 3	500	700	710	930
22	15	W 9	680	810	1200	1000

Старение приводит к дополнительному улучшению механических свойств. В таблице 2.5 представлены магнитные и механические свойства сплавов, легированных V и W, после закалки, деформации с оптимальной степенью 60% и старения. После проведенных обработок сплав с 9% W обладает великолепными прочностными свойствами. В этом сплаве процессы упрочнения происходят значительно интенсивнее, и $\sigma_{0,2}$ достигает значения 1570 МПа при $H_c = 100$ А/см. Поэтому большинство сплавов для последующих исследований содержали в качестве упрочняющего компонента 9% W и были подвергнуты холодной пластической деформации на 60%.

Таблица 2.5
Магнитные и механические свойства сплавов Fe-Cr-Co, легированных V и W, подвергнутых последовательно обработкам: закалка от 1250°C + деформация 60% + дисперсионное твердение

Состав, вес. %			Характеристика			
Cr	Co	Легир. добавка	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	M_m , А м ² /кг	H_c , А/см
22	15	–	1080	720	160	30
22	15	V 3	1170	980	132	30
22	15	V 9	1100	850	128	65
22	15	W 3	1200	820	130	60
22	15	W 9	1800	1570	126	100

Диаграмма растяжения сплава Fe-22Cr-15Co-9W после оптимальных обработок приведена на рисунке 2.8. Видно, что при наличии высоких значений условного

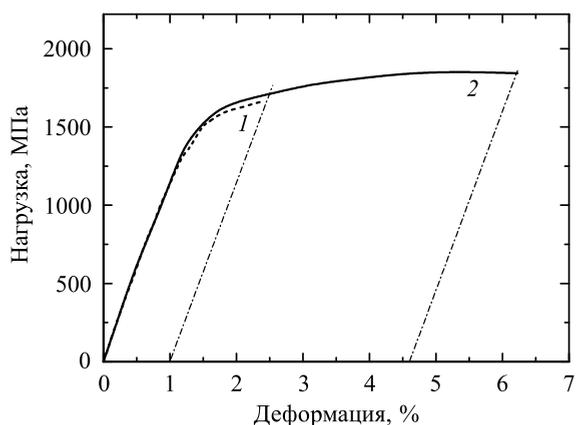


Рис. 2.8. Диаграмма растяжений сплава Fe-22Cr-15Co-9W (штриховая кривая 1) и сплава Fe-23Cr-16Co-8W-0.5Ga (кривая 2)

предела текучести данный сплав не имеет необходимого ресурса пластичности. Для снижения хрупкости было проведено дополнительное легирование сплавов галлием в количестве от 0 до 4%.

Сравнение прочностных характеристик сплава с 9 вес. % W и сплава, дополнительно легированного 0.5 вес. % Ga, (рис. 2.8, кривая 2) показывает, что начальные участки диаграмм растяжения практически совпадают. Величина $\sigma_{0,2}$ в сплаве с Ga лишь незначительно превышает соответствующее значение для сплава без Ga. Однако при дальнейшем увеличении нагрузки поведение сплавов разительно отличается. Сплав без добавки Ga разрушается при достижении значения деформации 1%. В то же время для легированного галлием сплава наблюдается протяженная область пластического течения, и разрушение происходит лишь при относительном удлинении 4.6%. Этот фактор очень благоприятен для применения сплава в высокоскоростных гистерезисных двигателях, поскольку он препятствует хрупкому разрушению ротора. В результате проведенных исследований был предложен и запатентован высокопрочный магнитотвердый сплав, содержащий одновременно вольфрам и галлий, состава (в мас. %): Cr (21 – 23); Co (14 – 16); W (8 – 11); Ga (0.5 – 3); Fe — остальное [79, 80].

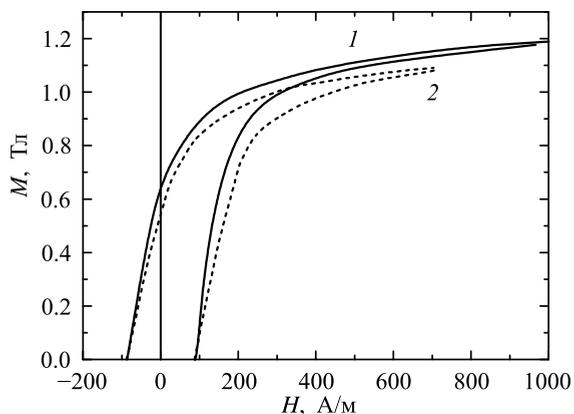


Рис. 2.9. Гистерезисные свойства сплавов Fe-22Cr-15Co-9W (кривая 1) и Fe-23Cr-16Co-8W-0.5Ga (кривая 2)

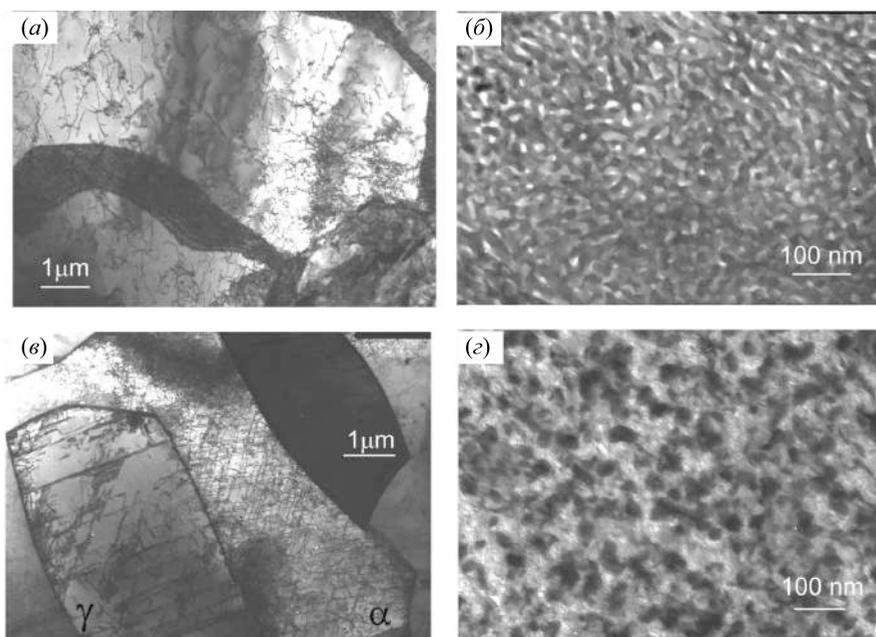


Рис. 2.10. Электронно-микроскопические снимки структуры сплава Fe-22Cr-15Co (а, б) и Fe-23Cr-16Co-8W-0.5Ga (в, г) после закалки от 1150°С (а, в) и после оптимальных обработок (б, г)

Измерение петель магнитного гистерезиса сплавов с добавками W и W-Ga (рис. 2.9) показало, что величины намагниченности насыщения и коэрцитивной силы этих сплавов близки между собой. Вероятно, структуры сплавов находятся на одинаковой стадии распада. Величина M_s не превышает 1.2 Тл, в то время как для сплавов Fe-Cr-Co без добавок она достигает 1.5 Тл [63]. Поскольку исследованные сплавы содержат 9% немагнитных добавок, то при выделении этих добавок в чистом виде следовало бы ожидать величины $M_s \sim 1.35$ Тл. Значительно меньшая наблюдаемая намагниченность насыщения свидетельствует о том, что легирующие элементы способствуют формированию немагнитной γ -фазы, что подтверждается структурными исследованиями.

На рисунке 2.10 приведены электронно-микроскопические снимки базового сплава Fe-22Cr-15Co и сплава Fe-23Cr-16Co-8W-0.5Ga. Непосредственно после закалки базовый сплав представляет собой преимущественно α -твердый раствор (рис. 2.10а), в то время как в сплаве с W и Ga присутствует значительное количество немагнитной γ -фазы (рис. 2.10в). В состоянии после оптимальных обработок в базовом сплаве формируется модулированная структура (рис. 2.10б). Выделяются две фазы, которые отличаются как по составу, так и по магнитным свойствам. Все зерна выделившихся фаз имеют размер (20 – 60) нм. В сплаве с W и Ga в процессе прокатки и дисперсионного твердения также происходит распад твердого раствора. Однако микроструктура, представленная на рисунке 2.10г, не может рассматриваться как модулированная структура. Она представляет собой нанокристаллический композит, состоящий из нескольких фаз. Помимо основной ОЦК фазы в образце наблюдаются участки ГЦК γ -фазы, двойникованные и сильно деформированные. Размеры некоторых выделений чрезвычайно малы, не превышают 5 нм. Вероятно, формирование нанокompозита обеспечивает высокие механические свойства сплава.

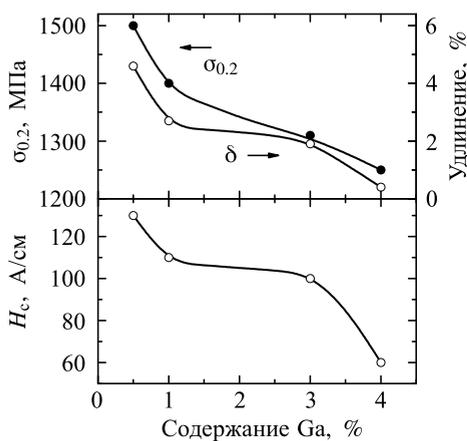


Рис. 2.11. Влияние Ga на магнитные и механические свойства сплава Fe-22Cr-15Co-9W

Уменьшение коэрцитивной силы может быть следствием количественных изменений в соотношении намагниченности сильномагнитной и слабомагнитной фаз, поскольку именно эти параметры являются ответственными за формирование высококоэрцитивного состояния в тройных Fe-Cr-Co сплавах. Изменение может происходить двумя путями. Во-первых, путем перераспределения компонент между α_1 - и α_2 -фазами, что не должно было бы приводить к снижению относительного удлинения. Во-вторых, путем диффузии компонент в межфазное пространство, куда также мигрирует и Ga. Диффузионные процессы при таком перераспределении могут зависеть от увеличения толщины прослойки галлия на границе двух фаз. При большом количестве галлия межзеренные связи могут нарушаться и приводить к хрупкому разрушению образца. Умеренное (на 20%) снижение прочности также может быть следствием ослабления межзеренной связи. Доказательства этого были получены в ИФМ УрО РАН при проведении мессбауровских и рентгенографических исследований [81, 82]. Обработка спектров ЯГР позволила оценить влияние Ga на составы фаз. Чем больше содержание Ga в сплаве, тем выше содержание Cr в сильномагнитной фазе. Введение галлия затрудняет диффузию хрома. Это может быть обусловлено тем, что Ga образует в сплавах ковалентно-металлические связи, препятствующие диффузии атомов. Так как содержание Ga в сплаве мало, а его влияние на пластические свойства значительно, то можно предполагать, что его атомы распределяются в объеме неравномерно: они могут, например, локализоваться в периферийных областях выделений, декорируя их, и это улучшает пластичность. С увеличением концентрации Ga, он, возможно, образует сегрегации и удерживает больше хрома в сильномагнитных областях, что приводит к ухудшению пластичности и магнитных свойств.

2.2.3. Сплавы с пониженным содержанием Co и Cr

Эффективность работы дискового ротора высокоскоростного гистерезисного двигателя в первую очередь зависит от его удельной намагниченности M_m . Действительно, в гистерезисном двигателе вращающий момент возникает в результате отставания направления намагниченности постоянного магнита, намагниченного статором, от направления намагничивающего поля статора. Величина вращающе-

На рисунке 2.11 приведены зависимости магнитных и механических свойств образцов после закалки, холодной деформации и дисперсионного твердения, от содержания галлия в сплавах. При изменении содержания галлия значения намагниченности остаются практически неизменными. Это свидетельствует об отсутствии немагнитных γ - и σ -фаз, которые могли бы также повлиять и на механические свойства сплава. Однако при этом происходит значительное снижение коэрцитивной силы, предела текучести и относительного

го момента зависит от площади петли гистерезиса материала, которая определяется коэрцитивной силой, намагниченностью насыщения и прямоугольностью петли гистерезиса. Поскольку допустимая величина H_c задается полем статора и не может быть изменена в широких пределах, вращающий момент в первую очередь определяется намагниченностью материала.

Спинодальный распад в сплавах Fe-Cr-Co происходит при определенном количественном соотношении основных компонент. Модулированные структуры удается сформировать при содержании Cr не ниже 21%. При меньшем содержании хрома в тройном сплаве выпадает немагнитная γ -фаза, и модулированные структуры не формируются [83]. В то же время, как видно из рисунка 2.9, модулированная структура, характерная для традиционных Fe-Cr-Co сплавов, не является необходимой в случае высокопрочного магнитотвердого материала с умеренными значениями коэрцитивной силы, оптимальная величина которой для роторов гистерезисных двигателей не превосходит 150 кА/м. Поэтому для увеличения намагниченности высокопрочных магнитотвердых сплавов Fe-Cr-Co, легированных W и Ga, мы предложили использовать составы значительно более богатые железом, с концентрациями Cr и Co, которые выходят за рамки традиционных составов [84].

Составы сплавов, магнитные и прочностные характеристики после оптимальных режимов обработки приведены в таблице 2.6. Видно, что практически все магнитные и механические характеристики сплавов с пониженным содержанием хрома удовлетворяют требованиям к материалам роторов гистерезисных двигателей. При уменьшении содержания хрома в сплаве намагниченность M_m возрастает от 120–125 А м²/кг до 150–160 А м²/кг. Заметно повышается относительное удлинение δ , в ряде случаев выше 5%.

На рисунке 2.12 приведены значения удельной намагниченности и коэрцитивной силы сплавов с 12–13% Co и 8–9% W в зависимости от содержания Cr. Видно,

Таблица 2.6

Магнитные и механические свойства сплавов после оптимальной обработки

Состав сплава, вес. %					Магнитные свойства		Механические свойства		
Cr	Co	W	Ga	Fe	M_m , А м ² /кг	H_c , А/см	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
22	10	9	0.5	ост.	128	114	1650	1200	3.0
20	12	9	0.5	ост.	123	140	1650	1300	3.5
20	14	9	0.5	ост.	130	135	1500	1200	3.4
20	12	9	0.5	ост.	120	131	1600	1350	4.3
18	14	9	0.5	ост.	137	141	1800	1300	5.4
18	12	9	0.5	ост.	140	140	1620	1300	5.2
16	12	9	0.5	ост.	144	117	2000	1400	5.6
15	13	8	0.5	ост.	157	96	1610	1250	5.8
14	12	10	0.5	ост.	145	120	1650	1300	4.9
14	13	8	0.5	ост.	157	77	1620	1200	3.6
14	13	10	0.5	ост.	150	97	1700	1200	3.2

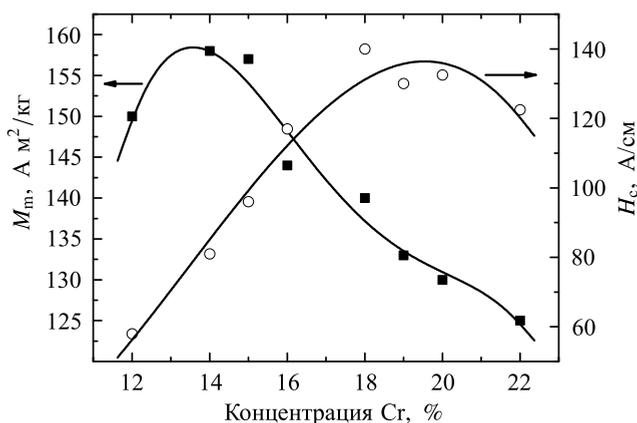


Рис. 2.12. Зависимости удельной намагниченности и коэрцитивной силы сплавов от содержания хрома

что магнитные характеристики изменяются немонотонно. Максимальные значения намагниченности наблюдаются в сплавах с 14 – 15% Cr, тогда как максимальные значения коэрцитивной силы — при 18 – 20% Cr. Результаты позволяют ориентироваться в выборе составов сплавов в зависимости от величины намагничивающего поля гистерезисного двигателя, которое должно, по крайней мере, в три раза превосходить значение коэрцитивной силы. Область пересечения кривых на рисунке 2.12 следует признать оптимальной по магнитным свойствам; она соответствует сплавам с содержанием хрома около 16%.

Из таблицы 2.6 видно, что и максимальные значения прочностных характеристик также отмечаются в области составов с 15–18% Cr. Таким образом, на сплавах с пониженным содержанием хрома получено рекордное сочетание механических характеристик $\sigma_B = 2000$ МПа, $\sigma_{0.2} = 1400$ МПа, $\delta = (5 - 6)\%$ и магнитных параметров $M_s = (150 - 160)$ $A \cdot m^2/kg$, $H_c = (90 - 140)$ A/cm [85].

Для установления причин формирования высоких функциональных свойств был исследован фазовый состав сплавов методом рентгеноструктурного анализа. Все сплавы после закалки от 1150°C содержали твердый раствор на основе α -Fe с ОЦК решеткой с параметрами (2.880 – 2.883) Å; в некоторых сплавах присутствовало также небольшое количество твердого раствора на основе γ -Fe. В процессе холодной деформации образцов γ -фаза исчезла. После низкотемпературного старения образцов на рентгенограммах присутствовали очень широкие линии одного твердого раствора на основе α -Fe с параметром решетки (2.871 – 2.869) Å и очень слабые линии фазы богатой вольфрамом [85].

На рисунке 2.13 приведены электронные микрофотографии структуры и электронограммы сплавов Fe-16Cr-12Co-9W-0.5Ga и Fe-22Cr-15Co-9W-0.5Ga в состоянии с оптимальными свойствами. Темные включения на обеих микрофотографиях — богатая вольфрамом фаза. В сплаве с меньшим содержанием Cr и Co структурные составляющие мельче: рефлексы α -фазы на рисунке 2.13б представляют собой дуги, распадающиеся на мелкие точки. Рефлексы богатой вольфрамом фазы образуют почти сплошные окружности (как известно [75], между решетками фаз имеется ориентационная связь). В сплаве Fe-22Cr-15Co-9W-0.5Ga α -фаза присутствует как монокристалл, а рефлексы богатой вольфрамом фазы имеют вид крупных точек.

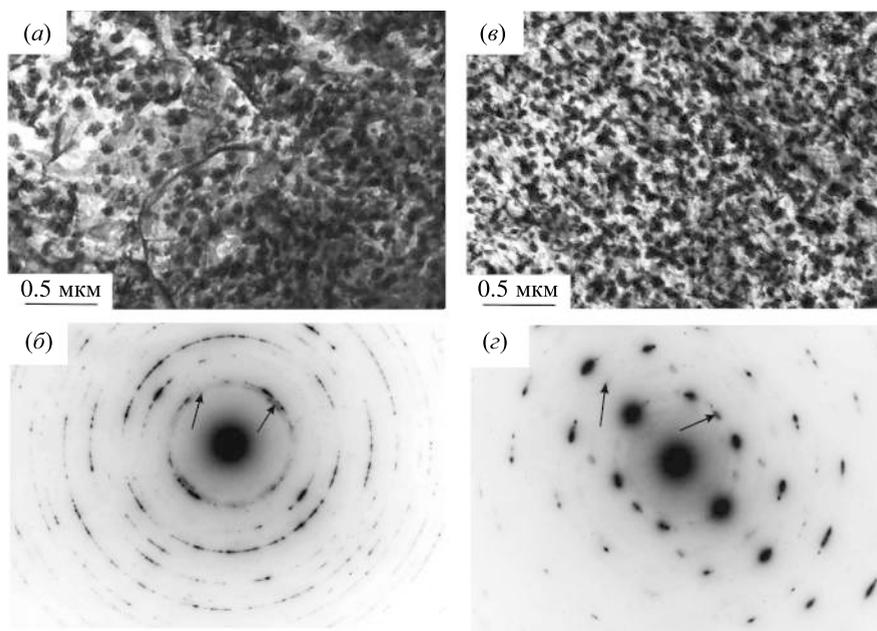


Рис. 2.13. Электронная микрофотография структуры (а, е) и электронограмма (б, з) образцов Fe-16Cr-12Co-9W-0.5Ga (а, б) и Fe-22Cr-15Co-9W-0.5Ga (е, з) после обработки на оптимальные свойства. Стрелками показано положение рефлексов богатой вольфрамом фазы, остальные рефлексы — α -фаза

Из диаграммы состояний тройных сплавов Fe-Cr-Co [65,66] следует, что сплавы, содержащие не более 18% Cr и 14% Co, должны при 600°C находиться в области однородных твердых растворов. В них не должно быть сильномагнитной α_1 и слабомагнитной α_2 фаз, которые вследствие разницы намагниченностей могли бы внести свой вклад в формирование гистерезисных магнитных свойств. Следовательно, механизм формирования коэрцитивной силы в малохромистых сплавах отличается от известного механизма для тройных Fe-Cr-Co сплавов с модулированной структурой.

В таблице 2.7 приведены магнитные и механические свойства сплава Fe-15Cr-12Co-8W-0.5Ga, прошедшего низкотемпературное старение после холодной деформации, в зависимости от степени деформации. Из таблицы 2.7 видно, что по мере увеличения степени деформации наблюдается значительный рост прочностных характеристик и одновременно снижение относительного удлинения, что вполне

Таблица 2.7
Влияние степени деформации ϵ , предшествующей низкотемпературному отжигу, на магнитные и механические свойства сплава Fe-15Cr-13Co-8W-0.5Ga

ϵ , %	M_m , А м ² /кг	H_c , А/см	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
60	156	93	1000	500	8.2
70	157	96	1700	1150	5.6
80	153	94	1700	1300	4.8

объяснимо появлением различного рода несовершенств, увеличением дефектности структуры и т. д. Однако независимо от степени деформации величина коэрцитивной силы в исследуемом сплаве остается неизменной. Постоянство значений коэрцитивной силы при наблюдаемом росте прочностных свойств, находящихся в прямой зависимости от дефектности структуры, является свидетельством того, что в этой системе сплавов, легированных вольфрамом и галлием, изменяется природа высококоэрцитивного состояния. В отсутствие модулированной структуры, действует механизм формирования коэрцитивной силы, связанный преимущественно с различием намагниченностей образующихся фаз. В сплавах присутствуют нанокристаллические выделения богатой вольфрамом фазы, которая, согласно данным [86], при комнатной температуре парамагнитна. Если перемагничивание образцов осуществляется путем смещения доменных границ, то выделения богатой вольфрамом парамагнитной фазы могут препятствовать смещению, тем самым обеспечивая коэрцитивную силу в 100 – 150 А/см.

2.3. Нанокристаллические материалы для постоянных магнитов

Магнитотвердые материалы — это сплавы и химические соединения, относящиеся к классу ферро- и ферримагнетиков и отличающиеся большой коэрцитивной силой H_c (условно больше 400 А/м). Магнитотвердые материалы являются основой для изготовления постоянных магнитов и устройств магнитной записи информации. Спектр коммерческих магнитотвердых сплавов для постоянных магнитов, используемых в наноструктурном состоянии, достаточно широк. К ним относятся дисперсионно-твердеющие сплавы Fe-Ni-Co-Al, Fe-Cr-Co, Fe-Co-V, Sm-Co-Fe-Cu-Zr, сплавы благородных металлов Fe-Pt и Co-Pt со структурой типа L1₀, и сплавы R-Fe-B ($R = \text{Nd, Pr}$), получаемые быстрой закалкой.

Необходимость достижения нанометрового диапазона структуры магнитотвердых материалов связана с особенностями реализации механизмов высококоэрцитивного состояния, к которым относятся: (1) задержка смещения доменных границ, (2) задержка возникновения и роста зародышей и (3) задержка вращения векторов спонтанной намагниченности. В данном разделе рассматриваются физические причины зависимости коэрцитивной силы H_c от размера зерен в магнитотвердых материалах, способы получения в них нанокристаллической структуры и примеры формирования H_c в некоторых материалах для постоянных магнитов.

2.3.1. Зависимость коэрцитивной силы от размера зерен

Теоретическим пределом для остаточной индукции B_r магнитотвердого материала является намагниченность насыщения $\mu_0 M_s$, а для коэрцитивной силы по намагниченности — поле анизотропии H_A . В таблице 2.8 приведены значения $\mu_0 M_s$, H_A и температуры Кюри T_C ряда основных магнитотвердых материалов. Сочетанием наиболее высоких значений $\mu_0 M_s$ и H_A при комнатной температуре обладают редкоземельные интерметаллические соединения SmCo₅, Sm₂Co₁₇, Nd(Pr)₂Fe₁₄B, проявляющие одноосную магнитокристаллическую анизотропию. К сожалению, реализовать на практике значения $H_c = H_A$ не удастся в подавляющем большинстве случаев. Причина этого явления, известного как парадокс Брауна [87], заключается в том, что намагниченный до насыщения реальный монокристалл эллиптической

Таблица 2.8

Магнитные характеристики основных МТМ

МТМ	$\mu_0 M_s$, Тл	H_A , МА/М	T_C , °С	D_C , нм	D_a , нм	δ , нм	B_r , Тл	H_c , кА/М
BaFe ₁₂ O ₁₉	0.48	1.36	450	620	43	13.9	0.38	185
Fe-Ni-Co-Al	1.25	1.68	860	–	–	–	1.10	120
Fe-Cr-Co	1.35	1.68	650	–	–	–	1.20	72
CoPt	1.00	10.00	567	610	65	4.5	0.82	480
FePt	1.43	9.28	450	340	18.2	3.95	1.05	320
SmCo ₅	1.10	35.20	720	1170	28	2.64	0.93	1600
Sm ₂ Co ₁₇	1.25	5.60	920	420	24	5.74	1.12	1450
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	1.56	11.20	476	750	23	3.36	1.10	760
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.61	5.36	312	210	14.5	3.82	1.42	880
Pr ₂ Fe ₁₄ B	1.56	6.96	292	350	16.1	4.4	1.38	1200
α -Fe	2.17	–	770	15	10	220	–	–

формы и больших размеров не будет перемагничиваться по механизму необратимого однородного вращения магнитных моментов, рассмотренного Стонером и Вольфартом [88], согласно которому

$$H_c = H_A - (N_{\parallel} - N_{\perp})M_s, \quad (2.1)$$

где $H_A = 2K_1/M_s$, K_1 — константа магнитокристаллической анизотропии, N_{\parallel} и N_{\perp} — размагничивающие факторы вдоль длинной и короткой осей эллипсоида. В кристалле возникают доменные границы и соответствующие зародыши доменов обратной намагниченности, которые формируются вблизи разного рода дефектов, где локальные значения H_A существенно понижены. В этом случае H_c , обусловленная механизмом задержки возникновения и роста зародышей перемагничивания, составляет обычно 10–15% от величины H_A . Поскольку движение доменной границы возникшего и оторвавшегося от дефекта зародыша происходит легко внутри однофазного кристалла, то для получения высоких значений H_c необходимо обеспечить высокий уровень полей зародышеобразования и закрепления (пиннинга) доменной границы на дефектах. При этом значения H_c постоянного магнита определяются выражением типа (2.1), в котором перед первым и вторым членами стоят параметры α и $N_{\text{эф}}$, характеризующие локальное ослабление H_A и кооперативное действие размагничивающих полей в области возникновения зародыша, соответственно [89]. Действие механизма задержки роста зародышей перемагничивания в однофазных материалах распространяется на широкий диапазон размеров зерен D (10^2 – 10^5 нм), который зависит от значений H_A , совершенства кристаллической структуры и состояния границ зерен. С уменьшением D вероятность появления дефектов в зернах уменьшается, а относительная доля магнитной энергии, затрачиваемой на формирование границ зерен, увеличивается. Это сопровождается повышением H_c , как показано на рисунке 2.14. При некотором критическом размере зерен D_C , равновесное состояние которых фиксируется терморазмагничиванием, возникновение доменной

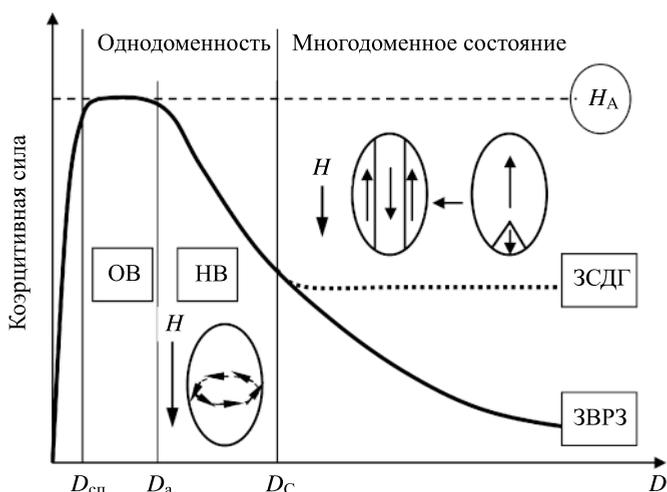


Рис. 2.14. Схематическое изображение зависимости коэрцитивной силы от размера зерен

структуры не происходит. Размер таких однодоменных зерен по Киттелло [90] определяется как $D_C = C \sqrt{AK_1} / (1 - \alpha)M_s^2$, где A — обменный параметр материала, а C и α — коэффициенты, которые для сферических зерен составляют 36 и ~ 0.5 , соответственно. Значения D_C приведены в таблице 2.8.

Достижение однодоменного состояния зерен в терморазмагниченном состоянии материала также не обеспечивает их перемагничивания необратимым однородным вращением с $H_c = H_A$. В диапазоне размеров зерен от D_C до D_a приложение размагничивающего поля вызывает в зернах энергетически более выгодное неоднородное распределение намагниченности типа закручивания (curling) или изгибания (buckling). В результате этого зерна переходят из однодоменного в квазиоднодоменное состояние. Неоднородное вращение сменяется на однородное только после достижения абсолютного размера однодоменности $D_a = c \sqrt{A/M_s}$ [91], где $c = 2.94$ для сферического зерна. Значения D_a также представлены в таблице 2.8. Для большинства магнитотвердых материалов они составляют около 20 нм. Как следует из рисунка 2.14, наиболее резкое увеличение H_c происходит в интервале $D_a < D < D_C$. Именно в этом интервале размеров от 10 до 200 нм достигаются наиболее высокие значения H_c нанокристаллических материалов. При очень малых размерах зерен наблюдается явление суперпарамагнетизма, которое сопровождается резким падением H_c при $D < D_{сп}$. При $D > D_C$, как уже отмечалось, формируется многодоменная структура, и в случае однофазных материалов низкие значения H_c обусловлены легким смещением доменных границ. Однако, если в зернах существует высокая плотность равномерно распределенных плоских дефектов (межфазные, антифазные, двойниковые границы и др.), то возможно увеличение H_c за счет действия механизма задержки смещения доменных границ [92]. Задержка происходит наиболее эффективно, когда ширина плоского дефекта, обеспечивающего градиент граничной энергии, совпадает с шириной доменной границы δ . Как следует из таблицы 2.8, значения δ для рассматриваемых материалов составляют менее 10 нм. Таким образом, для достижения высоких значений H_c в магнитотвердых материалах, перемагничивающихся по различным механизмам, следует формировать элементы структуры нанометрового масштаба.

Для получения нанокристаллической структуры в магнитотвердых материалах используются следующие основные способы: (1) структурные превращения (спинодальный распад, распад твердого раствора, упорядочение по типу $A1 \rightarrow L1_0$); (2) быстрая закалка расплава; (3) интенсивные механические воздействия (механическое сплавообразование, механоактивация, интенсивная пластическая деформация кручением); (4) получение тонких пленок. Ниже рассмотрены механизмы, обеспечивающие получение высококоэрцитивного состояния в сплавах для постоянных магнитов на основе редкоземельных интерметаллидов.

2.3.2. Сплавы Sm-Co-Fe-Cu-Zr для высокотемпературных постоянных магнитов

Специфическая нанокристаллическая структура многокомпонентного сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr формируется при распаде твердого раствора. Высокотемпературный твердый раствор $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$ с гексагональной структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (2:17H) при температуре 800 – 850°C распадается на три неравновесные фазы: $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5} \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17-\alpha} + \text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_{5+\beta} + (\text{Sm}, \text{Zr})_2(\text{Co}, \text{Fe})_{7-\delta}$. Морфология образующейся наноструктуры показана на рисунке 2.15а. Она состоит из обогащенных железом ячеек $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17-\alpha}$ с ромбоэдрической кристаллической структурой 2:17R, по границам которых располагаются слои фазы $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_{5+\beta}$ с гексагональной структурой типа CaCu_5 (1:5). Ячейки по базисным плоскостям исходной структуры 2:17H разбиваются на двойниковые блоки, и по границам их стыка располагаются тонкие пластинки обогащенной цирконием Z-фазы с примерным составом $(\text{Sm}, \text{Zr})_2(\text{Co}, \text{Fe})_{7-\delta}$ и структурой типа PuNi_3 [93, 94]. Кристаллические решетки всех фаз когерентно сопряжены, а оси c , являющиеся осями легкого намагничивания в 2:17R и 1:5, параллельны друг другу. Медь преимущественно растворяется в фазе 1:5, в результате чего в ней резко понижаются уровень значений K и A . Возникающие градиенты граничной энергии являются причиной высоких значений H_c , обусловленной механизмом задержки смещения доменных границ.

В сплавах Sm-Co-Fe-Cu-Zr было обнаружено явление аномальной температурной зависимости H_c [95, 96], рисунок 2.15б. Значения $H_c(T)$ сплава, содержащего

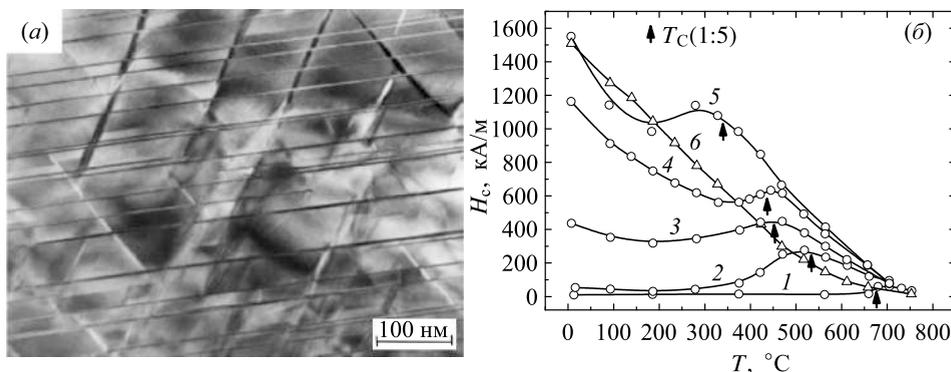


Рис. 2.15. Нанокристаллическая структура (а) и зависимость $H_c(T)$ сплавов Sm-Co-Fe-Cu-Zr (б), где для $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr}_{0.022})_{7.3}$ кривые на графике (б) соответствуют: $v = 0, y = 0$ (кривая 1); $v = 0, y = 0, 078$ (кривая 2); $v = 0, y = 0, 10$ (кривая 3); $v = 0, y = 0, 13$ (кривая 4); $v = 0, y = 0, 20$ (кривая 5); $v = 0, 21, y = 0, 78$ (кривая 6)

железо (сплав б на рис. 2.15б), монотонно уменьшаются с ростом температуры. В монокристаллах серии сплавов $\text{Sm}(\text{Co}_{0.978-y-y}\text{Fe}_y\text{Cu}_y\text{Zr}_{0.022})_{7.3}$, не содержащих железо ($y = 0$), с большим содержанием фазы 1:5 и различным содержанием меди были обнаружены максимумы H_c в области температуры Кюри фазы 1:5. Температуры максимумов H_c уменьшаются с увеличением концентрации меди.

Информацию о взаимодействии фаз можно получить из кривых размагничивания при различных температурах. В качестве примера на рисунке 2.16 показаны кривые размагничивания сплава 4 ($y = 0.13$), закаленного от 850°C . В области температур ниже 500°C перемагничивание контролируется пиннингом доменных границ, и кривые размагничивания имеют хорошую прямоугольность. По мере приближения к $T_C(1:5)$ коэрцитивная сила образца резко возрастает, но прямоугольность кривой размагничивания ухудшается. Появление перегиба на кривой размагничивания при 600°C вызвано наличием двух магнитных фаз с различной коэрцитивностью. В области температур от 600°C вплоть до $T_C(1:5)$ обменно-несвязанные фазы 1:5 и 2:17 перемагничиваются независимо зародышеобразованием. Магнитная изоляция, по-видимому, достигается за счет возникновения узких слоев с ослабленным обменным взаимодействием на границах раздела фаз 1:5 и 2:17. Выше $T_C(1:5)$ магнитотвердое состояние обеспечивается зародышеобразованием в фазе 2:17, и однородность гистерезисных магнитных свойств снова повышается.

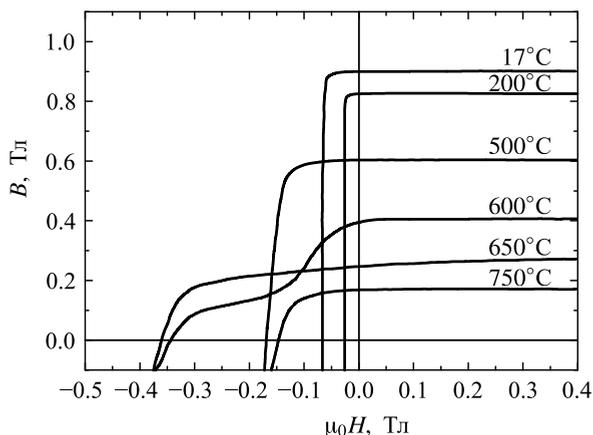


Рис. 2.16. Кривые размагничивания сплава $\text{Sm}(\text{Co}_{0.848}\text{Cu}_{0.13}\text{Zr}_{0.022})_{7.3}$ при повышенных температурах

Согласно предложенной модели, формирование обогащенных медью слоев с пониженными значениями T_C обусловлено влиянием межфазных упругих напряжений на границах раздела когерентно связанных фаз 1:5 и 2:17 [97]. На рисунке 2.17 приведены участки дифрактограмм сплавов с различным содержанием меди после закалки от 850°C и после дополнительного старения со ступенчатым понижением температуры до 400°C . Представлены линии (220), (004) и (600), (00.12) для фаз (1:5) и (2:17), соответственно. Видно, что сплавы содержат большое количество фазы 1:5, причем ее содержание увеличивается с ростом концентрации меди. Сильное увеличение параметра c кристаллической решетки фазы 1:5 с повышением y сопровождается заметным смещением линии (004) в сторону малых углов и приводит к полному ее слиянию с линией (00.12) фазы 2:17 в сплаве с $y = 0.2$. Таким образом, увеличение концентрации Cu в сплавах способствует существенно-

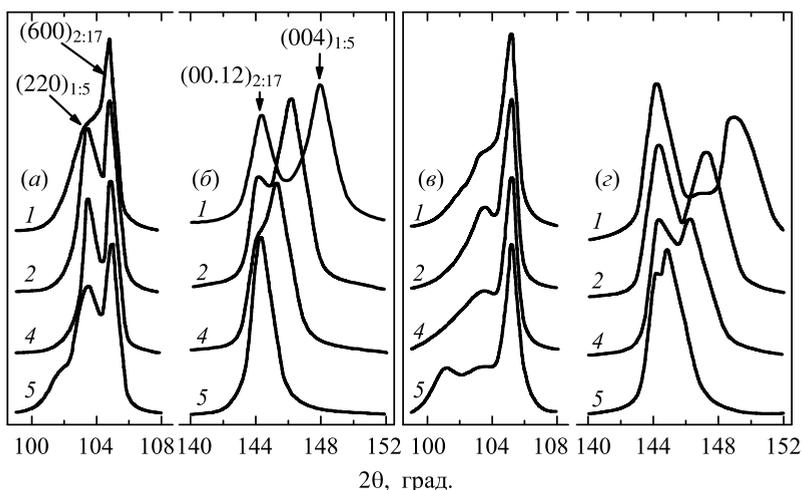


Рис. 2.17. Участки дифрактограмм сплавов $\text{Sm}(\text{Co}_{0.978-y}\text{Cu}_y\text{Zr}_{0.022})_{7.3}$ после закалки от 850°C (а, б) и ступенчатого старения (в, д). Содержание меди в сплавах: $y = 0$ (кривая 1), $y = 0.078$ (кривая 2), $y = 0.13$ (кривая 4), $y = 0.2$ (кривая 5)

му снижению межфазных деформаций и упругой энергии когерентно сопряженных фаз 1:5 и 2:17. После ступенчатого старения интенсивность линий 1:5 уменьшается, линия (004) этой фазы смещается в большие углы, а линия (220) заметно уширяется, что отражает дополнительное увеличение межфазных напряжений в ячеистой микроструктуре. Уменьшение межфазных напряжений в состаренных сплавах достигается за счет диффузии атомов меди на границу раздела фаз 1:5 и 2:17 и формирования там узких прослоек, обогащенных медью. На формирование таких прослоек указывает также появление дополнительной линии на дифрактограмме сплава 5 при $2\theta = 101^\circ$.

В сплавах без меди большое различие в параметрах c решеток фаз 1:5 и 2:17 приводит к тому, что когерентное сопряжение решеток осуществляется на протяженном отрезке Δx (рис. 2.18а). Вследствие этого, несмотря на большое различие в значениях граничной энергии $\Delta\gamma = \gamma_{1:5} - \gamma_{2:17}$, величина $H_c \sim \Delta\gamma/\Delta x$ имеет низкие значения. Добавка меди и формирование обогащенных медью прослоек на границе раздела фаз 1:5 и 2:17 монотонно уменьшает Δx (рис. 2.18б) и повышает H_c при комнатной температуре. В сплавах с промежуточной концентрацией меди при низких температурах коэрцитивная сила реализуется за счет пиннинга доменных границ на обогащенных медью прослойках фазы 1:5. При повышенных температурах ниже $T_C(1:5)$ коэрцитивная сила контролируется зародышеобразованием как в фазе 1:5, так и в 2:17. Наконец, в таких сплавах при $T > T_C(1:5)$, а также в сплавах с высокой концентрацией Cu и Fe при температурах выше комнатной перемагничивание осуществляется через механизм зародышеобразования в фазе 2:17. Таким образом, предложенная в [96] качественная модель правильно объясняет температурную зависимость различных сплавов Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Явление аномальной температурной зависимости коэрцитивной силы сплавов Sm-Co-Fe-Cu-Zr лежит в основе разработки высокотемпературных спеченных магнитов. В результате детальной оптимизации состава и режимов термической обработки были реализованы спеченные магниты $\text{Sm}(\text{Co}_{0.98-x-y}\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Zr}_{0.02})_{6.8-7.2}$ ($x = 0.08 - 0.12$; $y = 0.09 - 0.12$) с температурой эксплуатации до 550°C [98–101].

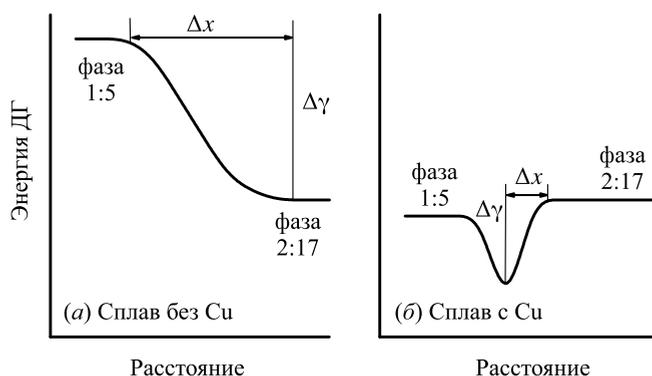


Рис. 2.18. Схема распределения энергии доменной границы в сплавах $\text{Sm}(\text{Co}_{0,978-y}\text{Cu}_y\text{Zr}_{0,022})_{7,3}$ без меди (а) и с добавкой меди (б)

Установлено, что при отжиге таких магнитов со ступенчатым понижением температуры T_{st} от 800 до 400°C скорость прироста их коэрцитивной силы резко увеличивается на начальной стадии ступенчатого отжига в области T_{st} , соответствующей $T_C(1:5) \sim 550^\circ\text{C}$ [102–105]. Причина эффекта связана с усилением межфазных напряжений на границе раздела когерентно сопряженных фаз 2:17 и 1:5 из-за аномалии коэффициента термического расширения фазы 1:5 в области ее температуры Кюри. Ускоренная встречная диффузия атомов Co и Fe из фазы 1:5 в 2:17, а Cu, наоборот, из фазы 2:17 в 1:5, компенсирует эти напряжения и в результате повышает H_c . Таким образом, межфазные напряжения являются одной из причин перераспределения элементов, усиления градиента граничной энергии и роста коэрцитивной силы при ступенчатом старении.

2.3.3. Нанокристаллические быстрозакаленные сплавы Nd-Fe-B

Сплавы системы $R\text{-Fe-B}$ на основе интерметаллического соединения $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) в настоящее время широко используются для получения высококоэрцитивных постоянных магнитов с рекордным значением максимального энергетического произведения, превышающим 400 кДж/м³. Благоприятное сочетание магнитных характеристик (температуры Кюри, намагниченности насыщения и константы одноосной магнитокристаллической анизотропии) интерметаллидов $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также металлургические особенности фазового равновесия в системе $R\text{-Fe-B}$, позволили разработать широкий спектр методов получения магнитотвердого состояния в этих сплавах. Магнитоанизотропные материалы с микрокристаллической структурой получают литьем, спеканием порошков и горячим прессованием слитков. Субмикрокристаллические и нанокристаллические материалы в виде порошков получают водородной обработкой и механическим сплавообразованием, в виде фрагментов лент — быстрой закалкой расплава, а в виде тонких пленок — различными методами напыления.

Порошки нанокристаллических сплавов $R\text{-Fe-B}$ используют преимущественно в качестве высококоэрцитивных наполнителей для магнитопластов. В зависимости от концентрации редкоземельного элемента рассматривают три группы сплавов $R\text{-Fe-B}$. К первой группе относят сплавы с высоким содержанием R , в которых нанокристаллы $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ окружены парамагнитными прослойками фазы, обогащенной R элементом. Магнитно изолированные зерна $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с размером $D < D_C$ перемаг-

ничиваются преимущественно по механизму необратимого вращения, что позволяет достаточно просто реализовать $H_c > 1600$ кА/м. К сожалению, все нанокристаллические сплавы R-Fe-B, получаемые как методом быстрой закалки расплава, так и механоактивацией, не обладают кристаллической текстурой, поэтому для материалов с магнитно изолированными зёрнами выполняется условие $B_r \leq \mu_0 M_s / 2$.

Вторая группа — сплавы стехиометрического состава $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В нанокристаллических стехиометрических сплавах $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ усиливается эффект обменного взаимодействия на границах зёрен. После намагничивания такого материала до насыщения и выключения поля возникает магнитная текстура, вызванная отклонением магнитных моментов от осей легкого намагничивания в каждом зёрне. В таком случае $B_r > \mu_0 M_s / 2$. Значения B_r могут быть дополнительно повышены, если в межзёрненное обменное взаимодействие включаются магнитомягкие зёрна с высоким значением $\mu_0 M_s$, например $\alpha\text{-Fe}$. При размере зёрен около 10 нм магнитотвёрдая фаза будет удерживать магнитомягкую фазу от перемагничивания.

Третья группа включает сплавы с низким содержанием R, состоящие из нанокристаллов $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ и (или) Fe_3B . Согласно теоретическим оценкам, нанокompозитные обменно-связанные магнитотвёрдые сплавы $\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ могут обладать гигантскими значениями максимального энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$, достигающими 600 кДж/м³ [106]. На практике удается реализовать лишь 80 – 200 кДж/м³ [107–110]. Значительное различие между предсказанными и реализованными значениями $(BH)_{\text{max}}$ обусловлено, главным образом, трудностью получения такой нанокристаллической структуры, которую рассматривают в теоретических моделях. Например, размер зёрен D в реальных нанокompозитных сплавах составляет 15 – 50 нм, что значительно больше размеров, используемых в моделях ($D \leq 10$ нм для магнитомягкой фазы) и необходимых для обеспечения сильного эффекта обменного взаимодействия на границах зёрен магнитотвёрдой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и магнитомягкого Fe.

2.3.3.1. Метастабильная фаза NdFe_7 в быстрозакаленном сплаве Nd-Fe-B

Нанокристаллические сплавы Nd-Fe-B в магнитотвёрдом состоянии традиционно получают быстрой закалкой расплава, применяя два подхода: (1) кристаллизация непосредственно из расплава с тщательной оптимизацией параметров процесса и (2) получение сплава в аморфном состоянии с последующей его кристаллизацией при отжиге. Первый подход обеспечивает более высокий уровень магнитных гистерезисных свойств, по сравнению со вторым [111–113]. В [114] было показано, что появлению нанокристаллической структуры в лентах быстрозакаленных сплавов $\text{Nd}_9(\text{Fe},\text{Co})_{85}\text{B}_6$ предшествует кристаллизация метастабильной фазы со структурой типа TbCu_7 (фаза 1:7). С целью выяснения особенностей формирования нанокompозитной структуры $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ был подробно изучен процесс кристаллизации при отжигах достехиометрических быстрозакаленных сплавов $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$ ($0 \leq x \leq 9$) [115].

Сплавы $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$ с различной концентрацией бора $0 \leq x \leq 9$ были приготовлены индукционной плавкой в атмосфере аргона и быстрой закалкой расплава спиннингованием на стальном колесе, поверхность которого вращалась со скоростью 22 м/с. Толщина лент из сплавов с $x = 0$ и 1 составляла 50 и 35 – 40 мкм соответственно, а толщина лент с $x \geq 3$ была 25 – 30 мкм. После закалки ленты были отожжены в вакууме при температурах T_a в течение 10 мин.

Рентгеноструктурный анализ показал, что ленты бинарного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91}$ после закалки состоят из $\alpha\text{-Fe}$, Nd и некоторых интерметаллических фаз. Основная интерметаллическая фаза — это фаза 1:7 [116]. На рисунке 2.19 показаны температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости лент быстроохлажденных сплавов, отожженных при различных температурах. В неотожженном сплаве широкий асимметричный пик при температуре около 115°C следует связывать с температурой Кюри фазы 1:7. Резкое необратимое уменьшение восприимчивости при температуре около 500°C указывает на фазовое превращение при нагреве, сопровождающееся значительным уменьшением количества $\alpha\text{-Fe}$. На рентгеновских дифрактограммах лент, отожженных при 500°C , появляются пики стабильной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Повышение T_a приводит к увеличению количества фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ($T_C \approx 70^\circ\text{C}$) и уменьшению содержания фазы 1:7. В лентах, отожженных при 780°C обнаружены $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, $\alpha\text{-Fe}$ и следы свободного Nd. Интересно отметить, что происходит значительное увеличение температуры Кюри фазы 1:7. Как показано на рисунке 2.20, с увеличением температуры отжига до 770°C значения T_C увеличиваются почти до 180°C , т. е. прирост по сравнению с состоянием непосредственно после закалки составляет около 65°C . Добавка в сплав 1 ат. % бора не изменяет последовательность превращений, за исключением появления небольшого количества тетрагональной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($T_C = 310^\circ\text{C}$) приблизительно при 600°C . Температура Кюри фазы 1:7 в этих лентах после закалки составляет около 145°C , и она также увеличивается с повышением T_a .

Результаты исследований изменения фазового состава быстроохлажденных лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$, отожженных в течение 10 мин. при температурах T_a , суммированы в виде неравновесной фазовой диаграммы (рис. 2.21). Сравнивая эту диаграмму с рисунком 2.20, можно увидеть, что уменьшение значений T_C фазы 1:7, происходящее с увеличением T_a для $x = 3$, а также некоторое замедление роста T_C в лентах с $x = 1$, соответствует температурам отжига, при которых появляется фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В лентах, содержащих 3 ат. % В или более, обнаружено небольшое количество $\alpha\text{-Fe}$, некоторое количество аморфной фазы, а также фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ (при $x \leq 5$) и фазы 1:7 (при $x \leq 7$). Количество аморфной фазы возрастает с увели-

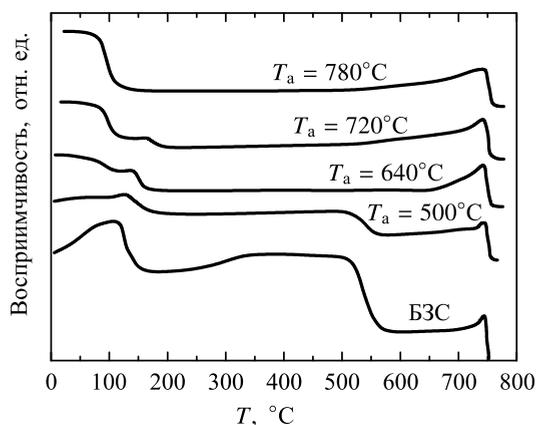


Рис. 2.19. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91}$ после закалки и отжига при разных температурах

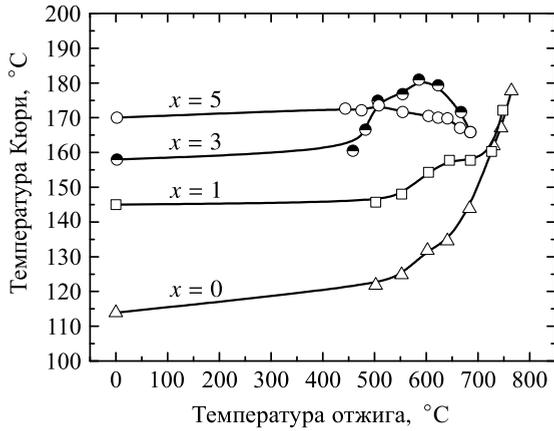


Рис. 2.20. Влияние температуры отжига на температуру Кюри фазы со структурой типа TbCu₇ в быстрозакаленных сплавах Nd₉Fe_{91-x}B_x

чением x , а температура отжига, при которой эта фаза полностью исчезает, также увеличивается приблизительно с 470°C для $x = 3$ до 600°C для $x = 9$.

Фаза Nd₂Fe₁₇, которая метастабильна для $3 \leq x \leq 5$, исчезает после отжига при 550°C, для $x = 3$, или при 475°C, для $x = 5$. В работе [114] было показано, что количество метастабильной фазы 1:7 в быстрозакаленных лентах Nd₉Fe₈₅B₆ увеличивается одновременно с кристаллизацией аморфной фазы. То же самое про-

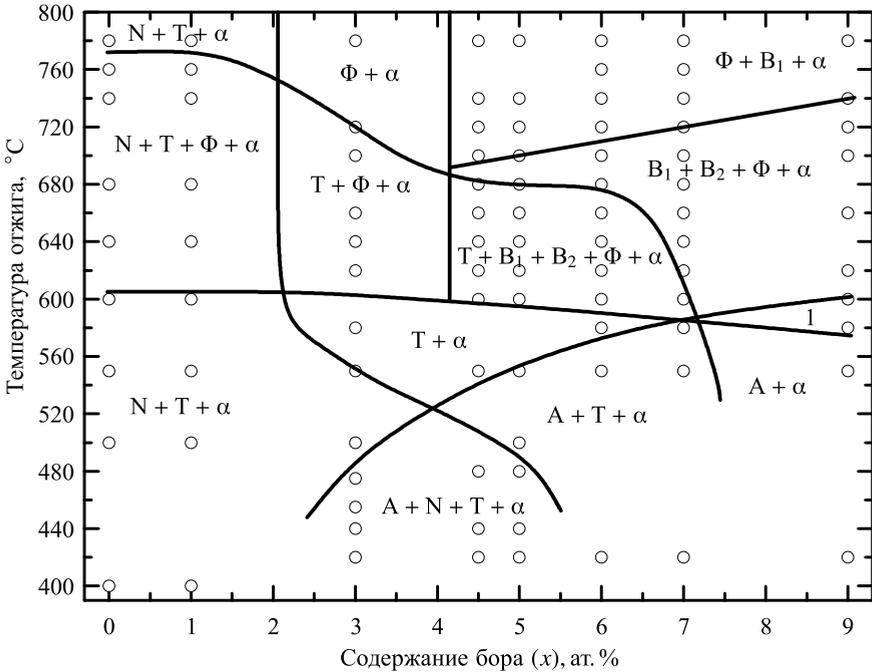


Рис. 2.21. Метастабильная фазовая диаграмма быстрозакаленных сплавов Nd₉Fe_{91-x}B_x, отожженных в течение 10 мин. А — аморфная фаза, N — Nd₂Fe₁₇, Т — фаза со структурой типа TbCu₇, α — ОЦК Fe, Φ- Nd₂Fe₁₄B, B₁ — Fe₃B, B₂ — Nd₂Fe₂₃B₃. Область 1 соответствует смеси фаз A + Φ + B₁ + B₂ + α

исходит в лентах с $3 \leq x \leq 5$. С увеличением x температура полного исчезновения фазы 1:7 монотонно уменьшается до 580°C при $x = 7$.

Температура отжига, при которой в быстрозакаленных сплавах появляется фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, монотонно уменьшается от 600°C для $x = 1$ до $\sim 580^\circ\text{C}$ для $x = 9$. В некоторых лентах следы этой фазы были обнаружены и при более низких значениях T_a , и мы приписываем этот факт неоднородности скорости охлаждения, имеющей место в процессе быстрой закалки.

В лентах с $x \geq 4.5$, по данным магнитной восприимчивости, одновременно с фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ появляются метастабильные фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ [117] и Fe_3B [118], которые имеют значения T_C равные 380 и 510°C , соответственно. Фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ распадается при $700 - 740^\circ\text{C}$, а фаза Fe_3B сохраняется вплоть до максимальной температуры отжига 780°C . В лентах с $x = 7$ присутствие этих фаз подтверждено рентгеновским фазовым анализом. В лентах с $x = 9$ количество каждого из метастабильных боридов, появляющихся при соответствующей температуре отжига, сравнимо с объемной долей фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Несмотря на значительное различие в температурах Кюри фазы 1:7 в быстрозакаленных лентах с различным содержанием бора, рентгеновская дифракция не обнаруживает различий в ее структуре. В качестве возможного объяснения увеличения T_C фазы 1:7 с ростом температуры отжига мы предполагаем, что (1) в быстрозакаленных лентах $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91}$ фаза 1:7 очень неоднородна; (2) области, обедненные Nd, имеют более низкие значения T_C ; (3) превращение фазы 1:7 в фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ начинается именно в таких областях. Таким образом, среднее значение T_C фазы 1:7 повышается. В то же самое время, повышение T_C с увеличением x возможно указывает на то, что фаза 1:7 содержит некоторое количество бора. Если внедрение бора действительно приводит к увеличению температуры Кюри фазы 1:7, то повышение T_C , наблюдаемое для $x = 3$ при $T_a \approx 475^\circ\text{C}$, может быть объяснено формированием новых обогащенных бором областей фазы 1:7 из аморфной фазы, которые кристаллизуются при той же самой температуре, и, по-видимому, обогащены бором. Наконец, вышеупомянутое уменьшение T_C для фазы 1:7, наблюдаемое одновременно с появлением фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, возможно представляет собой сдвиг среднего значения T_C областей 1:7 с различным содержанием бора, который происходит, когда области, обогащенные бором, преобразуются в фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

2.3.3.2. Увеличение остаточной индукции за счет межзеренного обменного взаимодействия

Построение неравновесной фазовой диаграммы в значительной мере способствовало пониманию зависимостей магнитных гистерезисных свойств нанокompозитных сплавов $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$ от температуры отжига. На рисунке 2.22 показана зависимость удельной остаточной намагниченности σ_r и коэрцитивной силы H_c от температуры отжига. Ленты непосредственно после закалки имели низкие значения σ_r и H_c . Последние начинают увеличиваться, когда в результате отжига появляется одноосная фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В лентах с $x \leq 6$ увеличение H_c с ростом T_a происходит очень резко, и оно фактически прекращается, когда T_a достигает температуры на 30 градусов ниже верхней границы области существования фазы 1:7. Значения σ_r при этом постепенно увеличиваются и достигают максимума после полного исчезновения фазы 1:7. В быстрозакаленных сплавах с $x = 9$, однако, значения H_c постепенно увеличиваются в диапазоне $T_a = 550 - 700^\circ\text{C}$, а значения σ_r

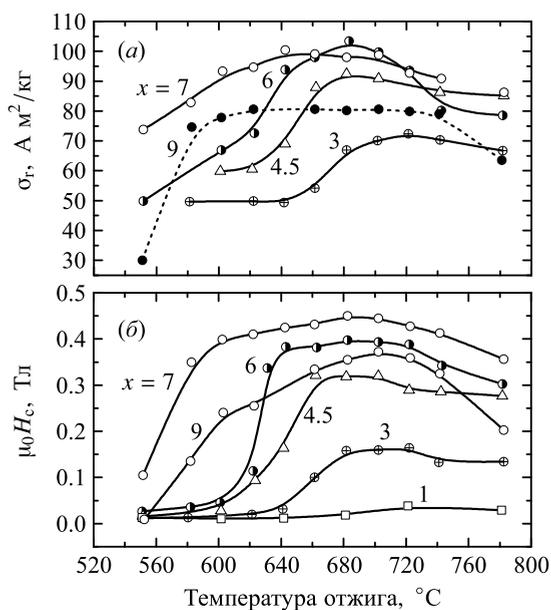


Рис. 2.22. Влияние температуры отжига на остаточную намагниченность (а) и коэрцитивную силу (б) быстроокаленного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$

резко возрастают в диапазоне $T_a = 550 - 580^\circ\text{C}$ и затем не изменяются вплоть до $T_a = 740^\circ\text{C}$. Температурные зависимости σ_r и H_c для лент с $x = 7$ объединяют в себе особенности зависимостей для лент с $x \leq 6$ и $x = 9$. Начальный резкий рост H_c меняется на постепенный в диапазоне $T_a = 580 - 680^\circ\text{C}$. Значения остаточной намагниченности имеют максимум при $T_a = 640^\circ\text{C}$.

Описанные выше зависимости могут получить простое объяснение, если принять во внимание, что с увеличением T_a форма кривых размагничивания $\sigma(H)$ для смеси невзаимодействующих магнитотвердых и магнитомягких фаз трансформируется вследствие уменьшения объемной доли магнитомягкой фазы. Если суммарная намагниченность этой двухфазной смеси не изменяется, то уменьшение количества магнитомягкой фазы приведет к постепенному увеличению остаточной намагниченности. Значения H_c начнут резко увеличиваться, когда парциальный вклад в намагниченность от магнитотвердой фазы начнет превышать вклад от магнитомягкой фазы. Такое поведение σ_r и H_c типично для лент с $1 \leq x \leq 6$. В качестве примера на рисунке 2.23 слева показаны кривые размагничивания для лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{86}\text{B}_5$. В лентах с $1 \leq x \leq 6$ аморфная фаза и фаза 1:7 являются магнитомягкими, и их количество уменьшается. В то же время количество $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B не уменьшается, когда значения σ_r и H_c увеличиваются. Действительно, коэрцитивная сила выходит на насыщение при температуре отжига, недостаточной для полного исчезновения фазы 1:7, тогда как максимум σ_r может быть достигнут только тогда, когда эта фаза исчезает.

Если уменьшение объемной доли магнитомягкой фазы приводит к уменьшению суммарной намагниченности двухфазной смеси, то мы вправе ожидать, что увеличение σ_r будет быстро завершено, и увеличение H_c будет задержано. Подобная картина наблюдается для лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{82}\text{B}_9$ (рис. 2.23 справа). В этом случае в качестве магнитомягкой фазы, очевидно, выступает фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$. Количество этой фазы максимально после отжига при 620°C , когда рост σ_r прекращается. После отжига

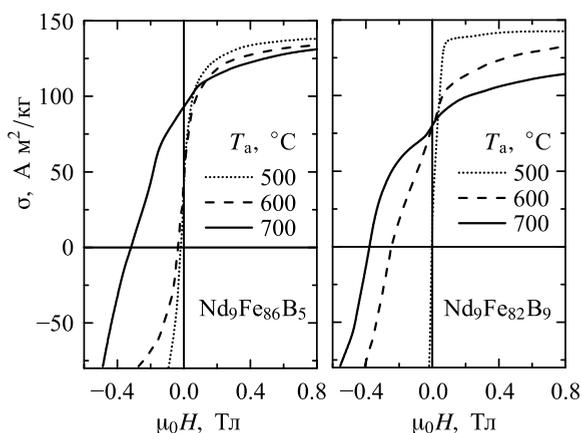


Рис. 2.23. Кривые размагничивания быстрозакаленных сплавов $\text{Nd}_9\text{Fe}_{86}\text{B}_5$ и $\text{Nd}_9\text{Fe}_{82}\text{B}_9$, после отжигов при 500, 600 и 700°C в течение 10 мин.

при 700°C объемная доля этой фазы становится очень маленькой, и H_c достигает своего максимума.

Таким образом, базируясь на анализе влияния T_a на магнитные свойства лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$ с концентрацией бора $1 \leq x \leq 9$ можно заключить, что аморфная фаза, 1:7 и фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ ведут себя как магнитомягкие компоненты в смеси обменно-несвязанных фаз. Что касается магнитотвердого компонента, то в его качестве, как предполагается, может выступать не только высокоанизотропная фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но также и низкоанизотропные ОЦК $\alpha\text{-Fe}$ и фаза Fe_3B , которая обладает анизотропией типа «легкая плоскость» [118]. Кооперативное перемагничивание фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3B предполагает обменное взаимодействие между их зернами. Многочисленные теоретические исследования (например, [119]) показали, что необходимым условием для кооперативного перемагничивания обменно-связанных магнитотвердых и магнитомягких зерен является небольшой размер последних. Очевидно, что матричная аморфная фаза, фаза 1:7, размер зерен которой по оценкам составляет около 1000 нм [114], и зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ не удовлетворяют этому условию.

На рисунке 2.24 показаны кривые $\sigma(T)$ для оптимально отожженных лент (сплошные линии). Можно видеть, что значительная часть намагниченности, измеренной в поле 720 кА/м, обусловлена вкладом фаз, не имеющих сильной одноосной анизотропии. Анализируя величину намагниченности лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{86.5}\text{B}_{4.5}$ при 500°C и предполагая, что в поле 720 кА/м зерна $\alpha\text{-Fe}$ намагничиваются до насыщения и парциальный вклад в намагниченность от фазы Fe_3B незначителен, мы можем оценить объемную долю $\alpha\text{-Fe}$ приблизительно в 30 вес. %. Вместе с тем, у соответствующей кривой размагничивания наблюдается лишь очень маленькая ступенька в области нулевого поля. Этот факт следует рассматривать как свидетельство обменного взаимодействия между зернами $\alpha\text{-Fe}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Критерии межзеренного обменного взаимодействия, которые базируются исключительно на анализе величины остаточной намагниченности, не подходят в полной мере для многофазных материалов [119, 120]. Действительно, значение удельной остаточной намагниченности $\sigma_r = 92.5 \text{ A m}^2/\text{kg}$ для лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{86.5}\text{B}_{4.5}$, может быть теоретически достигнуто без привлечения межзеренного обмена, добавляя 9.6 вес. % однодоменных зерен

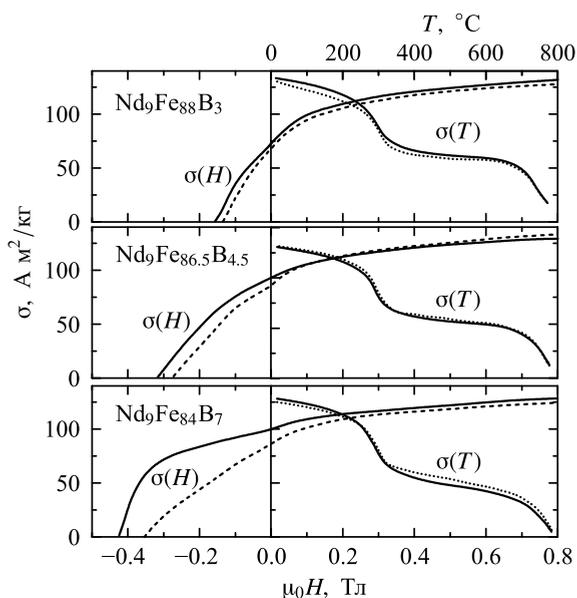


Рис. 2.24. Кривые намагничивания и зависимости $\sigma(T)$, измеренные в поле 720 кА/м для отожженных оптимально (сплошные кривые) и при 780°С (штриховые кривые) быстрозакаленных сплавов $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$

α -Fe ($\sigma_s = 219 \text{ A м}^2/\text{кг}$, теоретическое значение $\sigma_r = 0.832\sigma_s$) в изотропный ансамбль однодоменных зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\sigma_s = 166 \text{ A м}^2/\text{кг}$, теоретическое значение $\sigma_r = 0.5\sigma_s$). Однако кривая намагничивания такой смеси в нулевом поле должна иметь ступеньку примерно $0.38\sigma_r$.

Когда температура отжига превышает 700°С, значения σ_r и H_c лент уменьшается. Отжиг при 780°С не приводит к значительному изменению в объемных долях фаз. Уменьшение значений H_c может быть вызвано огрублением зерен магнитомягкой фазы [119]. Наиболее вероятно, этой фазой является α -Fe, единственная стабильная среди магнитомягких фаз, обсужденных выше. Поскольку кривые $\sigma(H)$ остаются достаточно гладкими, нет особых причин предполагать ослабление обменного взаимодействия на границах зерен. Более вероятно, происходит формирование зародышей перемагничивания в центральных областях больших зерен магнитомягкой фазы [119].

Рисунок 2.25 показывает влияние содержания бора на магнитные свойства оптимально отожженных лент $\text{Nd}_9\text{Fe}_{91-x}\text{B}_x$. При $x < 5$ ленты содержат смесь фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{-Fe}$ и имеют низкий уровень гистерезисных свойств. Преимущество лент с $x = 6 - 7$ связано с более высокой объемной долей фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. При $x > 7$ ухудшение свойств связано с образованием метастабильного борида Fe_3B . Кроме того, нужно отметить, что свойства отожженных быстрозакаленных лент невыгодно отличаются от таковых, полученных закалкой с оптимальной скоростью [107]. Полученные данные позволяют предполагать, что именно формирование метастабильных фаз 1:7 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ во время отжига быстрозакаленных лент ответственно за этот факт. Распад этих двух фаз заканчивается при относительно высоких температурах, и поэтому невозможно исключить чрезмерный рост зерен фазы α -Fe. Закалка сплавов с оптимальной скоростью, вероятно, позволяет избежать формирования нежелательных метастабильных фаз.

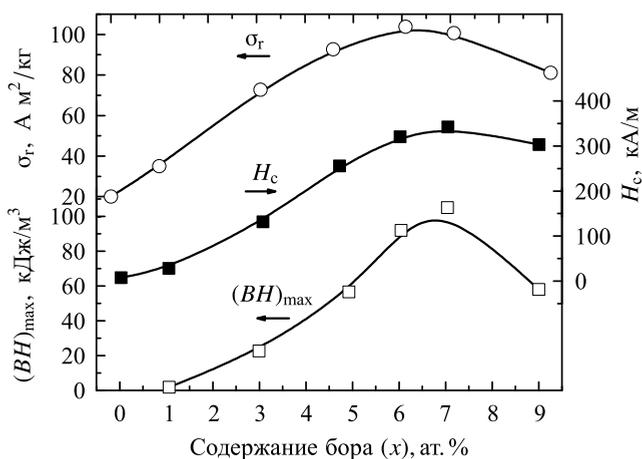


Рис. 2.25. Остаточная намагниченность, коэрцитивная сила и максимальное энергетическое произведение для оптимально отожженных быстроокаленных сплавов $Nd_9Fe_{91-x}B_x$

Таким образом, при кристаллизации быстроокаленных сплавов $Nd_9Fe_{91-x}B_x$ с $x \leq 7$ обнаружена метастабильная фаза со структурой типа $TbCu_7$. Температура распада этой фазы составляет приблизительно $770^\circ C$ для лент из бинарного сплава Nd_9Fe_{91} и монотонно уменьшается с увеличением содержания в них бора. Установлено, что температура Кюри фазы 1:7 увеличивается как с ростом содержания бора, так и с увеличением температуры отжига для лент без бора и лент низким содержанием бора. Формирование фазы $Nd_2Fe_{14}B$ сопровождается некоторым уменьшением T_C фазы 1:7. Предполагается, что эти изменения в T_C вызваны изменениями среднего состава неоднородной по составу фазы 1:7. Показано, что оптимальные магнитные свойства лент $Nd_9Fe_{91-x}B_x$ с $1 \leq x \leq 9$, соответствуют микроструктуре обменно связанных зерен магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и магнитомягких фаз $\alpha-Fe$ и Fe_3B . Эта структура может быть получена кратковременным отжигом быстроокаленных лент. Температура отжига должна быть достаточно высокой для того, чтобы полностью подавить метастабильную фазу 1:7 в лентах с $x \leq 7$ и уменьшить объемную долю метастабильной фазы $Nd_2Fe_{23}B_3$ в лентах с $x > 7$, но не столь высокой, чтобы начался интенсивный рост зерен $\alpha-Fe$.

2.3.4. Нанокристаллические магнитотвердые сплавы $R-Fe-B$ ($R = Pr, Nd$), полученные методом интенсивной пластической деформации кручения

В период 1995–2005 годов лабораторией ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН совместно с ИФПМ УАТУ (г. Уфа) успешно освоен еще один способ достижения высококоэрцитивного состояния в сплавах $R-Fe-B$ [121–127], сочетающий интенсивную пластическую деформацию с последующим отжигом. Деформации подвергали как сплавы стехиометрического состава, так и достехиометрического ($R_2Fe_{14}B+Fe$) и застехиометрического ($R_2Fe_{14}B+R$) составов. Основная фаза $R_2Fe_{14}B$ исследуемых сплавов $R-Fe-B$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку (пространственная группа $P4_2/mnm$) и является хрупким материалом при температурах вплоть до $1000^\circ C$. Интенсивная пластическая деформация кручения (ИПДК) была реализована сдвигом под высоким квазигидростатическим давлением. Пластины литых сплавов подвергали сжатию между наковальнями Бриджмена

с давлением около 6 ГПа и числом оборотов n одной из наковален в диапазоне от 1 до 8. В результате систематических исследований установлена последовательность структурных превращений, происходящих в сплавах при ИПДК и последующих отжигах. Выявлены оптимальные условия формирования нано- и микрокристаллической структур, приводящих к возникновению высокоэрозионного состояния.

2.3.4.1. ИПДК литых сплавов Nd-Fe-B

Зерна основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в сплавах Nd-Fe-B сильно измельчаются уже на начальной стадии ИПДК, когда пластинки сплава сжимаются между наковальнями. Этот процесс развивается с увеличением числа оборотов наковален. На рисунке 2.26 показаны дифрактограммы стехиометрического сплава. В исходном состоянии, помимо основной тетрагональной фазы, сплав содержал около 3% α -Fe. С увеличением степени деформации наблюдается сильное уширение линий фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и линии (110) α -Fe, что является следствием как уменьшения размера зерна, так и увеличения остаточных упругих напряжений. Относительная интенсивность линии (110) α -Fe постоянно возрастает, и на дифрактограмме образца, деформированного при $n = 8$, отчетливо просматривается только эта сильно уширенная линия. Изменение параметра решетки α -Fe от 0.2866 нм в порошке исходного сплава до 0.2880 нм может свидетельствовать об образовании в деформированных образцах твердого раствора Nd и B на основе α -Fe.

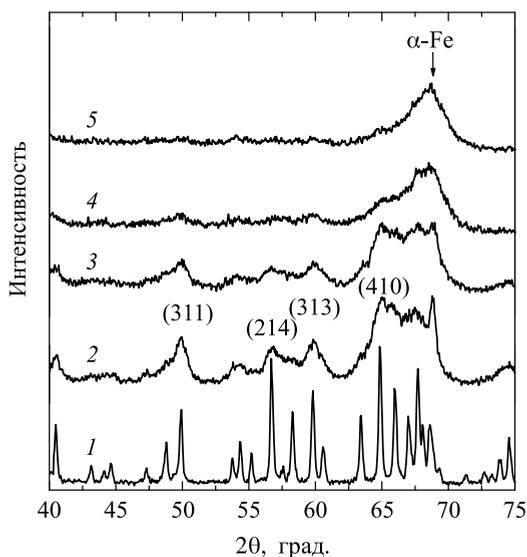


Рис. 2.26. Дифрактограммы исходного сплава $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ (кривая 1) и деформированных образцов: $n = 0.25$ (кривая 2); $n = 2.5$ (кривая 3); $n = 5$ (кривая 4); $n = 8$ (кривая 5)

Дополнительную информацию о структурных превращениях при ИПДК дают результаты термоманнитного анализа. На рисунке 2.27 показаны кривые температурной зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ сплава $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$. В соответствии с данными рентгенографического анализа недеформированный сплав (кривая *a*) состоял из 3% α -Fe и фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, имеющей температуру Кюри 300°C. С повышением степени деформации возрастает вклад в общую намагниченность от фазы α -Fe, и, кроме того, на кривых *b* и *в* появляется дополнитель-

ный перегиб при температуре около 150°C , свидетельствующий о появлении новой ферромагнитной фазы. Как известно, такую температуру Кюри имеет аморфная фаза Nd-Fe, обнаруживаемая в быстрозакаленных сплавах Nd-Fe-B [125]. Из расчета вклада отдельных фаз в общую намагниченность образца [126] следует, что в образце, деформированном при $n = 8$, содержится только 45% фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 22% $\alpha\text{-Fe}$, а остальной объем занимает вновь появившаяся аморфная фаза. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемое изменение фазового состава сплава $\text{Nd}_{11.7}\text{Fe}_{82.4}\text{B}_{5.9}$, происходящее под воздействием ИПДК, является результатом распада части фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную фазу.

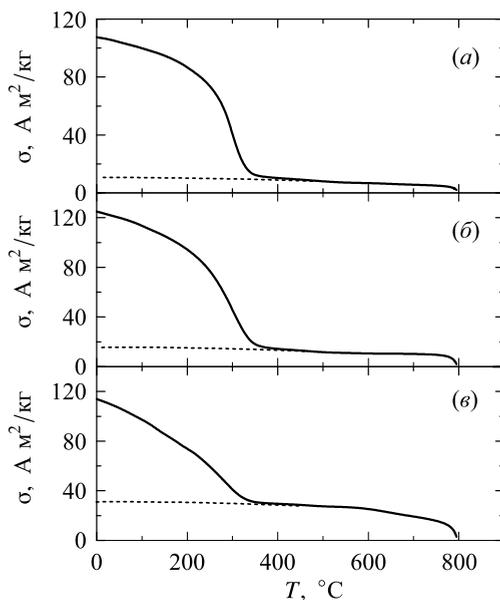


Рис. 2.27. Температурная зависимость намагниченности сплава $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$: (а) — исходное состояние; (б) — $n = 2.5$; (в) — $n = 8$. Пунктирная линия — вклад от $\alpha\text{-Fe}$

По данным электронно-микроскопических наблюдений распад фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ начинается уже на начальной стадии пластической деформации ($n = 0.25$) и сопровождается ее фрагментацией. На этой стадии деформации резко уменьшается средний размер зерен от ~ 100 мкм в исходном слитке до ~ 0.5 мкм. Структура деформированных образцов оказывается неоднородной на всех стадиях ИПДК. Вместе с кардинальным измельчением зерен появляются участки с нанокристаллической структурой, содержащие аморфную фазу. Электронно-микроскопические снимки и электронограммы образцов сплава $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ после деформации показаны на рисунках 2.28а и 2.28б, соответственно. В образце, деформированном при $n = 5$, наблюдаются в основном участки с зернами среднего размера около 100 нм, не имеющими четких границ и обладающими большим количеством дефектов (рис. 2.28а). На электронограмме, снятой с такого участка, видны сильно размытые в азимутальном направлении рефлексы фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В образце, деформированном при $n = 8$, преобладают участки с нанофазной структурой, размер структурных составляющих которой не превышает 10 нм (рис. 2.28б). Электронограмма с наноструктурного участка содержит интенсивные линии фазы $\alpha\text{-Fe}$ и диффузное гало с положением максимума в том интервале углов, где должны находиться основ-

ные Брэгговские отражения ГПУ фазы чистого Nd. Такое положение максимума диффузного гало означает, что формирующаяся аморфная фаза сильно обогащена Nd. Таким образом, участки с наноразмерной структурой являются в основном областями, в которых фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ распалась на $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную фазу под воздействием ИПДК при комнатной температуре. Области упруго-напряженных зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 2.28а) и области распавшегося сплава (рис. 2.28б) сосуществуют в образцах при всех степенях деформации $n > 0.25$, причем чем выше степень деформации, тем большую объемную долю составляют последние.

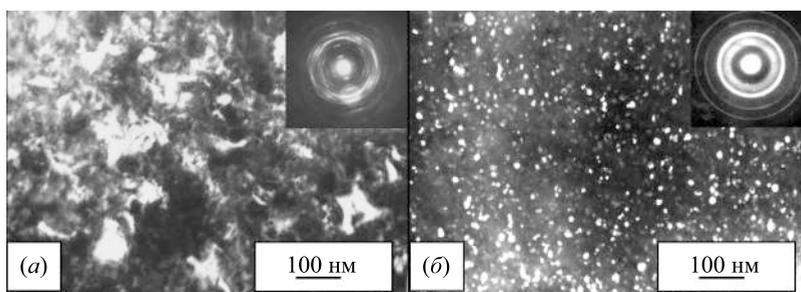


Рис. 2.28. Микроструктура и электронограммы образцов сплава $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ после деформации (а) при $n = 5$, (б) при $n = 8$

На интенсивность распада интерметаллического соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при ИПДК влияет присутствие дополнительных фаз в сплавах. Сплав достехиометрического состава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$ в исходном состоянии кроме основной тетрагональной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ содержит до 20% $\alpha\text{-Fe}$ и незначительное количество тетрагональной фазы NdFe_4B_4 , а в застехиометрическом сплаве $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70}\text{B}_{10}$ помимо вышеотмеченных фаз присутствует около 15% ГПУ Nd, но отсутствует $\alpha\text{-Fe}$. В достехиометрическом сплаве $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$ процесс распада происходит при меньшей степени ИПДК [126], а в сплаве с избытком Nd — при большей по сравнению со стехиометрическим сплавом. По-видимому, интенсивность распада фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ зависит от механических свойств дополнительных фаз, присутствующих в сплавах.

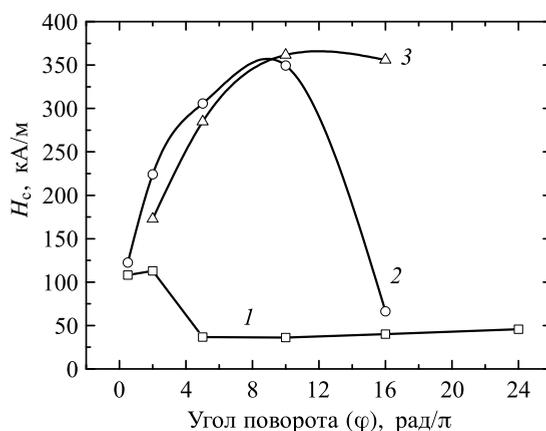


Рис. 2.29. Зависимость H_c образцов от степени деформации φ для сплавов: $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$ (кривая 1), $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ (кривая 2) и $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70}\text{B}_{10}$ (кривая 3)

Этот факт подтверждается видом зависимости коэрцитивной силы сплавов от степени их деформации, приведенной на рисунке 2.29. Рост H_c с увеличением степени деформации сплавов связан с уменьшением размера зерна фазы $Nd_2Fe_{14}B$, а снижение значений H_c после максимума обусловлено ее распадом и появлением значительной объемной доли магнитомягких фаз (α -Fe и аморфная фаза). Быстрее всего максимум H_c достигается в $Nd_9Fe_{84}B_7$ сплаве, а медленнее в сплаве, обогащенном Nd.

2.3.4.2. Формирование магнитной твердости и дополнительный распад упруго-деформированного соединения $Nd_2Fe_{14}B$ при отжиге

На вид зависимости коэрцитивной силы от температуры отжига существенное влияние оказывает степень деформации образцов (рис. 2.30). Низкие значения H_c образца $Nd_9Fe_{84}B_7$, содержащего большой объем распавшейся фазы $Nd_2Fe_{14}B$ в результате воздействия высокой степени деформации, практически не изменяются при $T_a < 500^\circ C$, однако при $T_a > 500^\circ C$ значения H_c резко возрастают. Это связано с восстановлением фазы $Nd_2Fe_{14}B$ в нанокристаллическом состоянии. Зерна фазы $Nd_2Fe_{14}B$ после отжига имеют форму, близкую к форме правильных многогранников, средний размер которых составляет около 35 нм.

Коэрцитивная сила образца 2 стехиометрического сплава, деформированного при $n = 5$ и имеющего после деформации максимальное значение H_c , монотонно снижается при увеличении температуры отжига. Такое поведение является общим и для всех других образцов исследованных сплавов, большую часть объема которых занимает упруго-деформированная фаза $Nd_2Fe_{14}B$. Например, на кривой 3 (рис. 2.30) для сплава $Nd_{20}Fe_{70}B_{10}$ отчетливо выявляется участок снижения H_c при $300 < T_a < 500^\circ C$. На первый взгляд это явление представляется аномальным, поскольку отжиг при этих температурах должен понижать плотность структурных дефектов и, следовательно, повышать H_c . С целью прояснения этого необычного поведения коэрцитивной силы были предприняты дополнительные электронно-микроскопические исследования.

Структурное состояние упруго-деформированной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ наблюдали после отжига образца непосредственно в колонне электронного микроскопа. На ри-

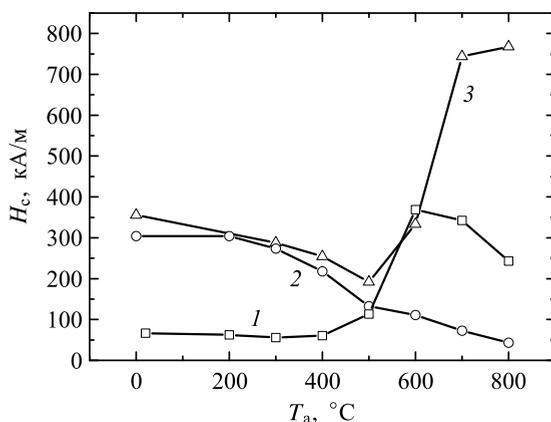


Рис. 2.30. Зависимость H_c деформированных образцов от температуры отжига T_a : $Nd_9Fe_{84}B_7$ ($\varphi = 16\pi$) (кривая 1), $Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}$ ($\varphi = 10\pi$) (кривая 2) и $Nd_{20}Fe_{70}B_{10}$ ($\varphi = 16\pi$) (кривая 3)

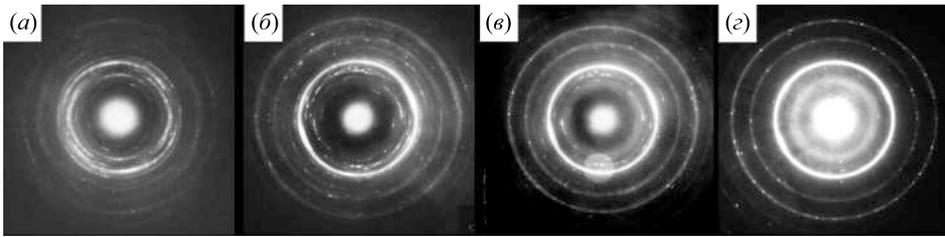


Рис. 2.31. Электронограммы, полученные с образца сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, нагреваемого в колонне электронного микроскопа от 300 до 600°C

сунке 2.31 представлены электронограммы, полученные с одного и того же участка фольги деформированного стехиометрического сплава после отжига образца при последовательно повышающихся температурах в диапазоне $300 < T_2 < T_3 < 600^\circ\text{C}$.

Электронограмма (рис. 2.31а) и вид микроструктуры этого участка в исходном состоянии ($T_1 = 20^\circ\text{C}$) соответствуют показанным на рисунке 2.28а. На электронограмме наблюдаются сильно размытые в азимутальном направлении рефлексы фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. После отжига при температурах T_2 и T_3 (рис. 2.31б и 2.31в, соответственно) интенсивность отражений фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ослабевает, но появляются и усиливаются рефлексы $\alpha\text{-Fe}$ и гало аморфной фазы. Электронограмма с фольги, отожженной при 600°C (рис. 2.31г), содержит только интенсивные отражения от аморфной фазы и $\alpha\text{-Fe}$. Таким образом, выявлено, что отжиг при $300 < T_a < 600^\circ\text{C}$ приводит к распаду упруго-напряженной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на $\alpha\text{-Fe}$ и аморфную фазу.

Дополнительный распад дефектной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, который начался еще под воздействием деформации при комнатной температуре, интенсифицируется отжигом при 300 – 500°C. Ускоренный сток вакансий на границы нанокристаллических зерен стимулирует диффузию атомов в веществе и инициирует новую стадию этого процесса. Дополнительный распад фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при таком отжиге приводит к большему размеру и более совершенной структуре зерен $\alpha\text{-Fe}$ по сравнению с нанокристаллами железа, формирующимися непосредственно после высокой степени ИПДК при комнатной температуре. Это затрудняет реакцию синтеза фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из продуктов распада ($\alpha\text{-Fe}$ и аморфная фаза) при температурах отжига 600°C и выше. Для полного восстановления фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в таких образцах необходимо как повышение температуры, так и увеличение времени отжига. Однако, наряду с синтезом соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при высоких температурах, происходит окисление Nd, которое в итоге препятствует полному восстановлению исходного фазового состава. Дефицит неодима и присутствие крупных зерен $\alpha\text{-Fe}$ в сплавах достехиометрического и стехиометрического состава приводят к тому, что значения H_c монотонно снижаются с увеличением температуры отжига (см. кривую 2 на рис. 2.30). Избыток неодима в образце сплава $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{70}\text{B}_{10}$ обеспечивает реакцию синтеза, причем растворение крупных кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ и формирование нанокристаллов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обуславливают рост H_c при $T_a > 500^\circ\text{C}$.

2.3.5. Интенсивная пластическая деформация быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$

Количественное различие расчетных и экспериментальных значений $(BH)_{\text{max}}$ обусловлено тем, что превращение аморфного сплава в кристаллический при отжи-

ге происходит в широком интервале температур (550 – 850°С) либо с сохранением остатков аморфной фазы, либо с формированием магнитомягких промежуточных фаз, таких как NdFe₇ и (или) Nd₂Fe₂₃B₃ [115, 116]. В результате кристаллизации формируются зерна фаз Nd₂Fe₁₄B и Fe с широким распределением по размерам, что и приводит к низким магнитным свойствам.

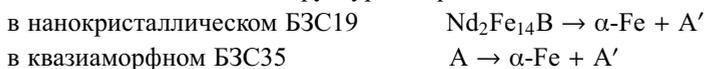
Модифицировать процесс кристаллизации аморфного сплава удастся путем его легирования Nb, Zr, Ti, С или комбинацией этих элементов. Такое легирование позволяет создавать множество дисперсно распределенных центров кристаллизации, что приводит к формированию однородной нанокристаллической структуры и улучшению магнитных гистерезисных свойств [128, 129].

Альтернативный метод воздействия на процесс кристаллизации основан на применении интенсивной пластической деформации лент достехиометрических быстрозакаленных сплавов Nd-Fe-B, полученных с различными скоростями закалки в нанокристаллическом, аморфно-нанокристаллическом и квазиаморфном состояниях [130–133]. В результате комбинированного внешнего воздействия на сплав Nd₉Fe₈₅B₆, включающего последовательное применение быстрой закалки, интенсивной пластической деформации и отжига, удастся не только улучшить магнитные гистерезисные свойства материала, но и получить компактные микромагниты, имеющие диаметр 6 – 15 мкм и толщину около 0.2 мкм. Такие магниты могут найти применение при разработке магнитных систем микроэлектроники и микромашин.

Ленты сплава Nd₉Fe₈₅B₆ были получены разливкой расплава на медное колесо, вращающееся со скоростями 19, 30 и 35 м/с, и обозначены как БЗС19, БЗС30 и БЗС35, соответственно. Набор фрагментов лент подвергали ИПДК с давлением около 6 ГПа и числом оборотов *n* от 1 до 8. Таким образом, при комнатной температуре получали компактные образцы в форме дисков толщиной около 0.2 мкм и радиусом 3 – 7 мкм.

На рисунке 2.32 и в таблице 2.9 представлены результаты термомагнитного анализа. Зависимости $\sigma(T)$ лент сплава Nd₉Fe₈₅B₆, закаленных со скоростями 19, 30 и 35 м/с до и после ИПДК дают наглядное представление о фазовом составе полученных образцов. Вклад в суммарную намагниченность, вносимую аморфной фазой, соединением Nd₂Fe₁₄B и α -Fe, значения температуры Кюри которых составляют, соответственно, 170, 310 и 770°С, можно выделить для каждой кривой $\sigma(T)$, как это показано, например, для БЗС30 на рисунке 2.32б.

Ленты БЗС19 содержат только фазы Nd₂Fe₁₄B и α -Fe. Под воздействием ИПДК интерметаллическое соединение Nd₂Fe₁₄B распадается на аморфную фазу и нанокристаллическое железо подобно тому, как это было выявлено для микрокристаллических сплавов Nd-Fe-B [124–127]. С увеличением степени ИПДК концентрация α -Fe повышается от 19 до 29%. В лентах БЗС35 содержится преимущественно аморфная фаза (А). Как показано на вставке рисунка 2.32в, ИПДК этого квазиаморфного сплава сопровождается резким возрастанием количества α -Fe и уменьшением объемной доли аморфной фазы. При *n* = 3 количество α -Fe достигает 42% и с дальнейшим увеличением степени деформации существенного изменения его объемной доли не происходит. Таким образом, в исследуемых быстрозакаленных сплавах имеют место два вида структурного распада:



где А' — аморфная фаза, обедненная железом по сравнению с А. В БЗС30 содер-

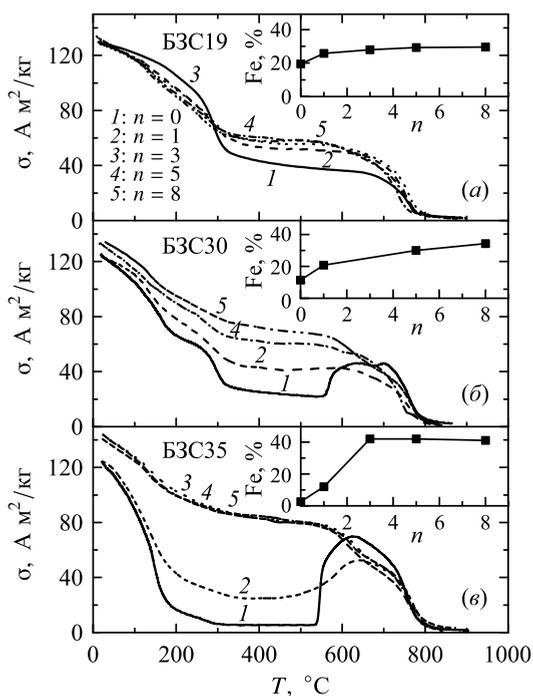


Рис. 2.32. Температурная зависимость удельной намагниченности сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$, закаленного со скоростями 19 (а), 30 (б) и 35 (в) м/с и подвергнутого ИПДК. На вставках — зависимости концентрации железа от числа оборота наковален n

жится примерно равное количество аморфной фазы и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и, следовательно, оба процесса распада приводят к монотонному возрастанию содержания железа с увеличением степени деформации.

При температуре выше 500°C в быстрозакаленных и деформированных образцах происходят необратимые структурные превращения, о чем свидетельствуют дополнительные изменения на кривых $\sigma(T)$. Кристаллизация аморфной фазы в БЗС30 и БЗС35 начинается при температуре около 550°C , на что указывает резкое повышение намагниченности, связанное с первичным процессом выделения $\alpha\text{-Fe}$. В деформированных образцах фазовые превращения начинаются также примерно при 550°C , однако они сопровождаются уменьшением объемной доли $\alpha\text{-Fe}$.

Таблица 2.9
Фазовый состав (масс. %) быстрозакаленных и деформированных образцов, определенный по данным термомагнитного анализа

n	БЗС19			БЗС30			БЗС35		
	A	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\alpha\text{-Fe}$	A	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\alpha\text{-Fe}$	A	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\alpha\text{-Fe}$
0	—	81	19	42	47	11	83	15	2
1	9	65	26	36	43	21	74	14	12
3	19	53	28	—	—	—	45	13	42
5	20	51	29	36	34	30	45	13	42
8	21	50	29	36	30	34	47	12	41

На рисунке 2.33 показаны снимки структуры сплавов БЗС19 и БЗС35, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии до и после ИПДК при $n = 5$. Ленты БЗС19 имеют типичную нанокристаллическую структуру зерен фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\alpha\text{-Fe}$ со средним размером зерна около 30 нм. Под воздействием ИПДК одна часть зерен фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ теряет кристаллическую огранку, а другая часть превращается в смесь аморфной фазы и нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}$ со средним размером зерна около 10 нм. Область распавшейся фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ можно видеть вверху справа на рисунке 2.33б. На электронограмме, полученной с этого образца, выявляются гало от аморфной фазы, интенсивные кольца $\alpha\text{-Fe}$ и отдельные точечные рефлексы от кристаллов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$.

Для БЗС35 выявлена аморфная структура с характерными диффузными кольцами на электронограмме (рис. 2.33в). После ИПДК в этом материале выделяется большое количество нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}$ со средним размером зерна около 10 нм (рис. 2.33г), а на электронограмме присутствует набор узких колец от $\alpha\text{-Fe}$ и широкое диффузное кольцо от фазы A' внутри кольца (110) $\alpha\text{-Fe}$.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 2.34) качественно согласуются с данными термомагнитного анализа и электронной микроскопии. В исходном состоянии БЗС19 содержит только две фазы: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\alpha\text{-Fe}$. По уширению линий на дифрактограмме можно определить, что средний размер зерен D этих фаз составляет ~ 22 нм. Для лент БЗС30 наблюдается повышение интенсивности над фоном в интервале углов $40 < 2\theta < 80^\circ$, что указывает на появление аморфной фазы. Широкое диффузное гало на дифрактограмме БЗС35 подтверждает, что аморфная фаза в этом материале является основной. На фоне гало выделяются широкие линии, которые свидетельствуют о присутствии в БЗС35 также небольшого количества фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\alpha\text{-Fe}$.

Интенсивность линий $\alpha\text{-Fe}$ существенно повышается в спектрах деформированных образцов (рис. 2.34б). После ИПДК линии $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ сильно уширяются, а их интенсивность уменьшается, исчезая при переходе от БЗС19 к БЗС35, при этом интенсивность гало несколько увеличивается. Отжиг деформированных образцов

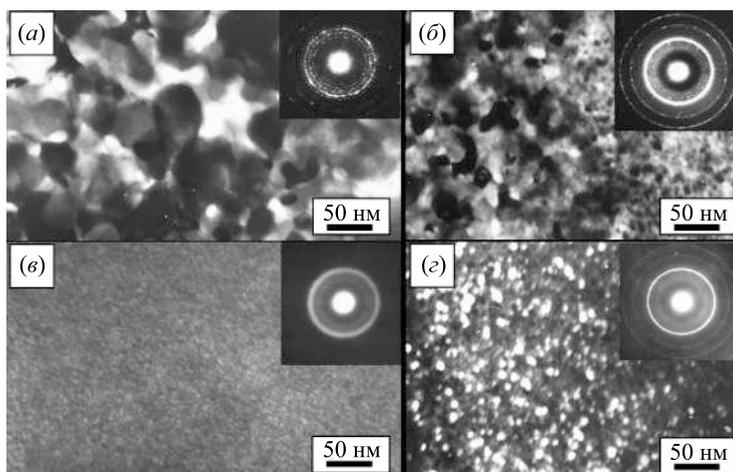


Рис. 2.33. Микроструктура быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ в исходных нанокристаллическом (а) и аморфном (в) состояниях и после ИПДК при $n = 5$: БЗС19 (б) и БЗС35 (г)

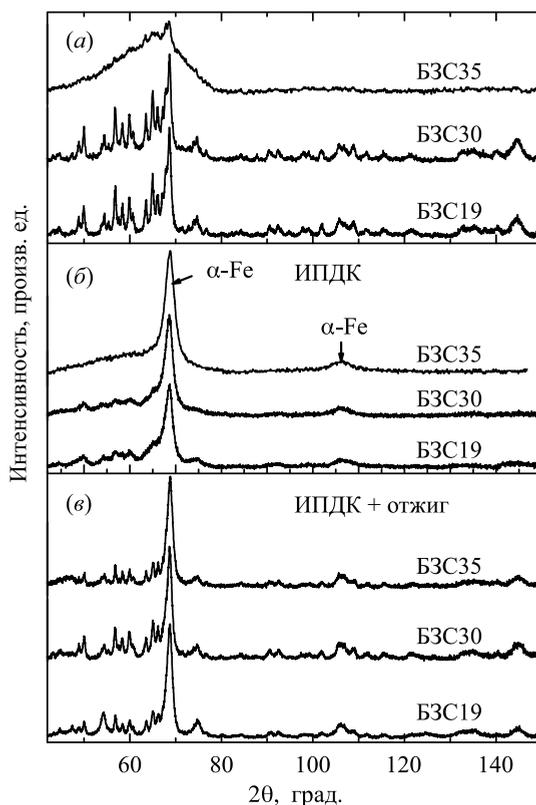


Рис. 2.34. Диффрактограммы быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ (а) и деформированных образцов до (б) и после отжига 600°C , 10 мин. (в)

при 600°C (рис. 2.34в) восстанавливает двухфазное состояние ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\alpha\text{-Fe}$), и вид диффрактограмм качественно воспроизводит диффрактограмму исходного БЗС19.

Температура отжига деформированных сплавов влияет на формирование оптимальных гистерезисных свойств (рис. 2.35). Значения H_c и σ_r квазиаморфного БЗС35 резко увеличиваются при $T_a = 550^\circ\text{C}$, что связано с кристаллизацией фазы зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ из аморфной фазы. Однако значения $\mu_0 H_c$ оказываются весьма низкими и едва достигают 0.3 Тл. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, из-за низкой плотности центров кристаллизации, в качестве которых в аморфной фазе выступают неоднородности концентрации и ближнего порядка атомов, формируются крупные и неоднородные по размеру зерна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. Размеры отдельных зерен, как показано на электронно-микроскопическом снимке (рис. 2.36а), могут достигать 100 нм. Границы зерен несовершенны, а внутри зерен содержится множество дефектов. Во-вторых, в связи с неравновесным процессом кристаллизации аморфной фазы наряду с интерметаллидом $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ появляются метастабильные магнитомягкие фазы NdFe_7 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ и Fe_3B , что также приводит к уменьшению H_c . При увеличении T_a до 750°C метастабильные фазы последовательно исчезают, а внутренний объем и границы зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ становятся более совершенными (рис. 2.36б), в результате чего H_c достигает максимума. Вместе с тем средний размер зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ и $\alpha\text{-Fe}$ дополнительно увеличивается до значений 50 и 25 нм, соответственно. Вследствие этого высокий уровень значений H_c в отожженном БЗС35 не достигается.

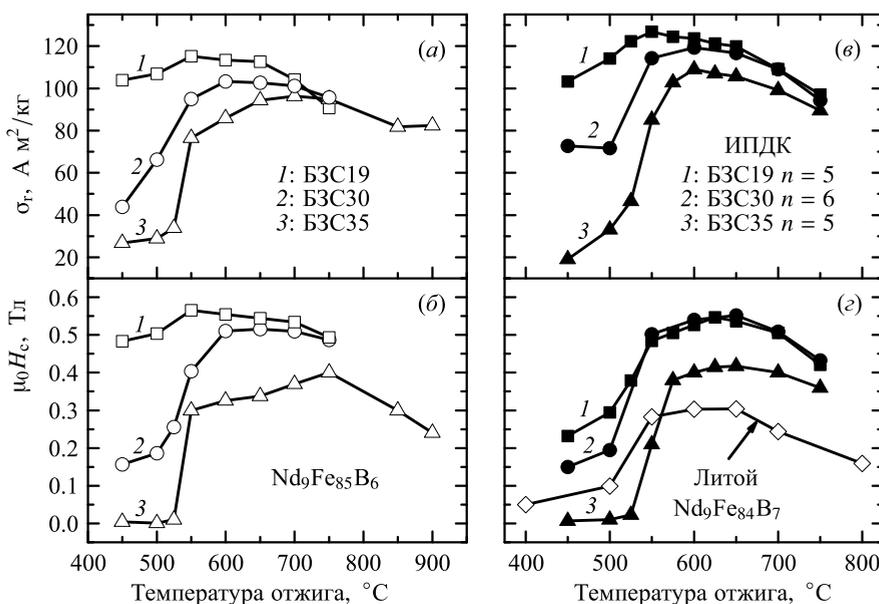


Рис. 2.35. Влияние температуры отжига на σ_r и H_c быстрозакаленных (а, б) и деформированных (в, г) образцов сплава $Nd_9Fe_{85}B_6$

В БЗС30 объемная доля аморфной фазы уменьшается в два раза, а в БЗС19 ее незначительное присутствие проявлялось в ухудшении прямоугольности кривых размагничивания отдельных фрагментов лент. Таким образом, негативный эффект появления неравновесных фаз в БЗС30 и БЗС19 уменьшается и, как следствие, значения H_c повышаются, а температуры, при которых достигаются максимальные значения H_c , смещаются к $T_a = 550^\circ\text{C}$. Температуры отжига, при которых достигаются максимальные значения H_c и σ_r , для каждого отдельно взятого БЗС, совпадают.

При отжиге деформированных БЗС синтез новых нанокристаллов $Nd_2Fe_{14}B$ происходит в результате взаимодействия аморфной фазы A' с дисперсно распределенными нанокристаллами $\alpha\text{-Fe}$, выступающими в качестве центров кристаллизации, по реакции $\alpha\text{-Fe} + A' \rightarrow Nd_2Fe_{14}B$. Такая реакция, во-первых, практически полностью подавляет образование неравновесных фаз [127], и во-вторых, приводит к формированию более мелких зерен $Nd_2Fe_{14}B$, что демонстрируется снимком микроструктуры образца БЗС35, деформированного при $n = 5$ и отожженного при 600°C в течение 10 мин. (рис. 2.36б). Обе эти модификации процесса кристаллизации приводят к тому, что по сравнению с исходными лентами в деформированных БЗС30 и БЗС35, в которых фазы A' и $\alpha\text{-Fe}$ занимают существенный объем, происходит заметное увеличение значений H_c и σ_r при температурах отжига $600 - 650^\circ\text{C}$. Средний размер зерен фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и $\alpha\text{-Fe}$ для этих образцов составляет 22 и 13 нм, соответственно. То обстоятельство, что максимальные значения σ_r достигаются при T_a на $25 - 50^\circ$ ниже, чем максимальные значения H_c , дополнительно свидетельствует об усилении эффекта межзеренного обменного взаимодействия. Наиболее однородное распределение зерен по размерам, обеспечивающее благоприятное сочетание магнитотвердых характеристик, реализуется в микромагните, приготовленном из БЗС30 после ИПДК при $n = 6$ и отжига при 600°C в течение 10 мин.

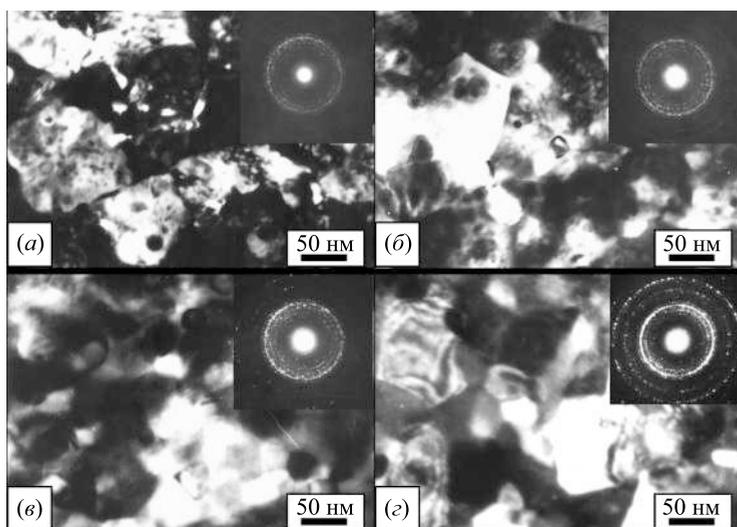


Рис. 2.36. Электронно-микроскопические снимки отожженных образцов: БЗС35 после отжига при 600°С (а) и 750°С (б); деформированные БЗС35 при $n = 5$ (в) и крупнокристаллический сплав $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$ ($n = 12$) (з) после отжига при 600°С

На рисунке 2.35г для сравнения приведена зависимость $H_c(T_a)$ микромагнита, ранее полученного методом ИПДК ($n = 12$) из литого крупнозернистого сплава близкого состава $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$ [125]. Его микроструктура после отжига 600°С, 10 мин. показана на рисунке 2.36з. Более крупные зерна (20 – 80 нм) и их неоднородное распределение по размерам приводят к тому, что максимальное значение $\mu_0 H_c$ не превышает 0.3 Тл. Таким образом, использование в качестве исходного материала смеси нанокристаллической и аморфной структуры обеспечивает значительно более высокие характеристики микромагнитов, полученных методом ИПДК.

В таблице 2.10 приведены магнитные характеристики, пересчитанные на плотность материала 7.6 г/см³, для отожженных при оптимальных температурах сплавов и для полученных методом ИПДК микромагнитов после отжига при 600°С в течение 10 мин. За исключением значений H_c и $(BH)_{\text{max}}$ у БЗС19 во всех остальных случаях характеристики деформированных сплавов оказываются выше, чем у исходных лент. Вероятной причиной наблюдаемого улучшения свойств в деформированных сплавах является незначительное увеличение содержания α -Fe и усиление межзеренного обменного взаимодействия между магнитотвердой и магнитомягкой фазами.

Влияние ИПДК и последующего отжига на структурные превращения и формирование магнитных свойств в БЗС35 дополнительно исследовали методом мессбауэровской спектроскопии [134]. Было установлено, что в недеформированных быстрозакаленных лентах, отожженных при 750°С, появляется большое количество неравновесных фаз А3 и А4 с низкой намагниченностью, которые препятствуют обменно-взаимодействию между магнитомягкими нанокристаллами α -Fe и нанокристаллическими зернами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В деформированном образце, отожженном при 600°С, формируются неравновесные фазы А1 и А2 с высокой намагниченностью, и они способствуют эффективному межзеренному обмену. В результате в деформированном образце значения σ_r и H_c повышаются, соответственно, на 16 и 23% по сравнению лентами БЗС, отожженными при 750°С.

Таблица 2.10

Магнитные гистерезисные свойства отожженных при оптимальных температурах быстрозакаленных сплавов $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ и микромагнитов, полученных с применением ИПДК ($n = 5$) и последующего отжига 600°C , 10 мин.

Исходный материал	V , м/с	Ленты БЗС				ИПДК микромагниты		
		T_a , $^\circ\text{C}$	B_r , Тл	$\mu_0 H_c$, Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³	B_r , Тл	$\mu_0 H_c$, Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
БЗС19	19	550	1.10	0.56	134.4	1.16	0.52	132.8
БЗС30	30	600	1.015	0.51	98.4	1.14	0.54	136.8
БЗС35	35	750	0.94	0.41	81.6	1.04	0.40	102.4

Таким образом, комбинация ИПДК и последующего отжига быстрозакаленных лент сплавов $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ является перспективным способом получения компактных микромагнитов со 100% плотностью и магнитными гистерезисными свойствами, не уступающими свойствам исходных быстрозакаленных сплавов. При воздействии ИПДК на аморфную фазу в ней выделяется множество нанокристаллов α -Fe со средним размером зерен около 10 нм. Это структурное превращение подавляет возникновение неравновесных магнитомягких фаз NdFe_7 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$, появляющихся при низких температурах отжига, что способствует формированию оптимальной нанокристаллической структуры композитного материала α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и улучшению его магнитных гистерезисных свойств за счет усиления эффекта межзеренного обменного взаимодействия. В качестве исходного материала для получения микромагнитов методом ИПДК благоприятно использовать сплавы с промежуточными скоростями закалки (18 – 30 м/с), которые содержат смесь аморфной фазы и нанокристаллических зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. После деформации и отжига такого сплава могут быть получены микромагниты с наилучшими гистерезисными магнитными свойствами: $B_r = 1.14$ Тл, $\mu_0 H_c = 0.54$ Тл и $(BH)_{\max} = 136.8$ кДж/м³.

2.3.6. Равноканальное угловое прессование сплавов R -Fe-B ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) – новый метод получения большеобъемных микрокристаллических постоянных магнитов

Для практических приложений необходимы магниты большего объема по сравнению с образцами, получаемыми ИПДК. С этой целью изучали другой метод интенсивной пластической деформации – равноканальное угловое прессование (РКУП), позволяющее обрабатывать слитки объемом более 10 см³ [135–141]. В качестве исходных материалов были выбраны литые и термообработанные сплавы Pr-Fe-B-Cu застехиометрического состава, фазовый состав и микроструктура которых достаточно хорошо изучены [142]. Около 80% объема этих сплавов занимают анизотропные по форме зерна $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а межзеренное пространство заполнено парамагнитной эвтектикой Pr-PrCu. Вследствие направленной кристаллизации сплава длинные оси пластинчатых зерен $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ со средним размером около 20 мкм ориентированы вдоль радиуса слитка.

Слитки сплавов R -Fe-B-Cu ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) с различным содержанием редкоземельных элементов и бора были приготовлены индукционной плавкой и разливкой в медную изложницу с цилиндрической полостью диаметром 13.5 мм. Слитки в

медных оболочках подвергали прессованию за один проход в оснастке с углом пересечения каналов 90° . Перед прессованием образцы в оболочках разогревали до $600 - 800^\circ\text{C}$. Используемая установка была оборудована системой, обеспечивающей противодействие. Давление прямого прессования составляло 1.1 ± 0.1 ГПа, а противодействие — 0.4 ± 0.2 ГПа. Время прессования составляло примерно 5 мин., что обеспечивало скорость деформации около 10^{-1}c^{-1} .

Составы исследованных сплавов и их магнитные гистерезисные свойства в исходном гомогенизированном состоянии, после равноканального углового прессования с противодействием (РКУПП) и последующего отжига представлены в таблице 2.11. Кривые размагничивания сплава $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$, подвергнутого РКУПП, показаны на рисунке 2.37. Значения коэрцитивной силы H_c , остаточной индукции B_r и максимальной намагниченности $\mu_0 M_m$, для цилиндрических образцов в исходном гомогенизированном состоянии определяли из кривых размагничивания, измеренных вдоль оси цилиндров (направление С). Это направление является осью легкого намагничивания образца. Для определения анизотропии магнитных свойств сплавов, прошедших РКУПП, из цилиндрических магнитов вырезали призмы, одно из ребер которых было ориентировано вдоль направления оси цилиндра (С), а два других соответствуют вертикально (D) и горизонтально (Т) ориентированным диаметрам поперечного сечения, как показано на вставке рисунке 2.37. После РКУП значения B_r и $\mu_0 M_m$, измеренные вдоль оси c , во всех сплавах, содержащих Pr, понижаются и становятся меньше значений вдоль направления D. Направление Т оказывается самым трудным во всех магнитах за исключением образца № 3, в котором наиболее трудным оказывается ось c . Это отличие, вероятно, обусловлено тем, что сплав № 3 перед деформацией не гомогенизировался.

Механизм формирования текстуры при РКУП связан с переориентировкой осей c зерен $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при сдвиговой деформации материала в зоне пересечения каналов. Отличительной особенностью проявления этого механизма при РКУП с противодействием является то обстоятельство, что текстура становится преимущественно диаметральной, а не радиальной как в случае применения РКУП без проти-

Таблица 2.11
Состав и свойства сплавов в исходном состоянии, после РКУП и дополнительного отжига 950°C , 1 ч. + 500°C , 0,5 ч., измеренные в различных направлениях L ребер призмы

Номер и состав сплава	Литые сплавы			L	РКУП			РКУП + отжиг		
	$\mu_0 H_c$, Тл	B_r , Тл	$\mu_0 M_m$, Тл		$\mu_0 H_c$, Тл	B_r , Тл	$\mu_0 M_m$, Тл	$\mu_0 H_c$, Тл	B_r , Тл	$\mu_0 M_m$, Тл
1 $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$	0.87	0.72	0.86	С	1.64	0.62	0.73	1.41	0.62	0.74
				D	1.63	0.93	0.98	1.375	0.96	1.01
				T	1.60	0.45	0.595	1.39	0.45	0.58
2 $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{74}\text{B}_{4.5}\text{Cu}_{1.5}$	1.10	0.60	0.73	С	1.88	0.45	0.565	1.62	0.46	0.605
				D	1.84	0.71	0.76	1.60	0.74	0.80
				T	1.74	0.37	0.51	1.49	0.40	0.56
3 $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.2}\text{B}_{5.3}\text{Cu}_{1.5}$	0.48 (0.04)	0.68 (0.12)	0.85 (0.78)	С	1.57	0.44	0.57	1.72	0.44	0.54
				D	1.56	0.72	0.80	1.67	0.76	0.82
				T	1.585	0.57	0.67	1.665	0.60	0.68

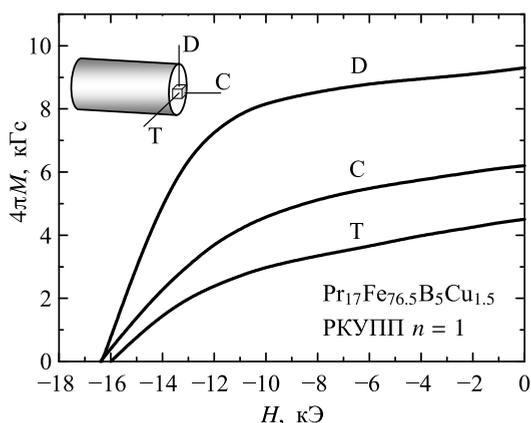


Рис. 2.37. Анизотропия магнитных свойств сплава $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ после РКУП

водавления. В магнитах формируется текстура зерен фазы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, в которой наиболее легким направлением намагничивания оказывается вертикальный диаметр D , лежащий в плоскости угла канала оснастки РКУП. Вместе с тем, поскольку существуют ненулевые значения остаточной индукции в направлениях C и T , то ось текстуры A несколько отклонена от диаметра D . В результате формируется пространственное распределение зерен фазы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, оси легкого намагничивания которых ориентированы в пределах некоторого конуса с углом раствора γ , достигающим 70° .

Наблюдения микроструктуры сплавов подтверждают такую модель. На рисунке 2.38 представлены снимки микроструктуры сплава $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.2}\text{B}_{5.3}\text{Cu}_{1.5}$, наблюдаемой на плоскостях (DC) и (DT) . Вследствие хрупкого разрушения при РКУП зерна фазы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в значительной степени утратили пластинчатую форму, присущую им в исходных сплавах. Однако на микрофотографиях можно выделить отдельные цепочки зерен, длинные оси у которых приблизительно перпендикулярны оси текстуры A . Вместе с тем, имеется большое количество зерен, оси легкого намагничивания которых существенно отклонены от оси A , что и обуславливает высокое значение угла γ .

С целью повышения степени текстуры в магнитах, полученных методом РКУП, их подвергали последующей осадке. Для того чтобы избежать выдавливания на периферию образцов обогащенной R металлом компоненты сплавов, применяли невысокие степени деформации ϵ около 50%. Осадку проводили как вдоль, так и

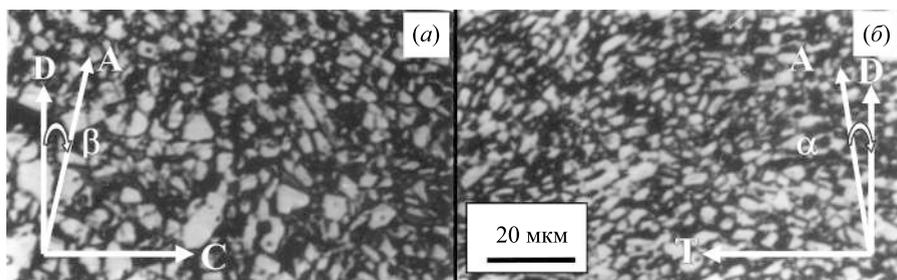


Рис. 2.38. Микроструктура на гранях (DC) (а) и (DT) (б) призматического магнита, полученного из сплава $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.2}\text{B}_{5.3}\text{Cu}_{1.5}$ после РКУП

поперек оси РКУП. Под воздействием осадки вдоль направления С относительное увеличение остаточной индукции магнитов, полученных РКУП, составляет 80 – 130%, а вдоль направления D – 15 – 30%. Это связано с тем, что при осадке магнитов-заготовок вдоль оси РКУП происходит переориентировка кристаллографических осей c зерен из диаметрального направления к оси РКУП. В случае осадки поперек оси РКУП исходная анизотропия заготовки совпадает с анизотропией, формирующейся при осадке, что приводит к дополнительному повышению степени текстуры и соответственно достижению более высоких значений B_r .

Абсолютные значения B_r после осадки (с одинаковой степенью деформации) поперек оси РКУП заметно превышают уровень B_r , достигнутый осадкой вдоль оси РКУП. Например, для сплава № 3 $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.2}\text{B}_{5.3}\text{Cu}_{1.5}$ значение B_r в направлении D составляет 0.945 Тл и на 18% превышает соответствующее значение после осадки в направлении С.

Комбинированный отжиг 950°C , 1 час + 500°C , 0.5 ч. осаженных магнитов Pr-Fe-B-Cu практически не влияет на их значения B_r , но способствует повышению значений H_c на 30 – 50%. Таким образом, уровень H_c и B_r магнитов после РКУП, осадки и отжигов значительно превышает уровень свойств магнитов после РКУП с оптимальным отжигом, и литых (гомогенизированных) магнитов. Наиболее высокие свойства были получены на негомогенизированном в исходном состоянии сплаве $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{73.2}\text{B}_{5.3}\text{Cu}_{1.5}$, подвергнутом РКУП, осадке поперек оси РКУП и двухступенчатому отжигу 950°C , 1 час + 500°C , 0.5 ч. Реализовано высокое значение $\mu_0 H_c$ (2.0 Тл) для сплава данного состава, а значения $B_r = 0.945$ Тл и $(BH)_{\text{max}} = 168$ кДж/м³ характеризуют высокую степень одноосной текстуры этого магнита.

Таким образом, равноканальное угловое прессование и равноканальное угловое прессование с противодавлением представляют собой новые методы получения постоянных магнитов из сплавов Pr-Fe-B-Cu. Под воздействием такой деформации в цилиндрических магнитах R-Fe-B-Cu формируются диаметральной текстура и высокие значения остаточной индукции. Ось текстуры лежит преимущественно в плоскости, образованной осью выходного канала и его вертикальным диаметром, и может быть отклонена от направления этого диаметра на угол не превышающий 20° . Осадка магнитов-заготовок, полученных после РКУП, приводит к формированию острой текстуры в направлении осадки.

Заключение

Прогресс в области материаловедения ферромагнитных сплавов в значительной степени связан с реализацией в материалах нанокристаллических структурных состояний. Подавление естественной магнитокристаллической анизотропии в нанокристаллических магнитомягких сплавах открывает возможности создания материалов с рекордно высокой магнитной проницаемостью и низкими потерями на перемагничивание. Выделение нанодисперсных немагнитных фаз в матрице магнитной фазы позволяет получать композитные магнитные материалы с уникальным сочетанием прочностных и магнитных гистерезисных свойств. Широкий спектр материалов для постоянных магнитов имеет нанокристаллическую структуру. Именно такая структура позволяет обеспечить высокие значения коэрцитивной силы при различных механизмах магнитного гистерезиса. Наиболее перспективными мате-

риалами для разработки постоянных магнитов с рекордными значениями удельной магнитной энергии являются нанокompозитные сплавы, состоящие из обменно-связанных зерен магнитомягких и магнитотвердых фаз. Согласно теоретическим оценкам, они могут обладать значением максимального энергетического произведения, в два раза превышающим достигнутый на сегодня уровень.

Создание наноструктуры, оптимальной для достижения функциональных свойств материалов, предполагает широкое использование методов быстрой закалки, отжига, термомагнитной и термомеханической обработок, интенсивной пластической деформации кручением, равноканального углового прессования. Зачастую эффективным оказывается комбинированное воздействие, включающее последовательное применение различных обработок. Понимание механизмов формирования свойств нанокристаллических материалов, способов управления магнитными характеристиками, является необходимым элементом для направленного совершенствования функциональных свойств магнитных материалов в интересах их практического применения в технике.

Литература к главе 2

1. *Быстрозакаленные металлы*, Сб. науч. трудов под ред. Б. Кантора, Металлургия, Москва (1983).
2. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы*, Металлургия, Москва (1987).
3. Н. Fujimori, М. Kikuchi, Y. Oby, Sci. Rep. RITU **A26**, 36 (1976).
4. О. Kohmoto, К. Ohya, N. Yamaguchi et al., J. Appl. Phys. **50**, 5054 (1979).
5. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
6. N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1820 (1989).
7. G. Herzer, J. Magn. Mater. **112**, 258 (1992).
8. M. Takahashi, S. Ishio, Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 2273 (1977).
9. Н. Fujimori, Т. Masumoto, Mat. Trans. JIM **17**, 175 (1976).
10. L. Neel, J. Phys. Radium **15**, 225 (1956).
11. S. Taniguchi, Sci. Rep. RITU **A7**, 269 (1955).
12. А. А. Глазер, А. П. Потапов, Е. В. Белозеров, ФММ **61**, 893 (1986).
13. Н. Б. Кекало, В. Л. Столяров, В. Ю. Цветков, *Аморфные металлические сплавы*, Металлургия, Москва (1983), С. 54.
14. А. П. Потапов, А. А. Глазер, И. Е. Старцева, ФММ **59**, 332 (1985).
15. N. I. Noskova, V. V. Shulika, A. P. Potapov, Mater. Trans. **42**, 1540 (2001).
16. В. В. Сериков, Автореферат дисс. ... канд. физ.-матем. наук, УрГУ, Свердловск (1972).
17. W. Wolf, R. Mohs, U. Konig, J. Magn. Mater. **19**, 177 (1980).
18. А. А. Глазер, В. В. Шулика, А. П. Потапов, ФММ **78**, 4, 45 (1994).
19. А. А. Глазер, А. П. Потапов, И. Е. Старцева и др., ФММ **66**, 497 (1988).
20. В. В. Шулика, А. А. Глазер, А. П. Потапов, И. Е. Старцева, ФММ **12**, 55 (1990).
21. Ф. Н. Дунаев, Н. С. Малев, ФММ **20**, 935 (1965).
22. А. А. Глазер, В. В. Шулика, А. П. Потапов, ДАН **324**, 1192 (1992).
23. А. с. 1742341 (СССР), *Способ термомагнитной обработки аморфных магнитомягких сплавов с нулевой магнитострикцией*, А. А. Глазер, В. В. Шулика, А. П. Потапов и др., заявка № 4849398, Бюллетень № 23 от 23.06.92.
24. В. В. Шулика, А. П. Потапов, ФММ **86**, 4, 71 (1998).

25. V. V. Shulika, A. P. Potapov, J. Phys. IV France **08**, Pr2-147 (1998).
26. В. В. Сериков, А. П. Потапов, Н. М. Клейнерман и др., *Тезисы док. 15-й Всесоюзной конф. по физике магнитных явлений*, Ч. 2, Пермь (1981), С. 22.
27. И. И. Гроднев, *Электромагнитное экранирование в широком диапазоне частот*, Связь, Москва (1972).
28. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, А. П. Потапов, А. А. Глазер, Письма в ЖТФ **17**, 70 (1991).
29. В. В. Шулика, А. П. Потапов, И. Е. Старцева, А. А. Глазер, ФММ **60**, 868 (1985).
30. Ю. Н. Драгошанский, Я. С. Шур, В. А. Зайкова, ФММ **25**, 289 (1968).
31. Ю. Н. Драгошанский, В. В. Шулика, А. П. Потапов, Н. К. Усаковская, ФММ **80**, 37 (1995).
32. P. J. Schurer, A. H. Morrish, M. J. Stavn, phys. stat. sol. (a) **64**, 343 (1981).
33. G. Herzer, H. R. Hilzinger, J. Magn. Magn. Mater. **62**, 143 (1986).
34. А. П. Потапов, Н. В. Дмитриева, А. А. Глазер, ФММ **79**, 2, 51 (1995).
35. Н. И. Носкова, В. В. Сериков, А. А. Глазер и др., ФММ **7**, 80 (1992).
36. А. А. Глазер, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина и др., ФММ **12**, 56 (1991).
37. А. А. Глазер, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, Н. И. Носкова, ФММ **8**, 96 (1992).
38. H. Iwanabe, B. Lu, M. E. McHenry, D. E. Laughlin, J. Appl. Phys. **85**, 4424 (1999).
39. G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **26**, 1397 (1990).
40. A. Makino, T. Hatanai, Y. Naitoh et al., IEEE Trans. Magn. **33**, 3793 (1997).
41. M. A. Willard, D. E. Laughlin, M. E. McHenry et al., J. Appl. Phys. **84**, 6773 (1998).
42. L. H. Kong, Y. L. Gao, T. T. Song, Q. J. Zhai, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2165 (2011).
43. T. Kulik, J. Ferenc, A. Kolano-Burian et al., J. Alloys Compd. **434–435**, 623 (2007).
44. Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, L. K. Varga, J. Magn. Magn. Mater. **302**, 454 (2006).
45. M. A. Willard, M. Q. Huang, D. E. Laughlin et al., J. Appl. Phys. **85**, 4421 (1999).
46. N. I. Noskova, V. V. Shulika, A. P. Potapov, Funct. Mater. **17**, 1 (2010).
47. T. Kulik, J. Ferenc, A. Kolano-Burian et al., Mater. Sci. Eng. A **449–451**, 397 (2007).
48. В. А. Лукшина, Н. В. Дмитриева, Н. И. Носкова и др., ФММ **93**, 41 (2002).
49. N. I. Noskova, V. V. Shulika, A. P. Potapov, Solid State Phenom. **168–169**, 384 (2011).
50. Н. В. Дмитриева, В. А. Лукшина, Е. Г. Волкова и др., ФММ **114**, 144 (2013).
51. Н. В. Дмитриева, В. А. Лукшина, Е. Г. Волкова и др., ФММ **114**, 153 (2013).
52. Н. В. Дмитриева, В. А. Лукшина, Б. Н. Филиппов, А. П. Потапов, ФММ **117**, 1009 (2016).
53. Н. В. Дмитриева, В. А. Лукшина, Е. Г. Волкова и др., ФММ **118**, 993 (2017).
54. Н. В. Дмитриева, В. А. Лукшина, Е. Г. Волкова и др., ФММ **115**, 350 (2014).
55. Н. В. Дмитриева, В. А. Лукшина, Е. Г. Волкова и др., ФММ **116**, 260 (2015).
56. Ю. Г. Астраханцев, Т. А. Шерендо, Г. С. Корзунин и др., ФММ **96**, 37 (2003).
57. Ю. Г. Астраханцев, А. Г. Лаврентьев, В. Е. Щербинин и др., ДАН **406**, 89 (2006).
58. Е. В. Белозеров, В. В. Сагарадзе, А. Г. Попов и др., ФММ **79**, 6, 58 (1995).
59. R. Galluzzi, N. Amati, A. Tonoli, IEEE Trans. On Industrial Electronics, **67**, 1171 (2019).
60. В. Б. Никаноров, А. П. Селезнев, Б. А. Яковлев, Известия вузов. Электромеханика **3**, 49 (1987).
61. H. Kaneko, K. Sudzuka, Kindzoku **44**, 254 (1974).
62. И. М. Миляев, С. Ю. Останин, Известия РАН. Серия физическая **82**, 244 (2018).
63. H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura, AIP Conf. Proc. **5**, 1088 (1972).
64. L. Zhang, Z. Xiang, X. Li, E. Wang, Nanomaterials **8**, 578 (2018).

65. H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura, IEEE Trans. Magn. **MAG-12**, 1325 (1977).
66. T. Minova, M. Okado, M. Homma, IEEE Trans. Magn. **MAG-16**, 529 (1980).
67. В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, Е. Е. Юрчиков и др., ФММ **56**, 282 (1984).
68. H. Zijlstra, IEEE Trans. Magn. **MAG-14**, 662 (1978).
69. Патент Японии № 58-7702.
70. Патент ФРГ № 2913071.
71. K. H. J. Buschow, *Handbook of magnetic materials*, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam (1997), P. 463.
72. I. M. Milyaev, M. I. Alymov, I. N. Bouryakov et al., IOP Conf. Ser. Mat. Sci. Eng. **347**, 012053 (2018).
73. Патент ФРГ № 2165552.
74. С. С. Штейнберг, *Металловедение*, Metallurgizdat, Москва (1961), С. 561.
75. Б. Н. Арзамасов, *Материаловедение*, Машиностроение, Москва (1986), С. 61.
76. О. А. Банных, М. Е. Дрип, *Диаграмма состояний двойных и многокомпонентных систем*, Metallurgia, Москва (1986), С. 200.
77. А. с. № 998570 (СССР), *Магнитотвердый сплав*, Я. С. Шур, В. Г. Майков, Е. В. Белозеров, заявка 06.11.81, Бюл. № 7 от 23.02.83.
78. Патент № 2044101 РФ, *Магнитотвердый сплав*, Е. В. Белозеров, А. Г. Попов, А. В. Королев, А. С. Ермоленко, Е. А. Малютин, заявка 13.07.93, Бюл. № 26.10.16 от 20.09.95.
79. Е. В. Белозеров, М. А. Уймин, А. Е. Ермаков, *Журнал функциональных материалов* **1**, 36 (2007).
80. Патент № 2303644 РФ, *Дисперсионно-твердеющий магнитотвердый сплав*, Е. В. Белозеров, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, заявка 09.12.2005, Бюл. № 11 от 27.07.2007.
81. Е. В. Белозеров, М. А. Уймин, А. Е. Ермаков и др., ФММ **106**, 489 (2008).
82. N. M. Kleinerman, Ye. V. Belozеров, N. V. Mushnikov, V. V. Serikov, J. Phys. Conf. Series **217**, 012129 (2010).
83. E. V. Belozеров, N. N. Shcegoleva, G. V. Ivanova, N. V. Mushnikov, Solid State Phenom. **152–153**, 54 (2009).
84. Ю. М. Пятин, *Постоянные магниты*, Энергия, Москва (1980), С. 356.
85. Е. В. Белозеров, Н. В. Мушников, Г. В. Иванова и др., ФММ **113**, 339 (2012).
86. Г. В. Иванова, Н. Н. Щеголева, В. В. Сериков и др., ФММ **109**, 474 (2010).
87. W. F. J. Brown, Rev. Mod. Phys. **17**, 15 (1945).
88. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A **240**, 599 (1948).
89. H. Kronmüller, K.-D. Durst, S. Hock, G. Martinek, J. Phys. Colloques **49** C8-623 (1988).
90. C. Kittel, Rev. Mod. Phys. **21**, 541 (1949).
91. Г. С. Кандаурова, Л. Г. Оноприенко, *Основные вопросы микромагнетики*, УрГУ, Свердловск (1986).
92. D. Goll, *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, Vol. 2, (2007), P. 1023.
93. L. Rabenberg, R. K. Mishra, G. Thomas, J. Appl. Phys. **53**, 2389 (1982).
94. Е. И. Тейтель, А. Г. Попов, В. Г. Майков и др., ФММ **55**, 349 (1983).
95. А. Г. Попов, А. В. Королев, Н. Н. Щеголева, ФММ **3**, 100 (1990).
96. A. G. Popov, A. V. Korolyov, V. S. Gaviko, J. Magn. Mater. **272–276**, e1883 (2004).
97. А. Г. Попов, В. С. Гавико, Л. М. Магат, Г. В. Иванова, ФММ **8**, 23 (1990).
98. C. H. Chen, M. S. Walmer, M. H. Walmer et al., J. Appl. Phys. **87**, 6719 (2000).
99. Y. Zhang, M. Corte-Real, G. C. Hadjipanayis et al., J. Appl. Phys. **87**, 6722 (2000).
100. В. Н. Бекетов, В. Н. Москалев, Д. В. Таранов и др. *МнТОМ* **60**, 13 (2018).
101. C. Xu, H. Wang, T. L. Zhang et al., Rare Met. **38**, 20 (2019).

102. A. G. Popov, V. S. Gaviko, V. V. Popov Jr. et al., *JOM* **71**, 559 (2019).
103. A. G. Popov, O. A. Golovnia, A. V. Protasov et al., *IEEE Trans. Magn.* **54**, 2100907 (2018).
104. A. G. Popov, O. A. Golovnia, A. V. Protasov et al., *J. Rare Earths* **37**, 1059 (2019).
105. A. G. Popov, O. A. Golovnia, V. S. Gaviko et al., *J. Alloys Compounds* **820**, 153103 (2020).
106. T. Schrefl, J. Fidler, H. Kronmuller, *Phys. Rev. B* **49**, 6100 (1994).
107. A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies, *J. Magn. Magn. Mater.* **128**, 302 (1993).
108. L. Withanawasam, G. C. Hadjipanayis, R. F. Krause, *J. Appl. Phys.* **76**, 6646 (1994).
109. A. Zern, M. Seeger, J. Bauer, H. Kronmuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 89 (1998).
110. X. Y. Zhang, Y. Guan, L. Yang, J. W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2426 (2001).
111. G. B. Clemente, J. E. Keem, J. P. Bradley, *J. Appl. Phys.* **64**, 5299 (1988).
112. R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, K. H. J. Buschow, *J. Phys. Colloques* **49**, C8-669 (1988).
113. A. Manaf, R. A. Buckley, H. A. Davies, M. Leonowicz, *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 360 (1991).
114. A. M. Gabay, A. G. Popov, V. S. Gaviko et al., *J. Alloys Compd.* **237**, 101 (1996).
115. A. M. Gabay, A. G. Popov, V. S. Gaviko et al., *J. Alloys Compd.* **245**, 119 (1996).
116. K. H. J. Buschow, A. S. van der Goot, *Acta Crystallogr. B* **27**, 1085 (1971).
117. K. H. J. Buschow, D. B. de Mooij, H. M. van Noort, *J. Less-Common Met.* **125**, 135 (1986).
118. W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **96**, 189 (1991).
119. E. F. Kneller, R. Hawing, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-27**, 3588 (1991).
120. K.-H. Muller, D. Eckert, A. Handstein et al., *Proc. 8th int. symp. on magnetic anisotropy and coercivity in RE-TM alloys*, Birmingham (1994), P. 179.
121. A. G. Popov, D. V. Gunderov, V.V. Stolyarov, *J. Magn. Magn. Mater.* **157**, 33 (1996).
122. В. В. Столяров, А. Г. Попов, Д. В. Гундеров и др., *ФММ* **83**, 2, 100 (1997).
123. V. V. Stolyarov, D. V. Gunderov, A. G. Popov et al., *J. Alloys Compd.* **281**, 69 (1998).
124. V. V. Stolyarov, D. V. Gunderov, R. Z. Valiev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 166 (1999).
125. A. G. Popov, A. S. Ermolenko, V. S. Gaviko et al., *Proc. of 16th int. workshop on rare-earth magnets and their application*, Sendai, Japan (2000), P. 621.
126. В. С. Гавико, А.Г. Попов, А.С. Ермоленко и др., *ФММ* **92**, 2, 58 (2001).
127. A. G. Popov, V. S. Gaviko, N. N. Shchegoleva et al., *Phys. Met. Metallogr.* **94**, S75 (2002).
128. C. J. Yang, J. S. Han, E. B. Park, E. C. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* **301**, 220 (2006).
129. C. H. Chiu, H. W. Chang, C. W. Chang, W. C. Chang, *J. Appl. Phys.* **99**, 08B519 (2006).
130. A. G. Popov, V. S. Gaviko, N. N. Shchegoleva et al., *Proc. on 19th int. workshop on rare-earth magnets and their application*, Beijing, China (2006) P. 160.
131. W. Li, L. Li, Y. Nan et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 062509 (2007).
132. А. Г. Попов, В. С. Гавико, Н. Н. Щеголева и др., *ФММ* **104**, 251 (2007).
133. W. Li, L. Li, Y. Nan et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 023912 (2008).
134. А. Г. Попов, В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, *ФММ* **109**, 542 (2010).
135. V. V. Stolyarov, D. V. Gunderov, A. G. Popov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 1399 (2002).
136. А. Г. Попов, Д. В. Гундеров, Т. З. Пузанова и др., *Проблемы нанокристаллических материалов*, УрО РАН, Екатеринбург (2002), С. 351.
137. A. G. Popov, T. Z. Puzanova, A. S. Ermolenko et al., *Bonded magnets* Ed. G. C. Hadjipanayis, (2003), P. 129.

138. А. Г. Попов, Д. В. Гундеров, Т. З. Пузанова и др., *Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов*, Научные труды, Часть II, Екатеринбург (2005), С. 230.
139. A. G. Popov, A. S. Ermolenko, *Severe plastic deformation: Toward bulk production of nanostructured materials*, Ed. B. Altan, Nova Science, New York (2006), P. 429.
140. А. Г. Попов, Д. В. Гундеров, Т. З. Пузанова, Г. И. Рааб, *ФММ* **103**, 1, 54 (2007).
141. Патент № 2337975 РФ, *Способ получения постоянных магнитов из сплавов на основе системы неодим-железо-бор или празеодим-железо-бор*, Д. В. Гундеров, А. Г. Попов, Г. И. Рааб, В. В. Столяров, Р. З. Валиев, заявка 11.12.2006, Бюл. № 31 от 10.11.2008.
142. А. Г. Попов, Е. В. Белозеров, Т. З. Пузанова и др., *ФММ* **11**, 71 (1992).

Глава 3

Магнетизм соединений со слоистой кристаллической структурой

Н. В. Баранов, Е. Г. Герасимов, Н. В. Селезнева, Н. В. Мушников

Введение

Среди неорганических соединений имеется ряд магнетиков, которые можно рассматривать как идеальные моноатомные мультислойные структуры, уникальные модельные объекты для исследования физических явлений, присущих мультислоям и квазидвумерным структурам. К таким соединениям относятся, в частности, интерметаллические соединения типа RT_2Z_2 с слоистой тетрагональной структурой (R — редкоземельный металл, T — переходный металл, $Z = \text{Si, Ge}$), соединения типа RT_6Z_6 с гексагональной кристаллической структурой, $Z = \text{Sn, Ge}$ которые могут быть частично или полностью заменены на Ga или In. В соединениях RT_2Z_2 и RT_6Z_6 атомы редкоземельного и переходного металлов расположены в отдельных кристаллографических слоях, в результате чего внутри слоев и между слоями действуют обменные взаимодействия разного типа. Другим ярким примером слоистых магнитных систем являются дихалькогениды переходных металлов IV–VI групп типа TX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$), интеркалированные атомами $3d$ - или $4f$ -металлов. Трехслойные блоки $X-T-X$, внутри которых действует сильная ковалентная связь, связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, поэтому возможно внедрять в пространство между $X-T-X$ сэндвичами различные атомы, молекулы и структурные фрагменты. Интеркаляция атомов $3d$ (T) или $4f$ (R) металлов, обладающих магнитным моментом, позволяет получать структуры, состоящие из слоев магнитных атомов, разделенных немагнитными прослойками. Интеркалированные соединения являются хорошими объектами для изучения физики и химии двумерного состояния. Они проявляют сверхпроводящие свойства, переходы в состояние с волной зарядовой плотности.

Замещение и интеркаляция атомов редкоземельного или переходного $3d$ -металла позволяют в широких пределах варьировать величину внутрислоевых и межслоевых обменных взаимодействий и получать слоистые магнитные системы с различным характером магнитного упорядочения. В настоящей главе представлены результаты исследований особенностей кристаллических и магнитных структур, магнитной анизотропии и магнитных фазовых переходов в соединениях со

слоистой структурой типа RT_2Z_2 и RT_6Z_6 , а также в интеркалированных дихалькогенидах переходных металлов M_xTX_2 и R_xTX_2 .

3.1. Тройные соединения RT_2Si_2 и RT_2Ge_2 с тетрагональной слоистой структурой

В слоистых соединениях типа RT_2Z_2 наблюдается чрезвычайно широкий спектр физических явлений, включающих в себя сверхпроводимость, смешанную валентность редкоземельных ионов, эффекты кристаллических полей, тяжелофермионное состояние, разнообразные типы магнитного упорядочения и магнитных фазовых переходов [1]. Магнетизм редкоземельных элементов в соединениях RT_2Z_2 исследован достаточно подробно, в то время как природа магнитного поведения $3d$ переходных металлов во многом остается неясной. Прежде всего это касается магнитных структур и магнитных фазовых переходов в соединениях RMn_2Z_2 . Приведем некоторые результаты исследований магнитных фазовых переходов в соединениях RMn_2Si_2 и причин отсутствия локального момента на атомах $3d$ переходных металлов в соединениях RT_2Si_2 с $T \neq Mn$.

3.1.1. Кристаллическая структура соединений RT_2Z_2

Интерметаллические соединения типа RT_2Z_2 кристаллизуются в кристаллической решетке типа $ThCr_2Si_2$ (пространственная группа $I4/mmm$). Одноименные атомы расположены в несмешивающихся атомных плоскостях (слоях), чередующихся вдоль c -оси в строгой последовательности $-T-Z-R-Z-T-$ (рис. 3.1). Атомы R , T и Z занимают позиции $2a$ (0, 0, 0), $4d$ (0, 1/2, 1/4) и $4e$ (0, 0, $z \sim 0.38$) соответственно. Расстояния между соседними R (001) или T (100) плоскостями ≈ 0.52 нм, намного больше, чем расстояния между ближайшими атомами в плоскости ($d_{R-R} \approx 0.4$ нм; $d_{T-T} \approx 0.28$ нм) [1, 2].

Анализ обширных литературных данных показывает, что тройные интерметаллические соединения RT_2Z_2 со структурой $ThCr_2Si_2$ существуют для очень широкого ряда элементов и их число непрерывно растет (рис. 3.2):

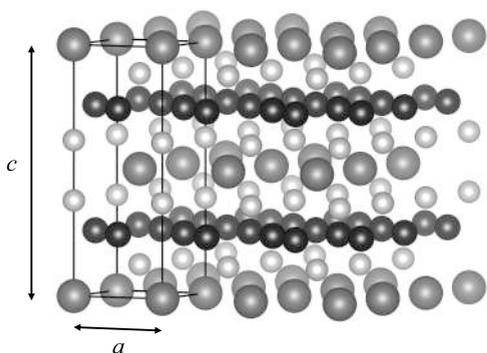


Рис. 3.1. Кристаллическая решетка соединений RT_2Z_2

— в качестве R элемента в соединении может входить не только любой редкоземельный металл, но также Y, Lu, Ca, Sr, Ba, Tl, Th или U;

— в качестве T элемента в соединениях могут быть атомы $3d$ (от Cr до Cu), $4d$ (от Ru до Ag) и $5d$ (от Re до Au) переходных групп;

— в качестве Z элемента, как правило, выступают Si или Ge, однако с ограниченным числом химических элементов соединения могут образовываться и в случае $Z = P, As, Sb, Sn, Se$ [1, 3–7].

В настоящем обзоре мы рассматриваем соединения в RT_2Z_2 , $Z = Si, Ge$. Можно предположить, что именно слоистая кристаллическая структура соединений RT_2Z_2 ,

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1	(H)						H 1,00797 Водород	He 4,0026 Гелий	Обозначение элемента Литий 3 6,939 Атомный номер Относительная атомная масса					
II	2	Li 6,939 Литий	Be 9,0122 Бериллий	B 10,811 Бор	C 12,01115 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9994 Кислород	F 18,9984 Фтор	Ne 20,179 Неон						
III	3	Na 22,9898 Натрий	Mg 24,305 Магний	Al 26,9815 Алюминий	Si 28,086 Кремний	P 30,9738 Фосфор	S 32,064 Сера	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон						
IV	4	K 39,102 Калий	Ca 40,08 Кальций	Sc 44,956 Скандий	Ti 47,90 Титан	V 50,942 Ванадий	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Марганец	Fe 55,845 Железо	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Никель				
	5	Cu 63,546 Медь	Zn 65,37 Цинк	Ga 69,72 Галлий	Ge 72,59 Германий	As 74,9216 Мышьяк	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криpton						
V	6	Rb 85,47 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	Y 88,905 Иттрий	Zr 91,22 Цирконий	Nb 92,906 Ниобий	Mo 95,94 Молибден	Tc 99 Технеций	Ru 101,07 Рутений	Rh 101,07 Родий	Pd 106,4 Палладий				
	7	Ag 107,868 Серебро	Cd 112,40 Кадмий	In 114,82 Индий	Sn 118,69 Олово	Sb 121,75 Сурьма	Te 127,60 Теллур	I 126,9044 Иод	Xe 131,29 Ксенон						
VI	8	Cs 132,905 Цезий	Ba 137,34 Барий	La* 138,91 Лантан*	Hf 178,49 Гафний	Ta 180,948 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,207 Рений	Os 190,23 Осмиум	Ir 192,22 Иридий	Pt 195,08 Платина				
	9	Au 196,967 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,37 Таллий	Pb 207,19 Свинец	Bi 208,980 Висмут	Po [210]* Полоний	At [210]* Астат	Rn [222] Радон						
VII	10	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac** [227] Актиний	Rf [261] Резерфордий	Db [262] Дубний	Sg [266] Сибогрий	Bh [268] Борий	Hs [269] Хассий	Mt [270] Мейтнерий	110				
Лантаноиды	58	Ce 140,12 Церий	Pr 140,907 Прометей	Nd 144,24 Неодим	Pm [147] Прометей	Sm 150,36 Самарий	Eu 151,96 Европий	Gd 157,25 Гадолиний	Tb 158,924 Тербий	Dy 162,50 Диспрозий	Ho 164,930 Гольмий	Er 167,26 Эрбий	Tm 168,934 Тулий	Yb 173,04 Иттербий	Lu 174,967 Лютеций
Актиноиды	90	Th 232,038 Торий	Pa [231] Протактиний	U 238,03 Уран	Np [237] Нептуний	Pu [244] Плутоний	Am [243] Америций	Cm [247] Кюрий	Bk [247] Берклий	Cf [251]* Калифорний	Es [254] Эйнштейний	Fm [257] Фермий	Md [261] Менделеев	No [259] Нобелий	Lr [260] Лоуренсий

Рис. 3.2. Элементы, с которыми образуются интерметаллические соединения типа RT_2Z_2 со структурой типа $ThCr_2Si_2$

а также сочетание кристаллических слоев, содержащих атомы из различных групп Периодической таблицы, и обуславливают многообразие наблюдающихся в них физических явлений.

3.1.2. Магнетизм $3d$ переходных металлов в соединениях RT_2Z_2

В соединениях RT_2Z_2 из всех T металлов только атомы марганца и хрома обладают отличным от нуля магнитным моментом. Соединения RT_2Z_2 с $T = Fe, Co, Ni$ и немагнитными редкоземельными атомами ($R = Y, La, Lu$) являются парамагнетиками Паули с независимой от температуры магнитной восприимчивостью [8]. Атомы железа проявляют диамагнитные свойства даже при их частичном замещении марганцем в твердых растворах $R(Fe_{1-x}Mn_x)_2Ge_2$ [9, 10]. В квазитройных соединениях $R(Mn_{1-x}T_x)_2Z_2$ ($T = Fe, Co, Ni$) замещение магнитного Mn на Fe, Co, Ni приводит к такому же изменению магнитных свойств соединений, как и при замещении на немагнитный $3d$ элемент [11, 12]. Высказывается предположение, что в соединениях RT_2Z_2 происходит сильная гибридизация $3d$ -состояний T металлов и $p(s)$ -состояний Z металлов, приводящая к полному заполнению $3d$ -зоны переходных металлов [13].

В качестве возможной причины того, что атомы Mn обладают магнитным моментом в соединениях RT_2Z_2 , можно рассматривать тот факт, что в ряду Mn ($3d^5 4s^2$), Fe ($3d^6 4s^2$), Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$) атомы Mn обладают наименее заполненной $3d$ -оболочкой. В связи с этим было высказано предположение, что одним из способов влияния на магнитное состояние $3d$ переходных металлов в соединениях RT_2Z_2 может служить частичное замещение атомов Mn, Fe, Co и Ni атомами с меньшим числом $3d$ -электронов. В работе [14] авторы попытались повлиять на степень заполнения $3d$ -зоны и магнитное состояние атомов Fe в соединении $LaFe_2Si_2$ путем частичного замещения Fe на V (электронная конфигурация $3d^3 4s^2$). Были

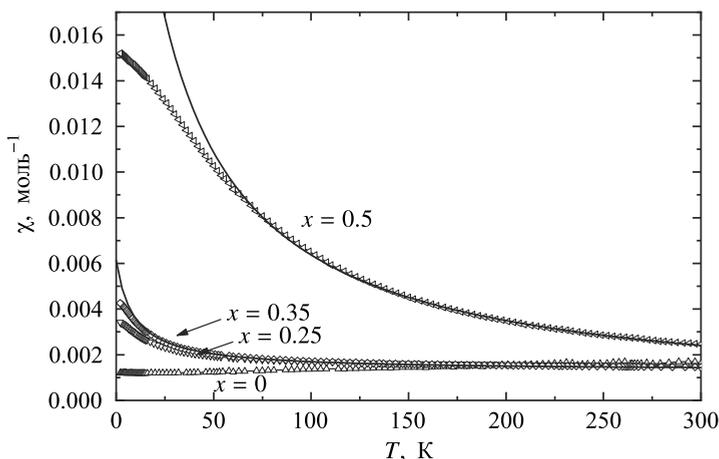


Рис. 3.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Si}_2$. Штриховыми линиями показаны расчетные зависимости Кюри–Вейсса

исследованы магнитные свойства соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Si}_2$ в области концентраций x , допускающих существование твердых растворов. Было показано, что такое замещение приводит к появлению локализованного магнитного момента на атомах железа при некоторых концентрациях. В исходном тройном соединении LaFe_2Si_2 магнитная восприимчивость χ практически не зависит от температуры, что является характерным свойством парамагнетиков Паули (рис. 3.3). В соединениях с ванадием температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейсса с отрицательными значениями парамагнитной температуры Кюри ($\Theta_p \approx -9 \div -21$ K) и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} \approx (0.42 - 2.48)\mu_B/\text{Fe}$. Максимальная величина эффективного магнитного момента оказалась близкой к эффективному моменту атомов Fe в α -железе. Наиболее значительные изменения χ_0 и μ_{eff} наблюдаются при $x = 0.5$, что свидетельствует о существенном изменении электронной структуры соединений $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Si}_2$. При $x = 0.5$ происходит и существенное увеличение параметра кристаллической решетки a , приводящее к сильному увеличению внутрислойных межатомных расстояний (рис. 3.4). Отличи-

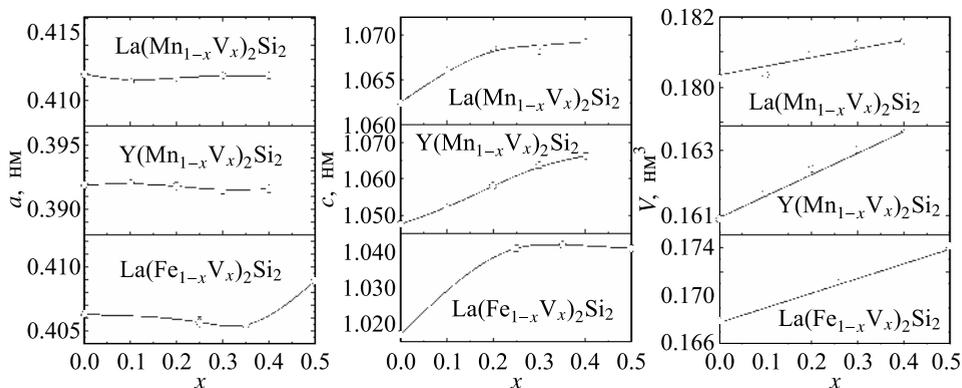


Рис. 3.4. Концентрационные зависимости параметров решетки в соединениях $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Si}_2$, $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Si}_2$ и $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Si}_2$

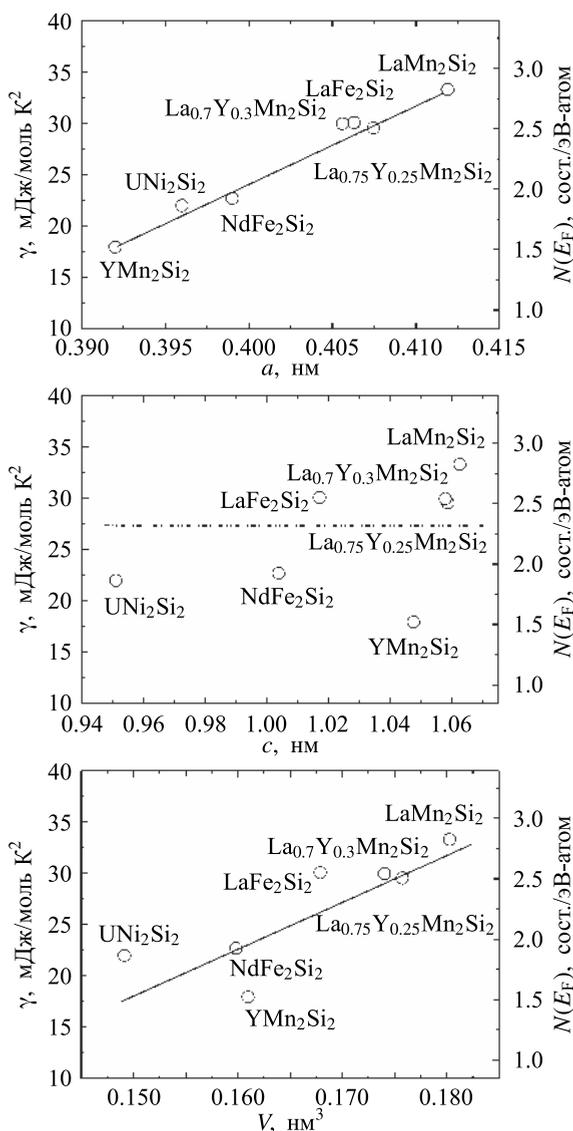


Рис. 3.5. Зависимости электронного вклада в теплоемкость соединений γ и плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ от параметров решетки в соединениях RT_2Si_2

тельная особенность всех квазитройных соединений $R(T_{1-x}V_x)_2Si_2$ заключается в анизотропном изменении параметров кристаллической решетки с ростом концентрации ванадия (рис. 3.4) [15]. При $T = Mn$, а также при $T = Fe$, $x < 0.5$ параметр решетки a практически не изменяется с ростом концентрации ванадия, несмотря на то что ванадий имеет больший атомный радиус, а параметр c и объем элементарной ячейки монотонно увеличиваются. Такую же необычную анизотропную концентрационную зависимость параметров решетки наблюдали и в твердых растворах $R(Fe_{1-x}Cr_x)_2Si_2$ [16]. При замещении марганца или железа $3d$ -элементами с более заполненной, чем у хрома, $3d$ -оболочкой, обычно наблюдается монотонное изменение всех параметров решетки. Причины анизотропного концентрационного изменения параметров решетки соединений типа $R(T_{1-x}V_x)_2Si_2$, $R(Fe_{1-x}Cr_x)_2Si_2$ остаются

неясными. Однако очевидно, что с ростом концентрации ванадия, такое анизотропное поведение параметров решетки обуславливает более сильную гибридизацию электронных оболочек $3d$ -металлов в слое (базисной плоскости) по сравнению с межслойной гибридизацией $3d$ -состояний металлов и $p(s)$ -состояний кремния.

Электронный вклад в теплоемкость и плотность электронных состояний на уровне Ферми в соединениях RT_2Si_2 также обнаруживают анизотропную зависимость от параметров кристаллической решетки. Плотность электронных состояний на уровне Ферми увеличивается с ростом внутрислойных межатомных расстояний (параметра a) и практически не зависит от межслойных межатомных расстояний (параметра c) (рис. 3.5) [17]. Значительное увеличение внутрислойных межатомных расстояний в соединении $La(Fe_{1-x}V_x)_2Si_2$ с $x = 0.5$ может сопровождаться увеличением плотности электронных состояний на уровне Ферми. Согласно зонным расчетам электронной структуры [13], увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми должно привести к появлению локального момента на атомах железа, что и наблюдается в соединении $La(Fe_{1-x}V_x)_2Si_2$ с $x = 0.5$.

Таким образом, при частичном замещении на атомы с менее заполненной $3d$ -электронной оболочкой и большим атомным радиусом существует возможность появления локализованного магнитного момента на атомах Fe, Co и Ni как в соединениях RT_2Z_2 , так и в других квазитройных соединениях с естественной слоистой кристаллической структурой.

3.1.3. Магнитные структуры в подрешетке марганца и обменные взаимодействия в соединениях RMn_2Z_2

Как правило, все слоистые соединения характеризуются сильным внутрислойным обменным взаимодействием и слабым межслойным обменным взаимодействием. Величина межслойного обменного взаимодействия, а, следовательно, и тип межслойного магнитного упорядочения наиболее сильно зависит от расстояния между слоями.

Одна из особенностей магнитных свойств соединений RMn_2Z_2 заключается в существовании абсолютно нетипичной для слоистых соединений корреляции между типом межслойных Mn–Mn обменных взаимодействий и внутрислойными расстояниями между атомами Mn. При изучении магнитных свойств тройных соединений было обнаружено [1, 18], что в соединениях RMn_2Z_2 тип межслойного магнитного упорядочения магнитных моментов атомов марганца коррелирует только с параметром кристаллической решетки a , определяющим внутрислойные Mn–Mn расстояния ($d_{Mn-Mn} = a/\sqrt{2}$), и никак не коррелирует с параметром c , определяющим межслойные Mn–Mn расстояния ($d_l = c/2$). Существует некоторое критическое расстояние $d_c \approx 0.285 - 0.287$ нм: при $d_{Mn-Mn} > d_c$ магнитные моменты марганца в соседних слоях упорядочены ферромагнитно, при $d_{Mn-Mn} < d_c$ — антиферромагнитно. Внутри каждого слоя обычно формируется угловая ферромагнитная структура с углом $\Theta \approx 40 - 60^\circ$ с результирующим магнитным моментом, направленным вдоль c -оси.

Наиболее известным среди RMn_2Z_2 соединений является $SmMn_2Ge_2$ в котором $d_{Mn-Mn} \approx d_c$ и тип межслойного Mn–Mn упорядочения оказывается неустойчивым. Вследствие этого наблюдаются как спонтанные, так и индуцированные магнитным полем фазовые переходы первого рода от антиферромагнитного к ферромагнитному межслойному Mn–Mn упорядочению [18–22]. В квазитройных интерметалли-

ческих соединениях типа $R_{1-x}R'_x\text{Mn}_2\text{Z}_2$) и $\text{RMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ имеется возможность с изменением концентрации x плавно изменять параметры кристаллической структуры от $d_{\text{Mn-Mn}} > d_c$ до $d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$, изменяя тип межслойного Mn—Mn межслойного обменного упорядочения.

Вследствие существования критического внутрислойного расстояния d_c , основные магнитные структуры, наблюдающиеся в соединениях RMn_2Z_2 в подрешетке марганца, могут быть разделены в соответствии с величиной внутрислойных расстояний между атомами марганца. На примере соединения $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, в котором $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$, покажем все основные магнитные структуры, которые реализуются в соединениях RMn_2Si_2 [23]. Как видно из рисунка 3.6, в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ наблюдается четыре различных магнитоупорядоченных состояния с критическими температурами магнитных фазовых переходов: $(\text{AF}''\text{--P})$ $T_P = 405$ К, $(\text{F--AF}')$ $T_C = 305$ К, (AF--F) $T_{AF} = 160$ К и $(\text{AF}'\text{--AF})$ $T_{Sm} \approx 14$ К. При $T > T_P$ соединение $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ находится в парамагнитном состоянии (P). При $T_C < T < T_P$ в соединении реализуется коллинеарное антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов марганца в слое (плоскостной антиферромагнетизм — AF''). При $T_{AF} < T < T_C$ — внутри слоев возникает угловая ферромагнитная структура с ферромагнитным упорядочением между магнитными моментами марганца в соседних слоях (F). При $T_{Sm} < T < T_{AF}$ наблюдается межслойное антиферромагнитное упорядочение (AF). При $T < T_{Sm}$ в базисной плоскости наблюдается ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Sm, приводящее к искажению антиферромагнитной структуры в подрешетке марганца (AF').

Магнитные структуры F и AF характеризуются ферромагнитным и антиферромагнитным межслойным Mn—Mn упорядочением с существованием угловой магнитной структуры в слое. AF структура существует в соединениях с $d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$. При низких температурах ($T < 50$ К) возникает ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Sm в базисной плоскости и происходит частичное искажение антиферромагнитного межслойного упорядочения магнитных моментов Mn вследствие R—Mn обменного взаимодействия, приводящее к появлению «возвратного» ферромагнетизма — ферромагнитной составляющей магнитного момента марганца в базисной плоскости (AF' структура).

Ферромагнитная F структура существует в соединениях с $d_{\text{Mn-Mn}} > d_c$. Характерной особенностью таких соединений является также существование плос-

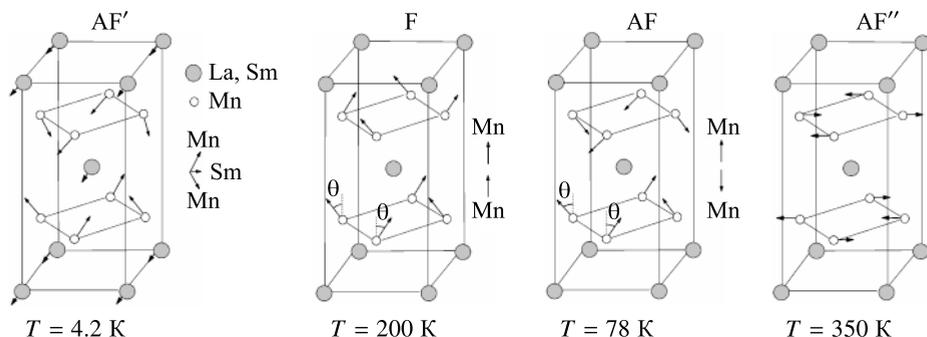


Рис. 3.6. Магнитная структура соединения $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при различных температурах. Схематически показаны двухподрешеточные модели межслойного магнитного упорядочения в соединении

костного внутрислойного антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов марганца (AF'' структура), предшествующего переходу соединений в парамагнитное состояние с повышением температуры.

В соединениях RMn_2Z_2 можно выделить, по крайней мере, четыре типа обменных взаимодействий:

1. межслойное Mn—Mn обменное взаимодействие (λ_{Mn-Mn}), определяющее тип межслойного Mn—Mn магнитного упорядочения;

2. конкурирующие антиферромагнитные и ферромагнитные внутрислойные Mn—Mn обменные взаимодействия (λ_{Mn-Mn}^{intra}), формирующие угловую ферромагнитную структуру в слое;

3. обменное взаимодействие между магнитными моментами Mn и редкоземельными элементами (λ_{R-Mn});

4. обменное взаимодействие между магнитными моментами редкоземельных ионов (λ_{R-R}).

Согласно различным оценкам [24—26], в соединениях RMn_2Z_2 выполняются следующие соотношения $\lambda_{Mn-Mn}^{intra} > \lambda_{Mn-Mn} > \lambda_{R-Mn} > \lambda_{R-R}$. Наиболее сильными являются внутрислойные Mn—Mn обменные взаимодействия, и угол Θ внутрислойной угловой ферромагнитной структуры практически не изменяется даже в очень сильных магнитных полях ($H < 400$ кЭ). Поэтому для описания кривых намагничивания соединений в большинстве случаев можно использовать двухподрешеточные модели коллинеарного межслойного Mn—Mn упорядочения (рис. 3.6), в которых величина магнитного момента каждой магнитной подрешетки равна проекции полного магнитного момента Mn на c -ось.

3.1.4. Магнитная анизотропия соединений RMn_2Z_2

Существенное влияние на формирование магнитных структур в соединениях должна оказывать магнитная анизотропия. Известно, что в соединениях RMn_2Z_2 с магнитными редкоземельными элементами магнитная анизотропия при низких температурах ($T \leq 50$ К) практически полностью определяется анизотропией редкоземельной подрешетки [1, 27].

Магнитная анизотропия подрешетки марганца была исследована в тройном соединении с немагнитным редкоземельным элементом $LaMn_2Si_2$ и квазитройном соединении $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ в области температур существования F, AF'' структур и в парамагнитном состоянии [26, 28]. Было показано, что во всех случаях подрешетка марганца обладает сильной одноосной магнитной анизотропией с легкой осью c . Нет оснований полагать, что тип анизотропии подрешетки марганца может отличаться и в соединениях с AF' и AF структурой.

Температурные зависимости констант магнитокристаллической анизотропии и поля магнитной анизотропии H_a соединений показаны на рис. 3.7. Видно, что соединения обладают значительной по величине одноосной магнитокристаллической анизотропией вплоть до температур, близких к T_C . Константы $K_1 = 6.4 \cdot 10^6$ эрг/см³, $K_2 = 1.26 \cdot 10^6$ эрг/см³ соединения $LaMn_2Si_2$ при $T = 4.2$ К близки к полученным в работе [27] константам анизотропии в соединении $GdMn_2Ge_2$ ($K_1 = 5.4 \cdot 10^6$ эрг/см³, $K_2 = 3.6 \cdot 10^6$ эрг/см³), в котором ион Gd обладает нулевым орбитальным магнитным моментом и вклад редкоземельной подрешетки в общую анизотропию соединения минимален, по сравнению, с другими магнитными редкоземельными ионами. Анизотропия подрешетки Mn вносит определяющий вклад в общую анизотропию со-

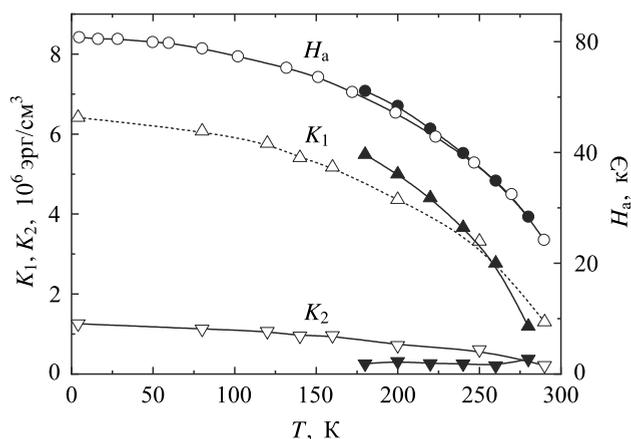


Рис. 3.7. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии K_1 , K_2 и поля магнитной анизотропии H_a соединения $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ (закрытые символы) и соединения $LaMn_2Si_2$ (открытые символы) в области температур существования F структуры

единений типа RMn_2Z_2 и в случае магнитных редкоземельных ионов, когда редкоземельная магнитная подрешетка неупорядочена. Сильная одноосная анизотропия подрешетки Mn сохраняется и при высоких температурах, в парамагнитном состоянии. В таблице 3.1 приведены значения парамагнитной температуры Кюри Θ_p , эффективного магнитного момента μ_{eff} и константы χ_0 для квазимонокристаллического и поликристаллического образцов соединения $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$, полученные при подгонке экспериментальных зависимостей обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ к закону Кюри–Вейсса. Различие в значениях парамагнитной температуры Кюри вдоль c -оси $\theta_{||}$ и в базисной плоскости θ_{\perp} достигает 35 К. Более высокое значение $\theta_{||}$, по сравнению с θ_{\perp} свидетельствует о том, что в парамагнитном состоянии сохраняется одноосная магнитная анизотропия с легкой c -осью. Наблюдается также небольшое различие между значениями эффективного магнитного момента соединения вдоль c -оси и в базисной плоскости. Эффективный магнитный момент соединения оказывается больше в базисной плоскости.

Как правило, сильная магнитокристаллическая анизотропия и анизотропия парамагнитной температуры Кюри наблюдается в двух типах соединений. Во-первых, в соединениях на основе $4f$ - и $5f$ -металлов с сильно локализованными f -оболочками и незамороженным орбитальным магнитным моментом. Во-вторых,

Таблица 3.1
Значения парамагнитной температуры Кюри Θ_p , эффективного магнитного момента μ_{eff} и константы χ_0 для монокристаллического и поликристаллического образцов соединения $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$

	Θ_p , К	μ_{eff} , $\mu_B/\text{ф. ед.}$	μ_{eff}^* , μ_B/Mn	χ_0 , моль $^{-1}$
Поликристалл	310	4.20	2.95	$-1.46 \cdot 10^{-4}$
$\parallel c$ -оси	336	3.84	2.70	$-0.62 \cdot 10^{-4}$
$\perp c$ -оси	301	4.27	3.01	$+3.12 \cdot 10^{-4}$

* Значения μ_{eff} на атом Mn вычислены в предположении, что эффективный магнитный момент иона Sm $\mu_{eff} = 0.84\mu_B/\text{Sm}$.

в неметаллических соединениях на основе как $4f$, $5f$, так и $3d$ переходных металлов, в этом случае, $3d$ -ионы, как и f -металлы, обладают ненулевым орбитальным магнитным моментом. В случае металлических соединений на основе $3d$ -элементов магнитокристаллическая анизотропия и анизотропия парамагнитной температуры Кюри обычно невелики, что связано с замораживанием орбитального магнитного момента $3d$. Сильные анизотропные эффекты в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в парамагнитном состоянии могут быть связаны как с частичным размораживанием орбитального магнитного момента марганца в соединении, так и с особенностями кристаллической структуры, представляющей собой естественную слоистую кристаллическую структуру. Большую магнитную анизотропию, связанную с размораживанием орбитального магнитного момента, наблюдали на Co и Mn в соединениях YCo_5 [29] и MnBi [30]. Известно также, что в мультислойных пленочных структурах магнитная анизотропия может быть в 10 раз больше, чем в объемных материалах [29].

3.1.5. Магнитный фазовый переход первого рода межплоскостной антиферромагнетик — межплоскостной ферромагнетик

В соединениях с $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$ может наблюдаться спонтанный и индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода межслойный антиферромагнетик (AF) — межслойный ферромагнетик (F). Природа фазового перехода AF—F в соединениях RMn_2Z_2 остается неясной до настоящего времени. С одной стороны, предполагается, что при фазовом переходе может происходить изменение зонной структуры соединений, поскольку значение d_c близко к критическому значению, при котором происходит делокализация $3d$ -электронов Mn в бинарных сплавах [1, 13, 18]. Однако в настоящее время нет данных, свидетельствующих об изменении электронной структуры соединений. В частности, магнитный момент марганца практически не изменяется при фазовом переходе AF—F, не наблюдается никаких значительных изменений электронного вклада в теплоемкость соединений, свидетельствующего об изменении плотности состояний на уровне Ферми [17]. С другой стороны, фазовый переход AF—F может быть качественно описан в феноменологической модели локализованных магнитных моментов, в предположении о существовании сильной зависимости межслойного Mn—Mn обменного взаимодействия от межатомных расстояний [24, 31—33].

Влияние межатомных расстояний на магнитные фазовые переходы в соединениях RMn_2Z_2 можно исследовать двумя способами. Во-первых, в квазитройных соединениях типа $\text{R}_{1-x}\text{R}'\text{Mn}_2\text{Z}_2$ и $\text{RMn}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ можно изменять внутрислойные межатомные Mn—Mn расстояния от $d_{\text{Mn-Mn}} > d_c$ до $d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$, изменяя концентрацию x . Во-вторых, можно изучать влияние внешнего гидростатического давления на критические температуры различных магнитных фазовых переходов в соединениях с $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$.

На $P - T$ фазовой диаграмме (рис. 3.8) суммированы данные по влиянию давления на спонтанные магнитные фазовые переходы в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, в котором $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$ и реализуются все основные магнитные структуры, присутствующие в соединениях RMn_2Z_2 . Здесь же приведена концентрационная $x - T$ магнитная фазовая диаграмма соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, в которых по мере роста концентрации Sm происходит монотонное уменьшение параметров решетки и объема элементарной ячейки [32, 33]. Как видно из рисунка, $P - T$ фазовая диаграм-

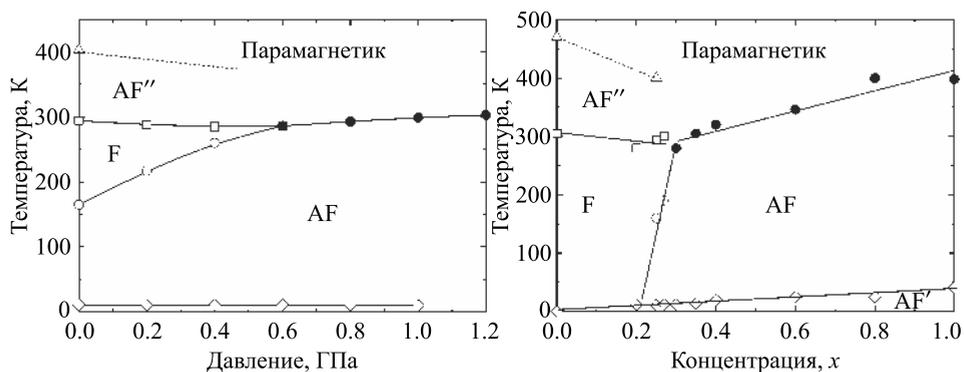


Рис. 3.8. $P - T$ магнитная фазовая диаграмма соединения $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и концентрационная магнитная фазовая диаграмма соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$

ма $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ качественно похожа на $x - T$ фазовую диаграмму соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$. Критические температуры магнитного упорядочения с ростом гидростатического давления в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ изменяются так же, как и в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с увеличением концентрации x . Исключение составляет критическая температура существования AF' структуры, возрастающая в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ вследствие роста концентрации магнитных ионов Sm . В целом внешнее гидростатическое давление воздействует на магнитное состояние соединения $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ подобно «химическому» давлению.

Уменьшение межатомных расстояний в обоих случаях приводит к стабилизации антиферромагнитного межслойного упорядочения, к уменьшению температур существования F и AF'' структур и к увеличению температуры существования AF структуры. Наиболее сильное влияние гидростатическое давление оказывает на межслойное $\text{Mn}-\text{Mn}$ обменное взаимодействие, т. е. на температуру $\text{AF}-\text{F}$ перехода. Спонтанный фазовый переход $\text{AF}-\text{F}$ сопровождается сильными анизотропными изменениями параметров кристаллической решетки и электросопротивления (рис. 3.9). На температурной зависимости электросопротивления соединения, измеренной вдоль c -оси, отчетливо наблюдается скачок при спонтанном магнитном фазовом переходе $\text{AF}-\text{F}$. В базисной плоскости аномалии не наблюдается. Электросопротивление в ферромагнитном состоянии оказывается меньше, чем в антиферромагнитном. При других фазовых переходах не наблюдается заметных аномалий в поведении температурной зависимости электросопротивления как при измерении вдоль тетрагональной c -оси, так и в базисной плоскости. Спонтанный фазовый переход первого рода $\text{AF}-\text{F}$ при температуре $T_{\text{AF}} = 150 \text{ K}$ сопровождается скачкообразным увеличением параметра a , $\Delta a/a \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$, и уменьшением параметра c , $\Delta c/c \approx -0.75 \cdot 10^{-3}$. Наряду с изменениями линейной магнитострикции, при спонтанном магнитном фазовом переходе $\text{AF}-\text{F}$ происходит значительное увеличение объема соединения $\Delta V/V \approx 2.0 \cdot 10^{-3}$. При спонтанном магнитном фазовом переходе $\text{AF}-\text{AF}'$ никаких заметных изменений как линейной, так и объемной магнитострикции не происходит.

В области низких температур, когда магнитная подрешетка Sm упорядочена, в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ происходит индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода $\text{AF}'-\text{F}$. Фазовый переход наблюдается как при намагничивании вдоль c -оси, так и в базисной плоскости в отличающихся по вели-

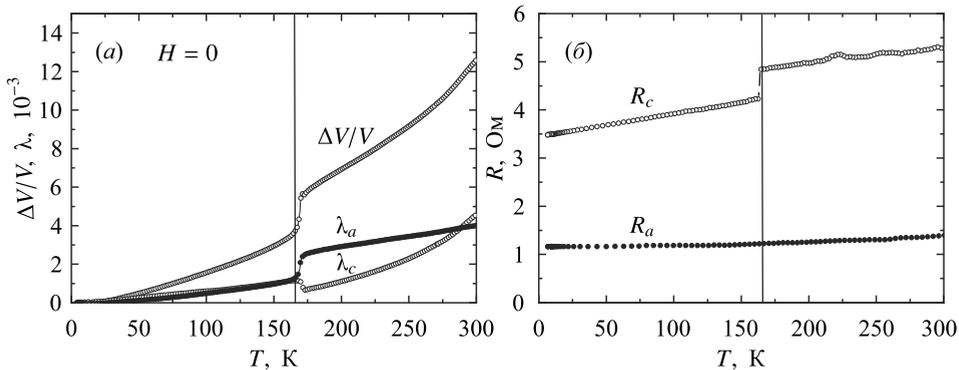


Рис. 3.9. Температурные зависимости спонтанной линейной магнитострикции (а) и электросопротивления соединения $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ (б), измеренные вдоль c -оси (R_c , λ_c) и в базисной плоскости (R_a , λ_a). Объемная спонтанная магнитострикция вычислена как $\Delta V/V = 2\lambda_a + \lambda_c$

чине критических магнитных полях H_{\parallel} , H_{\perp} (рис. 3.10, $T = 4$ К). Индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода $\text{AF}'\text{--F}$ сопровождается скачкообразным увеличением магнитострикции в базисной плоскости $\Delta\lambda_a \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ и уменьшением вдоль c -оси $\Delta\lambda_c \approx -0.75 \cdot 10^{-3}$. Значения $\Delta\lambda_a$, $\Delta\lambda_c$ при индуцированном магнитным полем фазовом переходе совпадают с изменениями линейной магнитострикции, возникающими при спонтанном фазовом переходе $\text{AF}\text{--F}$. На зависимости электросопротивления от внешнего магнитного поля также видны скачки в критических полях, соответствующих критическим полям H_{\parallel} , H_{\perp} индуцированного магнитным полем фазового перехода $\text{AF}'\text{--F}$ (рис. 3.10в). Скачок магнитосопротив-

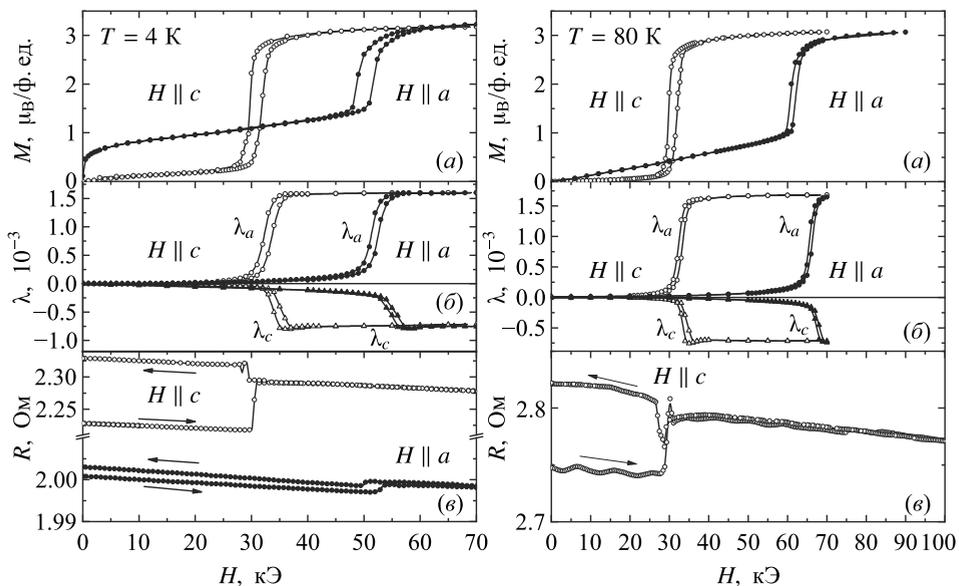


Рис. 3.10. Кривые намагничивания (а), полевые зависимости линейной магнитострикции (б) и электросопротивления (в) соединения $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в магнитном поле, направленном вдоль c -оси (открытые символы) и в базисной плоскости (закрытые символы) при температурах $T = 4$ и 80 К

ления при фазовом переходе $AF'-F$ вдоль c -оси $\Delta R_c/R_c \approx +3\%$ в 30 раз больше, чем в базисной плоскости $\Delta R_a/R_a \approx +0.1\%$. При размагничивании при $F-AF'$ переходе зависимость $R_c(H)$ также имеет скачок, но уже другого знака, кроме того, возрастает сопротивление образца в нулевом магнитном поле. При размагничивании при $F-AF'$ переходе зависимость $R_a(H)$ сохраняет знак изменения электросопротивления и тоже происходит увеличение остаточного сопротивления в нулевом магнитном поле. В области магнитных полей, больших и меньших критического поля фазового перехода $AF'-F$, наблюдается отрицательное магнитосопротивление — электросопротивление линейно уменьшается с ростом напряженности магнитного поля, что характерно для большинства анти- и ферромагнетиков.

В области температур $T_{Sm} < T < T_{AF}$, когда подрешетка Sm разупорядочена, в соединении $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ происходит индуцированный магнитным полем фазовый переход первого рода $AF-F$ (рис. 3.10, $T = 80$ К), который также сопровождается скачкообразным увеличением магнитострикции в базисной плоскости $\Delta\lambda_a \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ и уменьшением вдоль c -оси $\Delta\lambda_c \approx -0.75 \cdot 10^{-3}$. Значения $\Delta\lambda_a$, $\Delta\lambda_c$ совпадают с изменениями магнитострикции, возникающими при спонтанном фазовом переходе $AF-F$. На зависимости электросопротивления от внешнего магнитного поля также наблюдается скачок и величина магнитосопротивления $\Delta R_c/R_c \approx +8.5\%$ положительна. Как и в случае $AF'-F$ перехода, при уменьшении магнитного поля при фазовом переходе $AF-F$ изменяется знак изменения электросопротивления, и увеличиваются значения остаточного электросопротивления в нулевом магнитном поле.

Таким образом, как спонтанный, так и индуцированный магнитным полем фазовый переход $AF-F$ сопровождается не только большими анизотропными $\Delta a/a \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$, $\Delta c/c \approx -0.75 \cdot 10^{-3}$ изменениями параметров решетки, но и значительным изменением объема $\Delta V/V \approx 2 \cdot 10^3$. Изменение объема при фазовом переходе количественно совпадает с оценками, полученными из термодинамических соотношений, связывающих изменение температуры перехода T_{AF} с давлением и изменение объема [33]. Индуцированный магнитным полем фазовый переход $AF-F$ происходит в магнитных полях, направленных как вдоль c -оси, так и в базисной плоскости и, независимо от направления внешнего магнитного поля, сопровождается одинаковыми магнитострикционными искажениями кристаллической решетки.

Данные по магнитосопротивлению оказываются не столь однозначными. Значение магнитосопротивления сильно варьируется от измерения к измерению, и наблюдается разный знак магнитосопротивления в соединениях RMn_2X_2 [34]. Расхождения имеют место, как правило, на поликристаллических образцах. По-видимому, сильные изменения параметров решетки, возникающие при фазовом переходе $AF-F$, приводят к образованию микротрещин в образцах, что в свою очередь сильно влияет на величину остаточного сопротивления соединений в нулевом магнитном поле. Наиболее сильно существование микротрещин в образцах влияет на магнитосопротивление в поликристаллических образцах, где существуют межзеренные границы как источник возникновения микротрещин. Гигантские магнитострикционные изменения, возникающие при фазовом переходе, при наличии микротрещин приводят к изменению топологии протекающего тока (за счет увеличения или уменьшения толщины микротрещин) и, в свою очередь, к изменению электросопротивления образцов. В этом случае, могут возникать как положительные, так и отрицательные значения магнитосопротивления.

Известно, что спин-зависящее магнитосопротивление связано с существованием рассеяния электронов проводимости на магнитных моментах атомов и магнитных примесей. При неколлинеарном магнитном упорядочении электросопротивление, как правило, больше, чем при коллинеарном упорядочении. В антиферромагнитном состоянии, электросопротивление также, как правило, больше, чем в ферромагнитном. Наблюдающееся в соединениях RMn_2Si_2 аномальное положительное магнитосопротивление при индуцированном поле AF–F переходе может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, при переходе AF–F возможно изменение электронной зонной структуры соединений. На зонный характер фазового перехода указывает то, что магнитосопротивление положительно как при измерении вдоль c -оси, где изменяется тип межслойного упорядочения магнитных моментов марганца, так и в базисной плоскости, где тип магнитного упорядочения остается неизменным. Во-вторых, на анизотропное поведение магнитосопротивления может влиять и спин-зависящий механизм магнитосопротивления, поскольку наибольшая величина магнитосопротивления наблюдается вдоль c -оси, где изменяется магнитная структура соединений и практически отсутствует магнитосопротивление в базисной плоскости, где магнитная структура внутри слоя при фазовом переходе не изменяется.

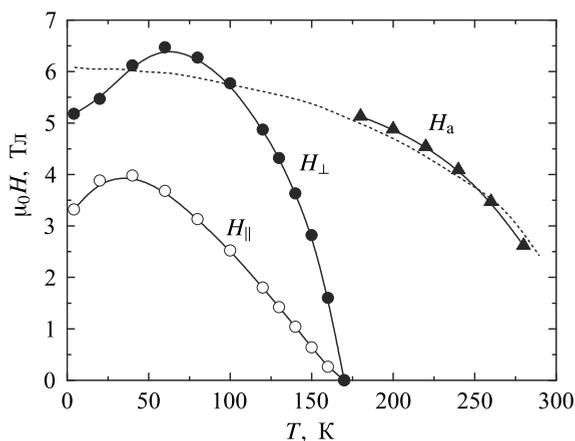


Рис. 3.11. Температурные зависимости критических полей метамагнитного перехода H_{\parallel} , H_{\perp} и поля анизотропии H_a соединения $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$. Пунктирной линией показана температурная зависимость поля магнитной анизотропии соединения $LaMn_2Si_2$

Отличительными особенностями индуцированных магнитным полем фазовых переходов первого рода AF–F, AF'–F является то, что они существуют в магнитных полях, направленных как вдоль, так и поперек оси анизотропии, и значения критических полей меньше или равны полю магнитной анизотропии (рис. 3.10 и 3.11). Кроме того, фазовые переходы AF–F, AF'–F сопровождаются значительными изменениями параметров кристаллической решетки. Перечисленные особенности магнитных фазовых переходов первого рода характерны также для зонных метамагнетиков, в которых при фазовом переходе происходит изменение электронной структуры. Не рассматривая конкретного механизма изменения знака межслойного обменного взаимодействия в соединениях и предполагая, что в точке фазового перехода скачком изменяется величина межслойных Mn–Mn обменных взаимодействий, для критических полей метамагнитных переходов можно получить следую-

щие выражения [32]:

$$H_{\parallel}^0 = \frac{1}{2}(H_{\text{Mn-Mn}}^{\text{AF}} + H_{\text{Mn-Mn}}^{\text{F}}) = H_{\text{Mn-Mn}}^{\text{AF}} + \frac{1}{2}\Delta H, \quad (3.1)$$

$$H_{\perp}^0 = H_{\text{S}} - \sqrt{H_{\text{S}}^2 - H_{\text{S}}(H_{\text{a}} + 2H_{\parallel}^0)} = H_{\text{S}} - \sqrt{-H_{\text{S}}\Delta H}, \quad (3.2)$$

где: H_{S} — поле насыщения на кривой намагничивания $H_{\text{S}} = H_{\text{a}} + 2H_{\text{Mn-Mn}}^{\text{AF}}$; $\Delta H = H_{\text{Mn-Mn}}^{\text{F}} - H_{\text{Mn-Mn}}^{\text{AF}}$ — изменение поля межслойного обменного взаимодействия при переходе от антиферромагнитного к ферромагнитному межслойному Mn—Mn упорядочению; H_{a} — поле магнитной анизотропии. В рамках такого подхода изменение межслойного обменного взаимодействия формально может быть вызвано как изменением электронной зонной структуры соединений, так и существованием сильной зависимости межслойных обменных взаимодействий от параметров кристаллической структуры. С учетом влияния молекулярного обменного поля подрешетки самария H_{Sm} , выражения принимают вид

$$H_{\parallel} \approx H_{\parallel}^0 - \frac{H_{\text{Sm}}^2}{H_{\text{S}}^2} \left(H_{\parallel}^0 + \frac{1}{2}H_{\text{a}} \right), \quad (3.3)$$

$$H_{\perp} = H_{\perp}^0 - H_{\text{Sm}}. \quad (3.4)$$

Выражения (3.1)–(3.4) позволяют достаточно хорошо качественно и количественно описывать фазовые переходы. Несмотря на то что фазовый переход AF—F качественно описывается в рамках моделей, предполагающих существование сильной зависимости межслойных обменных взаимодействий от межатомных расстояний, природа магнитного фазового перехода AF—F в соединениях RMn_2Z_2 по-прежнему остается неясной. Прежде всего, трудно понять, почему межслойные Mn—Mn обменные взаимодействия зависят преимущественно от внутрислойных расстояний между атомами Mn. Кроме того, переход AF—F обладает всеми основными внешними чертами, характерными для зонных магнетиков. В пользу зонного характера AF—F перехода свидетельствуют следующие факты. Во-первых, переход сопровождается сильными объемными изменениями. Во-вторых, индуцируемый магнитным полем переход существует в магнитных полях, направленных как вдоль, так и поперек оси анизотропии. И, в-третьих, AF—F переход сопровождается не только изменением межслойных Mn—Mn обменных взаимодействий, но и изменением знака зависимости внутрислойных Mn—Mn обменных взаимодействий от межатомных расстояний. Теоретические расчеты зонной структуры соединений RMn_2Z_2 также подтверждают, что имеется корреляция между плотностью состояний на уровне Ферми и типом межслойного Mn—Mn магнитного упорядочения. Соответственно, в модели Хаббарда знак межслойного Mn—Mn магнитного упорядочения в соединениях со слоистой кристаллической структурой может зависеть от плотности состояний на уровне Ферми, и при этом величина магнитного момента Mn может оставаться практически неизменной.

3.1.6. Магнитный фазовый переход ферромагнетик — плоскостной антиферромагнетик

Причина появления, условия существования AF'' магнитной структуры и природа F—AF'' магнитного фазового перехода в соединениях типа RMn_2Z_2 являются

наименее исследованными. Во многом это обусловлено тем, что само существование AF'' магнитной структуры впервые обнаружено в экспериментах по Мёссбауэровской спектроскопии и магнитного рассеяния нейтронов и практически никак не проявлялось в экспериментах по исследованию магнитных свойств [8, 35, 36]. Долгое время считали, что в соединениях RMn_2Z_2 с $d_{Mn-Mn} > d_c$, обладающих F структурой, выше температуры T_C происходит переход в парамагнитное состояние. Открытие новой магнитной структуры AF'', существующей при $T > T_C$, стимулировало большое количество нейтронографических исследований, подтвердивших существование AF'' структуры во всех соединениях RMn_2Z_2 с $d_{Mn-Mn} > d_c$. Первоначально предполагали, что фазовый переход F—AF'' можно рассматривать как спиновую переориентацию магнитных моментов марганца при $T = T_C$ [35], однако, как было показано в работах [26,28], фазовый переход F—AF'' не может рассматриваться как простая спиновая переориентация. Во многом исследование сдерживалось отсутствием макроскопических признаков существования AF'' состояния. Первоначально, в качестве макроскопического признака AF'' состояния рассматривали небольшое отклонение от зависимости Кюри—Вейсса на температурных зависимостях обратной величины парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ [36]. Однако, как было показано в [28], на поликристаллических образцах соединений аномалии на зависимостях $\chi^{-1}(T)$, свидетельствующих о существовании AF'' структуры может и не наблюдаться. Надежными макроскопическими подтверждениями существования AF'' состояния в соединениях RMn_2Z_2 являются аномалии на температурной зависимости теплоемкости [37] и коэффициента теплового расширения [38] в области фазового перехода AF''—P.

3.1.7. Магнитные фрустрации в соединениях RMn_2Z_2

Важным фактором, влияющим на формирование магнитных структур в соединениях RT_2Z_2 , является конкуренция межслойных Mn—Mn, R—Mn, и R—R обменных взаимодействий и магнитной анизотропии редкоземельной и марганцевой подрешеток. Этот механизм должным образом до сих пор не изучен. Как уже отмечалось ранее, слои Mn в соединениях RMn_2Z_2 всегда обладают сильной одноосной анизотропией с легкой осью, направленной вдоль тетрагональной c -оси. Анизотропия R-подрешетки для различных редкоземельных ионов в зависимости от знака параметра Эллиота—Стивенса может быть как типа «легкая ось», так и типа «легкая плоскость». Различные комбинации магнитной анизотропии и межслойных обменных взаимодействий R и T могут приводить к появлению новых эффектов в слоистых соединениях RMn_2Z_2 .

Наиболее интересные ситуации реализуются, когда $d_{Mn-Mn} < d_c$, поскольку магнитные моменты R-слоев должны быть параллельны или антипараллельны всем соседним слоям Mn, что невозможно, как следствие, возникает состояние магнитной фрустрации (рис. 3.12). В случае сильной одноосной магнитной анизотропии редкоземельных слоев, конкуренция анизотропии и обменного взаимодействия может приводить к нарушению зависимости между типом межслойного магнитного упорядочения Mn—Mn и межслойным расстоянием Mn—Mn.

Например, ферромагнитное Mn—Mn межслойное упорядочение существует в $TbMn_2Si_2$, $DyMn_2Si_2$ при низких температурах, когда R-подрешетка магнитно упорядочена несмотря на то, что в этих соединениях $d_{Mn-Mn} < d_c$. При более высоких температурах, когда редкоземельная магнитная подрешетка разупорядочена, на-

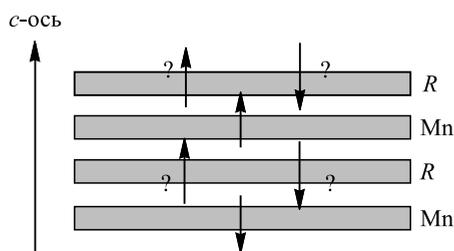


Рис. 3.12. Иллюстрация фрустрированного магнитного состояния в редкоземельных слоях соединений RMn_2Z_2 в случае антиферромагнитного Mn–Mn межслойного упорядочения

блюдается антиферромагнитное межслойное Mn–Mn упорядочение. В случае, если внутрислойные R–R и межслойные R–Mn обменные взаимодействия оказываются слабее, чем Mn–Mn межслойные взаимодействия, обменная конкуренция предотвращает формирование дальнего магнитного порядка в редкоземельной подрешетке, чтобы исключить фрустрации в магнитной подрешетке Tb в $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$. Предположение о существовании фрустрированного состояния было высказано на основе магнитных измерений на монокристаллических образцах, а затем получило подтверждение в экспериментах по магнитной порошковой нейтрографии [39, 40].

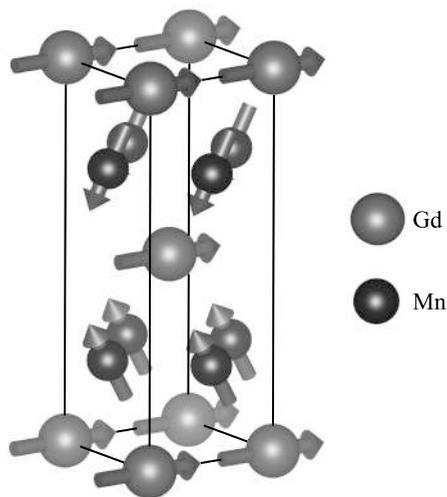


Рис. 3.13. Магнитная структура соединения $GdMn_2Si_2$ при $T = 10$ К

Другая ситуация реализуется в случае малой магнитной анизотропии в редкоземельных слоях, например, в соединениях $La_{1-x}Gd_xMn_2Si_2$, где ионы Gd имеют нулевой орбитальный момент. В этом случае магнитные моменты Gd располагаются в базисной плоскости и «искажают» антиферромагнитное упорядочение между слоями Mn (рис. 3.13). Примечательно, что соединения $La_{1-x}Gd_xMn_2Si_2$, $x > 0.2$, обладают результирующей сильной магнитной анизотропией типа легкая плоскость, несмотря на то что магнитная анизотропия Gd мала, а слои Mn обладают магнитной анизотропией типа «легкая ось» [41, 42]. Разнообразие фазовых переходов в соединениях RMn_2Z_2 в магнитных состояниях, близких к фрустрированному, привлекает интенсивное внимание к исследованию магнитокалорического эффекта [43–46].

3.2. Редкоземельные соединения со структурой типа HfFe_6Ge_6

3.2.1. Кристаллические и магнитные структуры соединений RT_6Z_6

Особенности магнетизма соединений с естественной слоистой структурой ярко проявляются в группе интерметаллидов с общей формулой RT_6Z_6 , где R — редкоземельный элемент, а также Sc и Y, T — переходный $3d$ -металл, Z — олово или германий, которые могут быть частично или полностью заменены на Ga или In. Соединения кристаллизуются в структуры различного типа (табл. 3.1), большинство из которых тесно связаны между собой. Базовыми для всех типов являются решетки HfFe_6Ge_6 и ScFe_6Ga_6 , впервые описанные в работах [47, 48]. Обе решетки могут быть представлены как производные от гексагональной структуры типа CoSn [49], которые содержат плоскости Кагоме T -атомов, октаэдры Z атомов и наиболее крупные R атомы, помещенные в центр бипирамид. Приведенные в таблице 3.2 различные гексагональные и орторомбические структуры могут быть представлены в виде блоков структур типа HfFe_6Ge_6 и ScFe_6Ga_6 в различных комбинациях [49].

Таблица 3.2

Структуры, характерные для соединений типа RT_6Z_6

	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Sc	Y
RMn_6Sn_6	o_{Ho}	o_{Ho}	o_{Ho}	h_{Hf}								
RMn_6Ge_6	—	h_{Y}	h_{Y}	h_{Hf}								
RFe_6Sn_6	—	—	h_{Y}	o_{Tb}	o_{Tb}	o_{Tb}	o_{Ho}	o_{Ho}	h_{Hf}	h_{Hf}	h_{Hf}	o_{Ho}
RFe_6Ge_6	—	h_{Y}	—	o_{Gd}	o_{Tb}	o_{Tb}	o_{Tb}	o_{Ho}	o_{Ho}	h_{Hf}	h_{Hf}	o_{Tb}

h_{Hf} — Гексагональная — HfFe_6Ge_6 ($P6/mmm$); o_{Ho} — Орторомбическая — HoFe_6Sn_6 ($Immm$); h_{Y} — Гексагональная — YCo_6Ge_6 ($P6/mmm$); o_{Tb} — Орторомбическая — TbFe_6Sn_6 ($Cmcm$); o_{Gd} — Орторомбическая — GdFe_6Ge_6 ($Pnma$). Соединения не образуются для $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$. Все RCO_6Z_6 имеют гексагональную структуру типа YCo_6Ge_6 .

Из таблицы 3.2 видно, что наиболее часто соединения RT_6Z_6 имеют гексагональную кристаллическую решетку типа HfFe_6Ge_6 (пространственная группа $P6/mmm$). Такая решетка (рис. 3.14) представляет собой набор чередующихся слоев $R(Z)-T-Z-Z-Z-T-R(Z)$, упакованных вдоль кристаллографической c -оси. Носителями магнетизма в данных соединениях являются атомы переходных $3d$ -металлов, а также R -атомы в случае незаполненной f -оболочки.

Магнитные атомы каждого типа расположены в отдельных кристаллографических слоях. Сильное обменное взаимодействие в слоях, содержащих атомы T , обеспечивает высокие температуры магнитного упорядочения (400–600 К). Обычно это взаимодействие ферромагнитное, и все магнитные моменты $3d$ -атомов в пределах слоя параллельны между собой. В то же время взаимодействие между слоями атомов T ослаблено, поскольку между ними находятся слои немагнитных металлов. В зависимости от величины и знака межслойных обменных взаимодействий в соединениях RT_6Z_6 формируются различные магнитные структуры.

В качестве примера на рисунке 3.15 приведены магнитные структуры соединений RMn_6Z_6 с немагнитными $R = \text{Y}, \text{Lu}$, определенные с помощью магнитной нейтрографии [50, 51]. Как для YMn_6Ge_6 , так и для LuMn_6Sn_6 , обменное взаимодействие атомов Mn через слой, содержащий R атомы (J_2 на рис. 3.14), является ан-

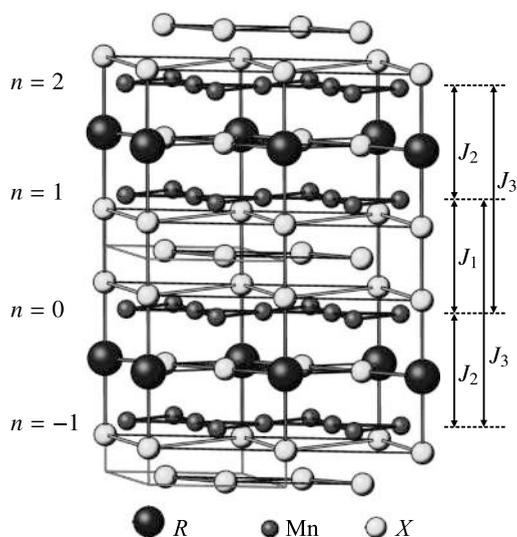


Рис. 3.14. Кристаллическая структура типа HfFe_6Ge_6 и межслойные Mn–Mn обменные интегралы в соединениях RMn_6Sn_6 . Индексы слева указывают номера магнитных плоскостей Mn

тиферромагнитным, в то время как в пределах структурного блока Mn–Z–Z–Z–Mn обменное Mn–Mn взаимодействие (J_1 на рис. 3.14) ферромагнитно. Различие ориентаций магнитных моментов свидетельствует о малой величине магнитной анизотропии в этих соединениях.

Более сложная магнитная структура возникает в соединении YMn_6Sn_6 . Магнитные моменты Mn расположены в базисной плоскости, но при переходе от слоя к слою поворачиваются друг относительно друга (рис. 3.15б). Причем угол поворота непостоянен: он мал ($\sim 10^\circ$) при переходе через Z–Z–Z слои, но составляет $100\text{--}130^\circ$ при переходе через слой R(Z). Таким образом, магнитная структура представляет собой двойную спираль, закрученную вдоль c -оси. Рассмотрим феномено-

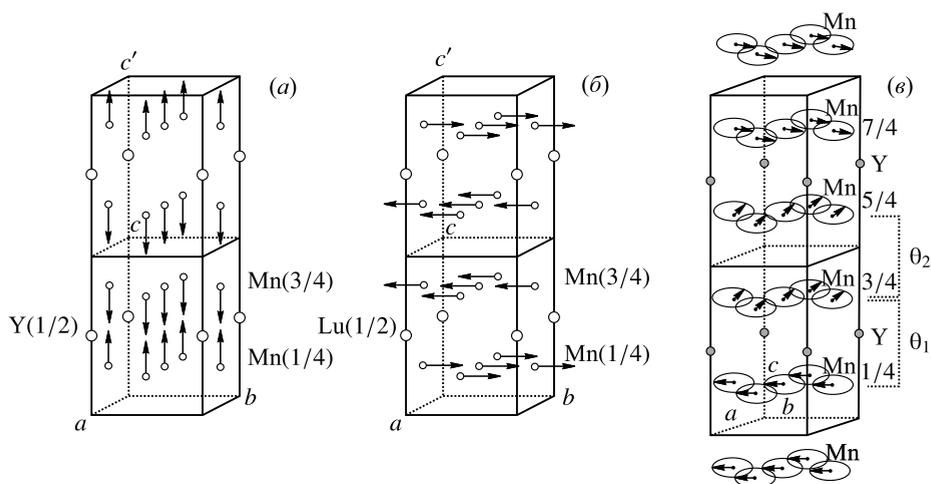


Рис. 3.15. Магнитные структуры соединений YMn_6Ge_6 (а), LuMn_6Sn_6 (б) и YMn_6Sn_6 (в) [50,51]

логическую модель, объясняющую формирование спиральных магнитных структур в слоистых магнетиках с неэквивалентными слоями [52, 53].

3.2.2. Формирование и слом магнитных структур типа двойной плоской спирали

Спиральные магнитные структуры ранее были обнаружены в целом ряде магнетиков, включая MnO_2 [54], $MnAu_2$ [55], редкоземельные металлы и соединения [56]. Если внутрислойное обменное взаимодействие значительно превосходит межслойное, то при анализе магнитной структуры взаимодействия между атомами можно заменить эффективным взаимодействием между результирующими моментами слоев. Известно, что для формирования магнитной спирали необходим учет взаимодействия не только соседних слоев, но и следующих за соседними [57]. Поскольку в соединениях RT_6Z_6 имеется два неэквивалентных структурных блока, обменные интегралы между данным слоем марганца и его ближайшими соседями сверху и снизу (J_1 и J_2 на рис. 3.14) могут различаться. Обменный интеграл между вторыми ближайшими соседями J_3 одинаков для всех слоев. Из приведенных выше данных следует, что магнитная структура в YMn_6Sn_6 представляет собой две вложенные друг в друга спирали с одинаковым периодом Φ , сдвинутые на некоторый угол δ . При учете трех обменных взаимодействий энергия такой структуры в расчете на два слоя равна

$$E = -J_1 \cos \delta - J_2 \cos(\Phi - \delta) - 2J_3 \cos \Phi. \quad (3.5)$$

Минимизация этой энергии по δ и Φ дает шесть возможных типов магнитного упорядочения: коллинеарное ферромагнитное, три коллинеарных антиферромагнитных и два спиральных упорядочения — квазиферромагнитное (QF, $|\delta| \leq \pi/2$) и квазиантиферромагнитное (QAF, $\pi/2 < |\delta| \leq \pi$). Углы в обеих спиральных структурах задаются соотношениями:

$$\begin{aligned} \delta &= -\text{sign}(J_1 J_3) \arccos \left[-J_2 J_3 \left(\frac{1}{4J_3^2} - \frac{1}{J_1^2} + \frac{1}{J_2^2} \right) \right], \\ \Phi &= \arccos \left[\frac{1}{2} J_1 J_2 \left(\frac{1}{4J_3^2} - \frac{1}{J_1^2} - \frac{1}{J_2^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

На рисунке 3.16 представлены магнитные фазовые диаграммы, построенные в координатах J_2/J_1 и J_3/J_1 для случаев $J_1 > 0$ и $J_1 < 0$ (предполагается, что $|J_1| > |J_2|$). Видно, что геликоидальная фаза QF возникает между ферромагнитной и антиферромагнитной структурами при положительном значении J_1 , QAF — между двумя антиферромагнитными фазами в случае $J_1 < 0$. Если рассматривать фазовую диаграмму применительно к соединениям RMn_6Z_6 , то, очевидно, для них реализуется случай $J_1 > 0$, поскольку при легировании в одной из подрешеток наблюдается переход от ферромагнитного к геликоидальному и далее к антиферромагнитному упорядочению [58]. Соотношения между параметрами обменного взаимодействия, при которых углы поворота намагниченности при переходе от слоя к слою окажутся близкими к экспериментально наблюдаемым значениям $\Phi = 100^\circ$ и $\delta = 11^\circ$ для YMn_6Sn_6 , составляют $J_2/J_1 = 0.22$ и $J_3/J_1 = -0.12$.

Рассмотрим искажение спиральной структуры в магнитном поле. При включении магнитного поля перпендикулярно плоскости упорядочения магнитных моментов решение может быть получено в аналитическом виде [52]. Учет межслойных

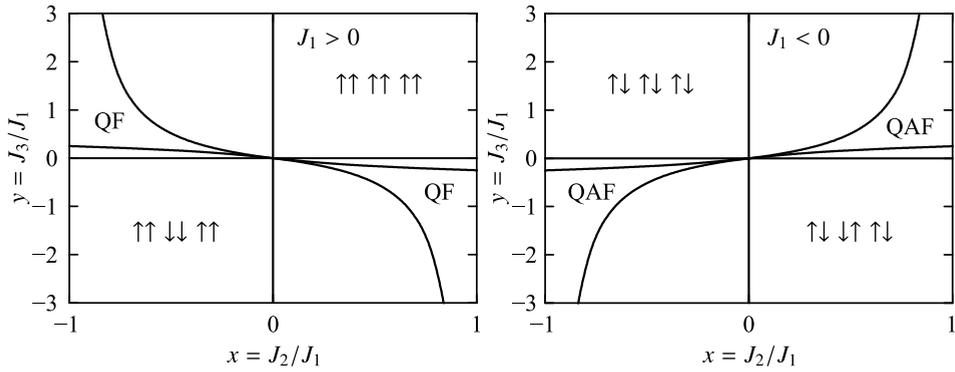


Рис. 3.16. Магнитная фазовая диаграмма слоистого магнетика с двумя неэквивалентными слоями и тремя интегралами обменного взаимодействия

обменных взаимодействий приводит лишь к перенормировке константы магнитной анизотропии 2-го порядка. Ее величина оказывается равна

$$K_{\text{eff}} = K + \frac{1}{2} \left\{ \left| \frac{J_1 J_2}{J_3} \right| \left[\frac{1}{4} + J_3^2 \left(\frac{1}{J_1^2} + \frac{1}{J_2^2} \right) \right] - (J_1 + J_2 + 2J_3) \right\}, \quad (3.7)$$

где K — константа магнитокристаллической анизотропии. Проекция намагниченности на поле (M) в этом случае линейно возрастает с ростом магнитного поля $B = \mu_0 H$ от $M = 0$ при $B = 0$ до насыщения $M = M_s$ при $B = B_a$, где поле анизотропии $B_a = 2K_{\text{eff}}/M_s$.

Если магнитное поле приложено в плоскости слоев, аналитическое выражение для кривой намагничивания может быть получено лишь для простой спирали [44]. С ростом поля простая спираль сначала плавно искажается, а затем скачком преобразуется в веерную структуру. В случае двойной плоской спирали эксперименты, выполненные на монокристаллах YMn_6Sn_6 , показывают наличие нескольких скачков на кривой намагничивания в базисной плоскости [59]. В рамках предложенной модели точные результаты для вычисления кривых намагничивания двойной спирали получить не удастся. Результаты численного моделирования приведены на рисунке 3.17. Изменение в поле энергии спиральной и антиферромагнитной структур показано на рисунке 3.17а. Видно, что вблизи значений поля $BM_s/J_1 = 0.02$, отмеченного вертикальной штриховой линией, энергия исходно коллинеарного антиферромагнитного состояния становится равной энергии искаженной спирали. При наличии доменной структуры в этих точках возможно возникновение скачка намагниченности: переход на кривую, соответствующую деформированной AF фазе. С ростом поля различие в энергиях между спиральной и антиферромагнитной структурой сначала увеличивается, а затем уменьшается.

При $BM_s/J_1 = 0.046$ это различие становится очень малым. В то же время намагниченность спиральной структуры в этих полях заметно больше, чем антиферромагнитной. Это может привести к следующему скачку намагниченности, что позволит уменьшить магнитоупругую энергию, не включенную в рассмотрение выше. Наконец, в области полей $BM_s/J_1 = 0.06$ ситуация изменяется на противоположную, антиферромагнитная кривая уже достигает насыщения, в то время как спиральная — нет. При этом вновь возможен скачок намагниченности. Полученная в результате кривая намагничивания, показанная сплошной линией на рисунке 3.17б,

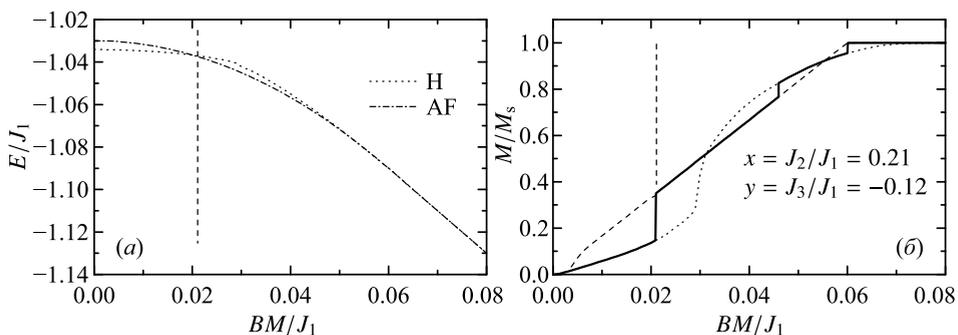


Рис. 3.17. (а) Зависимость энергии геликоидальной (H) и антиферромагнитной (AF) структуры от поля, приложенного в плоскости геликоида; (б) Кривые намагничивания, соответствующие геликоидальной (пунктирная линия), антиферромагнитной (штриховая линия) структурам и структуре, соответствующей минимуму энергии (сплошная линия). Высокополевые скачки показаны лишь качественно

оказывается очень похожа на экспериментально наблюдаемую для YMn_6Sn_6 в случае приложения магнитного поля в базисной плоскости [59].

Приведенная выше простая модель позволяет в первом приближении объяснить особенности магнитных структур. Однако детальный анализ картины дифракции нейтронов в YMn_6Sn_6 , показывает, что в кристалле сосуществуют две (а при высоких температурах — три) магнитные фазы типа двойной спирали с различными по величине волновыми векторами, направленными вдоль c -оси [60, 61]. Период спирали в общем случае несоизмерим с периодом кристаллической решетки. Однако при увеличении анизотропии в базисной плоскости путем замены атомов Y на редкоземельные атомы с ненулевым магнитным моментом наблюдается переход в соизмеримую структуру [62, 63]. В работах [64, 65] поставлена и решена задача разработки методики, позволяющей математически строго определить весь набор магнитных структур, устойчивых в произвольном слоистом магнетике. Показано, что в образце, содержащем S различных магнитных слоев, могут образоваться только спиральные структуры, представляющие собой S вложенных друг в друга простых спиралей с одинаковым шагом. При $S = 2$ в магнетике может существовать лишь одна устойчивая двойная спираль. Кажущееся противоречие может быть преодолено, если учесть магнитную анизотропию в базисной плоскости, наличие которой приводит к разбиению однородной магнитной спирали на отдельные куски (домены), которые могут давать вклады с различными волновыми векторами в картину рассеяния нейтронов [66].

3.2.3. Магнитные структуры в соединениях RT_6Z_6 с магнитными атомами R

Рассмотренные выше структуры относятся к соединениям RT_6Z_6 , в которых атомы R диамагнитны. В соединениях с магнитными R атомами дополнительно возникает $R-T$ обменное взаимодействие. Во всех без исключения $R-T$ интерметаллидах это взаимодействие стремится ориентировать спины R и T атомов антипараллельно. В то же время из рисунка 3.15 видно, что атомы R располагаются в слое, который равноудален от двух слоев T атомов, магнитные моменты которых (в отсутствие $R-T$ взаимодействия) также антипараллельно ориентированы. Следовательно, ес-

ли $R-T$ взаимодействие слабо, то оно фрустрировано, и тогда магнитные R атомы практически не влияют на структуру T подрешетки. Если же энергия $R-T$ взаимодействия окажется больше, чем энергия межслойного $Mn-Mn$ взаимодействия J_2 , то фрустрация будет снята и произойдет переход к ферромагнитной структуре. Поэтому в соединениях с магнитными R атомами наблюдается большое разнообразие магнитных структур и магнитных фазовых переходов, индуцированных температурой или магнитным полем.

В соединениях с $T = Fe$ обменное взаимодействие $R-Fe$ является достаточно слабым, и влияние магнитных подрешеток R и Fe друг на друга пренебрежимо мало. В связи с этим возникает редко наблюдаемый для двухподрешеточных магнетиков эффект — магнитные подрешетки упорядочиваются при различных температурах [67]. Подрешетка Fe упорядочивается антиферромагнитно ниже температуры Нееля ~ 485 К для RFe_6Ge_6 и ~ 555 К для RFe_6Sn_6 (магнитный порядок аналогичен приведенному на рисунке 3.15б). Ферромагнитный порядок в подрешетке R возникает при существенно более низких температурах и практически не влияет на порядок в подрешетке Fe . Типы кристаллической структуры и температуры магнитного упорядочения соединений RFe_6Ge_6 и RFe_6Sn_6 по данным работы [67] приведены в таблице 3.3.

Более сильное взаимодействие между магнитными подрешетками R и T реализуется в соединениях с $T = Mn$. В соединениях RMn_6Sn_6 с диамагнитными R атомами (Sc, Y, Lu) парамагнитные температуры Кюри превосходят температу-

Таблица 3.3

Пространственные группы, структурные типы, температуры Нееля подрешетки Fe и температуры Кюри подрешетки R соединений RFe_6Ge_6 и RFe_6Sn_6 [67]

Соединение	Пространственная группа	Структурный тип	T_N (Fe), К	T_C (R), К
YFe_6Ge_6	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	486	—
$GdFe_6Ge_6$	<i>P6/mmm</i>	YCo_6Ge_6	489	29.3
$TbFe_6Ge_6$	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	490	7.8
$DyFe_6Ge_6$	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	489	7.5
$HoFe_6Ge_6$	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	484	8.0
$ErFe_6Ge_6$	<i>Immm</i>	$HoFe_6Sn_6$	484	3.1
$TmFe_6Ge_6$	<i>Immm</i>	$HoFe_6Sn_6$	482	—
$YbFe_6Ge_6$	<i>P6/mmm</i>	$HfFe_6Ge_6$	481	—
$LuFe_6Ge_6$	<i>P6/mmm</i>	$HfFe_6Ge_6$	485	—
YFe_6Sn_6	<i>Immm</i>	$HoFe_6Sn_6$	558	—
$GdFe_6Sn_6$	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	554	45
$TbFe_6Sn_6$	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	553	19
$DyFe_6Sn_6$	<i>Cmcm</i>	$TbFe_6Sn_6$	559	14
$HoFe_6Sn_6$	<i>Immm</i>	$HoFe_6Sn_6$	559	8
$ErFe_6Sn_6$	<i>Cmcm</i>	$ErFe_6Sn_6$	560	4
$TmFe_6Sn_6$	<i>P6/mmm</i>	$HfFe_6Ge_6$	562	—
$LuFe_6Sn_6$	<i>P6/mmm</i>	$HfFe_6Ge_6$	540	—

ры магнитного упорядочения [68], что свидетельствует о сильном ферромагнитном взаимодействии в пределах Mn слоев. Для соединений с магнитными R (Gd-Tm) наблюдается уменьшение парамагнитной температуры Кюри с ростом фактора Де Жена редкоземельного иона [68], связанное с усилением антиферромагнитного взаимодействия между подрешетками R и Mn. Для $R = Tm$ и Er это взаимодействие является относительно слабым, и, аналогично соединениям с Fe, в $TmMn_6Sn_6$ и $ErMn_6Sn_6$ магнитные подрешетки R и Mn упорядочиваются при различной температуре [68]. Исследование магнитных свойств монокристаллов данных соединений позволило установить магнитные структуры при различных температурах и в магнитных полях различной напряженности. В качестве примера на рисунке 3.18 приведена магнитная фазовая диаграмма соединения $ErMn_6Sn_6$, построенная в [69] по данным магнитных измерений вдоль кристаллографической оси a . При охлаждении образца от высоких температур при $T = 355$ К подрешетка Mn упорядочивается антиферромагнитно. В отсутствие магнитного поля подрешетка Er остается парамагнитной при охлаждении вплоть до температуры 65 К. Магнитное поле оказывает сильное влияние на магнитную структуру соединения. В интервале температур от 65 до 355 К приложение магнитного поля вызывает метамагнитный переход в подрешетке Mn. При этом обменное Er–Mn взаимодействие резко возрастает, подрешетка Er упорядочивается и ориентируется антипараллельно подрешетке Mn, образуя коллинеарную ферримагнитную структуру. Ниже 65 К в нулевом магнитном поле обе магнитные подрешетки антиферромагнитны. Приложение магнитного поля менее 0.2 Тл индуцирует метамагнитный переход в подрешетке Mn, который влечет за собой метамагнитный переход в Er подсистеме и формирование ферримагнитной структуры.

В магнитных полях, приложенных вдоль кристаллографической c -оси, изменения магнитной структуры оказываются аналогичными, однако значения критических полей метамагнитных переходов в несколько раз превосходят соответствующие значения для $H \parallel a$.

Наиболее сильное R –Mn обменное взаимодействие следует ожидать в соединении $GdMn_6Sn_6$, поскольку ион Gd обладает максимальным спином в ряду редкоземельных металлов. Несмотря на наличие двух магнитных атомов, это соединение имеет одну температуру магнитного упорядочения 435 К [68], ниже которой форми-

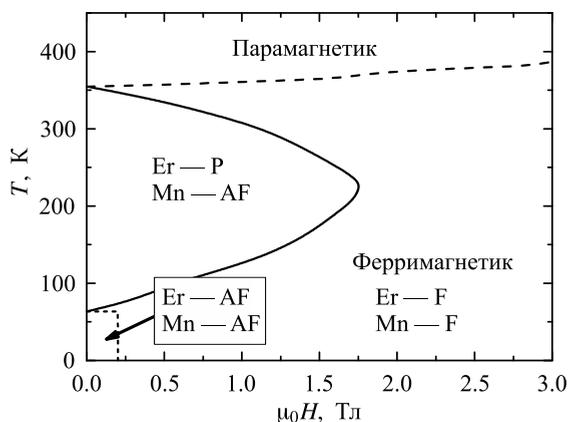


Рис. 3.18. Магнитная фазовая диаграмма соединения $ErMn_6Sn_6$ для случая $H \parallel a$ [69]

руется ферримагнитная структура. Спонтанный магнитный момент соединения составляет $6.0\mu_B/\text{ф. ед.}$, что с учетом магнитного момента $\text{Gd } \mu_{\text{Gd}} = 7\mu_B$ соответствует $2.17\mu_B$ на атом марганца. Из измерений кривых намагничивания на текстурованных с вращением порошковых образцах установлено, что в GdMn_6Sn_6 магнитные моменты подрешеток ориентированы в базисной плоскости кристалла [70, 71].

3.2.4. Магнитная анизотропия и магнитные фазовые переходы в соединениях GdMn_6Sn_6 и TbMn_6Sn_6

Поскольку ион Gd^{3+} не имеет орбитального магнитного момента, вклад в анизотропию интерметаллидов от подрешетки гадолиния обычно мал. Изучение магнитной анизотропии GdMn_6Sn_6 позволяет делать заключение об анизотропии подрешетки Mn в RMn_6Sn_6 .

Описание кривых намагничивания высокоанизотропных одноосных кристаллов обычно производят на основе стандартного феноменологического разложения их энергии:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots - M_s H \cos \theta, \quad (3.8)$$

где K_1, K_2, K_3, \dots — константы магнитной анизотропии, M_s — намагниченность насыщения, H — внутреннее магнитное поле, θ — угол между вектором M_s и c -осью. Первые три слагаемых в (3.8) определяют энергию магнитокристаллической анизотропии, последнее — зеемановскую энергию кристалла. Для ориентированного порошкового образца при анализе кривой намагничивания приходится учитывать также угол разориентации c -осей кристаллитов [71, 72], типичная величина которого составляет $5 - 8^\circ$.

Температурные зависимости констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 соединения GdMn_6Sn_6 , для которых расчетные кривые намагничивания лучше всего совпадают с экспериментальными, представлены на рисунке 3.19. В интервале температур $77 - 280$ К константа K_1 отрицательна, т. е. марганцевая подрешетка обладает анизотропией типа «легкая плоскость».

В соединениях RMn_6Sn_6 с высокоанизотропными R ионами возможна конкуренция между анизотропией различных магнитных подсистем, что приводит к появлению магнитных фазовых переходов. Магнитные свойства соединения TbMn_6Sn_6

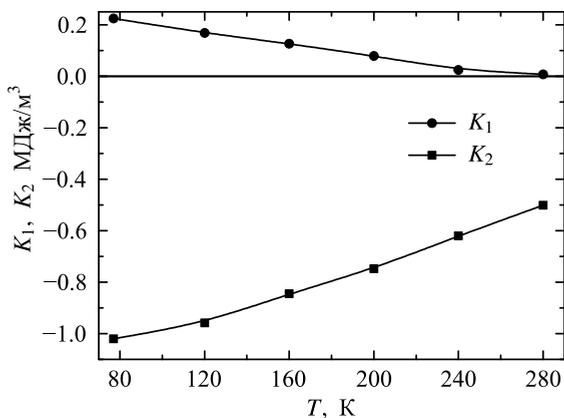


Рис. 3.19. Температурные зависимости констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 соединения GdMn_6Sn_6 [69]

изучены достаточно подробно как нейтронографически [70, 73] так и с помощью магнитных измерений на монокристаллах и текстурованных поликристаллических образцах [69, 74].

Согласно нейтронографическим измерениям [73, 75], в TbMn_6Sn_6 при температуре 2 К магнитные моменты тербия $\mu_{\text{Tb}} = 8.6\mu_{\text{B}}$ и марганца $\mu_{\text{Mn}} = 2.4\mu_{\text{B}}$ направлены вдоль c -оси и ориентированы антипараллельно друг другу. С ростом температуры μ_{Tb} уменьшается быстрее, чем μ_{Mn} , и вплоть до температуры Кюри $T_{\text{C}} = 420$ К магнитный момент Mn-подрешетки $6\mu_{\text{Mn}}$ превышает магнитный момент Tb-подрешетки [76]. При увеличении температуры магнитные моменты Tb и Mn переориентируются от c -оси к базисной плоскости вследствие конкуренции вкладов в магнитную анизотропию от подрешеток марганца и тербия [68]. Из нейтронографических данных [73] установлено, что спиновая переориентация происходит через конус легких направлений и завершается при температуре $T_{\text{sr}} \approx 310$ К.

Кривые намагничивания показали наличие в TbMn_6Sn_6 индуцированных магнитным полем магнитных фазовых переходов. На кривой намагничивания изотропного образца при комнатной температуре наблюдается аномалия в виде сильно размытого скачка намагниченности в поле ~ 0.4 Тл, которую авторы [76] связали со спин-флоп или метамагнитным переходом. Однако измерения на ориентированном поликристаллическом образце [74], а также на монокристалле TbMn_6Sn_6 [69] противоречат этому предположению, поскольку скачок намагниченности наблюдается при намагничивании вдоль трудного, а не вдоль легкого магнитного направления, как это должно было бы происходить и для случая спин-флоп, и для случая метамагнитного перехода.

На рисунке 3.20 приведены кривые намагничивания текстурованного образца TbMn_6Sn_6 , измеренные перпендикулярно оси текстуры (кристаллографическая c -ось) при различных температурах. Скачкообразное изменение намагниченности наблюдается при температурах ниже 160 К. Видно, что критическое поле перехода понижается при приближении к температуре спиновой переориентации. При температурах выше T_{sr} также наблюдается фазовый переход 1-го рода, но только в маг-

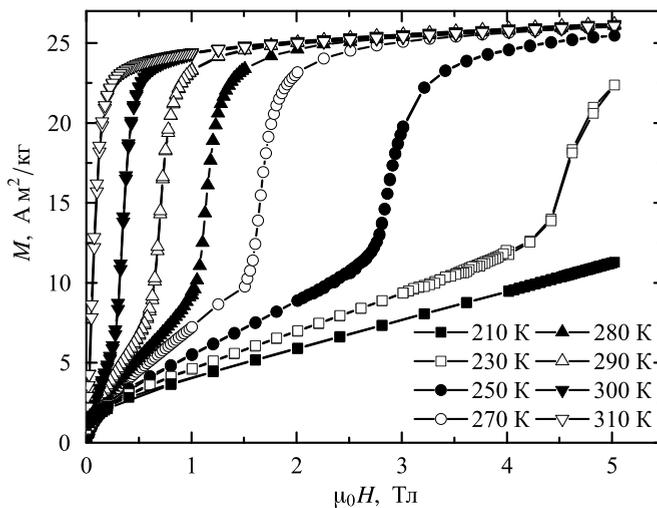


Рис. 3.20. Кривые намагничивания TbMn_6Sn_6 , измеренные перпендикулярно оси текстуры при различных температурах [74]

нитном поле, приложенном вдоль c -оси. Такое поведение характерно для индуцированных магнитным полем процессов намагничивания 1-го рода, FOMP (First Order Magnetization Process) [77], которые возникают вследствие особенностей магнито-кристаллической анизотропии соединений. Исчерпывающая классификация таких переходов и их феноменологическое описание на основе соотношения (3.8) приведены в [77].

Индукцированное полем скачкообразное изменение намагниченности ферромагнетика связано с немонотонной угловой зависимостью его энергии (рис. 3.21). В этом случае при приложении магнитного поля вдоль трудного направления плавный поворот вектора намагниченности затруднен, поскольку система должна пройти через локальный максимум энергии. Вследствие этого на кривой намагничивания возникает скачок. Всего существует 6 типов FOMP, изображенных на рисунке 3.21. Три из них реализуются при приложении поля вдоль c -оси (в их обозначение, согласно [77], входит символ А) в кристалле с анизотропией типа «легкая плоскость», и три — в одноосном кристалле в поле, ориентированном в базисной плоскости (Р). После скачка намагниченность может достигать насыщения (А1, Р1), либо не достигать насыщения (А2, Р2). Наконец, возможен скачок из фазы типа конус легких осей (А1С, Р1С). Для того чтобы провести моделирование кривой намагничивания с FOMP на основе разложения (3.8) с учетом лишь двух констант анизотропии, значения K_2 должны быть отрицательными, в то время как K_1 могут быть как положительными (FOMP типа А1 при $|K_2| > K_1$ либо типа Р1 при $|K_2| < K_1$), так и отрицательными (FOMP типа А1).

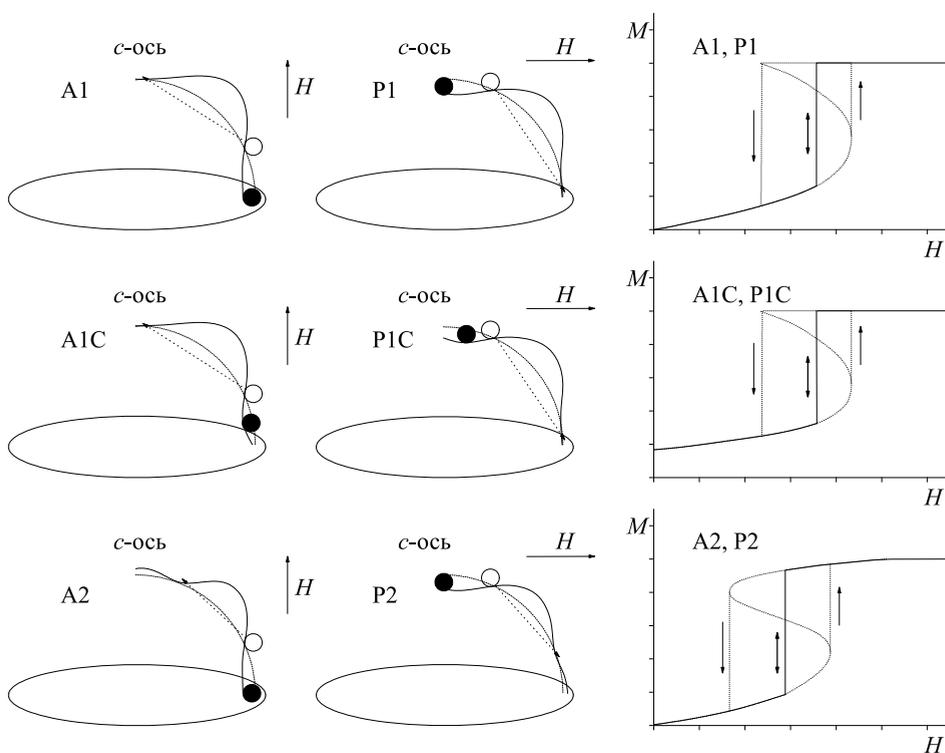


Рис. 3.21. Схематичное изображение угловых зависимостей энергии ферромагнетика и его кривых намагничивания [77]

в этом случае записываются в виде [77, 78]:

$$K_1 > 0, \quad K_2 < 0, \quad 6|K_2| > K_1,$$

$$K_1 < 0, \quad K_2 < 0, \quad 4|K_2| > |K_1|. \quad (3.9)$$

Поскольку в TbMn_6Sn_6 при низкой температуре ось легкого намагничивания ориентирована вдоль кристаллографической c -оси, в этом соединении реализуется FOMP типа P1. Константы анизотропии, полученные из анализа кривых намагничивания TbMn_6Sn_6 [71, 79], приведены на рисунке 3.22. При низкой температуре процесс намагничивания описывается положительной константой анизотропии K_1 и отрицательной K_2 . При температуре 315 К зависимость $K_1(T)$ проходит через ноль и происходит спонтанная переориентация вектора намагниченности от c -оси к базисной плоскости кристалла.

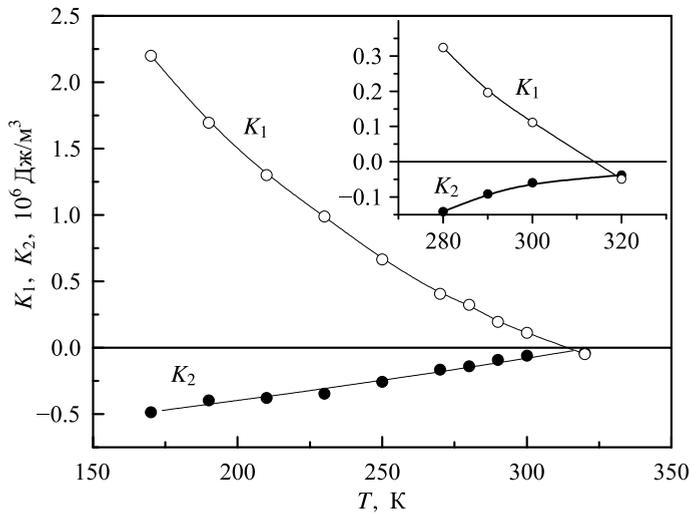


Рис. 3.22. Температурные зависимости констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 соединения TbMn_6Sn_6 [71]

Несмотря на то что переходы типа FOMP относительно часто встречаются в интерметаллических соединениях ($R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $R_2\text{Fe}_{17}$, $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ и ряд других соединений), нейтронографические исследования магнитных моментов в процессе таких переходов довольно редки, поскольку, как правило, они наблюдаются в больших магнитных полях. Небольшая величина поля спин-переориентационного перехода при комнатной температуре в TbMn_6Sn_6 позволила нам исследовать этот переход с помощью дифракции нейтронов [75]. На рисунке 3.23 приведены нейтронограммы ориентированного образца TbMn_6Sn_6 , снятые при приложении магнитного поля 0.5 Тл (превышающего критическое поле перехода при данной температуре) перпендикулярно и параллельно c -оси ($T = 293 \text{ К}$). Хорошо видно, что магнитная линия (001), связанная с проекцией магнитного момента на базисную плоскость, отсутствует при намагничивании вдоль c -оси и появляется при намагничивании перпендикулярно c -оси, что хорошо согласуется с данными магнитных измерений и подтверждает, что данный переход не является ни спин-флоп, ни метамагнитным переходом.

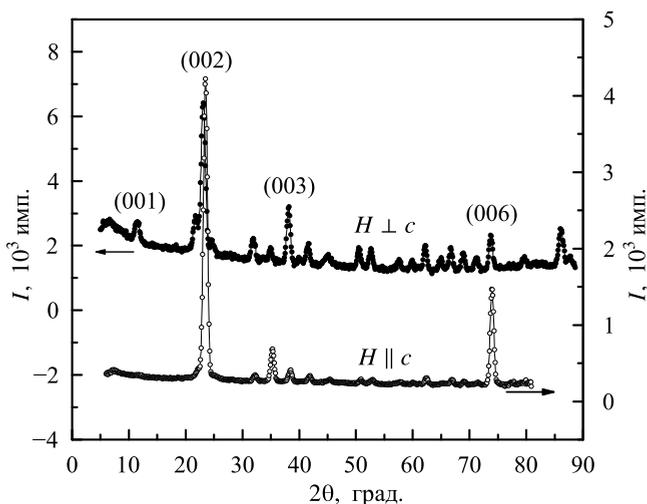


Рис. 3.23. Нейтронограммы текстурированного образца TbMn_6Sn_6 в магнитном поле 0.5 Тл, приложенном параллельно (нижняя кривая) и перпендикулярно (верхняя кривая) оси текстуры [75]

В таблице 3.4 приведены значения магнитных моментов Tb- и Mn-подрешеток и их углов с c -осью, рассчитанные из нейтронограмм, снятых на неориентированном образце в различных магнитных полях [75]. Средние моменты Tb- и Mn-подрешеток и значение их угла (7°) с c -осью, измеренные на образце в нулевом поле, хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [70]. Некоторое увеличение магнитных моментов подрешеток под действием поля может быть связано с его упорядочивающим действием на Mn-подрешетку, направление намагниченности которой совпадает с направлением внешнего магнитного поля. При этом за счет сильного межподрешеточного обменного взаимодействия увеличивается также и магнитный момент Tb-подрешетки.

Согласно теории одноионной анизотропии, чем выше порядок константы анизотропии, тем быстрее она должна уменьшаться с ростом температуры. В TbMn_6Sn_6 константа анизотропии K_2 медленно уменьшается с ростом температуры и остается достаточно большой при комнатной температуре, что нетипично для моде-

Таблица 3.4
Магнитные моменты подрешеток Tb и Mn и углы их ориентации относительно c -оси в различных магнитных полях для соединения TbMn_6Sn_6

Магнитное поле	Подрешетка	Магнитный момент, $\mu_B/\text{атом}$	Угол относительно c -оси, град.
$H = 0$	Tb	5.2(1)	7(1)
	Mn	1.89(8)	7(1)
$\mu_0 H = 0.4$ Тл	Tb	5.8(2)	44(3)
	Mn	2.1(1)	37(5)
$\mu_0 H = 0.5$ Тл	Tb	5.9(1)	51(3)
	Mn	2.1(1)	37(5)

ли кристаллического поля. Для объяснения этого факта следует привлекать другие механизмы. В работе [80] показано, что FOMP может быть обусловлен наличием магнитоупругого вклада в энергию анизотропии, который изменяет величину K_2 . Однако по нашим оценкам [72] величина магнитоупругого вклада составляет менее двух процентов от величины K_2 для Tb-подрешетки. По-видимому, для более правильного описания индуцированных полем фазовых переходов необходимо учитывать возможность образования в поле неколлинеарной магнитной структуры [81]. Действительно, по данным дифракции нейтронов (табл. 3.4), магнитные моменты подрешеток Tb и Mn не строго антипараллельны в магнитном поле.

При замещении тербия гадолинием в квазитройной системе $Tb_{1-x}Gd_xMn_6Sn_6$ формируется неупорядоченный твердый раствор в пределах редкоземельной подрешетки. Это позволяет плавно регулировать магнитную анизотропию и обменные взаимодействия и смещать температуры и поля магнитных фазовых переходов. Температурные зависимости критических полей H_{cr} магнитных фазовых переходов приведены на рисунке 3.24. Видно, что FOMP наблюдается как выше, так и ниже температуры спиновой переориентации T_{sr} . Значения H_{cr} уменьшаются при приближении к температуре спиновой переориентации как со стороны высоких, так и низких температур и обращаются в ноль при $T = T_{sr}$.

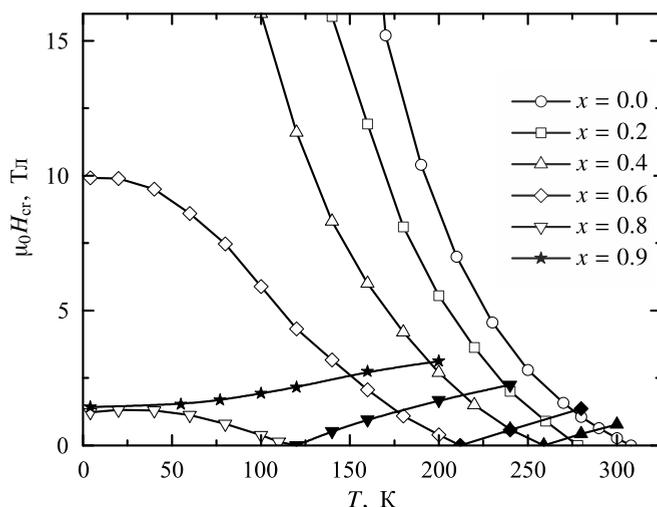


Рис. 3.24. Температурные зависимости критического поля магнитного фазового перехода (FOMP) соединений $Tb_{1-x}Gd_xMn_6Sn_6$ [71]

Материалы с резким изменением ориентации намагниченности в относительно малых полях вблизи комнатной температуры могут найти применение в качестве элементов датчиков и исполнительных механизмов, реагирующих на изменение температуры и магнитного поля. Существуют разработки, демонстрирующие превращение тепловой энергии в электрическую на основе спин-переориентационных переходов [82]. В то же время для применений, основанных на магнитокалорическом и магниторезистивном эффектах, более привлекательными являются переходы с изменением магнитного порядка, в частности, антиферро-ферромагнитные переходы.

3.2.5. Спонтанные и индуцированные полем магнитные фазовые переходы между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями

Спиральный антиферромагнетик YMn_6Sn_6 может быть переведен в ферромагнитное состояние при замещении части олова на галлий [83]. В системе $\text{YMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{Ga}_x$ уже при концентрации $x = 0.1$ вблизи комнатной температуры возникает ферромагнетизм, а при более низкой температуре наблюдается переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при приложении магнитного поля. Магнитосопротивление при таком переходе в поле до 5 Тл достигает 35% при температуре 5 К и 15% при 200 К [83]. Аналогичные переходы наблюдаются при частичном замещении иттрия на магнитоактивный редкоземельный ион, либо замещении в подрешетках T или Z [84, 85]. Значительное магнитосопротивление было обнаружено в соединениях $\text{Y}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ (16% при 100 К) [86] и $\text{Y}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ (36% при 5 К) [87].

Переход от неколлинеарной спиральной структуры к коллинеарной ферромагнитной можно также наблюдать в соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$. Магнитная фазовая диаграмма этой системы приведена в [88–90]. При высоких концентрациях Tb соединения ферримагнитны. При $x \leq 0.2$ реализуется спиральная структура, которая, однако, легко может переходить в ферримагнитную при приложении магнитного поля.

На рисунке 3.25а приведены кривые намагничивания YMn_6Sn_6 , измеренные в магнитных полях до 5 Тл под внешним гидростатическим давлением до 0.6 ГПа. Видно, что поле, необходимое для коллинеарного упорядочения магнитных моментов, уменьшается с ростом давления. Следует отметить, что уменьшение межатомных расстояний обычно стабилизирует антиферромагнитные взаимодействия [91].

Соединение $\text{Y}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ имеет спиральное магнитное упорядочение, но его основное состояние максимально близко к ферромагнитному. При атмосферном давлении это соединение переходит в ферромагнитное состояние в значительно меньшем магнитном поле, чем YMn_6Sn_6 (рис. 3.25б). В области перехода наблюдается гистерезис намагниченности, который свидетельствует о том, что это переход первого рода. Резкое увеличение гистерезиса по сравнению с YMn_6Sn_6 ,

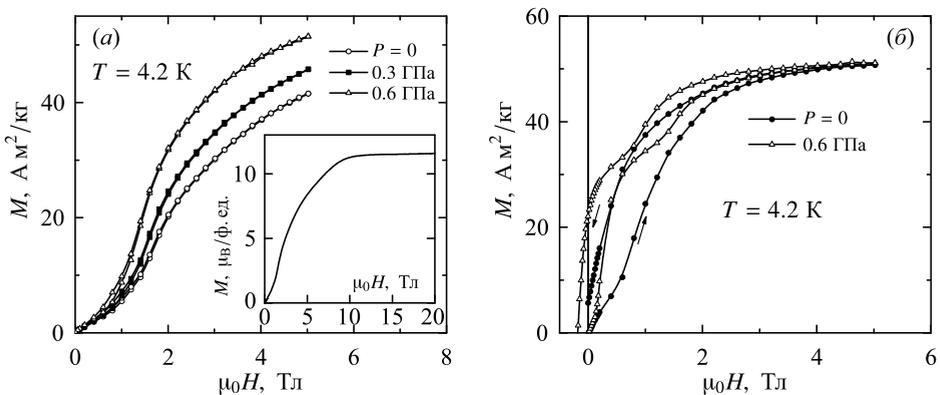


Рис. 3.25. Кривые намагничивания поликристаллических образцов YMn_6Sn_6 (а) и $\text{Y}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ (б), измеренные при разных давлениях. Вставка — кривая намагничивания YMn_6Sn_6 в импульсных полях до 20 Тл при атмосферном давлении

по-видимому, связано с усилением магнитной анизотропии при введении высокоанізотропных ионов Tb. При приложении внешнего давления в образце возникает значительная остаточная намагниченность, характерная для ферромагнитного упорядочения. Вместе с тем петля гистерезиса имеет перетяжку и является типичной для образца, в котором сосуществуют ферромагнитная и антиферромагнитная компоненты примерно в равных количествах.

Сосуществование двух магнитных фаз является признаком магнитной неоднородности образца. Энергии ферромагнитной и антиферромагнитной фаз близки друг к другу в области перехода. Поэтому флуктуация компонентов сплава, обусловленная, в частности, различием атомных радиусов Y и Tb, приводит к образованию температурных и концентрационных интервалов, в которых стабильной оказывается смесь магнитных фаз.

Поскольку сжатие решетки усиливает ферромагнитные взаимодействия, следует ожидать отрицательную объемную магнитострикцию при переходе сплава в магнитоупорядоченное состояние. Мы исследовали тепловое расширение соединений $Y_{1-x}Tb_xMn_6Sn_6$ с помощью рентгеновской дифракции в широком температурном интервале [92]. Выше температуры Кюри расширение решетки хорошо согласуется с моделью Дебая—Грюнайзена с температурой Дебая 336 К. Магнитное упорядочение приводит к незначительному изменению теплового расширения решетки вдоль c -оси, в то время как для параметра a наблюдается сильное отклонение от ожидаемой в модели Дебая—Грюнайзена зависимости ниже температуры упорядочения [92]. Спонтанная магнитострикция положительна для YMn_6Sn_6 и отрицательна в широком температурном интервале для $TbMn_6Sn_6$.

На рисунке 3.26 приведены температурные зависимости изменения объема решетки для соединений RMn_6Sn_6 ($R = Y, Tb$). Видно, что возникновение ферромагнитного порядка сопровождается значительной отрицательной объемной магнитострикцией, и ферромагнитное соединение с Tb имеет меньший объем, чем спиральный магнетик YMn_6Sn_6 .

Необычные свойства под давлением и аномальное расширение решетки, вероятно, связаны с особенностями обменных взаимодействий в данных материалах. Как отмечали выше, формирование двойной спиральной структуры предполагает нали-

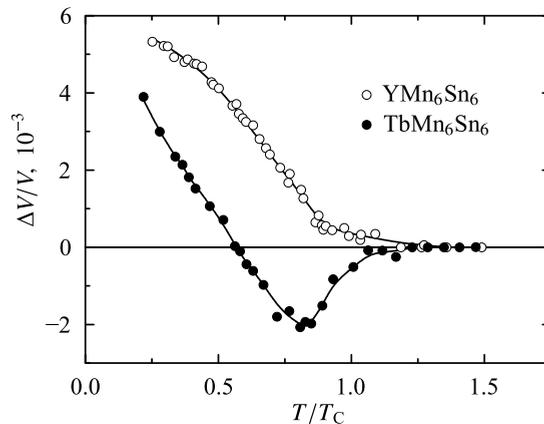


Рис. 3.26. Зависимость изменения объема решетки $\Delta V/V$ от приведенной температуры Кюри T/T_C для соединений YMn_6Sn_6 и $TbMn_6Sn_6$ [92]

чие как минимум трех межплоскостных обменных взаимодействий: J_1 и J_2 между ближайшими плоскостями и J_3 между плоскостями, следующими за ближайшими (рис. 3.14). Из магнитной фазовой диаграммы спирального магнетика, приведенной на рисунке 3.16, видно, что в случае спиральной QF структуры с параметрами $J_2/J_1 = 0.22$ и $J_3/J_1 = -0.12$, характерной для YMn_6Sn_6 , различие между энергиями спирального и ферромагнитного состояния будет уменьшаться, если отношения J_2/J_1 или J_3/J_1 увеличиваются с ростом давления. Поэтому для структуры типа двойной плоской спирали антиферромагнитные взаимодействия могут ослабляться с уменьшением объема, например, вследствие быстрого уменьшения наиболее сильного ферромагнитного межслойного обменного взаимодействия J_1 .

3.3. Магнитные свойства интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов со слоистой структурой

Одним из широко используемых способов создания квазидвумерных систем, в том числе и магнитных, является интеркаляция каких-либо атомов, молекул или структурных фрагментов в межслоевое пространство кристаллических веществ со слоистым типом структуры. К подобным веществам относятся дихалькогениды переходных (T) металлов IV–VI групп типа TX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). В соединениях TX_2 ионы T металла и халькогена внутри трехслойных блоков $X-T-X$ связаны между собой сильной, преимущественно ковалентной связью, а связь между $X-T-X$ блоками является слабой и обеспечивается силами Ван-дер-Ваальса. Благодаря этому оказывается возможным внедрять в щель между $X-T-X$ сэндвичами атомы других элементов или даже целые молекулы (рис. 3.27) и тем самым создавать новые слоистые структуры [93, 94]. Гексагонально упакованные слои T и X атомов могут быть смещены друг относительно друга, так что реализуется октаэдрическое или тригональное окружение атомов T атомами халькогена в сэндвиче. Различная упаковка таких сэндвичей в направлении, перпендикулярном слоям, приводит к различным структурным модификациям дихалькогенидов TX_2 , которые могут сильно отличаться по физическим свойствам. Они могут проявлять сверхпроводящие свойства, переходы в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП), находят практическое применение, в частности, в качестве материалов для электродов литиевых батарей [93, 94].

Дихалькогениды переходных металлов TX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) проявляют парамагнетизм Паули с восприимчивостью $\chi \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ см³/моль при комнатной температуре. В области низких температур может наблюдаться кюри-вейссовский вклад от локализованных моментов атомов примесей. В целом ряде соединений TX_2 ($T = \text{V}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) на температурных зависимостях магнитной восприимчивости обнаружены аномалии, связанные с образованием ВЗП [93, 94].

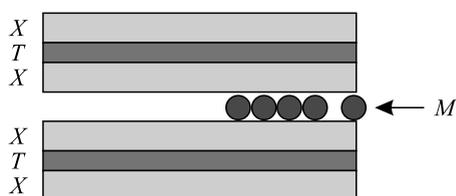


Рис. 3.27. Схема интеркаляции дихалькогенидов переходных металлов

Интеркаляция дихалькогенидов титана атомами $3d$ переходных (M) или редкоземельных (R) элементов, обладающих незаполненными $3d$ - или $4f$ -электронными оболочками, позволяет получать структуры с чередующимися слоями магнитных и немагнитных атомов [95–98]. Изменяя концентрацию интеркалированных магнитных атомов разного сорта, можно в широких пределах варьировать обменные взаимодействия внутри слоя и между слоями и формировать магнитные упорядочения различного типа и таким образом создавать объекты с различными магнитными характеристиками.

3.3.1. Методы получения интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов и особенности их кристаллической структуры

Для синтеза дихалькогенидов переходных металлов чаще всего используют метод твердофазных реакций из соответствующих элементов в вакуумированных кварцевых ампулах. Таким же способом можно получать интеркалированные материалы на их основе [94–98]. Для интеркаляции редкоземельных элементов используют также электрохимические и химические методы. Так в работах [99, 100] для получения интеркалированных соединений Yb_xTiS_2 и Eu_xTiS_2 сначала были синтезированы соединения $R_x(NH_3)_yTiS_2$ ($R = Eu, Yb$), а затем путем отжига при $270^\circ C$ была проведена деинтеркаляция NH_3 и NH_4^+ групп.

Монокристаллические образцы дихалькогенидов переходных металлов выращивают методом газотранспортных реакций, как правило, с использованием I_2 или Cl_2 в качестве транспортных агентов. Монокристаллы соединений TX_2 получают в виде тонких пластинок площадью $S \sim 5 - 25 \text{ мм}^2$ и толщиной $30 - 50 \text{ мкм}$. Таким же способом удается получить монокристаллы некоторых интеркалированных соединений M_xTX_2 [96], хотя такие монокристаллы, как правило, содержат другое количество атомов интеркаланта по сравнению с исходным поликристаллическим образцом.

В ряду $TS_2 \rightarrow TSe_2 \rightarrow TTe_2$ происходит увеличение всех кристаллографических параметров из-за увеличения радиуса иона халькогена. При этом возрастает и толщина сэндвича $X-T-X$.

Однако относительное расстояние между слоями халькогена, выраженное в толщине слоя сэндвича, уменьшается. При переходе от TS_2 к TTe_2 происходит уменьшение «физической» ширины расстояния (щели) между сэндвичами в данном ряду. Это должно приводить к разным значениям предельных концентраций интеркалируемых атомов, а также отражаться на свойствах соединений, получаемых внедрением атомов одного сорта в разные соединения-матрицы TX_2 . На рисунке 3.28 представлена диаграмма существования интеркалированных соединений M_xTiX_2 в зависимости от сорта и концентрации интеркаланта, иллюстрирующая растворимость атомов переходных металлов в решетке дихалькогенидов титана [101]. Как видно, граница интеркаляции атомов переходных металлов в матрицах TiX_2 сдвигается в сторону меньших концентраций при увеличении атомного номера халькогена в ряду соединений $TiS_2-TiSe_2-TiTe_2$. Для некоторых систем на основе дителлурида титана ($M = V, Mn$) вместо непрерывного ряда оказалось возможным получить однофазные соединения только с концентрациями $x = 1/2$ и $x = 1/3$. В случае интеркаляции атомов железа в дителлурид титана имеются данные о получении образцов Fe_xTiTe_2 с содержанием атомов Fe до $x = 1/2$ [102].

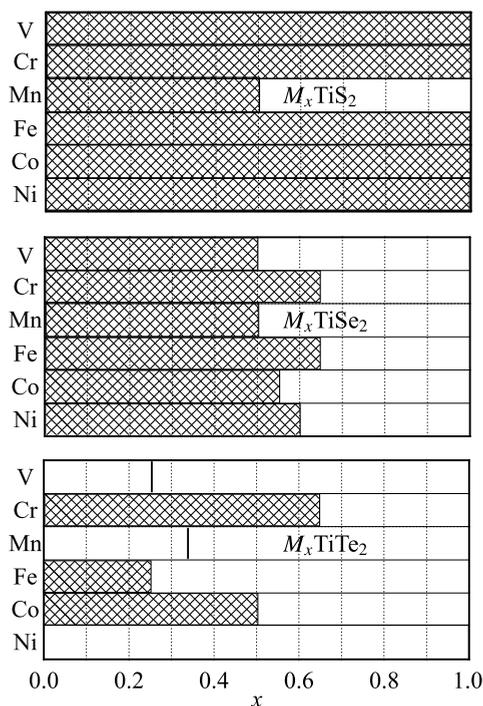


Рис. 3.28. Диаграмма существования интеркалированных соединений M_xTiX_2 [101]

В зависимости от сорта и концентрации внедренных атомов, а также от условий синтеза в соединениях M_xTiSe_2 возможно образование сверхструктур, связанных с упорядоченным расположением внедряемых атомов в ван-дер-ваальсовых (В-д-В) щелях. При повышении температуры в таких системах наблюдаются фазовые переходы типа порядок—беспорядок, при которых происходит разупорядочение в системе интеркалированных атомов [103, 104]. В связи с этим существенным оказывается режим термообработки и скорости охлаждения конечных материалов, т. к. образцы, синтезированные при различных температурах и охлажденные с различными скоростями, могут различаться по своим физическим свойствам [105].

Дихалькогениды титана TiX_2 ($X = S, Se, Te$) имеют гексагональную кристаллическую структуру типа CdI_2 , которая описывается пространственной группой $P\bar{3}m1$ [93, 94]. Атомы титана располагаются в октаэдрическом окружении атомов халькогена (рис. 3.29). Такой тип структуры носит название 1*T*-модификации. Вакантные позиции в В-д-В щелях могут быть полностью или частично заполнены инородными атомами или молекулами. Исследования кристаллической структуры соединений M_xTiX_2 показывают, что структура сэндвичей $X-Ti-X$ при интеркаляции не претерпевает существенных изменений. Внедрение 3*d*-ионов в щель между сэндвичами, как правило, сопровождается увеличением межатомных расстояний параллельно слоям, в то время как в перпендикулярном направлении происходит сжатие или расширение решетки, в зависимости от сорта и концентрации интеркаланта [98, 105–108].

На рисунке 3.30 показано изменение параметра c в зависимости от содержания атомов M металла в соединениях M_xTiSe_2 . Как видно, интеркаляция диселенида титана атомами 3*d*-металлов до $x = 0.25$ в большинстве случаев приводит к уменьше-

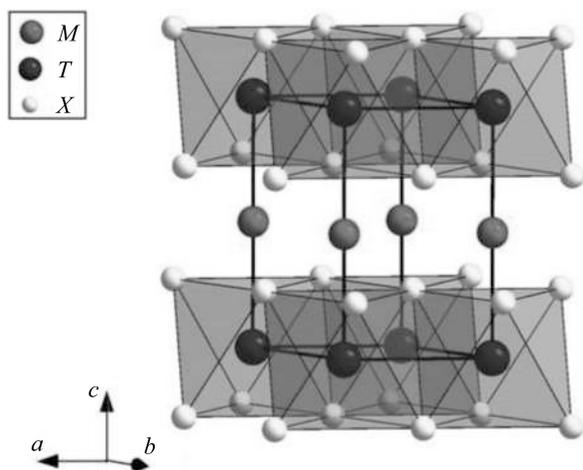


Рис. 3.29. Схема расположения атомов в структуре соединений M_xTX_2

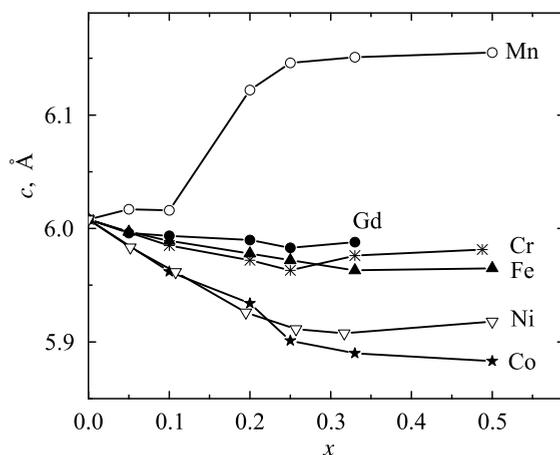


Рис. 3.30. Концентрационные зависимости параметра c соединений M_xTiSe_2

нию параметра c , характеризующего среднее межслоевое расстояние. Увеличение концентрации Gd в системе Gd_xTiSe_2 также приводит к сжатию решетки [108], которое, однако, менее выражено, чем в случае интеркаляции $3d$ -металлами. Исключение составляет марганец, внедрение которого сопровождается расширением решетки в направлении, перпендикулярном слоям. Сжатие кристаллической решетки соединений M_xTiSe_2 вдоль оси c при интеркаляции $3d$ -ионов связывают с образованием ковалентно-подобных связей в результате гибридизации $3d$ -орбиталей внедренных атомов с $3d$ -состояниями титана и p -состояниями халькогена. Наличие такой гибридизации подтверждено экспериментами по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), которые проведены на монокристаллах ряда интеркалированных соединений M_xTiX_2 [109, 110]. Исследование ARPES-спектров показало, что в электронной структуре соединений M_xTiX_2 появляется бездисперсионная зона, залегающая примерно на 1 эВ ниже уровня Ферми. Основной вклад в эту зону дают гибридизованные $M 3d$ -Ti $3d$ -состояния.

Влияние интеркаляции различных $3d$ -атомов на деформацию решетки перпендикулярно слоям наглядно демонстрирует рисунок 3.31, на котором представлена зависимость параметра c соединений $M_{0.25}\text{TiSe}_2$ от порядкового номера $3d$ -элемента. Как видно, изменение параметра c качественно согласуется с изменением радиуса ионов в ряду $3d$ -металлов. За исключением иона хрома, который имеет валентность $+3$, остальные $3d$ -металлы, интеркалированные в дисульфид титана, проявляют валентность $+2$. Аналогичная корреляция была получена и для других систем $M_x\text{TX}_2$ [95, 96]. Установлено, что интеркаляция атомов одного и того же сорта в различные соединения-матрицы TX_2 по-разному влияет на их кристаллическую структуру.

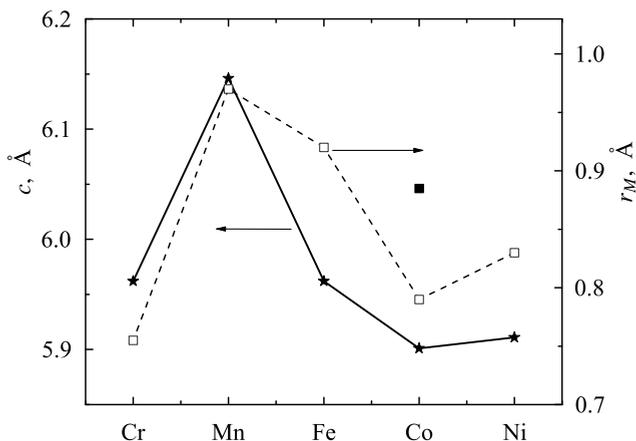


Рис. 3.31. Параметр c соединений $M_{0.25}\text{TiSe}_2$ и радиусы M ионов в зависимости от порядкового номера $3d$ -элемента. Для Co^{2+} представлены значения r_M в высокоспиновом (темные квадраты) и низкоспиновом (светлые квадраты) состояниях

В качестве примера на рисунке 3.32 представлены концентрационные зависимости c для интеркалированных хромом систем Cr_xTiX_2 [111]. В отличие от Cr_xTiTe_2 и Cr_xTiSe_2 в системе на основе дисульфида титана Cr_xTiS_2 наблюдается монотонный

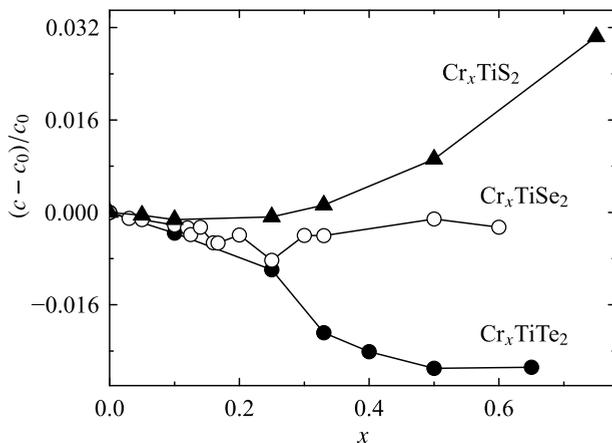


Рис. 3.32. Относительные изменения параметра c в зависимости от концентрации хрома в системах Cr_xTiS_2 , Cr_xTiSe_2 и Cr_xTiTe_2

рост параметра c с увеличением концентрации хрома, что характерно для соединений, в которых интеркалированный атом образует ионные связи с соседними атомами халькогена. Различие в характере деформации решетки при интеркаляции атомов в Cr_xTiX_2 в зависимости от сорта атома халькогена может быть связано с увеличением степени ковалентности связи, образуемой внедренным атомом хрома между $X\text{—Ti—X}$ блоками при увеличении атомного номера халькогена в ряду $\text{TiS}_2\text{—TiSe}_2\text{—TiTe}_2$ [111].

3.3.2. Эффективный магнитный момент атомов $3d$ -металлов, интеркалированных в структуру TiSe_2

Интеркаляция дихалькогенидов титана ионами $3d$ -металлов или молекулами, содержащими ионы с незаполненными d -оболочками, наряду со структурными изменениями приводит к существенным изменениям как величины, так и вида температурных зависимостей магнитной восприимчивости. При низких температурах в интеркалированных соединениях $M_x\text{TiX}_2$ на зависимостях $\chi(T)$ в большинстве случаев наблюдаются аномалии, связанные с изменением магнитного состояния. В парамагнитном состоянии температурная зависимость магнитной восприимчивости $M_x\text{TiX}_2$ удовлетворительно описывается выражением: $\chi(T) = \chi_0 + C(T - \Theta_p)^{-1}$, где $\chi_0 = \chi_{\text{П}} + \chi_{\text{Д}}$ — член, обусловленный Паулевским парамагнетизмом электронов проводимости ($\chi_{\text{П}}$) и диамагнитным вкладом ($\chi_{\text{Д}}$); C — постоянная Кюри; Θ_p — парамагнитная температура Кюри [111]. Как отмечено выше, увеличение концентрации интеркаланта до $x = 0.25$ во всех системах $M_x\text{TiSe}_2$ за исключением Mn_xTiSe_2 приводит к сжатию решетки в направлении, параллельном оси c , что может быть связано с увеличением степени гибридизации M $3d$ -электронов с зонами матрицы TiSe_2 . Естественным предположить, что при этом должно происходить изменение магнитного момента внедренных атомов. Действительно, анализ поведения эффективных магнитных моментов показывает, что во всех соединениях $M_x\text{TiSe}_2$, за исключением случая интеркаляции марганцем, при увеличении содержания до $x = 0.25$ происходит снижение величины $\mu_{\text{эфф}}$ в расчете на атом (рис. 3.33). На величину $\mu_{\text{эфф}}$, по-видимому, оказывает влияние и коллективизация M $3d$ -электронов с ростом концентрации, поскольку при этом происходит одновременно увеличение ширины дополнительной зоны, возникающей при интеркаляции, и рост плотности электронных состояний на уровне Ферми [111].

На рисунке 3.34 приведены значения эффективного магнитного момента, рассчитанные по формуле $\mu_{\text{эфф}} = 2\mu_{\text{В}} \sqrt{S(S + 1)}$, а также величины $\mu_{\text{эфф}}$, полученные из измерений парамагнитной восприимчивости соединений $M_{0.25}\text{TiSe}_2$. Для хрома взято значение $\mu_{\text{эфф}}$, соответствующее иону Cr^{3+} , для других $3d$ -металлов — значения $\mu_{\text{эфф}}$ для двухвалентных ионов M^{2+} . Как видно, минимальное различие между $\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$ и $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$ наблюдается для Cr. Это различие увеличивается с ростом номера элемента и достигает максимальной величины для Ni, что может являться дополнительным аргументом в пользу предположения об увеличении степени гибридизации $3d$ -электронов M атомов с $3d$ -состояниями титана и $4p$ -состояниями селена. Меньшие величины эффективных магнитных моментов по сравнению со спиновыми значениями $\mu_{\text{эфф}}$ для M ионов, а также корреляция между изменением экспериментальных значений $\mu_{\text{эфф}}$ и параметром решетки в соединениях $M_x\text{TiSe}_2$ указывают на то, что магнетизм этих соединений не может быть описан в рамках модели локализованных моментов. По-видимому, эти соединения занимают промежуточное

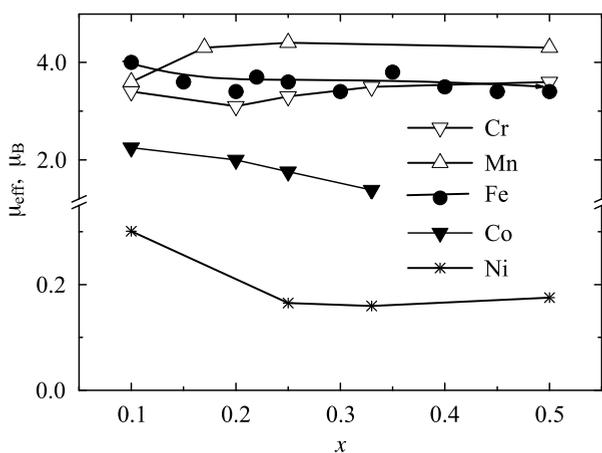


Рис. 3.33. Концентрационные зависимости эффективного магнитного момента в расчете на интеркалированный M атом в соединениях $M_x\text{TiSe}_2$

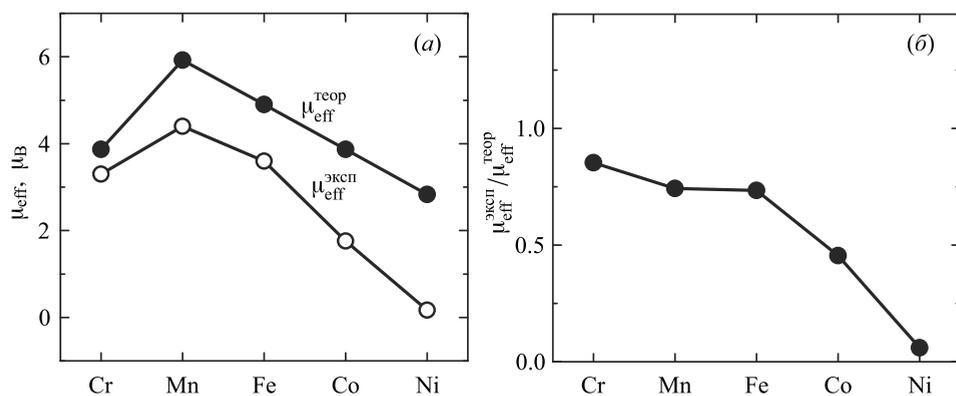


Рис. 3.34. Расчетные и экспериментальные значения эффективного магнитного момента $3d$ -атомов в соединениях $M_{0.25}\text{TiSe}_2$ (а); относительные изменения μ_{eff} (б)

положение между системами с локализованными магнитными моментами и зонными магнетиками. В поведении подобных соединений заметную роль могут играть спиновые флуктуации. В отличие от систем на основе дихалькогенидов титана, в соединениях на основе дихалькогенидов тантала и ниобия $M_x\text{TaX}_2$ и $M_x\text{NbX}_2$ в большинстве случаев получены значения эффективных магнитных моментов, близкие к расчетным спиновым значениям [96]. Это означает, что при интеркаляции M атомов в структуру дихалькогенидов тантала и ниобия $3d$ -электроны остаются достаточно хорошо локализованными. Из анализа магнитной восприимчивости интеркалированных железом дихалькогенидов Fe_xNbS_2 и Fe_xTaS_2 получены значения эффективного момента в расчете на ион Fe^{2+} , которые заметно превосходят расчетное спиновое значение $4.9\mu_B$, что связывается с наличием орбитального вклада [96]. Существование частично размороженного орбитального момента подтверждается тем фактом, что в соединениях обнаружена большая магнитокристаллическая анизотропия одноионной природы [96, 112].

3.3.3. Дальний магнитный порядок и магнитные структуры в интеркалированных соединениях M_xTX_2

При малых концентрациях интеркалированных $3d$ -атомов ($x < 0.25$) большинство исследованных соединений типа M_xTX_2 проявляют в области низких температур поведение, характерное для спиновых и кластерных стекол [95, 98], что связывают с конкуренцией внутрислового косвенного обменного взаимодействия между $3d$ -электронами внедренных атомов через электроны проводимости и межслоевого обменного взаимодействия с участием p -электронов халькогена. При интеркаляции атомов ванадия [95] и никеля [95, 113] в структуру дихалькогенидов титана наблюдали сохранение парамагнитного состояния в широком интервале концентраций вплоть до $x = 0.5$. Среди интеркалированных дихалькогенидов титана наибольшее число исследований магнитных свойств выполнено для соединений Fe_xTiS_2 [95, 114], Fe_xTiSe_2 [115, 116] и Cr_xTiSe_2 [107, 117], в которых выявлено наличие дальнего магнитного порядка с температурами упорядочения до 140 К. При интеркаляции атомов $3d$ -металлов в структуру дихалькогенидов тантала и ниобия в ряде систем также было обнаружено формирование дальнего магнитного порядка при концентрациях внедренных атомов $x = 1/4$ и $x = 1/3$ [96]. Сведения о типе магнитного упорядочения и температурах магнитных фазовых переходов в системах M_xTX_2 ($T = Ti, V, Nb, Ta$) с большой концентрацией интеркалированных M атомов представлены в таблице 3.5.

В отличие от интеркалированных $3d$ -металлами дихалькогенидов титана M_xTiX_2 и дихалькогенидов ванадия M_xVX_2 [118], в которых дальний магнитный порядок наблюдается при высоких концентрациях M атомов ($x \sim 1/2$), в соединениях на основе TaX_2 и NbX_2 , имеющих $2H$ -модификацию магнитное упорядочение реализуется и при меньших концентрациях ($x = 1/4$, $x = 1/3$) [96]. В интеркалированных атомами железа соединениях Fe_xTaX_2 и Fe_xNbX_2 уже при содержании железа $x = 1/4$ может наблюдаться F или AF упорядочение с критическими температурами 130 – 160 К [96]. Измерения магнитной восприимчивости, выполненные на монокристаллических образцах M_xTaX_2 и M_xNbX_2 , позволили сделать заключение о том, что в большинстве соединений магнитные моменты внедренных атомов в магнитоупорядоченном состоянии ориентированы параллельно плоскости слоев [96]. Исключение составляют соединения Fe_xTaX_2 и Fe_xNbX_2 , в которых магнитные моменты Fe, по-видимому, ориентированы вдоль гексагональной оси перпендикулярно плоскости слоев, что обусловлено спин-орбитальным взаимодействием и влиянием кристаллического поля октаэдрической симметрии [96]. Исследования монокристаллических образцов соединений Fe_xTaS_2 ($0.2 < x < 0.35$), обладающих ферромагнитным упорядочением ниже $T_C = 160$ К выявили наличие в них гигантской магнитокристаллической анизотропии; поле магнитокристаллической анизотропии $\mu_0 H_a$ в этих соединениях составляет около 59 Тл [112], что сопоставимо с анизотропией, наблюдаемой в редкоземельных соединениях. Коэрцитивная сила соединений Fe_xTaS_2 с $x \sim 0.25$ достигает $\mu_0 H_c = 2.4 - 9.0$ Тл при низких температурах [112, 119, 120], что является необычным для магнетиков, магнитное упорядочение которых связано только с присутствием атомов Fe, поскольку большинство таких материалов проявляют магнитомягкие свойства.

При исследовании магнитных свойств дисульфидов и диселенидов титана, интеркалированных железом, установлено, что в обеих системах Fe_xTiS_2 и Fe_xTiSe_2

Таблица 3.5

Тип магнитного упорядочения и значения критических температур магнитных превращений для соединений M_xTX_2 [95, 96, 105, 113, 118]

		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$M_{1/2}TiS_2$	Тип упоряд.				F		
	Крит. темп., К				80F, 140AF		
$M_{1/2}TiSe_2$	Тип упоряд.		AF		AF		
	Крит. темп., К		42		135		
$M_{1/2}TiTe_2$	Тип упоряд.		F				
	Крит. темп., К		78				
$M_{1/2}VS_2$	Тип упоряд.				AF		
	Крит. темп., К				135		
$M_{1/2}VSe_2$	Тип упоряд.				AF		
	Крит. темп., К				94.5		
$M_{1/3}TaS_2$	Тип упоряд.	F	F	F	F	AF	AF
	Крит. темп., К	35	115	70	35	35	120
$M_{1/4}TaS_2$	Тип упоряд.			F	F		
	Крит. темп., К			80	160		
$M_{1/3}TaSe_2$	Тип упоряд.		F				
	Крит. темп., К		120				
$M_{1/3}NbS_2$	Тип упоряд.	F	AF	F	AF	AF	AF
	Крит. темп., К	55	115 – 127	40 – 53	45	25	90
$M_{1/4}NbS_2$	Тип упоряд.			F	AF		
	Крит. темп., К			120	137		
$M_{0.33}NbSe_2$	Тип упоряд.		F		AF		
	Крит. темп., К		100 – 105		135		

в области малых концентраций ($x < 0.1$) наблюдается спинстекольное состояние; при промежуточных концентрациях ($0.1 < x < 0.25$) предполагается формирование состояния типа кластерного стекла с близкими по величине температурами замерзания [95, 97, 114]. Нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структуры Fe_xTiS_2 показали, что AF упорядочение устанавливается в соединениях с $x = 0.25$ и $x = 0.48$ [115], в которых атомы Fe, расположенные между Se–Ti–Se трехслойными блоками в октаэдрических позициях, строго упорядочены. В работах [116, 117] предпринята попытка описания магнитного состояния в системах Fe_xTiS_2 и Fe_xTiSe_2 в рамках модели Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ), в которой обменное взаимодействие между 3d-электронами интеркалированных атомов Fe осуществляется через электроны проводимости. Поскольку в исследуемых соединениях проводимость параллельно X–Ti–X слоям существенно больше, чем перпендикулярно слоям [95, 96], расчет проводилт в предположении,

что обменное взаимодействие в слое атомов Fe доминирует, а изменения электронной структуры при интеркаляции сводятся лишь к повышению уровня Ферми (модель «жесткой зоны»). Кроме того, предполагалось, что упорядочение атомов Fe и вакансий в В-д-В щели отсутствует. Используя такие упрощения, авторам удалось качественно описать изменение парамагнитной температуры Кюри с концентрацией в системах Fe_xTiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$). Эти результаты указывают на важную роль косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости в установлении магнитного порядка в этих соединениях.

По данным нейтронографии [118], соединение $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при температурах ниже температуры Нееля 135 К обладает наклонной антиферромагнитной структурой, в которой магнитные моменты атомов Fe упорядочены антиферромагнитно внутри слоя и расположены под углом около 75° к плоскости слоев (рис. 3.35). Эта модель магнитной структуры отличается от предложенной ранее [115], в которой предполагали, что магнитные моменты Fe ориентированы перпендикулярно плоскости слоев. Величина магнитного момента Fe в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ по данным нейтронографии составляет $(2.98 \pm 0.05)\mu_B$, заниженное значение μ_{Fe} , по-видимому, является следствием участия $3d$ -электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с $3d$ -состояниями Ti и $4p$ -состояниями селена. Магнитная ячейка в магнитной структуре $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ удвоена по осям c и a по отношению к элементарной ячейке кристаллической структуры. Магнитные моменты атомов Fe, находящихся в одном слое, но расположенных в соседних цепочках вдоль оси b , имеют противоположную ориентацию [118]. Наилучшая сходимость между наблюдаемой и рассчитанной дифракционными картинами была получена для модели, предполагающей существование на атомах титана небольшого магнитного момента $\sim(0.4 \pm 0.3)\mu_B$, индуцированного влиянием внедренных атомов железа. Наличие наклонной магнитной структуры в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ может быть результатом конкуренции эффектов кристаллического поля и обменных взаимодействий внутри слоя и между слоями. Как установлено измерениями при различных температурах, антиферромагнитное упорядочение в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ сопровождается анизотропными спонтанными магнитострикционными деформаци-

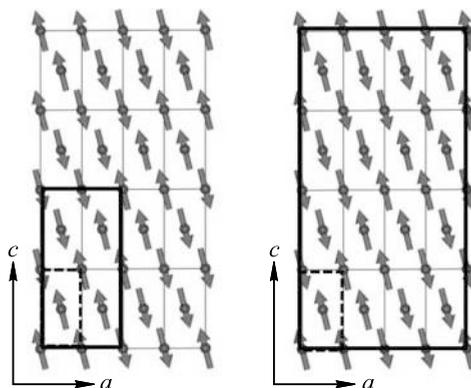


Рис. 3.35. Схема упорядочения магнитных моментов в ac плоскости для антиферромагнитных соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ (слева) и $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ (справа). Штриховыми линиями показана элементарная ячейка кристаллической структуры, сплошными — магнитная ячейка. Атомы титана и селена на схеме не представлены

ями кристаллической решетки, которые, как предполагается, обусловлены спин-орбитальным взаимодействием и влиянием кристаллического поля [118].

Опубликованные данные о магнитном упорядочении соединений Fe_xTiS_2 с большой концентрацией атомов Fe ($x > 0.4$) носили противоречивый характер. Измерения парамагнитной восприимчивости при температурах ниже 300 К показали, что в соединениях Fe_xTiS_2 парамагнитная температура Кюри имеет положительный знак и монотонно возрастает с увеличением x [116], что свидетельствует о преобладании ферромагнитного обменного взаимодействия между $3d$ -электронами атомов железа, внедренных в В-д-В щели дисульфида титана. На основании магнитных измерений были сделаны предположения, что сначала при охлаждении ниже $T_N = 132 - 140$ К [119, 120] происходит переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, а затем при дальнейшем охлаждении возникают либо ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной матрице, либо дальний ферромагнитный порядок ниже критической температуры T_C , величина которой по данным разных работ варьируется от 52 К до 111 К [119, 120]. Согласно фазовой диаграмме [95], построенной на основании измерений намагниченности, все соединения Fe_xTiS_2 при $x > 0.4$ имеют ферромагнитное упорядочение. Разрешить противоречия и дать ответ на вопрос о магнитном состоянии соединений Fe_xTiS_2 с большим содержанием атомов Fe позволили нейтронографические исследования магнитной структуры [121, 122]. На рисунке 3.36 представлены нейтронограммы

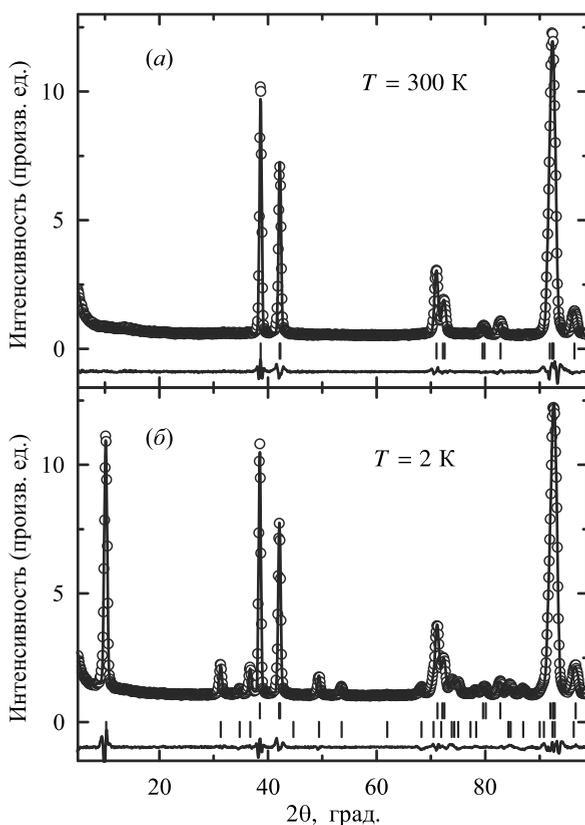


Рис. 3.36. Порошковые нейтронограммы соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ [121]

образца $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ при комнатной температуре, т. е. в парамагнитной области, и в магнитоупорядоченной области при температуре 2 К. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ с упорядоченным расположением атомов Fe при комнатной температуре представляет собой сверхструктуру $a_0 \sqrt{3} \times a_0 \times 2c_0$ (a_0 и c_0 — параметры базовой ячейки типа NiAs) и описывается пространственной группой $I12/m1$. При охлаждении ниже 140 К на нейтронограммах обнаружено появление дополнительных рефлексов, свидетельствующих о возникновении антиферромагнитного упорядочения (рис. 3.36б). Анализ нейтронографических данных показал, что при охлаждении ниже $T_N \approx 140$ К сначала возникает несоизмеримая AF структура с вектором распространения $k = (0.26 \ 0 \ 0.23)$, которая трансформируется при дальнейшем охлаждении ниже $T_I = 125$ К в соизмеримую AF структуру с учетверенным периодом вдоль кристаллографических осей a и c [121, 122]. Схематическое изображение такой структуры с вектором распространения $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ также представлена на рисунке 3.35. Магнитный момент на атомах Fe в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ имеет почти такое же значение ($\sim 2.9 \mu_B$), что и в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ с таким же содержанием Fe (см. выше). Кроме того, магнитные моменты Fe в обоих соединениях отклонены от кристаллографической оси c примерно на одинаковый угол ($\sim 14 - 16^\circ$). Тот факт, что магнитная структура в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ имеет больший период по сравнению с $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ связывается с различием межатомных расстояний из-за разницы в ионных радиусах серы и селена. Увеличение содержания железа в соединениях $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ до $x = 0.66$ не приводит к существенному увеличению температуры магнитного упорядочения по сравнению с $x = 0.5$, однако кардинально изменяет поведение электросопротивления [123]. В отличие от соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiX}_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$), которые демонстрируют металлический характер электросопротивления, соединения $\text{Fe}_{0.66}\text{TiS}_2$ и $\text{Fe}_{0.66}\text{TiSe}_2$ в магнитоупорядоченной области имеют более высокое электросопротивление, чем в парамагнитном состоянии, что указывает на существование дополнительного магнитного вклада в рассеяние электронов проводимости. Такой вклад может быть связан с существованием магнитных неоднородностей в катионных слоях из-за частичного перемешивания атомов Ti и Fe при увеличении содержания Fe выше $x = 0.5$. На возможность такого перемешивания указывают результаты нейтронографических исследований кристаллической структуры близкого по составу соединения $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}_8$, также обладающих слоистой кристаллической структурой типа NiAs [124]. Согласно [124], в отличие от $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ с AF упорядочением, в соединениях Fe_xTiS_2 с большим содержанием атомов Fe ($x > 0.5$) из-за отсутствия полной компенсации магнитных моментов Fe, принадлежащих разным магнитным подрешеткам, реализуется ферромагнитное упорядочение.

Исследование магнитных свойств интеркалированных хромом соединений Cr_xTiSe_2 показало существование AF упорядочения в образцах с большим содержанием интеркаланта ($x = 0.5$) при температурах ниже $T_N = 38 - 44$ К [105, 107, 125]. При небольших концентрациях хрома соединения Cr_xTiSe_2 , как и другие $M_x\text{TiX}_2$ системы, проявляют в низкотемпературной области поведение, характерное для состояния спинового ($x \sim 0.1$), или кластерного ($x = 0.25, 0.33$) стекла. Исследование влияния условий термообработок на структуру и свойства образцов Cr_xTiSe_2 показало, что температура перехода в спин-стекольное состояние (T_f) для $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$ практически не зависит от режима охлаждения, в то время как критические температуры для соединений с $x > 0.25$ после закалки и медленного охлаждения

существенно отличаются [105]. Различие в критических температурах медленно охлажденных и закаленных образцов Cr_xTiSe_2 возрастает при увеличении содержания хрома. При $x = 0.5$ и $x = 0.6$ значения критических температур для этих образцов отличаются почти в два раза. Это следует из данных по магнитной восприимчивости соединений Cr_xTiSe_2 (рис. 3.37 и 3.38). На рисунке 3.38, наряду с температурой замерзания T_f и T_N представлено также изменение с концентрацией парамагнитной температуры Кюри Θ_p , которая отражает среднее от алгебраической суммы энергий обменных взаимодействий. Сначала при увеличении концентрации интеркалированных атомов хрома до $x = 0.25$ парамагнитная температура Кюри имеет отрицательные значения и увеличивается по абсолютной величине, что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Однако при $x > 0.25$ происходит уменьшение $|\Theta_p|$ и смена знака на положительный при $x > 0.33$. При $x = 0.6$ значение Θ_p достигает 82 К. Знакопеременное изменение парамагнитной температуры Кюри с ростом содержания атомов хрома, внедренных в щели между Se—Ti—Se трехслойными блоками, свидетельствует о существовании конкурирующих обменных взаимодействий. Разный режим охлаждения высокоинтеркалированных образцов ($x = 0.5, 0.6$) приводит к качественным различиям в поведении намагниченности под действием поля. На полевой зависимости намагниченности медленно охлажденного образца (рис. 3.39) наблюдается резкий рост при достижении критического поля $\mu_0 H_{\text{crit}} \sim 1$ Тл.

Наличие гистерезиса в окрестности H_{crit} указывает на то, что в медленно охлажденном образце происходит индуцированный магнитным полем фазовый переход 1-го рода от AF к F состоянию. Невысокое значение критического свидетельствует о том, что энергия межслоевого отрицательного обменного взаимодействия значительно меньше ферромагнитного взаимодействия внутри слоев, т. к. соседние слои хрома разделены немагнитными сэндвичами Se—Ti—Se. Это предположение подтверждается тем обстоятельством, что парамагнитная температура Кюри соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ имеет положительный знак, несмотря на AF характер упорядочения. Нейтронографические исследования медленно охлажденного образца $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ подтвердили антиферромагнитный характер его магнитной структуры [125]. Магнитные моменты хрома, расположенные в одной В-д-В щели в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$, упорядочиваются почти параллельно друг другу вдоль цепочек, выстроенных в направлении оси b (рис. 3.40). При этом взаимодействие между

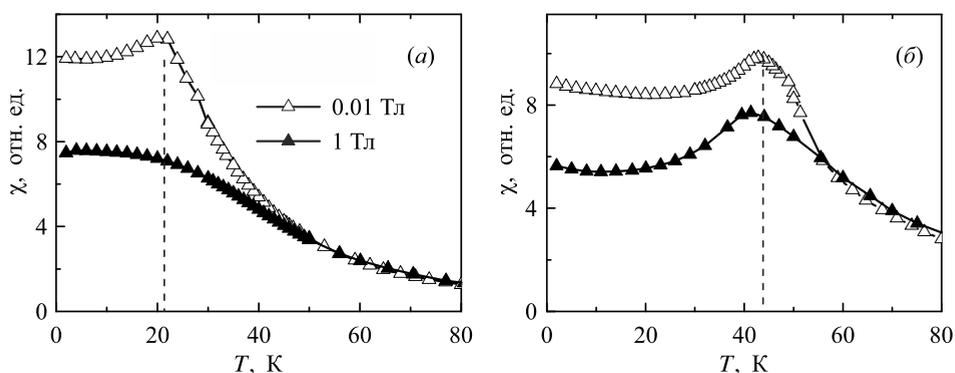


Рис. 3.37. Температурные зависимости магнитной восприимчивости закаленных (а) и медленно охлажденных (б) образцов соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$

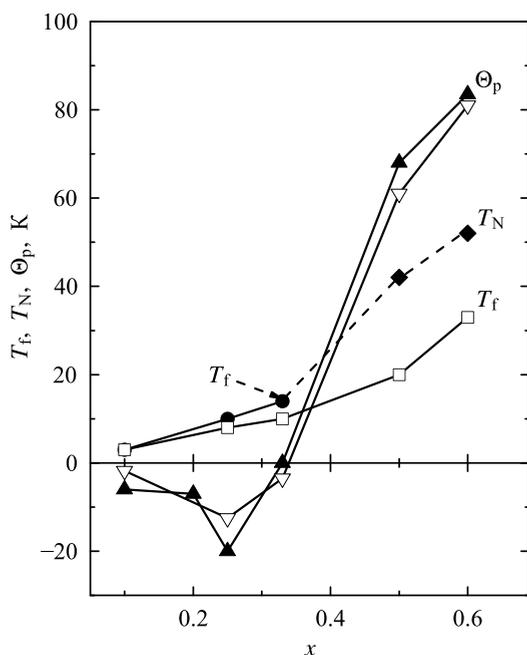


Рис. 3.38. Концентрационные зависимости парамагнитной температуры Кюри Θ_p , температуры Нееля T_N и температуры заморзания T_f для образцов Cr_xTiSe_2 , полученных медленным охлаждением (темные символы) и закалкой (светлые символы)

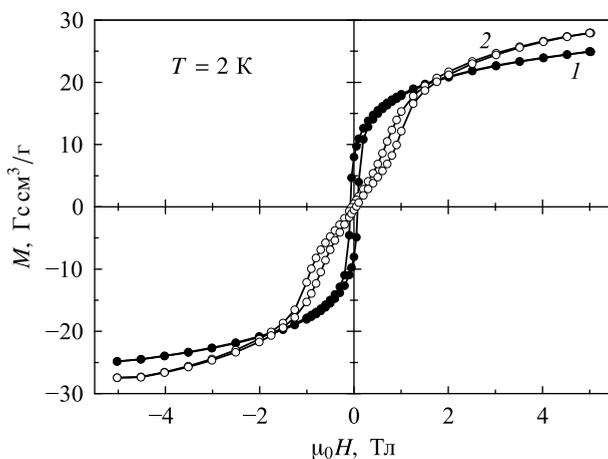


Рис. 3.39. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T = 2 \text{ K}$ на закаленном (1) и медленно охлажденном (2) образцах соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$

спинами ионов хрома, расположенных в соседних В-д-В щелях, является антиферромагнитным. Измерения кривых намагничивания антиферромагнитных соединений Cr_xTiSe_2 ($x = 0.5, 0.6$) в высоких импульсных магнитных полях показали, что намагниченность в поле 42 Tл достигает $2.5\mu_B$ на атом хрома, что хорошо согласуется с данными нейтронографии ($2.4\mu_B$ [125]). Магнитный момент атома хрома в состоянии насыщения оказался ниже $3\mu_B$, которое можно было ожидать, исходя из предположения о локализованном характере $3d$ -электронов иона Cr^{3+} .

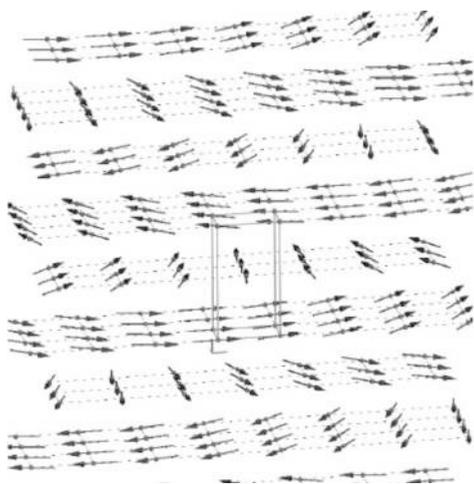


Рис. 3.40. Схема упорядочения магнитных моментов Cr в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ [125]

Закалка соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ приводит к существенному снижению температуры магнитного превращения до 23 К (рис. 3.37) и изменению вида полевой зависимости намагниченности закаленного образца $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ (кривая 1 на рис. 3.39). По-видимому, в результате закалки в образце из-за разупорядочения и частичного перемешивания атомов Cr и Ti в катионных слоях формируется состояние типа кластерного стекла. Перемешиванию и частичному взаимному замещению атомов Cr и Ti способствует близость их ионных радиусов [105]. Результаты, полученные для Cr_xTiSe_2 , показывают, что изменение режима термообработки интеркалированных соединений может служить инструментом для целенаправленного изменения их магнитного состояния.

В отличие от AF упорядочения в Cr_xTiSe_2 , интеркаляция атомов хрома в структуру дителлурида титана TiTe_2 до концентрации $x \geq 0.5$ приводит к возникновению в системе Cr_xTiTe_2 дальнего ферромагнитного порядка с температурой Кюри до 120 К [113]. При меньшем содержании хрома в соединениях Cr_xTiTe_2 , как и в других интеркалированных дихалькогенидах титана, в области низких температур наблюдаются состояния типа спинового или кластерного стекла. Ферромагнитное поведение при температурах ниже 100 К обнаружено в селенидном соединении $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ [126], в то время как в сульфидном соединении $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ [127] наблюдается геликоидальная AF структура с большим периодом ($\sim 480 \text{ \AA}$). Детальные исследования процессов намагничивания монокристаллов $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ различными методами показали, что фазовый переход от хиральной AF структуры к коллинеарному F состоянию в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ происходит через образование солитонной решетки с управляемыми параметрами, что открывает новые возможности для применения в устройствах спинтроники [128].

Полученные результаты показывают, что ключевым фактором, определяющим характер магнитного упорядочения магнитных моментов интеркалированных атомов при данной концентрации, является тип соединения-матрицы, в структуру которого они внедрены. Поскольку интеркалированные атомы занимают в решетке TX_2 , как правило, октаэдрические позиции между $X-T-X$ трехслойными блоками, то соединения Cr_xTX_2 при данной концентрации отличаются друг от друга внутри- и межслоевыми расстояниями, а также электронными характеристиками, которые

вливают на величину и характер обменного взаимодействия. Низкотемпературные измерения намагниченности соединений Cr_xTiSe_2 , Cr_xTiTe_2 и Cr_xNbSe_2 , обладающих дальним магнитным порядком, показали, что средний магнитный момент, приходящийся на ион хрома, в высоких полях достигает значений $\sim(2.3 - 2.4)\mu_B$, т. е. ниже ожидаемой для иона Cr^{3+} величины $3\mu_B$ по локализованной модели [107, 113, 125].

3.3.4. Индуцированные полем фазовые переходы, формирование метастабильных состояний и магнитный гистерезис в соединениях Fe_xTiX_2

Как отмечали выше, соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ являются антиферромагнетиками примерно с одинаковой температурой Нееля (~ 140 K), в которых магнитные моменты атомов Fe ($\sim 3\mu_B$) отклонены от оси c на угол около 15° . Нейтроннографически установлено, что их основное отличие — разный период магнитной структуры: учетверенный вдоль a и c кристаллографических осей по отношению к кристаллической структуре для сульфидного соединения и удвоенный период — для селенидного соединения [118, 121, 122]. Установлено, что при замещении серы селеном все соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) остаются изоструктурными и обладают моноклинной структурой типа Cr_3S_4 . Как и следовало ожидать, увеличение содержания селена, имеющего больший ионный радиус по сравнению с серой, приводит к линейному росту объема элементарной ячейки. Исследования магнитных свойств соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, выполненные в квазистатических и импульсных магнитных полях, выявили существенные изменения в процессах намагничивания образцов при замещении серы селеном [129]. Установлено, что в соединениях с малым содержанием селена ($y < 0.5$) при достижении критического поля $\mu_0 H_{\text{crit}}$ происходит метамагнитный переход типа спин-флип (см. рис. 3.41а), который сопровождается большим гистерезисом с коэрцитивной силой $\mu_0 H_c \sim 5$ Тл при $T = 2$ K. При этом, несмотря на антиферромагнитное упорядочение, в этом соединении наблюдается петля гистерезиса, характерная для высокоанизотропных ферромагнетиков, что указывает на необратимый характер AF—F перехода. Коэрцитивная сила в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ при увеличении концентрации селена изменяется немонотонно с максимумом $\mu_0 H_c = 5.6$ Тл при $y = 0.3$. Наличие большой магнитокристаллической анизотропии в этом соединении обусловлено частичным разморажи-

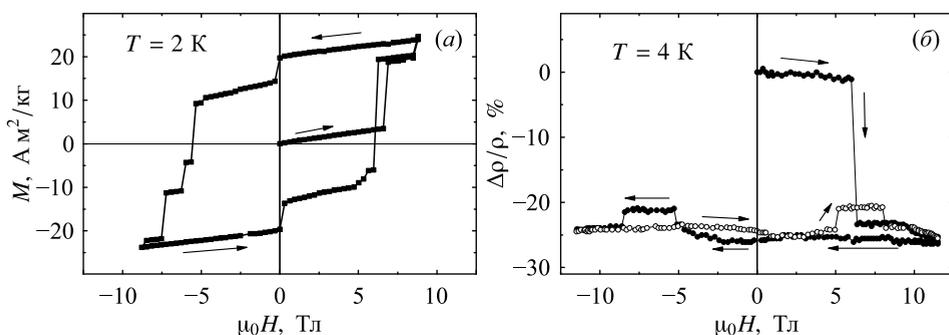


Рис. 3.41. Полевые зависимости намагниченности (а) и магнитосопротивления (б), измеренные на поликристаллических образцах соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$

ванием орбитального момента интеркалированных ионов Fe^{2+} , спин-орбитальным взаимодействием и влиянием кристаллического поля. Существование орбитального вклада в полный магнитный момент ионов железа, интеркалированных в структуру TiS_2 , было выявлено на образцах Fe_xTiS_2 с концентрацией Fe $x \leq 0.33$ в экспериментах по рентгеновскому магнитному круговому дихроизму [130].

Необратимость индуцированного полем AF–F перехода $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ подтверждается нейтронографическими исследованиями, выполненными в присутствии магнитного поля [121, 122], а также измерениями электросопротивления. Спин-флип переход сопровождается необратимым падением электросопротивления на 25 – 27% (рис. 3.41б), а дальнейшие изменения магнитного поля после AF–F перехода не приводят образец в начальное состояние. Наблюдаемое уменьшение электросопротивления при переходе AF–F объяснили исчезновением энергетической щели в зонной структуре на границах суперзоны Бриллюэна [121]. Наличие большого остаточного магнитосопротивления $|\rho_f(0) - \rho_i(0)|/\rho_i(0)$ играет роль индикатора необратимых изменений магнитного состояния (здесь $\rho_i(0)$ – электросопротивление в исходном состоянии, полученном после охлаждения образца в нулевом поле до данной температуры; $\rho_f(0)$ – электросопротивление после предварительного намагничивания и выключения магнитного поля). Как показано в работе [121], возврат от индуцированного метастабильного F состояния к исходному AF упорядочению возможен только после нагрева образца до температуры выше 100 К и последующего охлаждения в отсутствие магнитного поля.

В системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ необратимые AF–F переходы и большие значения остаточного магнитосопротивления наблюдали в соединениях с содержанием селена до $y = 0.5$ [129]. Следует отметить, что возникновение метастабильного ферромагнитного состояния является довольно редким явлением в антиферромагнетиках и свидетельствует о существовании локального минимума свободной энергии, а также о достаточно малом энергетическом барьере между основным AF и индуцированным F состояниями. Теоретический анализ в приближении среднего поля в рамках модели Изинга с учетом внутрислоевых и межслоевых обменных взаимодействий показал, что за формирование метастабильного F состояния в высокоанизотропных антиферромагнетиках могут быть ответственны магнитоупругие взаимодействия [129].

При исследовании изменений в поведении намагниченности соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с увеличением содержания селена выявлено, что в богатых селеном соединениях для разрушения AF упорядочения необходимо приложение сверхсильных магнитных полей (рис. 3.42), а переходы типа спин-флип, наблюдаемые при $y < 0.5$, трансформируются в переходы типа спин-флоп при $y > 0.5$. На рисунке 3.43 представлены данные об изменении основных магнитных характеристик в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$. Как видно, изменение температуры Нееля носит немонотонный характер с минимумом в окрестности состава $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSSe}$ ($y = 1$). Учитывая, что магнитное упорядочение в этих соединениях обусловлено в основном косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости, наличие минимума на зависимости $T_N(y)$ может быть связано со снижением эффективности обменного взаимодействия из-за уменьшения длины свободного пробега электронов, т. к. при концентрации $y \approx 1$ наблюдали максимальное значение остаточного электросопротивления и отрицательный температурный коэффициент сопротивления. В то же время другие соединения этой системы с содержанием селена

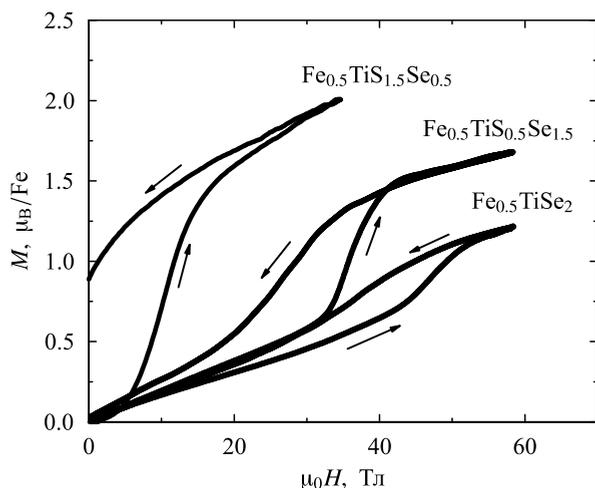


Рис. 3.42. Полевые зависимости намагниченности в расчете на атом Fe для образцов $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с разным содержанием селена, измеренные при температуре 2.5 К в импульсных магнитных полях

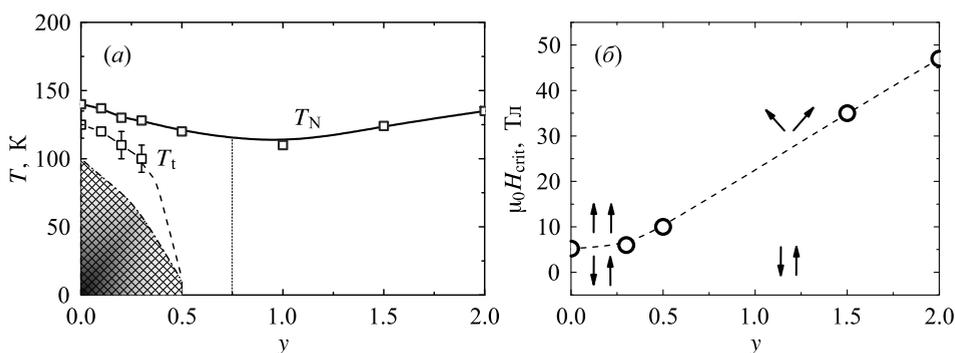


Рис. 3.43. Концентрационные зависимости критических температур магнитных фазовых превращений (а) и критических полей индуцированных полей переходов (б) для системы $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$

меньше и больше $y = 1$ проявляли поведение сопротивления металлического типа [129].

Штриховкой на фазовой $T - y$ диаграмме (рис. 3.43а) показана область, в которой под действием поля может быть реализовано метастабильное F состояние с большими значениями коэрцитивной силы, а ионы железа проявляют изинговский характер. Вертикальной линией отмечена концентрация, в окрестности которой при замещении происходит изменение вектора распространения антиферромагнитной структуры от $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ к вектору $k = (0.5 \ 0 \ 0.5)$. Критическое поле спин-флип перехода (рис. 3.43б) с ростом концентрации селена до $y = 0.5$ изменяется слабо, а затем в области спин-флоп переходов (при $y > 0.5$) линейно возрастает, достигая значения $\mu_0 H_{\text{crit}} \sim 47$ Тл в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ ($y = 2$). Учитывая тот факт, что замещение серы селеном в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ является изовалентным, предполагается, что изменения в магнитной структуре и в поведении намагниченности под действием поля с ростом содержания селена обусловлены в основном измене-

нием межатомных расстояний. В частности, трансформация индуцируемых полем переходов от спин-флип к спин-флоп типу и значительный рост критического поля AF—F переходов объясняются уменьшением отношения энергии анизотропии к обменной энергии из-за ослабления кристаллического поля [129].

3.3.5. Магнитные свойства дихалькогенидов титана, интеркалированных редкоземельными элементами

Соединения на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов TX_2 , интеркалированных редкоземельными металлами, менее изучены в сравнении с системами M_xTiX_2 . Имеющиеся в этом направлении работы посвящены в основном изучению несоразмерных (мисфитных) систем $(RS)_xTS_2$ ($T = Nb, Ta$), структура которых представляет собой чередующиеся сэндвичи S—T—S и двухслойные блоки RS [131, 132]. В большинстве таких соединений R ионы обладают эффективными магнитными моментами, близкими к значениям, характерным для свободных ионов R^{3+} . В некоторых соединениях $(RS)_xTS_2$ обнаружено антиферромагнитное упорядочение с температурами Нееля в несколько градусов Кельвина [132]. На примере системы $(CeS)_{1.16}[Fe_{0.33}(NbS_2)_2]$ показано [133], что при одновременной интеркаляции атомами 3d- и 4f-металлами реализуется большая степень двумерности из-за слабого межслоевого обменного взаимодействия. При понижении температуры в этом соединении наблюдаются два магнитных фазовых перехода при 22 К и 3.4 К в антиферромагнитные состояния в Fe и Ce подсистемах, соответственно.

С помощью двухступенчатого ампульного синтеза в работе [108] получены интеркалированные гадолинием соединения на основе диселенида титана с концентрацией гадолиния до $x = 0.33$. Поведение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединений Gd_xTiSe_2 ($0 < x \leq 0.33$) в температурном интервале 50 – 350 К хорошо описывается обобщенным законом Кюри—Вейсса. Во всех соединениях Gd_xTiSe_2 ($0 < x \leq 0.33$) эффективный магнитный момент иона гадолиния составляет около $7.9\mu_B$, что находится в хорошем согласии со значением для свободного иона Gd^{3+} ($7.94\mu_B$). Такое поведение отличается от рассмотренных выше систем M_xTiSe_2 , что можно объяснить хорошей локализацией 4f-электронов Gd в отличие от 3d-электронов M ионов, которые испытывают гибридизацию с 3d-состояниями Ti и 4p-состояниями Se. Для соединений Gd_xTiSe_2 получены значения парамагнитной температуры Кюри $\Theta_p \approx -12$ К [108]. Отрицательный знак Θ_p указывает на доминирующий антиферромагнитный обмен между ионами Gd, который, по-видимому, является косвенным и осуществляется через электроны проводимости, поскольку проводимость этих соединений имеет металлический характер. В области низких температур на зависимостях $\chi(T)$ для соединений Gd_xTiSe_2 обнаружена аномалия при температуре около 9 К, которая смещается в область более низких температур с увеличением магнитного поля, что указывает на переход в антиферромагнитное состояние ниже $T_N \approx 9$ К. Наличие антиферромагнитного упорядочения в соединениях Gd_xTiSe_2 подтверждается результатами измерения полевых зависимостей намагниченности (рис. 3.44).

Для всех зависимостей $M(H)$ при $T = 2$ К, т. е. ниже T_N , наблюдается изменение наклона и заметный гистерезис в полях $\mu_0H \sim 1.8$ Тл. При достижении полем критического значения в подсистеме магнитных моментов Gd, по-видимому, происходит спин-флоп переход. Небольшая величина H_c связана с относительно слабой энергией антиферромагнитного обменного взаимодействия между 4f-электронами

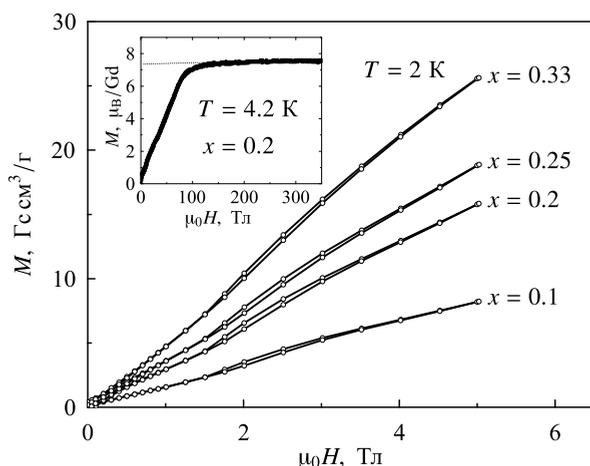


Рис. 3.44. Полевые зависимости намагниченности интеркалированных соединений Gd_xTiSe_2 при $T = 2$ К [108]. На вставке: кривая намагничивания для $Gd_{0.2}TiSe_2$ в импульсных полях при 4.2 К

Gd и предполагает присутствие заметной анизотропии. Поскольку Gd имеет нулевой орбитальный момент, можно предположить, что магнитная анизотропия в этих соединениях обусловлена диполь-дипольным взаимодействием и анизотропией обменных взаимодействий из-за слоистого характера кристаллической структуры и анизотропии проводимости. Как следует из вставки к рисунку 3.44, где представлена кривая намагничивания для $Gd_{0.2}TiSe_2$ в импульсных полях при 4.2 К, намагниченность достигает насыщения в поле $\mu_0H_s \sim 9$ Тл. В состоянии насыщения магнитный момент иона гадолиния $\mu_s = (7.4 \pm 0.3)\mu_B$, что согласуется со значением $gJ\mu_B = 7\mu_B$ для свободного иона Gd^{3+} . Таким образом, результаты работы [108] на примере системы Gd_xTiSe_2 показывают возможность прямой интеркаляции редкоземельных ионов в структуру дихалькогенидов титана до значительных концентраций ($x \sim 1/3$). Как и в случае 3d-металлов, интеркаляция Gd приводит к небольшому сжатию решетки в направлении, перпендикулярном слоям (рис. 3.30), что может быть обусловлено установлением ковалентно-подобных связей между Se-Ti-Se сэндвичами с участием 5d-электронов Gd. Как и в других соединениях, электроны незаполненной 4f-оболочки гадолиния остаются хорошо локализованными и не участвуют в гибридизации с электронными состояниями матрицы $TiSe_2$, в отличие от 3d-электронов интеркалированных ионов переходных металлов.

Заключение

Результаты исследования магнитных свойств соединений типа RT_2Z_2 , RT_6Z_6 и M_xTX_2 свидетельствуют, что в соединениях наблюдается чрезвычайно широкий спектр магнитных структур и магнитных фазовых переходов, как при изменении температуры, так и при приложении магнитного поля и гидростатического давления. Причины такого поведения связаны со слоистым характером кристаллической структуры соединений, в которой атомы, обладающие магнитным моментом, располагаются в отдельных кристаллографических слоях. В результате этого внутри слоев и между слоями действуют различные по величине энергии обменные взаимодействия разного типа. Обменные взаимодействия между слоями слабее внут-

рисловых, поскольку между ними находятся слои немагнитных атомов. Величина межслойного обменного взаимодействия, а следовательно, и тип межслойного магнитного упорядочения наиболее сильно зависит от расстояния между слоями. В зависимости от величины и знака межслойных и внутрислойных обменных взаимодействий, а также от типа магнитной анизотропии подрешеток, в таких соединениях наблюдаются ферромагнитный или антиферромагнитный дальний порядок, зачастую со сложным расположением магнитных моментов. В ряде соединений обнаружено независимое упорядочение магнитных моментов в подрешетках при разных температурах. С помощью нейтронографии в соединениях RT_2Z_2 , RT_6Z_6 и M_xTX_2 выявлены неколлинеарные, скошенные и спиральные магнитные структуры. Показано, что поведение намагниченности слоистых соединений, обладающих спиральными магнитными структурами, может быть описано в модели, учитывающей обменные взаимодействия с ближайшими слоями и следующими за ближайшими слоями, а также магнитную анизотропию. Магнитные фазовые переходы, происходящие под действием магнитного поля в слоистых соединениях, сопровождаются значительными изменениями электросопротивления, большим магнитокалорическим эффектом и магнитострикционными деформациями, что может представлять интерес с точки зрения практического применения.

Следует отметить, что общее понимание магнитного поведения соединений со слоистой структурой к настоящему времени достигнуто, однако целый ряд вопросов остается невыясненным и требует дальнейшего исследования. К числу таких вопросов относится механизм формирования магнитного момента и природа магнитной анизотропии в подрешетке атомов $3d$ -металлов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в соединениях RT_2Z_2 происходит сильная гибридизация электронных $3d$ -состояний атомов T металла и $p(s)$ -состояний Z металлов. Похожая ситуация наблюдается в интеркалированных соединениях M_xTX_2 , в которых также выявлена гибридизация $3d$ -состояний внедренных M атомов с электронными состояниями соединения-матрицы TX_2 . Такая гибридизация оказывает влияние на величину магнитного момента и обменные взаимодействия в подрешетке $3d$ -атомов.

Благодаря слоистому характеру кристаллической структуры подобные соединения могут выступать в качестве модельных объектов для изучения специфики обменных взаимодействий и природы магнитной анизотропии в квазидвумерных системах, для установления основных факторов, оказывающих влияние на величину магнитных моментов $3d$ -атомов.

Литература к главе 3

1. A. Szytuia, *Handbook of magnetic materials*, Vol. 6, Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (1991), P. 85.
2. G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **189**, 201(1996).
3. O. Tiedje, E. E. Krasovskii, W. Schattke et al., *Phys. Rev. B* **67**, 134105 (2003).
4. H.-K. Jeong, T. Valla, R. Berger et al., *Eur. Phys. Lett.* **77**, 27001 (2007).
5. P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, N. Ni, et al., *Physica C* **469**, 404 (2009).
6. M. Shatruk, *J. Solid State Chem.* **272**, 198 (2019).
7. H. Kawasoko, K. Ohoyama, R. Sei et al., *AIP Advances* **9**, 115301 (2019).
8. I. Nowik, Y. Levi, I. Felner et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **147**, 373 (1995).

9. G. Venturini, R. Wetter, E. Ressouche et al., *J. Alloys Compd.* **224**, 262 (1995).
10. G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, *J. Alloys Compd.* **237**, 61 (1996).
11. I. Dincer, Y. Elerman, A. Elmali et al., *J. Alloys Compd.* **334**, 72 (2002).
12. I. Felner, Bing Lv, C. W. Chu, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 476002 (2014).
13. S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 936 (1986).
14. Е.Г. Герасимов, В. С. Гавико, Н. К. Зайков и др., *ФММ* **90**, 23 (2000).
15. Е. Г. Герасимов, Ю. А. Дорофеев, Дж.-Г. Пак и др., *ФММ* **97**, 23 (2004).
16. I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **279**, 102 (1998).
17. E. G. Gerasimov, T. Kanomata, V. S. Gaviko, *Physica B* **390**, 118 (2007).
18. H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka et al., *Solid State Commun.* **53**, 715 (1985).
19. Го Гуанхуа, Р. З. Левитин, В. В. Снегирев и др., *ФТТ* **43**, 477 (2001).
20. R. Mallik, E. V. Sampathkumaran, P. L. Paulose, *Physica B* **230-232**, 731 (1997).
21. G. J. Tomka, C. Ritter, P. C. Riedi et al., *Phys. Rev. B* **58**, 6330 (1998).
22. J. S. Lord, P. C. Riedi, G. J. Tomka et al., *Phys. Rev. B* **53**, 283 (1996).
23. E. G. Gerasimov, Yu. A. Dorofeev, V. S. Gaviko et al., *Phys. Met. Metallogr.* **94**, 161 (2002).
24. J. H. V. J. Brabers, A. J. Nolten, F. Kayzel, et al., *Phys. Rev. B* **50**, 16410 (1994).
25. Guo Guanghua, R. Z. Levitin, A. Yu. Sokolov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **214**, 301 (2000).
26. E. G. Gerasimov, M. I. Kurkin, A. V. Korolyov et al., V. S. Gaviko, *Physica B* **322**, 297 (2002).
27. T. Shigeoka, *J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A.* **48**, 103 (1984).
28. E. G. Gerasimov, R. Y. Umetsu, N. V. Mushnikov et al., *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 486202 (2007).
29. G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, M. F. H. Schuurmans, *Phys. Rev. B* **44**, 12054 (1991).
30. R. Coehoorn, R. A. de Groot, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 2135 (1985).
31. J. H. V. J. Brabers, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Phys. Rev. B* **59**, 9314 (1999).
32. E. G. Gerasimov, V. S. Gaviko, V. N. Neverov et al., *J. Alloys Compd.* **343**, 14 (2002).
33. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, T. Goto, *Phys. Rev. B* **72**, 064446 (2005).
34. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, K. Koyama et al., *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 445219 (2008).
35. M. Hofmann, S.J. Campbell, S. J. Kennedy et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **176**, 279 (1997).
36. G. Venturini, *J. Alloys Compd.* **232**, 133 (1996).
37. M. Ślaski, A. Szytuia, *J. Alloys Compd.* **363**, L12 (2004).
38. S. M. Podgornykh, V. A. Kazantsev, E. G. Gerasimov, *Phys. Met. Metallogr.* **96**, 176 (2003).
39. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **422**, 237 (2017).
40. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev et al., *J. Alloys Compd.* **731**, 397 (2018).
41. E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, N. V. Mushnikov et al., *J. Alloys Compd.* **769**, 1096 (2018).
42. E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, A. F. Gubkin et al., *J. Alloys Compd.* **818**, 152902 (2020).
43. B. Emre, I. Dincer, Y. Elerman et al., *Solid State Sciences* **22**, 1 (2013).
44. N. V. Mushnikov, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **440**, 89 (2017).
45. B. Maji, M. K. Ray, K. G. Suresh et al., *J. Appl. Phys.* **116**, 213913 (2014).
46. G. Li, J. Wang, Zh. Cheng et al., *J. Appl. Phys. Lett.* **106**, 182405 (2015).
47. Р. Р. Оленич, Л. Г. Аксельруд, Я. П. Ярмлюк, *Допов. Акад. наук Укр. РСР, Сер. А* **2**, 84 (1981).
48. Н. М. Белявина, В. Я. Марков, *Допов. Акад. наук Укр. РСР, Сер. Б* **5**, 39 (1982).

49. G. Venturini, *J. Alloys Compd.* **322**, 190 (2001).
50. G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **236**, 102 (1996).
51. G. Venturini, R. Welter, B. Malaman et al., *J. Alloys Compd.* **200**, 51 (1993).
52. E. V. Rosenfeld, N. V. Mushnikov, *Physica B* **403**, 1898 (2008).
53. В. И. Гребенников, *Изв. РАН Сер. физ.* **68**, 681 (2004).
54. A. Yoshimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 807 (1959).
55. A. Herpin, P. Meriel, *J. Phys. Radium* **22**, 337 (1961).
56. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, *УФН* **7**, 179 (1964).
57. T. A. Kaplan, *Phys. Rev.* **116**, 888 (1959).
58. G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **319**, 22 (2001).
59. A. Matsuo, K. Suga, K. Kindo et al., *J. Alloys Compd.* **408-412**, 110 (2006).
60. G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **236**, 102 (1996).
61. C. Lefèvre, A. Vernière, G. Venturini et al., *J. Alloys Compd.* **361**, 40 (2003).
62. С. Г. Богданов, Н. В. Мушников, П. Б. Терентьев и др., *ФММ* **114**, 617 (2013).
63. L. Eichenberger, G. Venturini, B. Malaman et al., *J. Alloys Compd.* **695**, 286 (2017).
64. Е. В. Розенфельд, Н. В. Мушников, В. В. Дякин, *ФММ* **107**, 599 (2009).
65. E. V. Rosenfeld, N. V. Mushnikov, V. V. Dyakin, *phys. status solidi (b)* **246**, 2187 (2009).
66. E. V. Rosenfeld, *phys. status solidi (b)* **247**, 968 (2010).
67. J. M. Cadogan, D. H. Ryan, *J. Alloys Compd.* **326**, 166 (2001).
68. G. Venturini, B. Chafik El Idrissi, B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, 35 (1991).
69. D. M. Clatterbuck, K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **207**, 78 (1999).
70. B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 519 (1999).
71. П. Б. Терентьев, Н. В. Мушников, *ФММ* **100**, 6, 50 (2005).
72. P. B. Terent'ev, N. V. Mushnikov, V. S. Gaviko et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 836 (2008).
73. B. Chafik El Idrissi, G. Venturini, B. Malaman, *J. Less-Common Met.* **175**, 143 (1991).
74. N. K. Zajkov, N. V. Mushnikov, M. I. Bartashevich et al., *J. Alloys. Compd.* **309**, 26 (2000).
75. Н. К. Зайков, А. Н. Пирогов, Н. В. Мушников и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 623 (2000).
76. J. Hu, K. Y. Wang, B. P. Hu, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 889 (1995).
77. G. Asti, F. Bolzoni, *J. Magn. Magn. Mater.* **20**, 29 (1980).
78. D. Melville, W. I. Khan, S. Rinaldi, *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-12**, 1012 (1976).
79. Н. К. Зайков, Н. В. Мушников, М. И. Баргашевич и др., *ФММ* **95**, 35 (2003).
80. Е. В. Розенфельд, *ЖЭТФ* **124**, 1068 (2003).
81. V. Yu. Irkhin, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6865 (2002).
82. M. Ohkoshi, H. Kobayashi, T. Katayama et al., *IEEE Trans. Magn.* **Mag-13**, 1158 (1977).
83. S. Y. Zhang, P. Zhao, Z. H. Cheng et al., *Phys. Rev. B* **64**, 212404 (2001).
84. X. Y. Li, L. C. Peng, L. H. He, S. Y. Zhang, J. L. Yao, Y. Zhang, F. W. Wang, *J. Appl. Phys.* **123**, 203903 (2018).
85. L. Eichenberger, B. Malaman, T. Mazet, *J. Magn. Magn. Mater.* **405**, 48 (2016).
86. S. Y. Zhang, T. Y. Zhao, B. G. Shen et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3825 (2002).
87. J. L. Yao, S. Y. Zhang, M. Yan et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 10137 (2003).
88. N. K. Zajkov, N. V. Mushnikov, E. G. Gerasimov et al., *J. Alloys Compd.* **363**, 40 (2004).
89. N. V. Mushnikov, P. B. Terent'ev, V. S. Gaviko et al., *Solid State Phenom.* **152-153**, 37 (2009).
90. А. А. Быков, Ю. О. Четвериков, Е. В. Москвин et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **424**, 347 (2017).
91. L. Eichenberger, P. Haraux, G. Venturini et al., *J. Alloys Compd.* **775**, 883 (2019).

92. В. С. Гавико, Л. А. Шредер, Н. В. Мушников и др., *Сборник трудов XX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники» НМММ-20*, Москва (2006), С. 960.
93. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
94. M. S. Whittingham, L. B. Ebert, *Intercalated layered materials*, Ed. F. A. Levy, Reidel, Dordrecht (1979); T. Hibma, *Intercalation chemistry*, Academic Press, London (1982).
95. M. Inoue, H. P. Hughes, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
96. S. S. P. Parkin, R. H. Friend, *Phil. Mag. Part B* **41**, 65 (1980); *Phil. Mag. Part B* **41**, 95 (1980).
97. H. Negishi, A. Shoube, H. Tahakashi et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 179 (1987).
98. Н. В. Баранов, В. Г. Плещев, А. Н. Титов и др., *Нанотехника* **15**, 15 (2008).
99. S. P. Hsu, W. G. Glaunsinger, *Mat. res. Bull.* **21**, 1063 (1986).
100. P. Colombet, W. G. Glaunsinger, M. Danot et al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 273 (1989).
101. Н. В. Селезнева, Е. М. Шерокалова, В. Г. Плещев и др., *Сборник трудов II-го Международного, междисциплинарного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-2), 23-28 сентября 2009г Ростов на Дону – Лоо*, (2009), С. 141.
102. А. А. Титов, В. Ф. Балакирев, А. С. Волегов и др., *ФТТ* **55**, 759 (2013).
103. Н. В. Селезнева, В. Г. Плещев, Н. В. Баранов, *ФТТ* **56**, 2293 (2014).
104. E. G. Shkvarina, A. A. Titov, A. S. Shkvarin et al., *J. Alloys Compd.* **819**, 153016 (2019).
105. В. Г. Плещев, Н. В. Селезнева, В. И. Максимов и др., *ФТТ* **51**, 885 (2009).
106. А. В. Куранов, В. Г. Плещев, А. Н. Титов и др., *ФТТ* **42**, 2029 (2000).
107. V. G. Pleschov, N. V. Baranov, A. N. Titov et al., *J. Alloys Compd.* **320**, 13 (2001).
108. E. M. Sherokalova, V. G. Pleschov, N. V. Baranov et al., *Phys. Lett. A* **369**, 236 (2007)
109. T. Matsushita, S. Suga, A. Kimura et al., *Phys. Rev. B* **60**, 1678 (1999).
110. A. N. Titov, A. V. Kuranov, V. G. Pleschov et al., *Phys. Rev. B* **63**, 035106 (2001).
111. N. V. Baranov, K. Inoue, V. I. Maksimov et al., *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 9243 (2004).
112. J. G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan et al., *Phys. Rev. B* **77**, 014433 (2008)
113. N. V. Baranov, V. G. Pleshchev, N. V. Selezneva et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 506002 (2009).
114. D. R. Huntley, M. J. Sienko, K. Hiebl, *J. Solid State Chem.* **52**, 233 (1984)
115. G. Calvarin, J. R. Gavarrri, M. A. Buhannic et al., *Revue Phys. Appl.* **22**, 1131 (1987).
116. Y. Tazuke, Y. Ohta, S. Miyamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2644 (2005).
117. Y. Tazuke, T. Miyashita, H. Nakano et al., *phys. stat. sol. (c)* **3**, 2787 (2006)
118. Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов, В. Г. Плещев и др., *ФТТ* **53**, 308 (2011).
119. T. Takahashi, O. Yamada, *J. Solid State Chem.* **7**, 25 (1973)
120. B. L. Morris, V. Johnson, R. H. Plovnick et al., *J. Appl. Phys.* **40**, 1299 (1969).
121. N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva et al., *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 066004 (2013).
122. A. F. Gubkin, E. M. Sherokalova, L. Keller et al., *J. Alloys Compd.* **616**, 148 (2014).
123. N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, A. S. Volegov et al., *Mater. Res. Express* **4**, 106102 (2017)
124. N. V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N. V. Selezneva et al., *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 286003 (2015).
125. N. V. Baranov, A. N. Titov, V. I. Maksimov et al., *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 5255 (2005).

126. Е. М. Широкалова, *Влияние интеркаляции атомов 3d- и 4f-элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп*, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2018).
127. T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo et al., J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1394 (1983).
128. Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi et al., J. Kishine, Phys. Rev. Lett. **108**, 107202 (2012).
129. N. V. Baranov, N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova et al., Phys. Rev. B **100**, 024430 (2019).
130. A. Yamasaki, S. Imada, H. Utsunomiya et al., Physica E **10**, 387 (2001).
131. O. Pena, P. Rabu, A. Meerschaut, J. Phys. Condens. Matter **3**, 9929 (1991).
132. W. Y. Zhou, A. Meetsma, J. L. de Boer et al., J. Alloys Compd. **233**, 80 (1996)
133. C. Michioka, K. Suzuki, Phys. Rev. B **60**, 12 941 (1999)

Глава 4

Магнитные полупроводники — материалы спинтроники

Ю. П. Сухоруков

Введение

Магнитный полупроводник — материал, сочетающий в себе магнитные свойства магнетика с электрическими свойствами полупроводника. Иногда в научной литературе используют термин «концентрированные магнитные полупроводники». Большинство известных магнитных полупроводников представляют собой либо оксиды, либо халькогениды (сульфиды, селениды и теллуриды) переходных $3d$ -металлов и (или) редкоземельных $4f$ -металлов. Сильное взаимодействие подвижных носителей заряда с локализованными магнитными моментами d - и f - оболочек приводит к ряду особенностей электрических и оптических свойств магнитных полупроводников, характерных только для магнитных полупроводников [1–10]. Например, у ферромагнитных полупроводников (халькогениды европия, хромхалькогенидные шпинели) при понижении температуры и (или) приложении внешнего магнитного поля наблюдается гигантский (до 0.5 эВ) сдвиг края оптического поглощения и фотопроводимости в сторону длинных волн, так называемое «гигантское красное смещение края собственного поглощения». Вблизи температуры Кюри появляются эффекты колоссального магнитосопротивления (КМС) и переход металл–неметалл в широком видимом и ИК спектральном диапазоне (эффект Фарадея $\sim 10^6$ град/см, эффект Керра, магнитопропускание $\sim 50\%$, магнитоотражение $\sim 20\%$). Магнитные полупроводники являются основой высокотемпературных сверхпроводников и без учета их свойств невозможно построение теории сверхпроводимости.

Изменяя концентрацию носителей заряда (легированием, освещением, электрическим полем, инжекцией и т. д.), можно изменять магнитные свойства магнитных полупроводников. Прикладывая магнитное поле, можно изменять их электрические и оптические свойства. В связи с интенсивным развитием электроники и магнитофоники все это представляет значительный интерес для практики. Наличие в некоторых магнитных полупроводниках большого по величине магнитокалорического эффекта делает их материалами, перспективными для создания холодильников [11]. На основе больших по величине магнитооптических эффектов и перехода

металл—неметалл создан большой ряд оптоэлектронных устройств, таких как болометры, модуляторы, датчики для визуализации магнитного поля, управляемые прозрачные и дисплеи, магнитооптические фильтры, затворы, аттенюаторы, термохромные и магнитохромные материалы и т. д. [12–30]. Наличие большой по величине высокотемпературной электропроводности и ионной проводимости в манганитах и кобальгитах лантана позволили создать катоды для твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) на основе этих материалов, открывая новые возможности получения альтернативных источников энергии с высоким КПД ~90% [31, 32]. В медицинском направлении применения магнитных полупроводников показано, что манганиты лантана можно использовать в качестве материала для искусственного локального нагрева выделенного участка тела до 40 – 45°С – эффект гипертермии [33–37].

В отличие от немагнитных полупроводников, в магнитных полупроводниках зонная структура различна для электронов с различной ориентацией спинов, неодинаковой оказывается ширина запрещенной зоны (рис. 4.1).

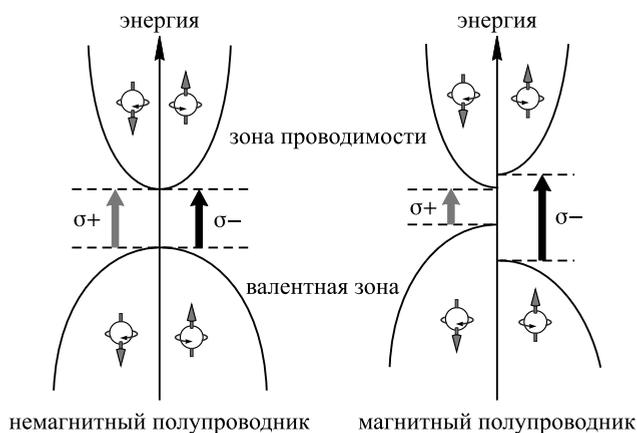


Рис. 4.1. Схематическое изображение зонной структуры магнитного (справа) и немагнитного полупроводника (слева)

Именно наличие спин-поляризованных зон позволяет по-разному управлять током заряженных частиц магнитного полупроводника в зависимости от ориентации приложенного магнитного или электрического поля. Поток спин-поляризованных заряженных частиц сохраняет свои свойства не только в магнитном полупроводнике, но и в приведенном с ним в контакт другом магнитном или немагнитном материале на достаточно большой глубине.

Возможность создания потока спин-поляризованных заряженных частиц в магнитных полупроводниках открыла широкие перспективы для создания новых функциональных материалов и различных электронных устройств на их основе. Появилось новое направление в физике конденсированного состояния, магнитных явлений и электроники — спинтроника. Эта область физики конденсированного состояния интенсивно развивается последние 20 лет.

Спинтроника (спиновая электроника) — раздел физики (электроники), занимающийся изучением спинового токопереноса (спин-поляризованного транспорта) в конденсированных средах, в том числе в контактных структурах, гетероструктурах, сверхрешетках, многослойных и наноструктурах. Источником спин-

поляризованных электронов (спин-инжектором) является ферромагнетик (проводник или полупроводник), обладающий в намагниченном состоянии спонтанной спиновой упорядоченностью носителей тока, до 100% [38]. При инжекции спин-поляризованных электронов из магнитного полупроводника в немагнитный полупроводник, в последнем, на глубине диффузии возможно нарушение равновесного распределения электронов по энергетическим уровням, что может привести к радикальным изменениям физических свойств полупроводника [38–50].

В настоящее время интенсивно развивается новая область спинтроники, изучающая изменение физических свойств материалов за счет упругих деформаций, возникающих под действием магнитных и (или) электрических полей — стрейнтроника [51–53]. Наличие связанных с магнитострикцией магнитооптических эффектов, наблюдаемых как в поляризованном [54–56], так и в естественном свете [57], позволило говорить о формировании особой ветви стрейнтроники — «strain-magneto-optics» — стрейн-магнитооптика [58]. Сильная корреляция между магнитооптическими и магнитоупругими свойствами, например, в магнитном полупроводнике CoFe_2O_4 , делает это направление перспективным как для фундаментальных исследований, так и для практических применений [59].

Устройства спинтроники или их отдельные компоненты, как правило, имеют чрезвычайно малые размеры ($\sim 10^{-7} - 10^{-6}$ м) и могут быть отнесены к нанобъектам. При уменьшении размеров частиц материала до нанометрового масштаба (пленки, тонкопленочные структуры, волокна, нанопорошки и нанокерамики) существенно изменяются их механические свойства [60], наблюдается изменение таких фундаментальных характеристик, как температура плавления и температура Дебая, значительно возрастает теплопроводность. В магнитных полупроводниках при переходе в наноструктурное состояние происходит нарушение магнитной структуры с появлением различных аномалий магнитных [61, 62] и изменением транспортных свойств [38–50].

Лаборатория магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН и в годы СССР, и ныне является флагманом в комплексном изучении физических свойств магнитных полупроводников и материалов для спинтроники на их основе. Эти исследования были инициированы в начале шестидесятых годов прошлого века академиком С. В. Вонсовским и профессором А. А. Самохваловым. В настоящей главе представлены результаты экспериментальных и технических исследований в области спинтроники, преимущественно полученных в отделе наноспинтроники в лаборатории магнитных полупроводников.

4.1. Гетероструктуры на основе магнитных полупроводников — материалы для спинтроники

4.1.1. Гетероструктура ферромагнитный полупроводник/полупроводник

Современная техника и электроника реализуют практически весь диапазон электромагнитного излучения от сверхдлинных волн в сотни километров до очень коротких волн нанометрового диапазона. Для получения электромагнитных волн используют электровакуумные, полупроводниковые устройства, нагревательные и газоразрядные устройства, различные твердотельные структуры, такие как светодиоды, лазеры и т. д. Однако существует слабо изученный участок спектра в области длин волн примерно от 1 мм до 100 мкм, что обусловлено практически отсутстви-

ем источников и приемников электромагнитного излучения для этой спектральной области.

В 1989 году было обнаружено гигантское магнитоплазменное поглощение в контактной структуре из ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 и полупроводника InSb [63], которое связали с высокой спиновой поляризацией носителей заряда в магнитном полупроводнике. Была предложена физическая модель, обосновывающая возможность создания на основе такой структуры источника электромагнитного излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазона. Длинной волны такого излучателя можно управлять магнитным полем. В рамках той же модели была обоснована возможность создания селективного фильтра электромагнитного излучения [64].

На рисунке 4.2а показано, что для получения электромагнитной эмиссии в гетероструктуре ферромагнетик/полупроводник необходима накачка верхнего энергетического уровня полупроводника спин-поляризованными носителями заряда с отрицательной величиной g -фактора (направление спина и магнитного момента электрона совпадают). Таким условиям удовлетворяет полупроводник $n\text{-InSb}$: $g = -52$, подвижность носителей достигает $\mu \sim 10^6 \text{ см}^2/\text{Вс}$.

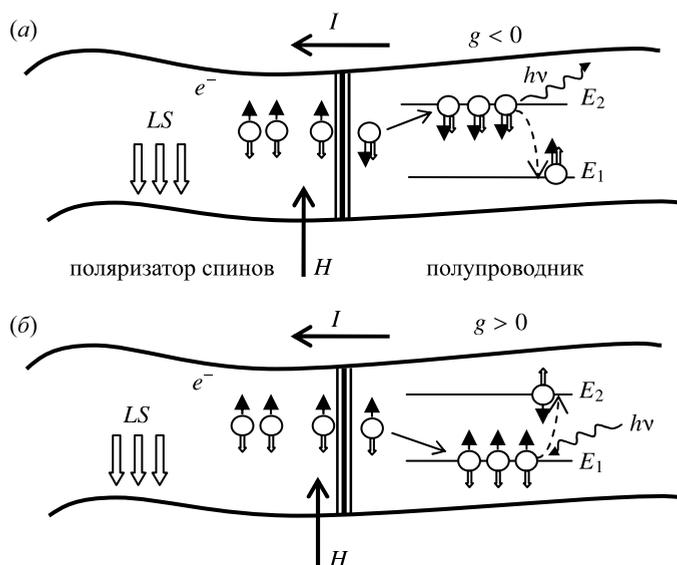


Рис. 4.2. Схема, поясняющая получение неравновесной заселенности в полупроводниках с (а) положительным и (б) отрицательным g -фактором [65]

Внешнее магнитное поле разделяет электроны проводимости полупроводника на две группы: с магнитным моментом, направленным по полю (нижний Зеемановский уровень) и против поля (верхний Зеемановский уровень). При транспорте спин-поляризованных электронов из инжектора (ферромагнитного полупроводника) в немагнитный полупроводник, может быть искусственно создана перезаселенность верхнего зеемановского уровня и возможно появление электромагнитного излучения с энергией кванта $h\nu = \mu_B g H$, перестраиваемого магнитным полем H , где μ_B — магнетон Бора, h — постоянная Планка.

Обычно электроны проводимости в полупроводнике имеют положительный g -фактор, для отрицательно заряженной частицы это означает, что ее спин и

магнитный момент направлены в противоположные стороны. При инжекции спин-поляризованных электронов в полупроводник с положительным g -фактором (рис. 4.2б) заселяется нижний энергетический уровень полупроводника. Поэтому вынужденные переходы в полупроводнике происходят с нижнего уровня на верхний только при поглощении внешнего электромагнитного излучения. Иными словами, предложена новая модель детектора электромагнитного излучения. Спектральные характеристики детектора определяются величиной магнитного поля.

4.1.2. Спин-инжекционный лазер

В свое время появление полупроводниковых инжекционных лазеров произвело революцию в технологии. Создание полупроводниковых планарных структур позволило сделать лазеры миниатюрными приборами и породило новое направление физики — фотоника. Полупроводниковые лазеры вошли в наш быт в виде лазерных указок, считывающих и записывающих головок DVD дисков, большого ряда высокоточных строительных инструментов (дальномеры, уровни, сканеры и т. д.).

Появилась модель получения электромагнитного излучения, в которой генерация СВЧ излучения может возникнуть за счет инжекции неравновесных по спину электронов [66]. Структура такого генератора (мазера) состоит из ферромагнитного и парамагнитного слоев, отделенных друг от друга туннельным барьером из оксида алюминия (рис. 4.3). Ферромагнитный слой действует как спиновый поляризатор для электрического тока. Неравновесные по спину носители инжектируются в парамагнитный слой. СВЧ излучение с частотой ω распространяется вдоль оси z , при этом магнитное поле волны вращается в плоскости xy по часовой или против часовой стрелки. Спины инжектированных электронов, ориентированные вдоль оси z , начинают прецессировать в магнитном поле волны и, в зависимости от направления спина электрона и угловой скорости вращения магнитного поля в волне, происходит усиление поглощения или излучение электромагнитной волны.

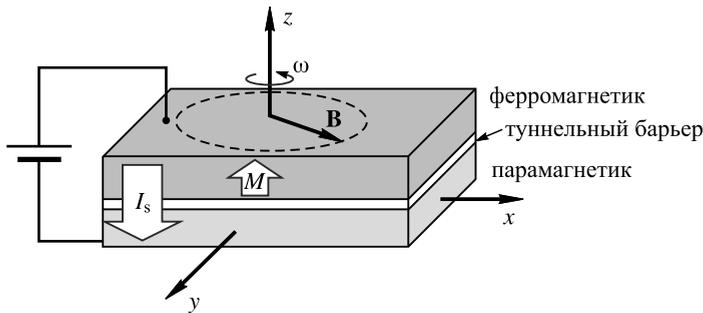


Рис. 4.3. Схематичное изображение спинового мазера. Вектор магнитного поля СВЧ волны \mathbf{B} вращается в плоскости слоев с частотой ω

Н. А. Виглин, В. В. Устинов и В. В. Осипов создали рабочий макет излучателя электромагнитной эмиссии, индуцированной инжекцией спин-поляризованных электронов в гетероструктуре ферромагнитный полупроводник/полупроводник (спин-инжекционный лазер) [67]. Размеры рабочего тела мазера не превышают 4 мм^2 . Принцип действия мазера, его отличительные черты и технические характеристики детально описаны в патенте Российской Федерации [68] и в работе [69]. В качестве спинового поляризатора авторы использовали ферромагнитные

полупроводники $\text{EuO}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}$ ($T_C = 130$ K), n - и p - HgCr_2Se_4 ($T_C = 120 - 130$ K), $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($T_C = 280$ K), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($T_C = 308$ K) [3, 40, 41, 59–63, 70–74], сплавы Гейслера Co_2MnSn ($T_C = 826$ K), Co_2MnSb ($T_C = 478$ K), Ni_2MnSn ($T_C = 340$ K) [42, 75]. В качестве полупроводникового слоя использован монокристаллический n - InSb , обладающий высокой подвижностью носителей заряда, большим временем спин-решеточной релаксации электронов проводимости и аномально высокой абсолютной величиной отрицательного g -фактора носителей заряда.

На рисунке 4.4 показаны температурные интервалы излучения различных контактных структур, которые определяются температурой магнитного упорядочения ферромагнетиков.

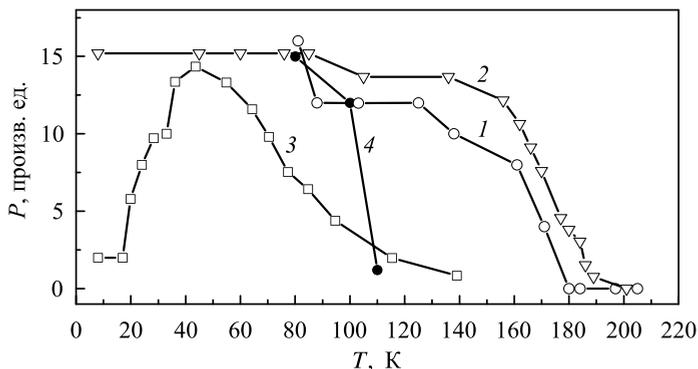


Рис. 4.4. Зависимость мощности излучения P от температуры в различных контактных структурах: 1 — $\text{Co}_2\text{MnSb}/n\text{-InSb}$ при $H = 6$ кЭ и токе $I = 2$ А; 2 — $\text{Co}_2\text{MnSn}/n\text{-InSb}$ при $H = 6.6$ кЭ, $I = 3$ А; 3 — $p\text{-HgCr}_2\text{Se}_4/n\text{-InSb}$ при $H = 7.5$ кЭ, $I = 3$ А; 4 — $n\text{-Eu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}/n\text{-InSb}$ при $H = 6.2$ кЭ, $I = 2$ А

Рисунок 4.5 демонстрирует внешний вид оригинального спин-инжекционного лазера с блоком управления. Авторы показали, что спин-инжекционный лазер может генерировать электромагнитное излучение мощностью от 6 до 75 мВт/А в диапазоне частот от 30 до 1500 ГГц и в температурном интервале от 5 К до 180 К.



Рис. 4.5. Спин-инжекционный лазер с блоком управления

Следует отметить и другие аспекты спинового токопереноса, которые открывают новые возможности в твердотельной электронике. Например, обнаружение спин-поляризованной люминесценции и создание высокочастотного диода на основе магнитных полупроводников. Выходные характеристики диода можно регу-

лизовать внешним магнитным полем [76, 77]. Теоретически обоснована возможность усиления электромагнитного излучения с помощью технологий спинтроники [78, 79].

4.2. Материалы для спинтроники на основе магнитных полупроводников

4.2.1. HgCr_2Se_4 : усиление спиновых волн дрейфующими носителями заряда

Сосуществование в магнитном полупроводнике взаимодействующих подсистем носителей заряда и спиновых волн может привести к нагреву магнетонной системы горячими носителями тока и усилению спиновых волн дрейфующими носителями заряда [80–83]. Нагрев электронов происходит в электрических полях в условиях ферромагнитного резонанса. Энергия электронов, полученная от поля, передается магнетонам и фононам. Для спинтроники и устройств СВЧ техники важным фактором является эффект усиления спиновых волн дрейфующими носителями заряда [84]. Возможность уменьшения затухания спиновых волн потоком заряженных частиц была теоретически предсказана А. И. Ахиезером и В. Г. Барьяхтаром [85]. Необходимым условием уменьшения затухания является наличие материала с малым затуханием спиновых волн и большой величиной подвижности носителей заряда. Другим условием является наличие дрейфовой скорости носителей заряда, превышающей фазовую скорость спиновых волн. Попытка усиления спиновых волн в слоистых структурах типа ЖИГ-полупроводник не была реализована, т. к. даже в совершенных структурах не достигаются условия черенковского синхронизма. Экспериментально усиление спиновых волн было обнаружено в магнитных полупроводниках HgCr_2Se_4 Н. И. Солиным и А. А. Самохваловым с соавторами [86–89]. Возбуждение спиновых волн с фазовой скоростью $10^5 - 10^6$ см/с стало возможным благодаря наличию в ртутной шпинели носителей заряда с подвижностью $\sim 10^3$ см²/(Вс). Спиновые волны возбуждали методом продольной и поперечной накачки СВЧ излучением частотой 9.4 ГГц мощностью 5 кВт. Рисунок 4.6 демонстрирует многократное уменьшение затухания спиновых волн в монокристалле $n\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$ при приложении импульсного электрического поля длительностью 2 мкс и частотой 16 Гц при $T = 77$ К. Эффект чувствителен к взаимной ориентации магнитного и электрического полей, в частности, он отсутствует, если электрическое поле приложено перпендикулярно направлению распространения спиновой волны. Экспериментально показано, что усиление спиновых волн обусловлено присущим только ферромагнитным полупроводникам магнитоэлектрическим механизмом (МЭМ), теоретически предложенным Э. Л. Нагаевым [90].

В 2009 году для создания логических устройств спинтроники предложена схема усиления спиновых волн на основе магнитоэлектрического эффекта [91]. Устройство представляет собой слоистую структуру, состоящую из кремниевой подложки, пленки из проводящего ферромагнитного материала, в котором распространяются спиновые волны, и из пьезоэлектрического слоя с металлическим затвором (рис. 4.7). Приложенное к металлическому затвору напряжение вызывает деформацию пьезоэлектрика и ферромагнетика. Вследствие магнитострикции ось анизотропии в слое ферромагнетика может поворачиваться на 90 градусов. Если изменение напряжения на затворе будет синхронизировано с колебаниями спино-

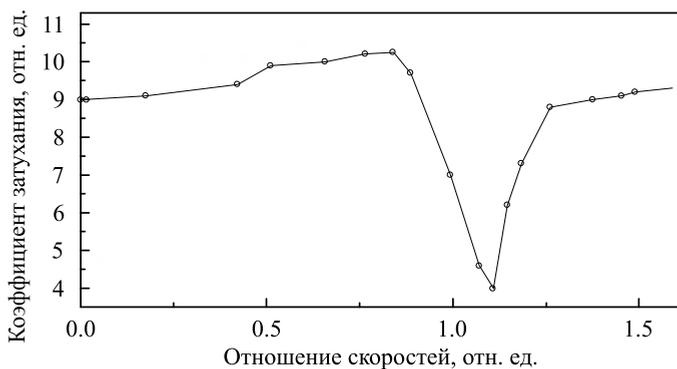


Рис. 4.6. Усиление спиновых волн в магнитном полупроводнике HgCr_2Se_4 дрейфующими носителями заряда, когда скорость дрейфа носителей заряда $V_{\text{др}}$ близка скорости спиновых волн $V_{\text{св}}$

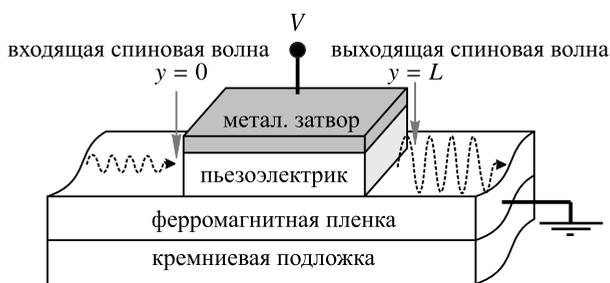


Рис. 4.7. Магнитоэлектрический элемент на основе композитной среды: магнитострикционный материал (например, ферромагнетики CoFe , NiFe) и механически связанный с ним слой пьезоэлектрика (например, титанат-цирконат свинца)

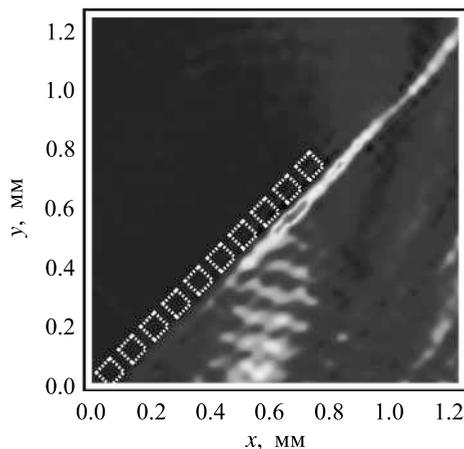


Рис. 4.8. Двумерная карта интенсивности мандельштам-бриллюэновского рассеяния света ПМСВ частотой 4.8 ГГц в пленке $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Ga}_3\text{Gd}_5\text{O}_{12}$ толщиной 4.5 мкм при H , параллельном оси X . Пунктирные квадраты — вытравленные в пленке антидоты. Красно-желто-зеленый луч вдоль антидотов и за их пределами — неотраженная волна

вой волны, то, по оценке авторов, возможно усиление спиновых волн на несколько порядков. Такое устройство позволит увеличить длину затухания в десятки раз до нескольких сотен микрометров.

Важным экспериментальным результатом по усилению спиновых волн является обнаружение В. Д. Бессоновым неотраженной спиновой волны в пленках ЖИГ ($Y_3Fe_5O_{12}$) [92] при наличии одномерной цепочки специально созданных дефектов. Дефекты имели вид полых отверстий в пленке — одномерный магнитный кристалл. Неотраженная поверхностная магнитостатическая волна (ПМСВ) возникает при падении волн под углом, меньшем критического, и распространяется в виде узкого интенсивного луча вдоль цепочки дефектов (рис. 4.8). Луч ПМСВ является настолько интенсивным, что его затухание на несколько порядков величины превышает длину затухания МСВ в кристаллах и пленках [92–94].

4.2.2. p – n -переход в $HgCr_2Se_4$: структура с гигантским магнитосопротивлением

В связи с интенсивным развитием электроники существует огромное количество прикладных задач, связанных с созданием магнитных устройств широкого применения (указателей поля, датчиков, элементов памяти, миниатюрных электрических двигателей и т. д.), работающих на основе эффекта магнитосопротивления. Магнитосопротивление — это относительное изменение электросопротивления вещества под действием магнитного поля $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$, где ρ_H и ρ_0 — удельное электросопротивление в поле и без поля. Объемные магнитные полупроводники сами по себе обладают колоссальным магнитосопротивлением (от 10 до 1000%). Большие значения $\Delta\rho/\rho$ можно получить и в искусственно созданных наноразмерных структурах. Так Н. И. Солиным и С. В. Наумовым был создан p – n -переход в магнитном полупроводнике $HgCr_2Se_4$. Были разработаны два способа получения p – n -перехода: путем отжига монокристалла в парах Hg [95] и замещением ионов Hg^{+2} ионами In^{+3} [96]. Оригинальный метод получения гигантского магнитосопротивления основан на изменении под действием магнитного поля контактной разности потенциалов, электросопротивления ρ и толщины обедненного носителями заряда слоя на границе раздела двух магнитных полупроводников p - и n -типа с разными уровнями Ферми (рис. 4.9).

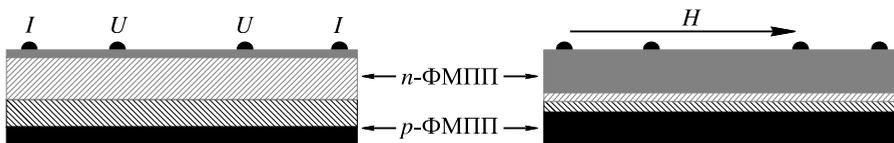


Рис. 4.9. Схема структуры на основе p – n -перехода в ферромагнитном полупроводнике $HgCr_2Se_4$. Обедненные носителями заряда слои заштрихованы. Показана 4-х контактная схема измерений электро- и магнитосопротивления в магнитном поле H

На поверхности ферромагнитного полупроводника p -типа толщиной t_p и значением уровня Ферми E_p^F выращена пленка n -FMSC толщиной t_n и значением E_n^F . При установлении равновесного состояния между полупроводниками происходит диффузия электронов из n -области в p -область, дырок — в n -область до тех пор, пока не выровняются уровни Ферми полупроводников. На границе раздела полупроводников образуется объемный заряд и возникает контактная разность потенци-

алов $U_c = E_n^F - E_p^F$. Число электронов, переходящих из n - в p -область на глубину d , можно оценить как $n_d = U_c \epsilon_0 / ed$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона. Штриховкой выделены области, обедненные носителями, их толщина (d_n и d_p) может достигать 1000 постоянных решетки. Суммарный слой толщиной $d_L = d_n + d_p$ становится слабопроводящим, вследствие чего протекающий через p - n -переход ток будет мал.

Исключительной особенностью магнитных полупроводников является наличие гигантского «красного сдвига» края собственного поглощения под действием магнитного поля, как результат изменения зонной структуры. При $T < T_C$ существенно меняется транспорт спин-поляризованных носителей через p - n -переход. При приложении к структуре магнитного поля уменьшаются значения U_c и d_L (правая часть на рис. 4.10), что приводит к увеличению тока через p - n -переход.

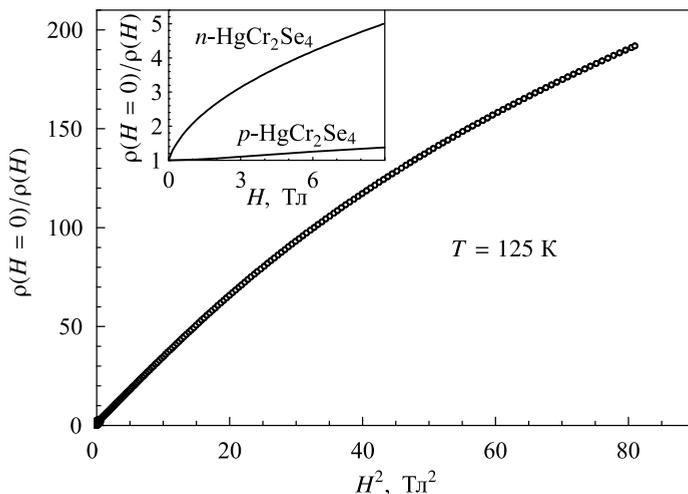


Рис. 4.10. Полевые зависимости магнитосопротивления $MC = \rho(H = 0)/\rho(H)$ p - n структуры HgCr_2Se_4 и исходных n - HgCr_2Se_4 и p - HgCr_2Se_4 при $T = 125 \text{ K} \approx T_C$ (на вставке)

Рисунок 4.10 демонстрирует существенное различие в полевых зависимостях магнитосопротивления для однородных монокристаллических образцов p - и n - HgCr_2Se_4 и для структуры на основе p - n -перехода в HgCr_2Se_4 при одинаковых условиях эксперимента. При $T = 125 \text{ K}$ в структуре на основе p - n -перехода имеет место примерно 50 кратное увеличение магнитосопротивления по сравнению с данными для p - HgCr_2Se_4 . По-видимому, структуры с p - n -переходом могут быть созданы на основе таких магнитных полупроводников, как EuO , EuSe и CdCr_2Se_4 . В работе [97] сообщают о создании диода на основе p - n -перехода в манганитах лантана с колоссальным магнитосопротивлением.

4.2.3. Стрейн-магнитооптика: магнитопоглощение в ферримагнитной шпинели CoFe_2O_4

Стрейн-магнитооптика — новое направление спинтроники, изучающее изменение оптических свойств материалов, в том числе и магнитных полупроводников, за счет деформаций кристаллической решетки, возникающих под действием магнитных полей. Создатели этого направления Ю. П. Сухоруков, Н. Г. Бебенин и А. В. Телегин теоретически и экспериментально показали наличие сильной кор-

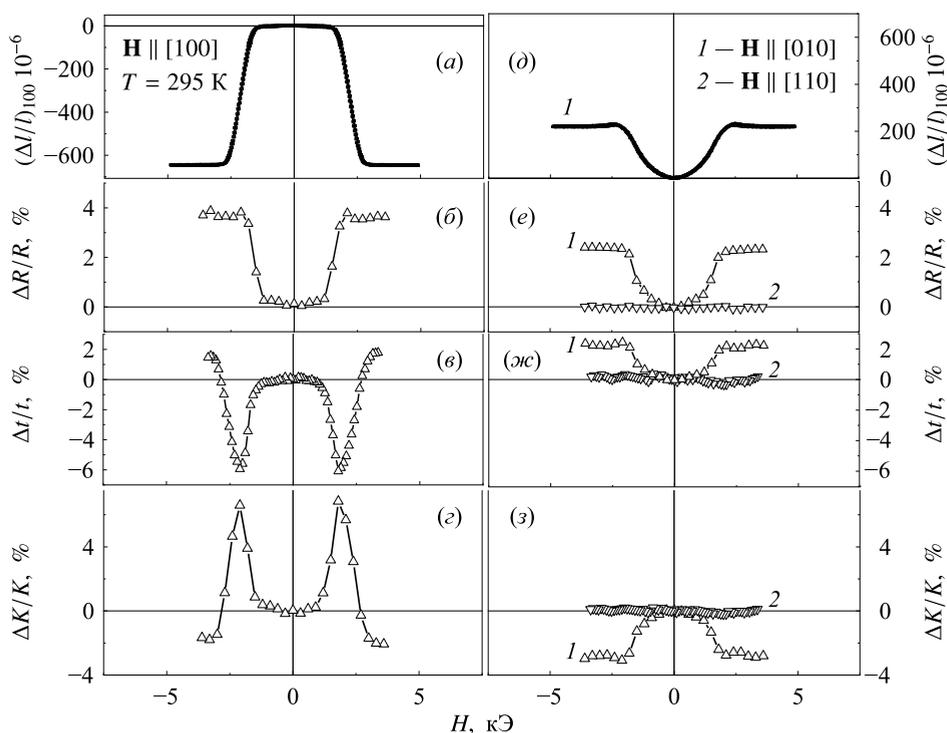


Рис. 4.11. Полевые зависимости (а) — линейной магнитострикции $(\Delta l/l)_{100}$; (б) — магнитоотражения $\Delta R/R$; (в) — магнитопропускания $\Delta t/t$; (г) — магнитопоглощения $\Delta K/K$ для магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [100]$; (д) — $(\Delta l/l)_{100}$; (е) — $\Delta R/R$; (ж) — $\Delta t/t$; (з) — $\Delta K/K$ для $\mathbf{H} \parallel [010]$, монокристалла CoFe_2O_4 при $T = 295$ К и $\lambda = 2.7$ мкм

реляции между магнитооптическими свойствами и магнитострикцией в монокристаллах CoFe_2O_4 (рис. 4.11) [57–59, 98]. Указанная ферримангнитная шпинель обладает высокой прозрачностью в ИК области спектра, высокой температурой Кюри $T_C = 812$ К и сильной магнитострикцией ($\lambda_{100} = -654 \cdot 10^{-6}$). Анализ экспериментальных результатов позволил установить [99–101], что в шпинели CoFe_2O_4 с сильной магнитострикцией влияние внешнего магнитного поля на оптические свойства является непрямым: поле приводит к возникновению искажений кристаллической решетки, что сопровождается изменением электронной структуры и, следовательно, поглощения света (пропускание и отражение). Магнитопоглощение имеет место в широком спектральном интервале от 1 до 11 мкм и достигает величин $\sim 10\%$ уже в малых магнитных полях $H < 2.2$ кЭ. Все это делает шпинель CoFe_2O_4 перспективной для практических применений в качестве модуляторов ИК излучения, как при отражении, так и на пропускании света.

4.2.4. Ферромагнитные полупроводники с туннелированием спин-поляризованных электронов

Один из механизмов получения гигантских значений магнитосопротивления связан с туннелированием спин-поляризованных электронов через границы структурных доменов или границы кристаллитов поликристаллических и нанокристаллических магнитных полупроводников на основе манганитов лантана — так называемое туннельное магнитосопротивление [6, 38, 45–47, 103–105]. Туннельное

магнитосопротивление (ТМС) появляется вблизи температуры Кюри и имеет экспоненциальный рост при понижении температуры до 0 К. Уже при $T = 77$ К ТМС достигает десятков процентов, в отличие от КМС, которое максимально только вблизи T_C . Комбинация этих двух эффектов позволяет получить гигантские значения $\Delta\rho/\rho$ в широком температурном интервале. Сравнительно недавно разработана технология получения тонких пленок ферромагнитных полупроводников, обладающих вариантной (эквивалентной) структурой. В отличие от поликристаллов с хаотически распределенными кристаллитами, пленки с вариантной структурой сформированы структурными доменами с когерентными границами, набор которых не меняется по толщине пленок. Магнитосопротивление в таких пленках также формируется изменением сопротивления под действием поля внутри высокопроводящих структурных доменов и туннельным магнитосопротивлением, связанным с туннелированием спин-поляризованных электронов через слабопроводящие границы структурных доменов [104, 105]. Большой цикл исследований магнитооптических и магнитотранспортных свойств магнитных полупроводников на основе манганитов $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{La, Pr, Nd, Sm}$; $B = \text{Sr, Pr, Ca, Na, Ag, K}$) позволил Н. Н. Лошкарёвой, Ю. П. Сухорукову, Е. В. Мостовщиковой и А. В. Телегину доказать, что колоссальное и туннельное магнитосопротивление имеют оптический отклик в инфракрасной области спектра в виде эффектов магнитоотражения — $\Delta R/R = (R_H - R_0)/R_0$, магнитопротускания — $\Delta I/I = (I_H - I_0)/I_0$ и магнитопоглощения — $\Delta K/K = (K_H - K_0)/K_0$, где индекс 0 соответствует отсутствию поля, H — наличию поля [105–115]. В случае КМС магнитооптические эффекты связаны с изменением характера проводимости при переходе в магнитоупорядоченное состояние, не имеют насыщения в полях до 1 Тл и достигают максимума вблизи T_C . В случае ТМС при понижении температуры от $T \sim T_C$ до $T = 0$ К значения $\Delta R/R$, $\Delta I/I$ и $\Delta K/K$ имеют рост, пропорциональный $1/T$, и достигают десятков процен-

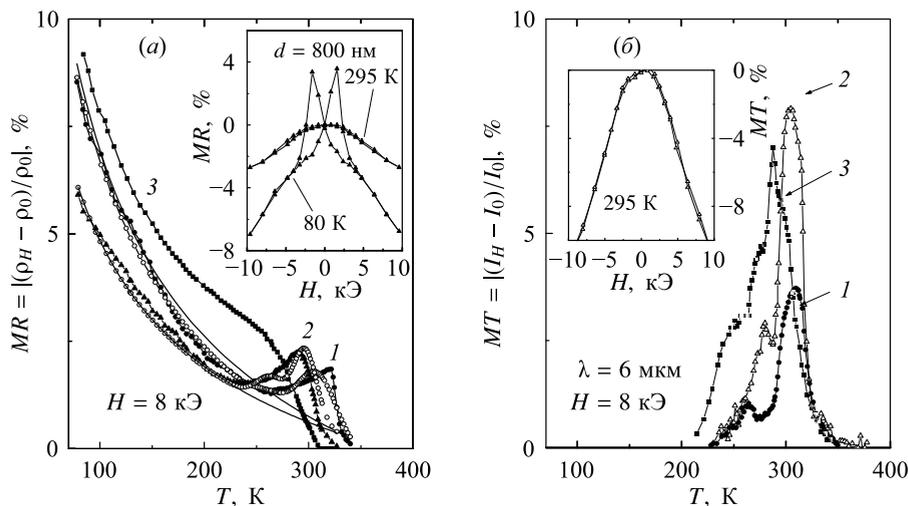


Рис. 4.12. Температурные зависимости: *a*) магнитосопротивления и *b*) магнитопротускания при длине волны 6 мкм для пленок $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$, 1 — толщина пленки $d = 500$ нм, 2 — 800 нм, 3 — 1000 нм. Сплошные линии получены при учете температуры максимумов магнитопротускания, двух Гауссианов, описывающих КМС, и функции $f = a + b/\sqrt{T}$ (верхняя панель). На вставках полевые зависимости эффектов для пленки 800 нм

тов вблизи 0 К. Авторы исследований разработали методику разделения вкладов КМС и ТМС в поликристаллических пленках и с вариантной структурой [116, 117]. В качестве примера на рисунке 4.12 приведены температурные зависимости $\Delta\rho/\rho$ и $\Delta I/I$ для пленок $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$. Верхняя панель рисунка демонстрирует вклады как КМС, так и ТМС в широком температурном интервале. Важной особенностью является наличие гистерезиса $\Delta\rho/\rho$, связанного с туннелированием спин-поляризованных электронов (вставка на верхней панели). Гигантские по величине эффекты $\Delta R/R$, $\Delta I/I$ и $\Delta K/K$ могут быть использованы для создания различных электронных устройств.

КМС и высокочастотные отклики на него имеет место вблизи T_C в узком температурном интервале. Для расширения температурного существования магнитооптических и магнитотранспортных эффектов было предложено создание гетероструктур, состоящих из слоев с различными T_C . На примере гетероструктуры $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3\text{--Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ показано (рис. 4.13), что величина магнитопропускания и магнитосопротивления в интерфейсе толщиной 10 нм сравнима с величиной эффектов в объемных пленках [118]. На примере гетероструктур $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ изучено влияние туннелирования спин-поляризованных электронов через интерфейс [119]. Показано, что наличие прослойки-барьера из SrTiO_3 толщиной 2 нм не влияет на форму и положение максимума магнитопропускания в поле, перпендикулярном поверхности гетероструктуры, но приводит к усилению вклада магнитопропускания от нижнего слоя в фохтовской геометрии, а также к усилению ТМС, связанного с туннелированием спин-поляризованных носителей тока через немагнитный барьер.

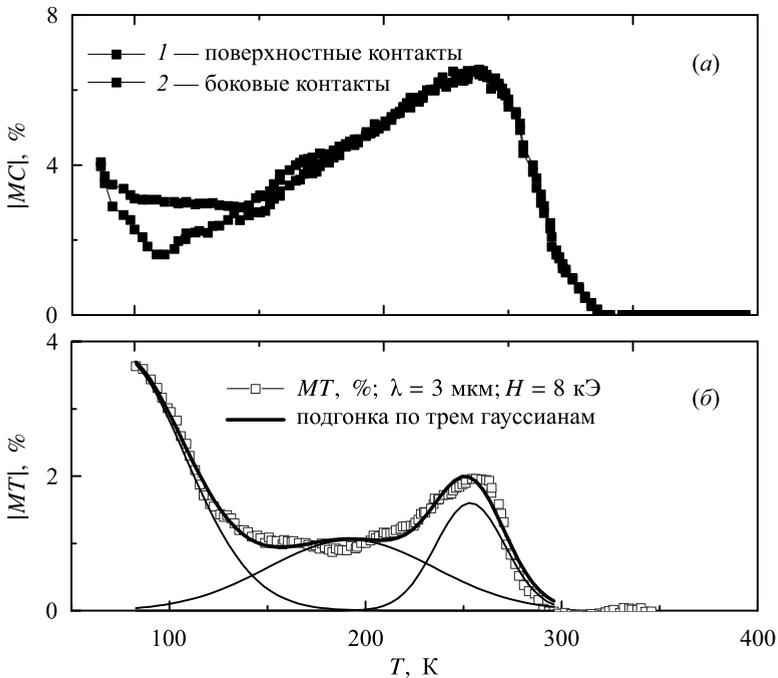


Рис. 4.13. Температурные зависимости колоссального магнитосопротивления (MR) в поле 8 кЭ (а) и магнитопропускания (MT) при фиксированной длине волны $\lambda = 3$ мкм (б) пленочной гетероструктуры $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3\text{--Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

Наличие двух и более слоев с различными значениями магнитной проницаемости позволяет подмагничивать слои с более низкой T_C и получить выигрыш в величине управляемых магнитных полей. В работах [104, 113, 120, 121] было продемонстрировано усиление эффектов $\Delta I/I$ и $\Delta\rho/\rho$ в гетероструктурах на основе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /феррит (феррит — шпинели CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 и гранаты $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Nd}_{0.75}\text{La}_{0.25})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). Выигрыш в магнитном поле составил $\sim 40\%$. Десятикратный выигрыш в величине управляемых магнитных полей был получен и в гетероструктуре $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ за счет концентрации (усиления) магнитного потока в окне в высокотемпературном сверхпроводнике [27].

4.3. Технические устройства на основе магнитных полупроводников

4.3.1. Спиновый клапан

Спиновый клапан — устройство, в котором ток спин-поляризованных носителей появляется при приложении внешнего магнитного поля, может работать в качестве диода или спинового переключателя. Тонкопленочный спиновый клапан (рис. 4.14) работает на основе туннелирования спин-поляризованных носителей заряда из ферромагнитного полупроводника $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ через высокоомный слой-барьер (изолятор или высокоомный полупроводник, ферромагнитный или немагнитный, например, Ag_2O , NiFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в металл (пленка Ni-Fe). Полевая зависимость магнитосопротивления (рис. 4.15б) демонстрирует резкое 17% изменение электро-сопротивления в спиновом клапане при приложении магнитного поля 50 Э при $T = 77\text{ K}$ [122].

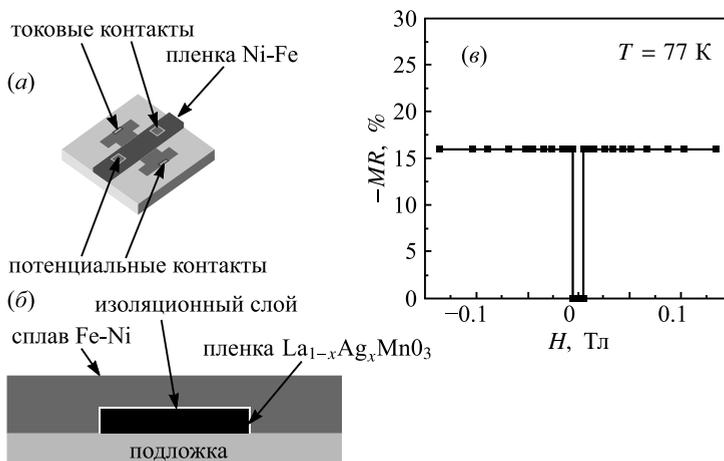


Рис. 4.14. Схематичное изображение спинового клапана: *a* — вид сверху, *б* — вид поперечного сечения, *в* — полевая зависимость магнитосопротивления спинового клапана

В качестве материалов для создания спиновых клапанов рассматривали мультиферроики — материалы, обладающие магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами. Выделим особо феррит ViFeO_3 , в котором приложение электрического поля приводит к переключению антиферромагнитных доменов [123]. Магнитный момент, связанный с антиферромагнитным порядком ViFeO_3 , невелик (~ 5 Гаусс, слабый ферромагнетизм за счет скоса антиферромагнитных подрешеток), однако при

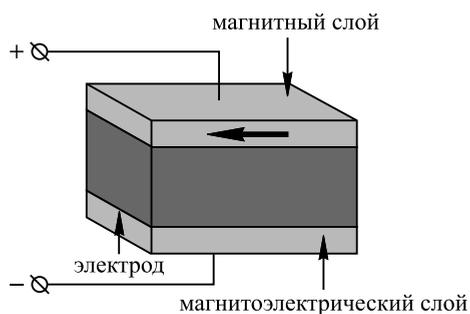


Рис. 4.15. Спиновый переключатель

напылении на феррит дополнительного слоя ферромагнетика удалось осуществить переключение намагниченности в слое ферромагнетика при воздействии электрического поля. Устройство спинового переключателя на основе ViFeO_3 , (рис. 4.15) предлагается использовать в качестве элемента магнитной памяти произвольного доступа. Такое устройство разрабатывает компания Fujitsu, оно сочетает быстродействие полупроводниковой электроники с энергонезависимостью магнитной памяти. Свойства мультиферроиков и рекомендации по их использованию в спинтронике и в различных устройствах, приведены в работах [124, 125].

4.3.2. Модулятор инфракрасного излучения

Модулятор электромагнитного излучения — устройство, в котором прозрачность или отражательная способность регулируется внешним воздействием, в частности, периодическое или не гармоничное изменение интенсивности инфракрасного излучения под действием магнитного поля. Первоначально модулятор ИК-излучения (от 1.5 до 11 мкм) был создан на основе эффекта магнитопропускания в тонкой пленке $\text{La}_{0.82}\text{Na}_{0.18}\text{MnO}_3$ на прозрачной немагнитной подложке LaAlO_3 , может работать вблизи комнатной температуры, но только в узком температурном интервале (рис. 4.16) [26]. На вставке показана полевая зависимость магнитопропускания и глубины модуляции $m = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) = (I_H - I_0) / (I_H + I_0)$, где I_{\max} , I_{\min} — максимальная и минимальная интенсивности прошедшего через магнитооптический элемент излучения. Магнитопропускание является четным эффектом, в результате промодулированный свет имеет частоту, равную удвоенной частоте источника переменного магнитного поля. С наличием узкого рабочего температурного интервала связана необходимость термостабилизации магнитооптического элемента, что существенно усложняет конструкцию и энергоемкость устройства. Нами было показано, что в пленке $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ глубина модуляции m достигает ~15% при $\Delta I/I \sim 30\%$ и температурах, близких к 0°C . В пленке $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ значение $m \sim 25\%$ при $\Delta I/I \sim 50\%$ и $T = 175\text{ K}$.

Модулятор с системой термостабилизации (магнитооптический элемент с источником управляющего магнитного поля) имеет малые размеры (рис. 4.17). Отличительной особенностью модулятора на основе эффекта магнитопропускания является отсутствие поляризатора и анализатора — традиционных оптических элементов для магнитооптических модуляторов, управляемых магнитооптическими полосовыми фильтрами, работающих на эффекте Фарадея, и модуляторов — на магнитном линейном дихроизме.

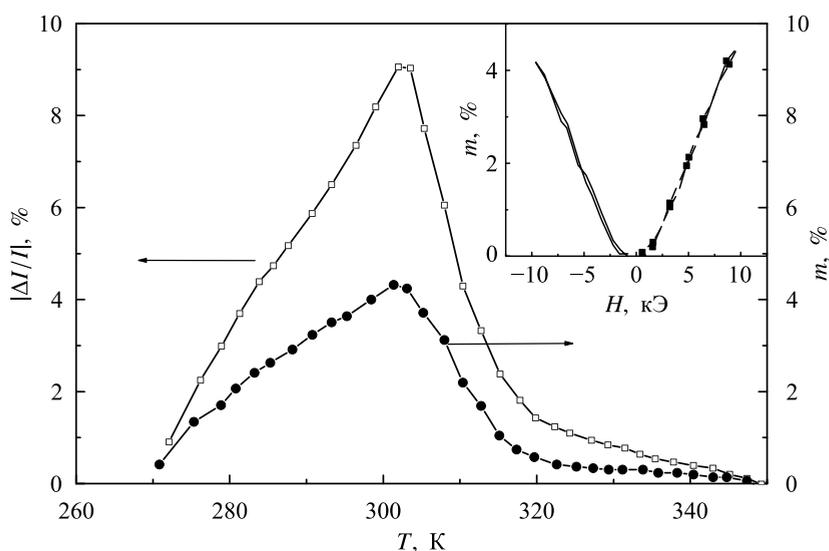


Рис. 4.16. Температурная зависимость магнитопропускания (левая ось) и глубины модуляции (m) (правая ось) модулятора на основе пленки $\text{La}_{0.82}\text{Na}_{0.18}\text{MnO}_{3+\delta}$ в магнитном поле 8 кЭ и $\lambda = 8.8$ мкм. На вставке — полевая зависимость m при 303 К в постоянном (сплошная линия) и в переменном (точки) магнитном поле

Создание гетероструктур на основе магнитных полупроводников, имеющих слабую температурную зависимость магнитопропускания, позволило изготовить модулятор без системы термостабилизации и работающий в широком температурном интервале [126], с уменьшенной величиной управляющего поля при одновременном уменьшении энергетических затрат [127].

Магнитооптические устройства на основе эффекта магнитопропускания в манганитах лантана с колоссальным магнитосопротивлением позволяют изменять интенсивность естественного (неполяризованного) света под действием магнитного



Рис. 4.17. Модулятор ИК-излучения, работающий на основе эффекта гигантского магнитопропускания в пленке $\text{La}_{0.82}\text{Na}_{0.18}\text{MnO}_3$

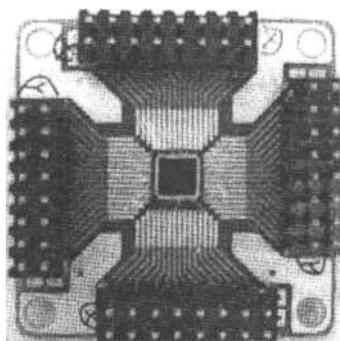


Рис. 4.18. Фотография MOSLM – специального магнитооптического модулятора света [133]

поля. Эти устройства могут работать также на эффекте магнитоотражения (так называемый в литературе магниторефрактивный эффект) естественного света в монокристаллах и пленках манганитов лантана. Было показано, что в тонкопленочных устройствах поглощение и (или) отражение света может меняться в широкой спектральной области под действием магнитного и (или) электрического поля [128–130]. В области спектра $\lambda < 0.5$ мкм в пленках манганитов лантана обнаружена большая величина эффекта Фарадея [131], и магнитооптические устройства могут работать также в линейно поляризованном свете. Ведутся интенсивные работы по созданию управляемых транспарантов и матриц модуляторов на основе эффекта Фарадея в феррите-гранате (magneto-optical spatial light modulator, MOSLM) [132–134]. На рисунке 4.18 представлена фотография дисплея-матрицы 20×20 ячеек Фарадея из гранатовых пленок, размер рабочих ячеек $100 \times 100 \times 5$ мкм³.

4.3.3. «Магнитная линза» на основе гетероструктуры манганит/ВТСП

Проблема концентрации магнитных полей для управления оптическими свойствами магнетика, а также снижения энергозатрат технических устройств может быть решена путем создания специальных гетероструктур. Например, гетероструктура манганит $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ – ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с окном в слое ВТСП может быть использована в качестве бесконтактного магнитооптического устройства, в котором ВТСП играет роль концентратора магнитного потока, или «магнитной линзы» [27] (рис. 4.19).

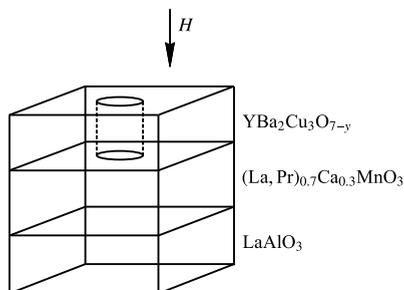


Рис. 4.19. Схематическое изображение магнитной линзы на основе гетероструктуры из пленок $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Стрелкой показано направление внешнего магнитного поля

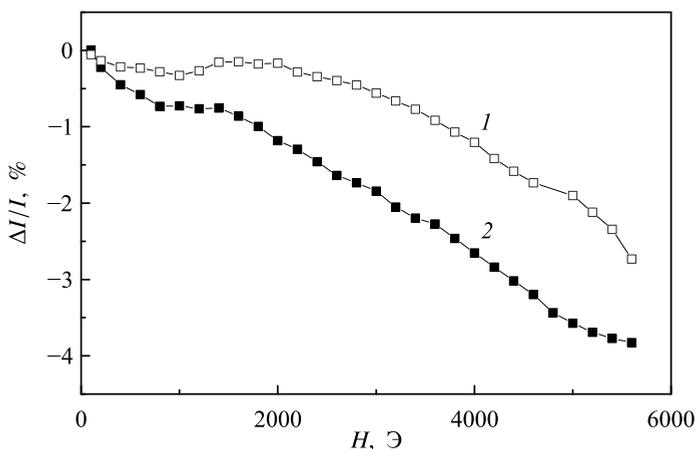


Рис. 4.20. Полевая зависимость магнитопропускания при длине волны 3.4 мкм и $T = 67$ К: 1 — монопленки $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$; 2 — гетероструктуры $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

На монокристаллической подложке перовскита LaAlO_3 , выращен слой магнитного полупроводника $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, затем слой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с отверстием-окном диаметром 2 мм в середине пленки ВТСП. Состав манганита и технология получения пленки подобраны таким образом, что эффективная температура Кюри слоя манганита, а следовательно, температура максимума магнитопропускания, были близки к критической температуре ВТСП.

Полевая зависимость магнитопропускания манганита в гетероструктуре $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (рис. 4.20) демонстрирует, что одинаковая величина $\Delta I/I$ для гетероструктуры наблюдается в магнитных полях меньших, чем для отдельной пленки $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Уменьшение магнитного поля для гетероструктуры связано с выталкиванием силовых линий магнитного потока из ВТСП в манганит в области отверстия в ВТСП. Происходит концентрация магнитного потока, т. е. усиление поля — эффект «магнитной линзы».

4.4. Нанокристаллические магнитные полупроводники — функциональные материалы для спинтроники

4.4.1. Нанокристаллический антиферромагнитный полупроводник CuO

Нанокристаллические материалы на основе магнитных полупроводников представляют интерес как для фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, так и для технических применений, что обусловлено появлением новых качеств материала при уменьшении размеров его частиц до нанометрового масштаба. Вместе с тем на свойства существенно влияет концентрация дефектов, которая в наноматериалах значительно выше, чем в равновесных моно- и поликристаллах. Так в наноразмерном антиферромагнитном полупроводнике CuO выявлен большой по величине линейный дихроизм (~50%), что позволяет создать поляризаторы ИК-излучения [135]. Нановолокна CuO можно использовать в дисплеях [136]. Облученный и нанокристаллический CuO используют в качестве катализатора при производстве спиртов, при этом скорость синтеза, например, медного пталоциани-

на, регулируется полем ~ 2 кОе при комнатной температуре [137, 138]. Нанокристаллический CuO усиливает электрохимическую активность других материалов, что перспективно для использования в качестве электродов в литиевых источниках тока [139]. CuO можно использовать в качестве анализатора концентрации углекислого газа [140], в качестве буферного слоя в сложных тонкопленочных электронных наноустройствах [105]. Однако существуют проблемы получения порошковых, керамических, волоконных и пленочных наноматериалов. Остановимся на методиках получения высокоплотной нанокерамики на основе магнитных полупроводников, разработанных Б. А. Гижевским и В. П. Пилюгиным совместно с сотрудниками ИФМ УрО РАН, РЯФЦ ВНИИТФ (Снежинск), Института Горного дела УрО РАН и ИМЕТ УрО РАН.

4.4.2. Методы создания высокоплотной нанокерамики

При создании керамики важным условием является сохранение состава и размеров уплотненных частиц, поскольку магнитные полупроводники являются многокомпонентными соединениями. С этой целью были разработаны статические и динамические методы получения высокоплотных объемных наноматериалов. Под статическим подразумевается метод интенсивной пластической деформации — сдвиг под давлением не менее 8 ГПа, и поворот наковален на некоторый угол. Были разработаны специальные камеры высокого давления, детально описанные в патентах РФ [141, 142]. Используя метод статической деформации, были получены нанокерамики LaMnO_{3+y} плотностью 99% и размерами зерен, близких к размерам нанопорошка [143]. Было установлено, что при больших степенях деформации и малых размерах кристаллитов величина микродеформаций уменьшается, что может быть связано с эффективной релаксацией напряжений решетки вследствие зернограничного проскальзывания наномасштабных частиц.

Под динамическим методом подразумевается взрывное воздействие на низкоплотный компакт из поликристаллического порошка — крупнозернистый материал из магнитного полупроводника. Заготовке придают сферическую форму, помещают в контейнер-гермочехол особой формы и устройства, где при воздействии сферически сходящимися ударными волнами в момент взрыва происходит образование наноструктурированного материала и одновременное его сжатие [144–147].

В контейнере-гермочехле в форме цилиндра детонационная волна в момент взрыва распространяется вдоль образующей цилиндра, образуются осесимметричные заготовки цилиндрической формы. Целостность контейнера-гермочехла не нарушается, что предотвращает полученную нанокерамику от загрязнений. Созданные такими методами нанокерамики показали высокую температурную и временную стабильность.

Таким образом, преимуществом описанных методик получения высокоплотных нанокерамик является (1) простота их реализации, (2) сочетание в едином процессе наноструктуры и уплотнения материала, (3) получение высокоплотных ($\sim 99\%$) наноструктурных стабильных материалов и (4) отсутствие посторонних загрязнений (примесей). На рисунке 4.21 представлена фотография фрагментов нанокерамик, полученных различными методами.

Результаты исследования кристаллической структуры, микроструктуры, дефектности, микротвердости, магнитных, оптических и других физических свойств нанокерамик свидетельствуют о перспективности применения новых способов полу-

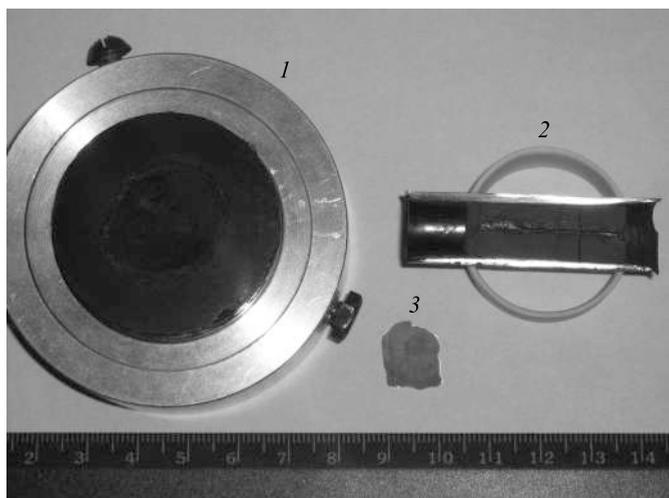


Рис. 4.21. Высокоплотная нанокерамика, полученная 1 — методом сферически сходящихся ударных волн (магнитный полупроводник CuO), 2 — методом цилиндрического взрывного нагружения (LaMnO_{3+y}), 3 — методом статического давления со сдвигом ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

чения нанокерамик для создания широкого класса многокомпонентных функциональных материалов. Так, Б. А. Гижевским, В. П. Пилюгиным и Е. А. Козловым были разработаны технологии создания высокоплотных нанокерамик магнитных полупроводников на основе двойных и даже тройных соединений, таких как CuO , Cu_2O , Mn_3O_4 , ZrO_2 , ZnSe , LaMnO_{3+y} , FeVO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и др. Средний размер частиц керамик меняется в пределах от 10 до 100 нм. Было установлено, что дефектность нанокерамик определяется высокой концентрацией кислородных вакансий и (или) их агломератов, сосредоточенных на границах кристаллитов, что определяет (наряду с наноструктурой) неравновесный характер нанокерамик и особенности их физико-химических свойств. В ряде нанокерамик обнаружены изменение магнитного состояния, уменьшение ширины запрещенной щели и отрицательное тепловое расширение [148–158].

Важным направлением при создании новых функциональных материалов является получение прозрачной нанокерамики для создания активных лазерных элементов, элементов геометрической оптики, для магнитооптических устройств.

4.4.3. Нанокристаллический $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ — материал для модуляторов электромагнитного излучения

Описанные методики позволили создать прозрачную нанокерамику для магнитооптических устройств, работающих на основе эффекта Фарадея — поворот плоскости поляризации прошедшего через вещество линейно поляризованного света под действием магнитного поля. Методом статического давления ~ 50 ГПа со сдвигом получена оптически прозрачная высокоплотной (плотность 99.6) нанокерамики $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (ЖИГ) (рис. 4.21), коэффициент поглощения в «окне прозрачности» достигает 50 см^{-1} , слабо зависит от степени деформации, размеров зерна и обусловлен рассеянием света кристаллитами [159, 160]. При этом удельное фарадеевское вращение (F) для нано-ЖИГ в «окне прозрачности» превышает $F \sim 50$ град/см, что всего в 1.5 раза меньше, чем для монокристаллов (рис. 4.22). Эксперименталь-

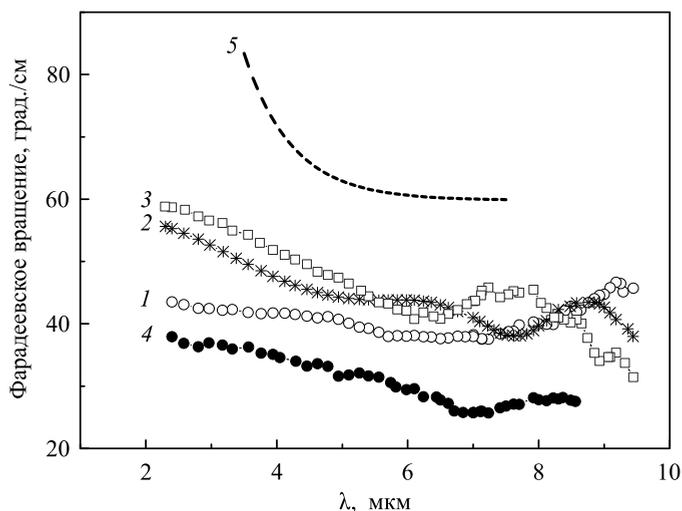


Рис. 4.22. Спектр удельного фарадеевского вращения наноструктурированных образцов ЖИГ с размерами кристаллитов 1 – 42 нм, 2 – 24 нм, 3 – 22 нм, 4 – 21 нм, 5 – монокристалл

но установлено, что по мере уменьшения размера зерна происходит увеличение эффекта Фарадея, а затем, начиная с размера зерна 21 нм, эффект уменьшается. Увеличение F в наноразмерных магнитных материалах является не случайным и было теоретически обосновано для нанокристаллических оксидов $3d$ -металлов [161,162]. Было показано, что электродипольные переходы в кластерах смешанной валентности $3d$ -ионов в наноструктурных магнитных материалах со структурой перовскита и граната могут привести к резонансному усилению магнитооптической активности. Такую нанокерамику можно использовать для создания различных магнитооптических устройств, работающих на основе эффекта Фарадея, в частности, модуляторов ИК излучения.

4.4.4. Нанокристаллический CuO — материал для селективных поглотителей солнечной энергии

В связи с проблемой энергосбережения большой интерес проявляется к альтернативным источникам энергии, в частности, к тепловым преобразователям солнечной энергии с покрытиями на основе селективных поглотителей электромагнитного излучения [163]. Селективный поглотитель должен иметь высокий коэффициент поглощения и низкий коэффициент отражения в области энергий $E > 0.5$ эВ. В то же время поглотитель должен иметь низкую излучательную способность электромагнитной энергии или высокий коэффициент отражения в области $E < 0.5$ эВ. Иными словами, селективный поглотитель должен максимально сильно поглощать энергию источника излучения и минимально переизлучать ее обратно в атмосферу в ИК-области спектра. В качестве селективных поглотителей в коллекторах солнечной энергии с $T < 500^\circ\text{C}$ рассматривали различные материалы, в том числе и оксиды меди [164–166]. Однако оксиды меди не отвечают выше перечисленным условиям, поскольку обладают большой величиной запрещенной щели (например, для CuO $E_g \sim 1.7$ эВ). Ю. П. Сухоруков и Б. А. Гижевский с соавторами показали, что проблема может быть решена путем изменения спектра поглощения при переводе CuO в нанокристаллическое состояние [167, 168]. Рисунок 4.23 демон-

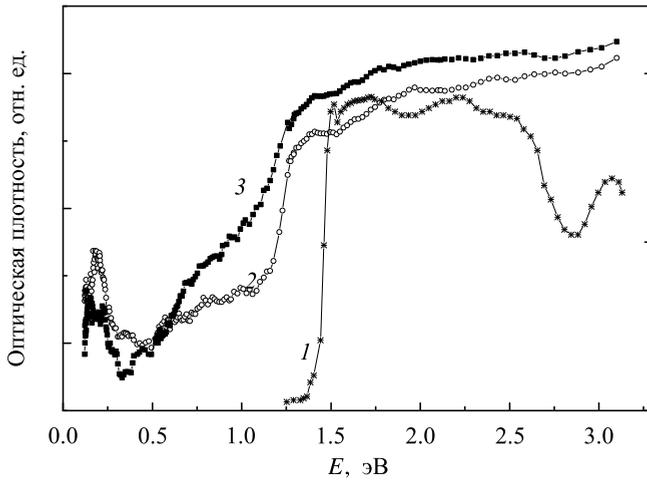


Рис. 4.23. Спектры оптической плотности CuO при $T = 295$ К. Кривая 1 — монокристалл, 2 — нанопорошок, 3 — нанокерамика

стрирует, каким образом меняется спектр оптической плотности (поглощения) CuO при переходе материала от монокристаллического состояния (кривая 1) к нанопорошковому (кривая 2) или нанокерамическому (кривая 3) состоянию. Причины столь сильного изменения спектров связаны с высоким уровнем дефектов и микродеформаций в этом магнитном полупроводнике в наносостоянии. В нанокерамике CuO энергетические изменения спектра происходят наиболее интенсивно, в результате чего происходит существенный «красный» сдвиг высокоэнергетического края «окна прозрачности» с 1.5 до 0.5 эВ. Следует заметить, что в немагнитных (классических) полупроводниках и диэлектриках имеет место «синий» сдвиг края оптического поглощения за счет уширения запрещенной зоны, связанного с квантованием электронных и дырочных состояний при уменьшении размеров частиц [169].

Необходимо отметить другие направления развития технологий получения новых функциональных наноматериалов, нанокерамик, нанокомпозитов, в том числе на основе магнитных полупроводников и возможного применения этих материалов в спинтронике, спинфотонике, биологии и медицине. Достаточно подробно эти технологии и их практическая реализация описаны в обзоре [170].

Заключение

В главе изложено современное состояние экспериментальных, теоретических и прикладных исследований в активно развивающейся области физики конденсированного состояния и электроники — спинтронике. На примере исследований, проведенных в Институте физики металлов УрО РАН, выделены направления, посвященные созданию новых функциональных материалов на основе магнитных полупроводников и продемонстрированы физические принципы решения технических задач для создания различных технических устройств. Образован новый раздел спинтроники — стрейн-магнитооптика — изучающий изменение оптических свойств магнитных материалов за счет деформаций кристаллической решетки под действием магнитных полей. Продемонстрирована возможность широкого практического использования гетероструктур для создания лазера, для создания $p-n$ -

перехода в магнитном полупроводнике и получения в нем колоссального магнитосопротивления, создания спинового клапана, магнитной линзы, модулятора ИК-излучения и т. д. Описаны методы получения и особенности физических свойств высокоплотной нанокерамики на основе магнитных полупроводников для создания прозрачной нанокерамики и материалов для интенсивно развивающегося раздела спинтроники — магнитофотоники: в качестве поглотителя солнечной энергии, в модуляторах электромагнитного излучения.

Литература к главе 4

1. Э. Метфессель, Д. Маттис, *Магнитные полупроводники*, Мир, Москва (1972).
2. И. Остин, Д. Илзуэлл, УФН **106**, 337 (1972).
3. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
4. В. П. Жузе, И. А. Смирнов, *Редкоземельные полупроводники*, Наука, Ленинград (1977).
5. К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, И. В. Гордеев и др., *Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели*, МГУ, Москва (1981).
6. E. L. Nagaev, *Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductors*, Imperial College Press, London (2002).
7. В. Г. Бамбуров, А. С. Борухович, А. А. Самохвалов, *Введение в физико-химию ферромагнитных полупроводников*, Металлургия, Москва (1988).
8. Л. И. Королёва, *Магнитные полупроводники*, МГУ, Москва (2003).
9. K. Bärner, *New trends in the characterization of CMR-manganites and related materials*, Research Signpost, New York (2005), P. 1.
10. M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
11. K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
12. А. А. Самохвалов, А. Ф. Гуничев, Б. А. Гижевский и др., *Болометр на основе EuO, управляемый магнитным полем*, Авторское свидетельство СССР на изобретение № 153840 от 05.01.1981.
13. А. М. Балбашов, А. Я. Червоненкис, *Магнитные материалы для микроэлектроники*, Энергия, Москва (1979).
14. В. В. Рандошкин, А. Я. Червоненкис, *Прикладная магнитооптика*, Энергоатомиздат, Москва (1990).
15. А. А. Самохвалов, Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков и др., *Оптико-механическая промышленность* **54**, 18 (1987).
16. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., *Письма в ЖТФ* **15**, 83 (1989).
17. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, А. А. Самохвалов и др., *Магнитооптический транспорт*, Авторское свидетельство СССР на изобретение № 299465 от 01.08.1989.
18. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, А. А. Самохвалов и др., *Способ модуляции света и устройство для его осуществления*, Патент РФ на изобретение № 2031423, Бюл. № 8 от 20.03.1995.
19. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, В. А. Шувалов и др., *Полосовой фильтр*, Патент РФ на изобретение № 2025755, Бюл. № 24 от 30.12.1994.
20. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, А. А. Самохвалов и др., *Письма в ЖТФ* **18**, 10 (1992).
21. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, В. А. Шувалов и др., *Письма в ЖТФ* **20**, 61 (1994).
22. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, А. А. Самохвалов, *Письма в ЖТФ* **20**, 14 (1994).
23. N. N. Loshkareva, Y. P. Sukhorukov, A. A. Samokhvalov, *Cryst. Res. Technol.* **31**, 689 (1996).

24. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, А. А. Самохвалов, С. Н. Тугушев, Письма в ЖТФ **22**, 85 (1996).
25. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, Е. А. Ганышина и др., Письма в ЖТФ **25**, (1999).
26. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, А. В. Телегин и др., Письма в ЖТФ **29**, (2003).
27. A. R. Kaul, O. Yu. Gorbenko, N. N. Loshkareva et al., Phys. Low-Dim. Struct. **7/8**, 124 (2003).
28. A. Goyal, M. Raeswari, R. Shreekala et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 2535 (1997).
29. J. Heiras, E. Pichardo, A. Mahmood et al., J. Phys. Chem. Solids **63**, 591 (2002).
30. Ю. М. Яковлев, А. И. Меркулов, *Магнитные полупроводники для устройств функциональной электроники*, Обзоры по электронной технике, Сер. материалы, Электроника, Москва (1983).
31. V. V. Sinitsyn, I. N. Burmistrov, G. E. Abrosimova et al., Ionics **12**, 69 (2006).
32. I. N. Burmistrov, O. A. Droshshin, S. Ya. Istomin et al., J. Electrochem. Soc. **156**, 1212 (2009).
33. A. El-Ansary, S. Al-Daihan, J. Toxicol. **2009**, 754810 (2009).
34. P. Moroz, S. K. Jones, B. N. Gray, Int. J. Hyperther. **18**, 267 (2002).
35. A. Kuznetsov, O. A. Shlyakhtin, N. A. Brusentsov et al., Eur. Cell Mater. **3**, 75 (2002).
36. E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško et al., J. Magn. Magn. Mater. **316**, Suppl. 2, 122 (2007).
37. O. Yu. Gorbenko, M. N. Markelova, O. V. Melnikov et al., ДАН **424**, 49 (2009).
38. И. Кеслер, *Поляризованные электроны*, Мир, Москва (1988).
39. J. F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet, C. Dennis, J. Appl. Phys. **35**, R121 (2002).
40. В. А. Иванов, Т. Г. Аминов, В. М. Новоторцев и др., Изв. АН. Сер. хим. **11**, 2255 (2004).
41. S. Parkin, X. Jiang, C. Kaizer et al., Proc. IEEE **91**, 661 (2003).
42. M. Jonson, Proc. IEEE **91**, 652 (2003).
43. А. С. Борухович, УФН **169**, 737 (1999).
44. I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
45. M. Ziese, Rep. Prog. Phys. **65**, (2002).
46. K. Dorr, J. Appl. Phys. **39**, R125 (2006).
47. А.-М. Haghiri-Gosnet, J.-P. Renard, J. Appl. Phys. **36**, R127 (2003).
48. M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press, San Diego (1991).
49. O. Gomonay, T. Jungwirth, J. Sinova, Phys. Status Solidi **11**, 1700022 (2017).
50. S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohata et al., Mater. Today **20**, 530 (2017).
51. K. Roy, Proc. SPIE 9167, Spintronics VII, 91670U (2014).
52. А. Б. Устинов, П. И. Колков, А. А. Никитин и др., ЖТФ **81**, 75 (2011).
53. А. А. Бухараев, А. К. Звездин, А. П. Пятаков, Ю. К. Фетисов, УФН **188**, 1288 (2018).
54. J. Ferre, G. A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **47**, 513 (1984).
55. А. С. Москвин, Д. Г. Латыпов, В. Г. Гудков, ФТТ **30**, 413 (1988).
56. Е. А. Ганышина, А. В. Зенков, Г. С. Кринчик и др., ЖЭТФ **99**, 274 (1991).
57. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин и др., ЖЭТФ **153**, 127 (2018).
58. Yu. P. Sukhorukov, A. V. Telegin, N. G. Vebenin et al., Solid State Commun. **263**, 27 (2017).
59. Ю. П. Сухоруков, Н. Г. Бебенин, А. В. Телегин, ФММ **119**, 1231 (2018).
60. А. И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*, УРО РАН, Екатеринбург (1998).
61. R. N. Codama, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 359 (1999).
62. T. I. Arbuzova, B. A. Gizhevskii, S. V. Naumov et al., J. Magn. Magn. Mater. **258-259**, 343 (2003).

63. В. В. Осипов, Н. А. Виглин, И. В. Кочев, А. А. Самохвалов, Письма в ЖЭТФ **52**, 996 (1990).
64. А. С. Борухович, Н. А. Виглин, В. В. Осипов, ФТТ **44**, 898 (2002).
65. Н. А. Виглин, В. В. Устинов, В. В. Осипов, *Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по физике полупроводников*, Екатеринбург (2007), С. 386.
66. S. M. Watts, B. J. van Wees, Phys. Rev. Lett. **97**, 116601 (2006)
67. Н. А. Виглин, В. В. Устинов, В. В. Осипов, Письма в ЖЭТФ **86**, 221 (2007).
68. Н. А. Виглин, В. В. Устинов, *Твердотельный лазер на электронах проводимости*, Патент РФ № 2007126305 от 10.07.2007.
69. В. В. Осипов, Н. А. Виглин, Радиотехника и электроника **48**, 601 (2003).
70. N. A. Viglin, V. V. Osipov, A. A. Samokhvalov, Phys. Low-Dim. Struct. **9/10**, 89 (1996).
71. N. A. Viglin, V. V. Osipov, A. A. Samokhvalov et al., Phys. Low-Dim. Struct. **1/2**, 89 (1997).
72. N. A. Viglin, V. V. Osipov, A. A. Samokhvalov, Phys. Low-Dim. Struct. **1/2**, 129 (1999).
73. V. V. Osipov, N. A. Viglin, A. A. Samokhvalov, Phys. Lett. A **247**, 353 (1999).
74. D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pikett, Phys. Rev. B **57**, 12751 (1998).
75. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, УФН **164**, 705 (1994).
76. R. Flederling, M. Kelm, G. Reuseher et al., Nature **402**, 787 (1999).
77. Y. Ohno, K. Young, B. Beschoten et al., Nature **402**, 790 (1999).
78. S. M. Watts, B. J. van Wees, Phys. Rev. Lett. **97**, 116601 (2006).
79. N. G. Bebenin, V. V. Ustinov, J. Magn. Magn. Mater. **272**, 1917 (2004).
80. I. Ya. Korenblit, A. A. Samokhvalov, V. V. Osipov, Phys. Rev. A **8**, 447 (1987).
81. Н. И. Солин, А. А. Самохвалов, А. А. Калинин, ФТТ **18**, 2104 (1976).
82. А. А. Самохвалов, В. В. Осипов, В. Т. Калинин, Письма в ЖЭТФ **28**, 413 (1978).
83. А. А. Самохвалов, Ю. П. Сухоруков, Письма в ЖЭТФ **35**, 212 (1982).
84. А. К. Звездин, А. М. Медников, А. Ф. Попков, *Электронная промышленность* **8 (125)**, 14 (1983).
85. А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, ЖЭТФ **45**, 337 (1963).
86. М. И. Ауслендер, А. А. Самохвалов, Н. И. Солин и др., ЖЭТФ **94**, 223 (1988).
87. Н. И. Солин, А. А. Самохвалов, И. Ю. Шумилов, Письма в ЖЭТФ **44**, 464 (1986).
88. Н. И. Солин, И. Ю. Шумилов, А. А. Самохвалов, Письма в ЖТФ **48**, 22 (1992).
89. A. A. Samokhvalov, N. I. Solin, N. A. Viglin et al., Phys. Status Solidi B **169**, k93 (1992).
90. Э. Л. Нагаев, Письма в ЖЭТФ **45**, 127 (1987).
91. A. Khitun, D. E. Nikonov, L. W. Kang, J. Appl. Phys. **106**, 123909 (2009).
92. R. Gieniusz, V. D. Bessonov, U. Guzowska et al., Appl. Phys. Lett. **104**, 082412 (2014).
93. В. Д. Бессонов, В. С. Теплов, А. В. Телегин, Журнал Радиоэлектроники **10**, 1684 (2019).
94. В. Д. Бессонов, А. В. Телегин, С. О. Демокритов, ФММ **119**, 27 (2018).
95. Н. И. Солин, С. В. Наумов, Письма в ЖЭТФ **72**, 885 (2000).
96. Н. И. Солин, С. В. Наумов, В. В. Устинов, ФТТ **50**, 899 (2008).
97. C. Mitra, Raychaudhuri, G. Kobernic et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 2408 (2001).
98. Н. Г. Бебенин, ФТП **25**, 1661 (1991).
99. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин и др., Письма в ЖЭТФ **108**, 47 (2018).
100. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин и др., ЖЭТФ **148**, 503 (2015).
101. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, А. П. Носов и др., Письма в ЖЭТФ **104**, 398 (2016).
102. Н. И. Солин, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов, ФТТ **42**, 899 (2000).
103. N. N. Loshkareva, N. I. Solin, Yu. P. Sulhorukov et al., Physica B **293**, 390 (2001).
104. А. Р. Кауль, О. Ю. Горбенко, А. А. Каменев, Успехи химии **73**, 932 (2004).

105. Yu. P. Sukhorukov, A. P. Nosov, V. A. Bessonova, Phys. Met. Metallogr. **119**, 1280 (2018).
106. E. Gan'shina, N. Loshkareva, Yu. Sukhorukov et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, 62 (2006).
107. Yu. P. Sukhorukov, E. A. Gan'shina, B. I. Belevtsev et al., J. Appl. Phys. **91**, 4403 (2002).
108. Ю. П. Сухоруков, Е. А. Ганьшина, Н. Н. Лошкарёва и др., ЖЭТФ **131**, 642 (2007).
109. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, Е. А. Ганьшина и др., ЖЭТФ **123**, 293 (2003).
110. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, Е. А. Ганьшина и др., ФТТ **46**, 1203 (2004).
111. Yu. P. Sukhorukov, A. P. Nosov, N. N. Loshkareva et al., J. Appl. Phys. **97**, 103710 (2005).
112. А. В. Телегин, *Оптические явления в пленках манганитов лантана с колоссальным магнитосопротивлением*, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2007).
113. Ю. П. Сухоруков, *Оптическая спектроскопия сильнокоррелированных соединений: монооксид меди и манганиты лантана*, Дисс. ... доктор физ.-матем. наук, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2007).
114. A. V. Telegin, Yu. P. Sukhorukov, N. N. Loshkareva et al., J. Magn. Magn. Mater. **383**, 104 (2015).
115. A. Granovsky, Yu. Sukhorukov, E. Gan'shina, A. Telegin, *Magnetophotonics. From theory to applications*, Eds. M. Inoue, M. Levy, A. V. Barishev, Springer, Berlin, New York (2013), P. 104.
116. O. V. Melnicov, Yu. P. Sukhorukov, A. V. Telegin et al., J. Phys. Condens. Matter. **18**, 3753 (2006).
117. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Е. А. Ганьшина и др., Письма в ЖТФ **31**, 78 (2005).
118. Ю. П. Сухоруков, Е. А. Ганьшина, А. Р. Кауль и др., ЖТФ **78**, 43 (2008).
119. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Е. А. Ганьшина и др., ЖТФ **80**, (2010).
120. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарёва, Е. А. Ганьшина и др., ФММ **107**, 622 (2009).
121. A. A. Kamenev, O. V. Boytsova, S. V. Antonov et al., Mendeleev Commun. **14**, 133 (2004).
122. O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, O. V. Mel'nikov et al., Thin Solid Films **515**, 6395 (2007).
123. T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche et al., Nat. Mater. **5**, 823 (2006)
124. K. F. Wang, J. M. Liu, Z. F. Ren, Adv. Phys. **58**, 321 (2009).
125. M. Inoue, R. Fujikawa, A. Baryshev et al., J. Phys. D **39**, R151 (2006).
126. Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский, Н. Н. Лошкарёва и др., *Модулятор инфракрасного излучения*, Патент РФ на изобретение № 2346315, Бюл. № 4 от 10.02.2009.
127. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Н. Лошкарёва, А. Р. Кауль, Е. А. Ганьшина, *Модулятор инфракрасного излучения*, Патент РФ на полезную модель № 88165, Бюл. № 30 от 27.10.2009.
128. А. Н. Юрасов, Ю. В. Борискина, Е. А. Ганьшина и др., ФТТ **49**, 1066 (2007).
129. А. Б. Грановский, Е. А. Ганьшина, А. Н. Юрасов и др., Радиотехника и электроника **52**, 1152 (2007).
130. Yu. P. Sukhorukov, N. N. Loshkareva, A. S. Moskvina et al., Phys. Met. Metallogr. **91** Suppl. 1, S174 (2001).
131. Ю. П. Сухоруков, А. С. Москвин, Н. Н. Лошкарёва и др., ЖТФ **71**, 139 (2001).
132. J. H. Park, H. Takagi, H. Ushida et al., J. Appl. Phys. **93**, 8525 (2003).
133. J. H. Park, H. Takagi, J. K. Cho, IEEE Trans. Magn. **39**, 3169 (2003).
134. J. H. Park, J. H. Kim, J. H. Cho et al., J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, 2260 (2004).
135. Н. Н. Лошкарёва, Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский и др., ФТТ **40**, 419 (1998).
136. H.-H. Lin, Ch.-Y. Wang, H. C. Shih et al., J. Appl. Phys. **95**, 5889 (2004).
137. В. Г. Бару, Ф. Ф. Волкенштейн, *Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников*, Наука, Москва (1978).

138. A. Ye. Yermakov, T. A. Feduschak, V. S. Sedai et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 2445 (2004).
139. J. Morales, L. Sanchez, F. Martin et al., *Electrochim. Acta* **49**, 4589 (2004).
140. Q. Way, W. D. Luo, B. Liao et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 4818 (2000).
141. В. П. Пилюгин, Б. А. Гижевский, А. М. Пацелов и др., *Камера пластической деформации при низких температурах*, Патент РФ на полезную модель № 61882, Бюл. № 7 от 10.03.2007.
142. В. П. Пилюгин, Е. Г. Чернышев, А. М. Пацелов и др., *Камера высокого давления для спектроскопического анализа*, Патент РФ на полезную модель № 60727, Бюл. № 3 от 27.01.2007.
143. Б. А. Гижевский, В. Д. Журавлев, Р. Г. Захаров и др., *ДАН* **405**, 489 (2005).
144. Б. А. Гижевский, Е. А. Козлов, С. В. Наумов и др., *Тезисы докладов IX Международного семинара ДСММС-2002*, УЦАО, Екатеринбург (2002), С. 158.
145. N. M. Chebotaev, A. Gedanken, B. A. Gizhevskii et al., *Proceedings of fourth Israeli–Russian bi-national workshop 2005*, Jerusalem, Tel-Aviv (2005), P. 56.
146. Б. А. Гижевский, Е. А. Козлов, А. Е. Ермаков и др., *ФММ* **92**, 52 (2001).
147. Б. А. Гижевский, В. П. Пилюгин, С. В. Наумов и др., *Научные труды Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов*, Часть 1, УЦАО, Екатеринбург (2005), С. 59.
148. Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков, А. С. Москвин и др., *ЖЭТФ* **129**, 336 (2006).
149. И. Б. Крынецкий, Б. А. Гижевский, С. В. Наумов и др., *ФТТ* **50**, 723 (2008).
150. В. В. Выходец, Е. В. Выходец, Б. А. Гижевский и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**, 124 (2008).
151. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, Е. А. Козлов и др., *ЖЭТФ* **129**, 1056 (2006).
152. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов и др., *ФТТ* **43**, 845 (2001).
153. B. A. Gizhevskii, A. Ya. Fishman, E. A. Kozlov et al., *Defect Diffus. Forum* **273**, 233 (2008).
154. A. P. Druzhkov, B. A. Gizhevskii, V. L. Arbuzov et al., *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 7981 (2002).
155. Е. А. Козлов, В. И. Таржанов, В. И. Андрушин, Б. А. Гижевский, *Тезисы докладов IX Харитоновских научных чтений*, Саров (2007), С. 338.
156. T. I. Arbuzova, B. A. Gizhevskii, A. V. Fetisov et al., *Abstract of The sixth Israeli–Russian bi-national workshop 2007*, Jerusalem (2007), P. 256.
157. Б. А. Гижевский, Ю. С. Поносов, Ю. П. Сухоруков и др., *Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах»*, МГУ, Москва (2009), С. 824.
158. Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева и др., *Тезисы докладов 3-ей Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2009*, УЦАО, Екатеринбург (2009), С. 92.
159. Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков, Е. А. Ганьшина и др., *ФТТ* **51**, 1729 (2009).
160. А. А. Махнёв, Б. А. Гижевский, Л. В. Номерованная, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 85 (2010).
161. L. D. Falkovskaya, A. Ya. Fishman, V. Ya. Mitrofanov et al., *Proceedings of the conference «Fifth international conference on mathematical modeling and computer simulations of materials technologies, MMT-2008»*, Ariel (2008), P. 1.
162. В. Я. Митрофанов, Л. Д. Фальковская, А. Я. Фишман, Б. С. Цукерблат, *Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах»*, МГУ, Москва (2009), С. 241.
163. O. P. Agnihorti, B. K. Crupba, *Solar selective surfases*, Wiley, New York (1981).
164. T. Tesfamichael, A. Hoel, E. Wäckelgård et al., *Sol. Energy* **69**, 35 (2001).
165. V. Buskirk, R. Oral, United State Patent. № 4.310.596. от 12.06.1982.

166. В. Karlsson, С. G. Ribbing, А. Roos et al., Phys. Scripta **25**, 826 (1982).
167. Ю. П. Сухоруков, Б. А. Гижевский, Е. В. Мостовщикова и др., Письма в ЖТФ **32**, 81 (2006).
168. С. Г. Овчинников, Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков и др., ФТТ **49**, 1061 (2007).
169. Ал. Л. Эфрос, А. Л. Эфрос, ФТТ **16**, 1209 (1982).
170. Ю. Д. Третьяков, *Красная книга микроструктур новых функциональных материалов*, Вып. 1, Наноструктурированные материалы, МГУ, Москва (2006).

Глава 5

Магнитотранспорт в системах с колоссальным магнитосопротивлением

Н. Г. Бебенин

Введение

Манганит лантана LaMnO_3 имеет кристаллическую структуру, которую приближенно можно считать кубической перовскитной. Замещение части лантана двухвалентным элементом ($D = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) приводит сначала к смене антиферромагнитного упорядочения ферромагнитным, а затем к появлению металлической проводимости в ферромагнитном состоянии. Несколько выше температуры Кюри T_C на температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$ обычно имеется выраженный максимум, который многими авторами отождествляется с переходом металл—полупроводник, поскольку характерный для металлов рост сопротивления ($d\rho/dT > 0$) сменяется типичной для полупроводников и диэлектриков зависимостью $d\rho/dT < 0$. Помещение образца в магнитное поле приводит к подавлению максимума и его смещению в сторону более высоких температур, в результате чего магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ вблизи T_C имеет отрицательный знак. Температурная зависимость абсолютной величины магнитосопротивления, $|\Delta\rho/\rho|$, характеризуется наличием резкого пика, причем температура максимума практически совпадает с температурой Кюри. Величина магнитосопротивления может составлять десятки процентов, что привело к появлению термина «колоссальное магнитосопротивление» (КМС).

Аналогичные эффекты наблюдаются в манганитах других редкоземельных элементов.

Основные особенности манганитов $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ можно понять в рамках теории двойного обмена, которая представляет собой $s-d$ модель С. В. Вонсовского в ее узкозонном варианте. Гамильтониан $s-d$ модели имеет вид, см., например, [1]:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{s}_i, \quad (5.1)$$

где первый член описывает движение электрона со спином σ по узлам решетки, второе слагаемое — обменную связь на i -м узле между локализованным спином \mathbf{S}_i и электроном проводимости на этом же узле. Известно, что при положительном J_H обменное взаимодействие электронов проводимости с локализованными спинами

благоприятствует ферромагнитному упорядочению. В случае манганитов лантана за формирование локализованного спина ответственны три электрона на t_{2g} -уровнях, а роль зонных электронов играют электроны в e_g состояниях. Считая хундовский обмен бесконечно сильным, $J_H \rightarrow \infty$, гамильтониан (5.1) можно преобразовать к виду

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij}(\theta_{ij}) \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_j, \quad (5.2)$$

где \tilde{c}_i^\dagger и \tilde{c}_i — операторы бесспиновых фермионов, $t_{ij}(\theta_{ij})$ — эффективный матричный элемент перескока, зависящий от угла θ_{ij} между спинами ионов на этих узлах. В простейшем приближении $t_{ij}(\theta_{ij}) = t \cos(\theta_{ij}/2)$, где t — интеграл перескока между ближайшими соседями. Очевидно, что в ферромагнитном состоянии $\theta_{ij} = 0$. По мере приближения к T_C углы между спинами соседних узлов становятся отличными от нуля, при $T > T_C$ угол θ_{ij} является случайной величиной, в результате чего зона сужается, а рассеяние носителей на локализованных спинах возрастает. В магнитном поле магнитный беспорядок подавляется, что и приводит к отрицательному магнитосопротивлению. Конечно, для того чтобы модель двойного обмена стала пригодной для хотя бы качественного описания свойств реальных манганитов, необходимо еще учесть антиферромагнитный сверхобмен между ионами марганца через ионы кислорода.

Полученные к настоящему времени экспериментальные результаты показывают, однако, что изложенные соображения являются слишком упрощенными. Во-первых, свойства КМС манганитов существенным образом зависят от вида легирующего элемента. Во-вторых, самую существенную роль играет взаимодействие e_g электронов с кристаллической решеткой, которое, по мнению ряда авторов, приводит к формированию поляронов, наличие которых позволяет объяснить КМС эффект. Наконец, в большом числе работ эффект колоссального магнитосопротивления связывается с сосуществованием металлической и полупроводниковой фаз вблизи T_C .

Общепринятого объяснения КМС эффекта до сих пор нет, и теории, способной дать количественное описание явлений, наблюдающихся в различных редкоземельных манганитах, в настоящее время нет. Ее создание требует ясного понимания реальной экспериментальной ситуации, того, какие факты действительно надежно установлены, а какие утверждения являются лишь мало обоснованными предположениями.

В настоящей работе дается обзор основных экспериментальных данных, касающихся магнитотранспортных свойств манганитов. Основное внимание уделяется манганитам лантана, поскольку информация об их свойствах является наиболее полной.

5.1. Кристаллическая и магнитная структура

В истинной (кубической) перовскитной ячейке, содержащей одну формульную единицу, ионы марганца находились бы в окружении шести ионов кислорода, образующих правильный октаэдр, а угол связи Mn-O-Mn был бы равен 180° . В редкоземельных манганитах перовскитная структура всегда искажена, см. обзоры [2–4]; как результат, решетка может быть ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}c$) или орторомбической (обычно $Pnma$, но в $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ решет-

ка имеет симметрию $Imma$ [5]). В ромбоэдрической $R\bar{3}c$ решетке (2 формульные единицы в элементарной ячейке) искажения кислородных октаэдров отсутствуют, однако октаэдры развернуты друг относительно друга. В орторомбической элементарной ячейке имеется 4 формульные единицы. В работе [6] было установлено, что в манганитах лантана могут реализоваться две $Pnma$ фазы. Первая из них (O') с параметрами решетки $\sqrt{b}/2 < c < a < b$ характеризуется сильными янтеллеровскими искажениями кислородных октаэдров. Вторая фаза O^* называется псевдокубической. В этой фазе искажения октаэдров значительно более слабые и $\sqrt{b}/2 \sim c \sim a$, однако углы Mn-O-Mn, как и в O' фазе, заметно отличаются от 180° . В La-Sr и La-Ba манганитах структурные переходы между различными кристаллическими фазами не приводят к существенным магнитотранспортным эффектам, поэтому мы их рассматривать не будем. Исключение составляет $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$, в котором температура структурного $R\bar{3}c-Pnma$ перехода совпадает с температурой Кюри [7].

Сильные магнитотранспортные эффекты наблюдаются в редкоземельных манганитах только если они являются ферромагнетиками. На рисунке 5.1 показана зависимость температуры Кюри от концентрации двухвалентных ионов для поликристаллических (светлые символы) и монокристаллических (темные символы) образцов. Данные для поликристаллов взяты из работ [8–10], а для монокристаллов — из [11–16]. Представленные на рисунке 5.1 данные о величине T_C являются, на наш взгляд, наиболее надежными, однако в литературе встречаются и другие значения, отличающиеся от принятых нами величин. Скорее всего, причина имеющихся расхождений состоит в высокой чувствительности свойств КМС манганитов к наличию вакансий, а также некоторым отличиям реального состава образцов от номинального. Отметим, что данные для поли- и монокристаллов практически совпадают только для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, в случае же La-Ba и La-Ca манганитов значения T_C для монокристаллов лежат несколько ниже значений для поликристаллов. Причины такого расхождения не вполне ясны; скорее всего, указанное различие обусловлено наличием неконтролируемых дефектов, возникающих при росте монокристаллов методом плавающей зоны.

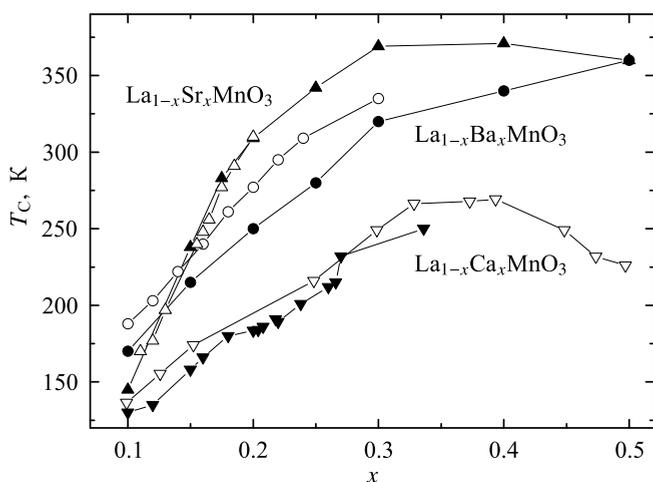


Рис. 5.1. Зависимость температуры Кюри манганитов. Светлые символы — данные для поликристаллических, темные — для монокристаллических образцов

Характерным свойством монокристаллов манганитов является неоднородное распределение элементов по слитку. Поскольку температура Кюри сильно зависит от состава, особенно при малых x , температура Кюри оказывается случайной функцией координат, что приводит к «размытию» перехода. В La-Sr манганитах стандартное отклонение температуры Кюри σ_{TC} около 1 К, в La-Ba монокристаллах $\sigma_{TC} \approx 3$ К, в случае La-Ca монокристаллов σ_{TC} достигает 7 К [17, 18].

В $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, как и во многих других манганитах, переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние является переходом второго рода. Значения критических показателей обычно близки к величинам, характерным для теории среднего поля или для модели Гейзенберга. Например, в работе [19] для монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ найдено, что $\beta = 0.35 \pm 0.04$, $\gamma = 1.41 \pm 0.02$, $\delta = 5.5 \pm 0.3$. Критические показатели для ряда других редкоземельных манганитов, а также многочисленные ссылки на более ранние работы можно найти в [20]. В случае $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ситуация является более сложной. Как показано в [13], в La-Ca кристаллах магнитный переход является переходом второго рода, если $x < x_{tr} \approx 0.25$, при больших концентрациях кальция это переход первого рода. Иначе говоря, на кривой $T_C(x)$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ имеется трикритическая точка.

Приложение гидростатического давления ведет к увеличению температуры Кюри КМС манганитов; а если магнитный переход — первого рода, к такому же эффекту ведет приложение магнитного поля. В работе [21] было показано, что монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ температура Кюри увеличивается при росте поля со скоростью ≈ 0.8 К/кЭ.

5.2. Основные данные об электронной зонной структуре

Исходным моментом для понимания особенностей электронного спектра является расщепление d -уровня марганца в кристаллическом поле [2]. В кубической перовскитной ячейке ион марганца находится в окружении 6 ионов кислорода, образующих правильный октаэдр, что приводит к расщеплению d -уровня на трехкратно вырожденный t_{2g} и двукратно вырожденный e_g уровни. Расщепление в кристаллическом поле $\Delta_{cf} \approx 1.5$ эВ. Внутриатомные корреляции приводят к тому, что уровни электронов со спинов «вверх» (\uparrow) и «вниз» (\downarrow) оказываются расщепленными на величину, превышающую Δ_{cf} . В LaMnO_3 марганец является трехвалентным, так что из четырех d -электронов три расположены на нижнем t_{2g} -уровне, формируя локализованные спины, а один находится в e_g состоянии. Поскольку e_g уровень дважды вырожден, вследствие эффекта Яна–Теллера происходит деформация кислородного октаэдра (O' фаза), приводящая к снятию вырождения. Перекрытие волновых функций ионов, находящихся на соседних узлах, ведет к образованию зон, характерная ширина которых порядка 1 эВ.

Эта простая схема согласуется с расчетами зонной структуры антиферромагнитного LaMnO_3 . В [22, 23] показано, что e_g зона марганца действительно расщепляется, причем потолок валентной зоны и дно зоны проводимости расположены в разных частях зоны Брюллиена. Оптические эксперименты [24] показали, что край оптического поглощения действительно формируется непрямыми переходами, а ширина энергетической щели при 80 К равна 0.4 эВ. Легирование двухвалентными ионами ведет к ферромагнетизму и уменьшению, а затем и исчезновению энергетической щели. В сильно легированных манганитах $\text{La}_{1/3}\text{D}_{1/3}\text{MnO}_3$ расщеп-

ление e_g зоны отсутствует [25–27]. В таких манганитах поверхность Ферми для электронов со спинов «вверх» состоит (в приближении кубической решетки) из большого дырочного кубоида и малого электронного сфероида. Основные черты зонной структуры $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ согласуются с экспериментальными данными, опубликованными в [27].

На перестройку зонной структуры при легировании указывают также данные о теплоемкости при низких температурах. В работе [28] показано, что электронный вклад в теплоемкость монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, определенный из данных для $T \leq 10$ К, очень мал при $x \leq 0.15$ и велик при $x \geq 0.18$. Отсюда следует, что энергетическая щель в спектре исчезает при $0.15 \leq x \leq 0.18$. Аналогичные результаты получены в [29] для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, однако электронный вклад в теплоемкость появляется резко, скачком при $x = 0.225$; относительно $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ такого рода сведения в настоящее время отсутствуют.

5.3. Кинетические эффекты при $T \notin T_C$

В ферромагнитном состоянии температурная зависимость сопротивления является полупроводниковой при малых концентрациях легирующего элемента, $x < x_c$, и металлической при $x > x_c$. Критическая концентрация x_c , при которой происходит переход металл–полупроводник, наименьшая в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x_c = 0.17$), в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ величина $x_c = 0.225$, в La-Ba кристаллах величина x_c равна 0.22 – 0.23 [14, 29, 30].

Рассмотрим сначала систему $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, которая является наиболее изученной. На рисунке 5.2 показана температурная зависимость сопротивления монокристаллов с $x = 0.15, 0.20$ и 0.25 ($T_C = 232, 308, 341$ К, соответственно) из работы [31]. Кристалл $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ находится в полупроводниковом состоянии ($d\rho/dT < 0$). Ниже 100 К, см. вставку (а) на рисунке 5.2, температурная зависимость сопротивления описывается выражением [31]:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[(T_0/T)^{1/4} - \delta W/k_B T \right], \quad (5.3)$$

которое является модификацией закона Мота [32, 33] для проводимости с переменной длиной прыжка. В рассматриваемом случае $\rho_0 = 1.3 \cdot 10^{-7}$ Ом·см, $T_0^{1/4} = 43$ К^{1/4}, $\delta W/k_B = 34$ К (k_B – константа Больцмана), сплошная линия на вставке – результат расчета. При выводе (5.3) предполагалось, что вблизи уровня Ферми имеется пик плотности состояний с эффективной шириной δW . Оценка плотности состояний на уровне Ферми по известным формулам [32, 33] дает 0.07 эВ⁻¹Мн⁻¹, что согласуется с данными, полученными из измерений теплоемкости.

Остальные кристаллы в ферромагнитной области находятся в металлическом состоянии в том смысле, что производная $d\rho/dT$ положительна, причем ниже примерно 200 К температурная зависимость сопротивления описывается выражением [14]:

$$\rho(T) = \rho(0) + AT^2, \quad (5.4)$$

см. вставку (b) на рисунке 5.2. При $x = 0.175$ величина $\rho(0)$ равна примерно 10^{-3} Ом·см [13]. Это значение совпадает с теоретической оценкой [3] $\sigma_{\min}^{-1} = 10^{-3}$ Ом·см, где σ_{\min} – минимальная металлическая проводимость. Увеличение концентрации стронция ведет к более чем десятикратному уменьшению $\rho(0)$. Коэффициент A при этом также снижается от $4 \cdot 10^8$ Ом·см·К⁻² при $x = 0.2$ до $1 \cdot 10^8$ Ом·см·К⁻² при $x = 0.4$ [14].

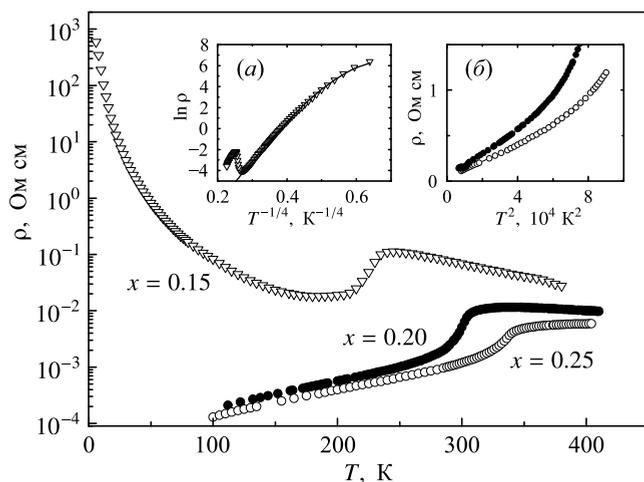


Рис. 5.2. Зависимость сопротивления монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ от температуры. На вставках: *а*) зависимость логарифма сопротивления кристалла $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ от $T^{-1/4}$, сплошная линия — расчет по формуле (5.3); *б*) сопротивление монокристаллов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ от T^2 в ферромагнитном состоянии

Чтобы понять описанные особенности температурного поведения сопротивления, обратимся к результатам измерения эффекта Холла. На рисунке 5.3 показана температурная зависимость холловской подвижности $\mu_H = R_0/\rho$, где R_0 — нормальный коэффициент Холла, для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [31]. Рассмотрим сначала данные для $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. Ниже примерно 170 К холловская подвижность отрицательна, а ее величина меньше $0.1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, что, согласно [32], указывает на прыжковую проводимость. При приближении к T_C , однако, μ_H меняет знак, оставаясь малой по величине. Поскольку при активации носителей на край подвижности величина холловской подвижности должна быть порядка $0.1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [32], смена знака μ_H означает, что при $T > 170 \text{ К}$ имеется как минимум два вклада в про-

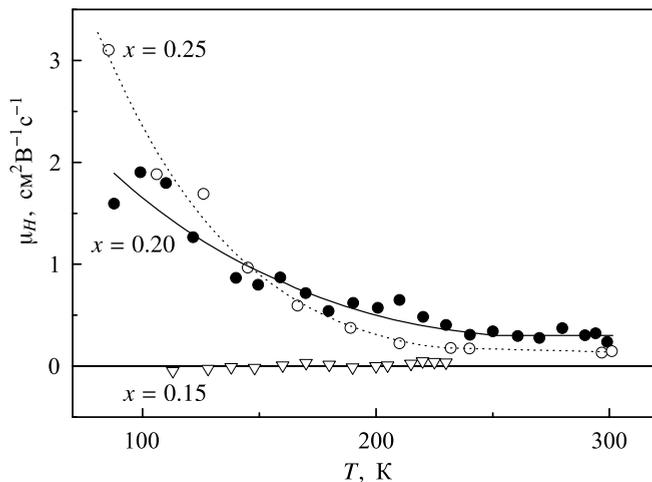


Рис. 5.3. Зависимость холловской подвижности монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в ферромагнитном состоянии

водимость — прыжки между локализованными состояниями и активация на край подвижности.

Теперь рассмотрим $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$. Положительный знак μ_H указывает на дырочную проводимость. Ниже 200 К холловская подвижность порядка $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, и уменьшается при увеличении T ; сопротивление при этом следует закону T^2 . Отсюда следует, что при низких температурах рассматриваемый манганит ведет себя как «плохой» металл, а рост сопротивления обусловлен падением подвижности. Выше 200 – 250 К ситуация иная: μ_H перестает зависеть от температуры, оставаясь равной примерно $0.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ в широком температурном интервале. Согласно [32], это означает, что основной вклад в проводимость дают дырки, активированные на край подвижности; иначе говоря, рост сопротивления обусловлен не падением подвижности, как в области низких температур, а уменьшением числа носителей тока в делокализованных состояниях. Отметим, что при $T = 250 \text{ K}$ проводимость равна примерно $10^3 \text{ (Om}\cdot\text{cm)}^{-1}$, т. е. σ_{min} . Из сказанного вытекает, что $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ находится в металлическом состоянии только ниже $\approx 200 \text{ K}$, а переход из металлического состояния в полупроводниковое происходит не в окрестности точки Кюри, а еще в ферромагнитном состоянии при достаточном удалении от T_C .

Анализ данных для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ приводит к таким же выводам. Величина холловской подвижности в $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ несколько меньше, чем в $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, что, возможно, говорит о появлении электронного вклада, наличие которого следует из зонных расчетов.

В La-Ba манганитах (рис. 5.4) ситуация во многом аналогична [30, 34, 35]. При $x = 0.15$ ($T_C = 214 \text{ K}$) имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, однако вблизи энергии Ферми E_F плотность состояний $N(E)$ существенно зависит от энергии [34], так что реализуется модель прыжковой проводимости Шкловского–Эфроса [33], а не закон Мота. В кристалле $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_3$ ($T_C = 252 \text{ K}$) как и в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ имеет место конкуренция прыжкового вклада и активации на край подвижности, что следует из смены знака холловской подвижности. Сопротивление монокристалла $\text{La}_{0.72}\text{Ba}_{0.28}\text{MnO}_3$

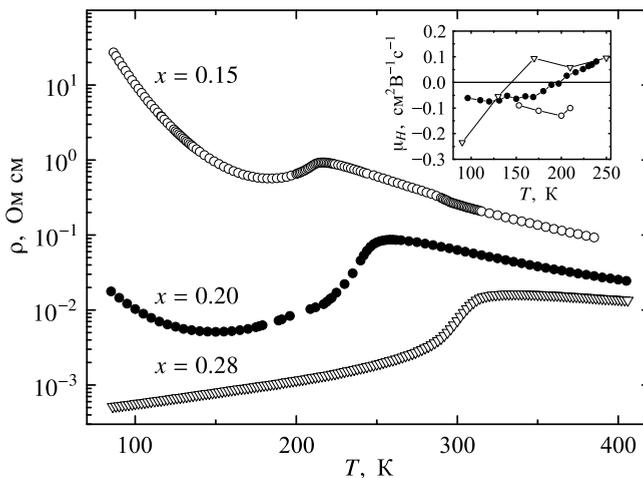


Рис. 5.4. Зависимость сопротивления монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ от температуры. На вставке показана температурная зависимость холловской подвижности

($T_C = 310$ К) при низких температурах описывается соотношением (5.4), однако $\rho(0) \approx 3.7 \cdot 10^{-4}$ Ом·см, что намного больше, чем в $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, хотя величина $A = 1.91 \cdot 10^8$ Ом·см·К⁻¹ отличается незначительно. Наиболее существенной является разница в значениях μ_H : как видно из вставки к рисунку 5.4, при $T < 170$ К холловская подвижность быстро изменяется при росте температуры, однако при $T < 145$ К она отрицательна, и только при более высокой температуре становится положительной. Отсюда следует, что в области низких температур основной вклад в проводимость вносят не дырки, как в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, а электроны. С ростом температуры, по-видимому, происходит локализация электронов, вследствие чего при $T > 145$ К доминируют дырки.

В интервале $170 < T < 295$ К сопротивление $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_3$ растет с повышением температуры гораздо быстрее, чем T^2 , причем $\mu_H > 0$, практически не зависит от температуры и мала по величине: $\mu_H \approx 0.1$ см²В⁻¹с⁻¹. Следовательно, основной вклад в проводимость вносят дырки, активированные на край подвижности. Рост сопротивления при $170 < T < 295$ К происходит не за счет изменения подвижности, как в случае металлической проводимости, а за счет уменьшения концентрации носителей заряда. Заметим также, что при $T \approx 180$ сопротивление равно 10^{-3} Ом·см, что практически совпадает с нижней границей интервала, в котором холловская подвижность не зависит от температуры. Таким образом, в монокристалле $\text{La}_{0.72}\text{Ba}_{0.28}\text{MnO}_3$, как и в рассмотренных выше кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, переход металл—полупроводник имеет место в ферромагнитной области вдали от точки Кюри. Фактически этот переход происходит не при какой-то одной температуре, а занимает более или менее широкую температурную область с трудно определяемыми границами.

В монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x < x_c$ механизмы проводимости в области низких температур остаются невыясненными. В области реализации металлической проводимости соотношение (5.4) выполняется при более низких температурах, остаточное сопротивление $\rho(0)$ выше, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, как и параметр A [21, 29].

Во всех манганитах термоэдс S мала (менее 10 мкВ/К) в случае металлической проводимости; при $x < x_c$ величина S на порядок больше.

Изменение сопротивления и термоэдс в ферромагнитном состоянии мало по величине.

5.4. Кинетические эффекты в области фазового перехода второго рода

Вблизи температуры Кюри сопротивление манганитов сильно уменьшается при помещении кристалла в магнитное поле. На рисунке 5.5 показана температурная зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ из работы [31]; аналогичные кривые имеются в публикациях других авторов. Максимум $|\Delta\rho/\rho|$ достигается практически в точке Кюри; излом при $T \approx 200$ К на кривой для $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ обусловлен переходом в зарядовоупорядоченное состояние, реализующееся в этом манганите при низких температурах.

В окрестности T_C магнитосопротивление сложным образом зависит от магнитного поля. Однако уже в пионерской работе [14] было замечено, что $\Delta\rho/\rho$ прямо пропорционально $m^2 = (M/M_s)^2$, где M — намагниченность, M_s — намагниченность

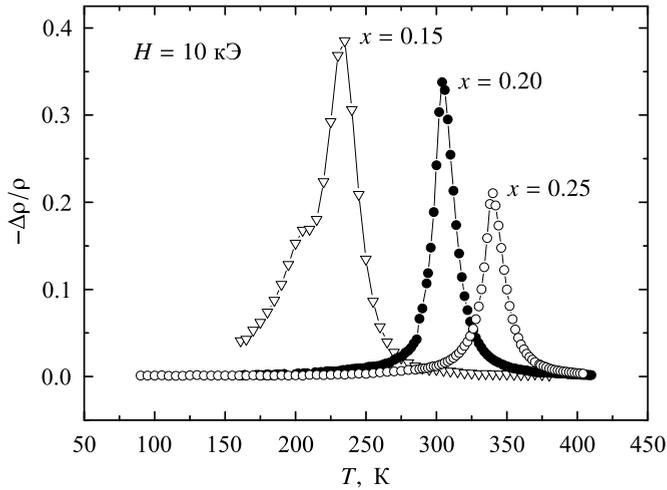


Рис. 5.5. Температурная зависимость магнитосопротивления монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

насыщения, если $m \leq 0.3$. Вскоре было показано, что такая зависимость $\Delta\rho/\rho$ от m^2 является следствием линейной зависимости логарифма сопротивления от квадрата намагниченности [36]. Из рисунков 5.6 и 5.7 следует, что в La-Sr и La-Ba монокристаллах такая зависимость имеет место вплоть до $m \approx 0.9$, если при низких температурах реализуется металлическое состояние, и при $m \leq 0.6$, если манганит находится в полупроводниковом состоянии [30, 31]. Поскольку вблизи T_C реализуется неметаллическое состояние, естественно считать, что линейная зависимость $\ln \rho$ от m^2 в окрестности T_C означает зависимость энергии активации от m^2 :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_0 - E_1 m^2}{k_B T}\right), \quad (5.5)$$

где $\rho_0 = \text{const}$, E_0 и E_1 слабо зависят от температуры и в первом приближении могут считаться постоянными. Легко видеть, что при малых m магнитосопротивление

$$\frac{\Delta\rho(H)}{\rho} = -\frac{E_1}{k_B T} (m^2(H) - m^2(0)).$$

Следует заметить, что зависимость (5.5) была обнаружена не только в квази-перовскитных ферромагнитных манганитах, но и в слоистом антиферромагнитном ($T_N = 110$ K) диэлектрике $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [37].

Справедливость формулы (5.6) означает, что причиной появления магнитосопротивления в манганитах является изменение энергии активации при изменении намагниченности. Опубликованные к настоящему времени данные показывают, что E_1 во всех манганитах порядка 0.1 эВ. Максимальная температура Кюри в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ равна ≈ 370 K, в других манганитах она заметно меньше, см. рисунок 5.1, поэтому отношение $E_1/(k_B T)$ не меньше 3, а т. к. эта величина стоит в показателе экспоненты, изменение сопротивления при помещении манганита в магнитное поле может оказаться очень большим («колоссальным»).

Зависимость термоэдс от температуры и магнитного поля в области фазового перехода аналогична зависимости сопротивления.

Перейдем к анализу температурной зависимости сопротивления в парамагнитном состоянии. Рассматриваемые манганиты при $T > T_C$ находятся в полупровод-

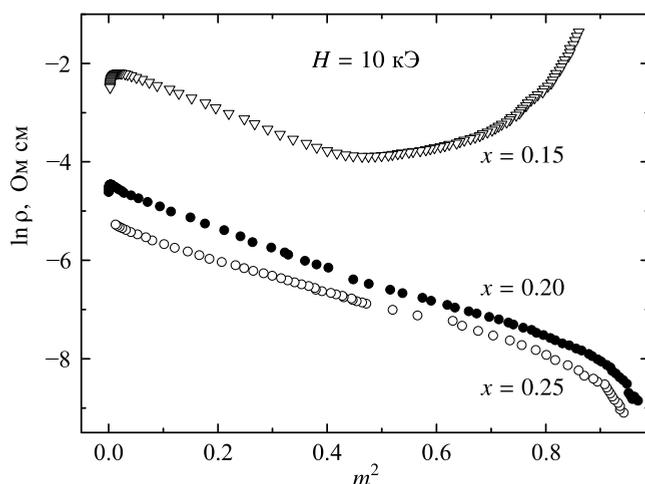


Рис. 5.6. Зависимость $\ln \rho$ от квадрата относительной намагниченности монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

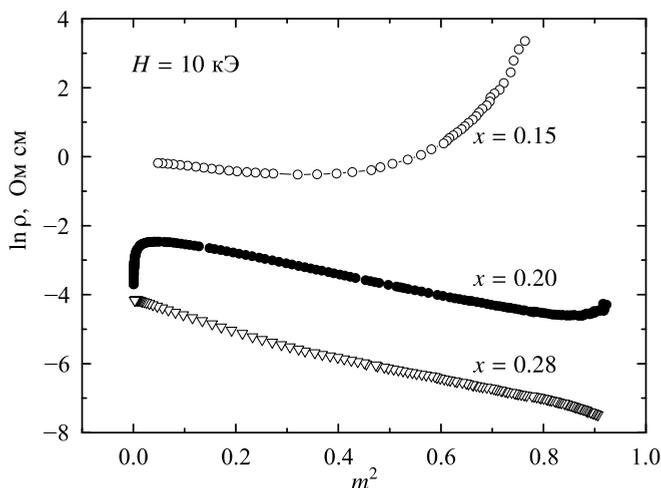


Рис. 5.7. Зависимость $\ln \rho$ от квадрата относительной намагниченности монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

никовом состоянии; исключение, быть может, составляет кристаллы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x \geq 0.25$, поскольку их сопротивление при увеличении температуры слабо возрастает. Энергию активации, характеризующую проводимость, определяют путем построения зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры. В случае ферромагнитных манганитов соответствующая кривая всегда оказывается более или менее выпуклой, что указывает на зависимость энергии активации от температуры. В прошлом многие, в том числе и автор настоящего обзора, интерпретировали этот факт как свидетельство в пользу прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Простые соображения показывают, однако, что такой механизм проводимости вряд ли может реализоваться в парамагнитной фазе. Действительно, поскольку в манганитах обменное взаимодействие носителей заряда с локализованными моментами является сильным, спин электрона должен быть па-

раллелен как спине иона, на котором электрон находится, так и спине иона, на который электрон перепрыгивает. В парамагнитном состоянии локализованные спины могут считаться параллельными только в пределах области размером порядка корреляционной длины ξ . Поскольку при отходе от точки Кюри ξ быстро уменьшается, прыжки на большие расстояния, которые характерны для проводимости с переменной длиной прыжка, оказываются невозможными.

Для исследования причины появления температурной зависимости энергии активации в нулевом магнитном поле (т. е. параметра E_0) полезно рассмотреть локальную энергию активации, которая определяется соотношением $\varepsilon_a = d \ln \rho / d(T^{-1})$. Если энергия активации E_0 от температуры не зависит, то, очевидно, $\varepsilon_a = E_0$; если же такая зависимость имеется, то $\varepsilon_a = E_0 - TdE_0/dT$. На рисунке 5.8 показана температурная зависимость ε_a от температуры в парамагнитной области для некоторых монокристаллов манганитов лантана, изучавшихся в работах [13, 21, 30, 31]. Во всех случаях имеется ясная особенность вблизи температуры Кюри. Следовательно, температурная зависимость энергии активации происходит из-за взаимодействия носителей заряда с локализованными спинами; иначе говоря, особенности температурной зависимости E_0 есть проявление температурной зависимости спиновых корреляционных функций.

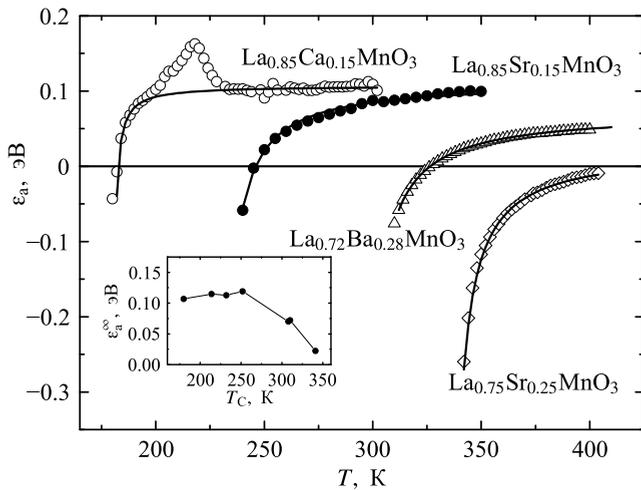


Рис. 5.8. Зависимость локальной энергии активации от температуры. На вставке: ε_a^∞ как функция T_C

Этот вывод подтверждается тем, что зависимость локальной энергии активации от температуры вблизи T_C может быть описана выражением:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a^\infty - \frac{C}{T - T_a}, \quad (5.6)$$

где ε_a^∞ , C и T_a — константы, причем величина T_a близка к T_C . Результаты подгонки показаны на рисунке 5.8 сплошными линиями. На вставке показана зависимость ε_a^∞ от температуры Кюри для рассмотренных выше La-Sr и La-Ba монокристаллов, а также $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$. Если T_C меньше ≈ 250 К, то если при низких температурах манганит находится в полупроводниковом состоянии, величина ε_a^∞ равна 0.11 – 0.12 эВ вне зависимости от вида легирующего элемента. Повышение T_C

вследствие роста уровня легирования приводит к уменьшению ϵ_a^∞ и металлической проводимости в низкотемпературной области. Обратим внимание на то, что даже в случае $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, который характеризуется «металлическим» ростом проводимости при увеличении температуры в парамагнитном состоянии, ϵ_a^∞ оказывается положительной: $\epsilon_a^\infty = 0.022$ эВ. Это означает, что при $T > T_C$ указанное соединение находится в полупроводниковом, а не в металлическом состоянии, хотя энергетическая щель в спектре очень мала.

5.5. Кинетические эффекты в области фазового перехода первого рода

Среди манганитов, испытывающих в точке Кюри переход первого рода, самым исследованным является $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Кинетические эффекты в этом соединении наиболее подробно изучены в работах [21, 38], основные результаты которых приводятся ниже.

Рассматриваемый манганит является ферромагнетиком с $T_C(H = 0) = 227$ К и $dT_C/dH = 0.8$ К/кЭ. Температурная зависимость сопротивления монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ представлена на рисунке 5.9. Видно, что имеются три области с существенно различной зависимостью $\rho(T)$: в область ферромагнитной металлической фазы, лежащая ниже 220 К; область магнитного фазового перехода, расположенная в интервале от 220 до 250 К, и область парамагнитной полупроводниковой фазы при $T > 250$ К.

Сопротивление при $T < 150$ К удовлетворительно описывается (5.4), см вставку на рисунке 5.9. При $150 < T < 220$ К сопротивление растет несколько быстрее, достигая 1.87 мОм·см при $T = 220$ К. Можно сказать, что при 220 К рассматриваемое соединение находится на пороге локализации.

Наибольший интерес представляет магнитосопротивление в области магнитного фазового перехода. На рисунке 5.10 показана температурная зависимость $\Delta\rho/\rho$, снятая в поле 5 кЭ (темные символы) и 10 кЭ (светлые символы). Сравнивая дан-

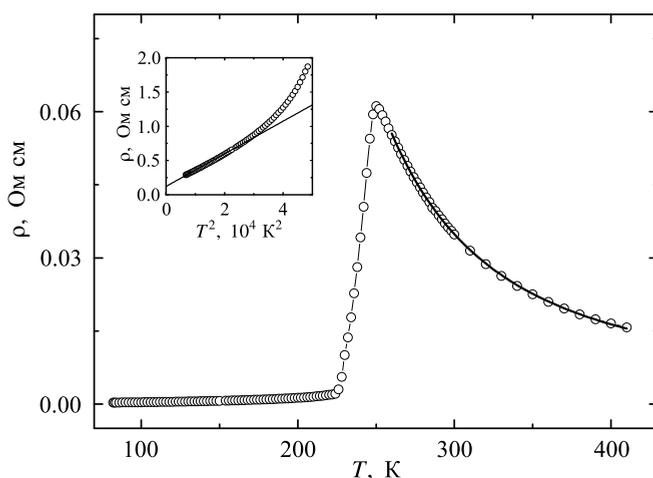


Рис. 5.9. Температурная зависимость сопротивления монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при $H = 0$; сплошная линия — расчет по (5.5) с $E_0 = 78$ мЭв. На вставке: зависимость сопротивления от квадрата температуры в ферромагнитной области

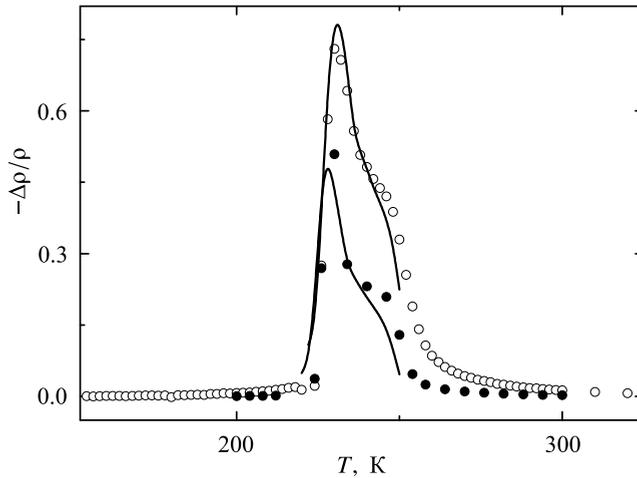


Рис. 5.10. Температурная зависимость магнитосопротивления монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в поле $H = 5$ кЭ (темные символы) и $H = 10$ кЭ (светлые символы). Сплошные линии — расчет по формуле (5.8)

ные на рисунках 5.5 и 5.10, легко заметить, что в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ величина $\Delta\rho/\rho$ значительно больше, чем в La-Sr (и La-Ba) кристаллах с аналогичным уровнем легирования. Характер температурной зависимости $\Delta\rho/\rho$ в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ можно объяснить следующим образом.

Предположим сначала, что переход при $T = T_C$ является абсолютно резким. Поскольку это переход первого рода, зависимость сопротивления от температуры и магнитного поля можно представить в виде: $\rho(T, H) = \rho_{T,H}^{(1)}\theta[T_C(H) - T] + \rho_{T,H}^{(2)}\theta[T - T_C(H)]$, где $\rho_{T,H}^{(1)}$ и $\rho_{T,H}^{(2)}$ — сопротивления низко- и высокотемпературной фаз, соответственно, $\theta(x)$ — ступенчатая функция. Как $\rho_{T,H}^{(1)}$, так и $\rho_{T,H}^{(2)}$ плавным образом зависят от температуры и магнитного поля (например, из-за изменения подвижности носителей заряда). Кроме этих плавных зависимостей, в $\rho(T, H)$ имеется резкая зависимость от $T - T_C$. В реальном ферромагнетике всегда имеется разброс значений T_C , иными словами, температура Кюри является случайной функцией координаты \mathbf{r} : $T_C = T_C(\mathbf{r}, H)$. Следовательно, сопротивление есть функционал вида $\rho(T, H) = F_{T,H}\{T - T_C(\mathbf{r}, H)\}$. Предположим, что переход происходит в узкой области температур шириной $\delta_c \ll T_C$. В этой области имеется смесь металлической и полупроводниковой фаз. Предположим также, что сдвиг температуры перехода ΔT_C невелик, $\Delta T_C \ll T_C$, тогда зависимостью ΔT_C от \mathbf{r} можно пренебречь. Если зависимость ρ от $T - T_C(H)$ является основной, то

$$\rho(T, H) = F_{T=T_C, H=0}\{T - T_C(\mathbf{r}, H = 0) - \Delta T_C(H)\} = \rho[T - \Delta T_C(H), H = 0] \quad (5.7)$$

и для магнитосопротивления в области перехода получается простое выражение:

$$\frac{\Delta\rho(T, H)}{\rho} = \frac{\rho(T - \Delta T_C(H)) - \rho(T)}{\rho(T)}, \quad (5.8)$$

где $\rho(T) = \rho(T, H = 0)$. Таким образом, магнитосопротивление в области перехода определяется сопротивлением в нулевом поле $\rho(T)$ и смещением точки перехода в магнитном поле $\Delta T_C(H)$. На рисунке 5.10 сплошной линией показаны результаты расчета по формуле (5.8) для $H = 5$ и 10 кЭ. Видно, что в области перехода температурная зависимость $\Delta\rho/\rho$ хорошо описывается указанным соотношением.

Очевидно, что приведенные соображения являются вполне общими и применимы к любым материалам с магнитным фазовым переходом первого рода.

В области фазового перехода имеет место весьма интересная зависимость магнитосопротивления от магнитного поля, показанная на рисунке 5.11. Если $T \leq 220$ К, магнитосопротивление мало и слабо зависит от H , что типично для металлического состояния. При $T = 226$ и 230 К величина $\Delta\rho/\rho$ сначала быстро растет, но в полях около 5 и 10 кЭ наблюдается насыщение, так что в более сильных полях зависимость $\Delta\rho/\rho$ от H аналогична зависимости в ферромагнитной области. При $T \geq 258$ К магнитосопротивление пропорционально H^2 , что характерно для парамагнитной области температур. Чтобы понять причины такого поведения $\Delta\rho/\rho$, заметим, что в области перехода первого рода всегда имеется смесь низко- и высокотемпературных фаз. В нулевом поле быстрый рост сопротивления наблюдается приблизительно при 224 К. Разумно полагать, что при этой температуре исчезает бесконечный кластер низкотемпературной металлической фазы, иными словами, происходит перколяционный переход, который приводит к существенной разнице кривых при $T \leq 220$ К и $T \geq 226$ К. Насыщение магнитосопротивления, которое имеет место при $H \approx 5$ кЭ если $T = 226$ К и при $H \approx 10$ кЭ если $T = 230$ К, означает, что бесконечный кластер металлической фазы восстанавливается в указанных магнитных полях. Смещение температуры перколяционного перехода происходит со скоростью $dT_{pt}/dH \approx 0.8$ К/кЭ, которая совпадает с dT_C/dH . Следовательно, изменение объема металлической фазы обусловлено смещением температуры Кюри. Эти соображения подкрепляются прямыми наблюдениями расслоения фаз [39].

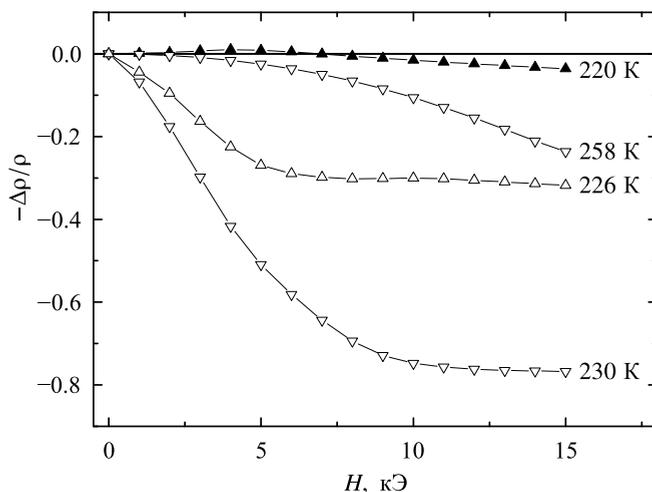


Рис. 5.11. Зависимость магнитосопротивления монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ от магнитного поля

Температурная зависимость сопротивления рассматриваемого манганита в парамагнитной области при $T \geq 260$ К в нулевом магнитном поле хорошо описывается выражением (5.5) с $E_0 = 78$ мэВ и $\rho_a = 1.7 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Локальная энергия активации ϵ_a почти не зависит от T , что указывает на слабую интенсивность спиновых флуктуаций.

Как уже отмечалось, в парамагнитной области $\Delta\rho/\rho$ пропорционально H^2 . Вдали от температуры магнитного перехода $E_1 \approx 130$ мэВ.

5.6. Оптические свойства

Спектры оптической проводимости $\sigma_{\text{opt}}(E)$ всех манганитов на основе LaMnO_3 схожи между собой. В качестве примера на рисунке 5.12 приводится спектр монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ из статьи [40]. На кривой $\sigma_{\text{opt}}(E)$ видны два широких пика. Максимумы проводимости расположены при энергиях 1 – 2 эВ и 4 – 5 эВ. Понижение температуры приводит к смещению низкочастотного пика в сторону меньших энергий. Если $E < 1$ эВ, имеет место уменьшение оптической проводимости при понижении энергии светового кванта.

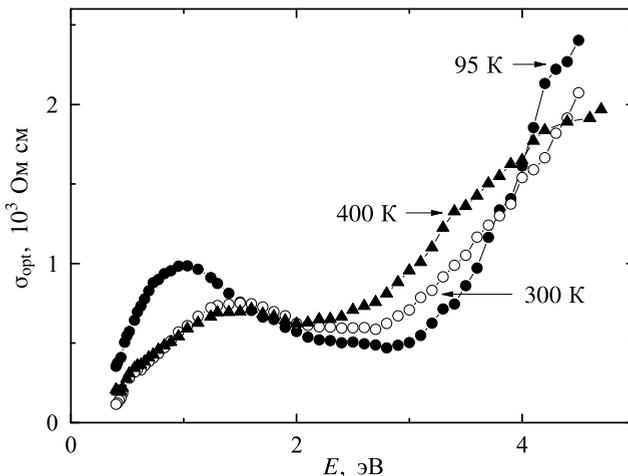


Рис. 5.12. Спектр оптической проводимости монокристалла $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$

Увеличение содержания двухвалентного иона также приводит к смещениям указанных пиков. При $x > x_c$, т. е. если при низких температурах наблюдается металлическая проводимость, переход от из парамагнитной в ферромагнитную фазу сопровождается появлением квазидрудевского вклада в низкочастотной части спектра, т. е. ростом $\sigma_{\text{opt}}(E)$ при уменьшении E . В случае $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, когда магнитный переход является переходом первого рода, квазидрудевский вклад появляется скачком [41]. Если реализуется переход второго рода, как в La-Sr и La-Ba манганитах, этот вклад становится заметным, только если температура заметно ниже T_C . Например, в случае монокристалла $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($T_C \approx 366 \text{ K}$) квазидрудевский вклад наблюдается только при температурах ниже комнатной [42]. В парамагнитной фазе квазидрудевский вклад всегда отсутствует, даже если $d\rho/dT > 0$.

При низких температурах оптическая щель в случае нелегированного LaMnO_3 равна ≈ 0.4 эВ [43], в $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ она равна 0.15 – 0.20 эВ, случае $\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_3$ ее величина близка к нулю, а при $x > x_c$ щель отсутствует [40]. Уменьшение величины оптической щели при легировании согласуется с уменьшением ϵ_a^∞ .

В ряде работ предпринимались попытки обнаружить вклад поляронов в оптические характеристики, однако данные различных авторов противоречивы. Результаты для монокристаллов $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, опубликованные в [44, 45], показывают, что в парамагнитной фазе поляроны, по-видимому, дают основной вклад в диэлектрическую проницаемость $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ при

$0.16 < E < 0.25$ эВ, но в случае $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, сопротивление которого значительно меньше, чем сопротивление $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, поляронный вклад мал. При больших уровнях легирования поляроны, если и существуют, заметного вклада в явления переноса не дают.

Известно, что высокочастотные — в частности, оптические свойства — весьма чувствительны к наличию металлических включений в полупроводниковой матрице. В ряде работ этот факт использовался для оценки объема таких включений. Идея состоит в следующем [46]. В парамагнитной области коэффициент поглощения света манганитами при $\hbar\omega = 0.14$ или 0.25 эВ является однозначной функцией проводимости $\sigma_{\text{dc}} = 1/\rho(T)$, измеренной на постоянном токе: $K(\omega, T) = A + B[\sigma_{\text{dc}}(T)]^n$, где A , B и n от температуры не зависят. В ферромагнитной области температур это соотношение нарушается за счет появления металлических включений. Предполагается, что это соотношение все же справедливо и в ферромагнитной области, но только для вклада полупроводниковой матрицы, а разность между вычисленным K_{matrix} и экспериментальным значением $K(\omega, T)$ дает вклад поглощения металлическими каплями. Таким методом удалось оценить объем металлических включений в ряде манганитов лантана, в частности, в $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, в котором, как оказалось, объем металлических включений меньше 1% даже при температурах, заметно ниже температуры Кюри [36]. Аналогичные результаты получены для ряда ферромагнитных La-Sr манганитов [46].

Заключение

Приведенные выше результаты показывают, что особенности кинетических эффектов в КМС манганитах тесно связаны с перестройкой зонной структуры при магнитном фазовом переходе, поэтому попытки объяснения свойств этих материалов в рамках однозонной модели не могут быть успешными.

Ведущую роль в формировании свойств манганитов с колоссальным магнитосопротивлением играет взаимодействие носителей заряда с магнитной подсистемой. Переход из ферромагнитной фазы в парамагнитную может быть как переходом второго рода (La-Sr и La-Ba кристаллы, а также $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x < x_{\text{tr}}$), так и переходом первого рода ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x > x_{\text{tr}}$).

Если при низких температурах La-Sr или La-Ba манганит находится в металлической фазе, переход в полупроводниковую фазу происходит в ферромагнитном состоянии при заметном удалении от точки Кюри. В окрестности T_C и в парамагнитном состоянии все указанные манганиты находятся в полупроводниковой фазе, а изменение сопротивления в магнитном поле происходит благодаря уменьшению энергии активации при увеличении намагниченности. По этой же причине изменяется сопротивление в La-Ca кристаллах, когда магнитный переход является переходом второго рода.

Если реализуется магнитный переход первого рода, металлическая фаза существует вплоть до области магнитного перехода, где металлическая и полупроводниковая фазы сосуществуют. Эффект колоссального магнитосопротивления в этом случае имеет место из-за увеличения температуры Кюри в магнитном поле, которое приводит к росту объема металлической фазы.

Взаимодействие носителей заряда с решеткой приводит к формированию поляронов только при достаточно низких уровнях легирования — во всяком случае,

когда концентрация двухвалентного элемента заметно меньше концентрации, при которой происходит переход металл—полупроводник. Поскольку КМС эффект наблюдается и при $x > x_c$, наличие поляронов не является необходимым для реализации КМС эффекта.

Сосуществование полупроводниковой и металлической фаз в манганитах в области магнитного фазового перехода и при более низких температурах не вызывает сомнений. Однако, в случаях, когда удастся оценить объем металлических включений в полупроводниковой матрице слабо легированных La-Sr или La-Ba манганитов, оказывается, что эти включения занимают очень малую часть кристалла, и, следовательно, их наличие не может объяснить эффект колоссального магнетосопротивления, который в этих кристаллах наблюдается.

Литература к главе 5

1. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
2. J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnár, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
3. M. B. Salamon, M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
4. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, В. В. Устинов, УФН **188**, 801 (2018).
5. P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio et al., Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
6. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, H. Yoshizawa, Phys. Rev. B **53**, R14709 (1996).
7. A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kumai et al., Phys. Rev. B **54**, 1716 (1996).
8. B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski et al., Phys. Rev. B **60**, 7006 (1999).
9. B. Dabrowski, K. Rogacki, X. Xiong et al., Phys. Rev. B **58**, 2716 (1998).
10. K. H. Kim, M. Uehara M, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, *Colossal magnetoresistive manganites*, Ed. T. Chatterji, Springer, Dordrecht (2004), P. 131; arXiv: cond-mat/0212113.
11. G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa et al., Phys. Rev. B **64**, 104421 (2001).
12. E. Rozenberg, M. Auslender, A. I. Shames et al., App. Phys. Lett. **92**, 222506 (2008).
13. R. I. Zainullina, N. G. Bebenin, V. V. Ustinov et al., Phys. Rev. B **76**, 014408 (2007).
14. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
15. Y. Moritomo, T. Akimoto, A. Nakamura et al., Phys. Rev. B **58**, 5544 (1998).
16. Y. Tomioka, T. Ito, A. Sawa, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024703 (2015).
17. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, V. V. Ustinov, Y. M. Mukovskii, J. Magn. Magn. Mater. **322** 963 (2010).
18. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, V. V. Ustinov, Y. M. Mukovskii, J. Magn. Magn. Mater. **354** 76 (2014).
19. W. Jiang, X. Zhou, G. Williams et al., Phys. Rev. B **77**, 064424 (2008).
20. J. Fan, L. Ling, B. Hong et al., Phys. Rev. B **81**, 144426 (2010).
21. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina., N. S. Bannikova et al., Phys. Rev. B **78**, 064415 (2008).
22. W. E. Pickett, D. J. Singh, Phys. Rev. B **53**, 1146 (1996).
23. I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura, Phys. Rev. B **53**, 7158 (1996).
24. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова и др., ЖЭТФ **121**, 412 (2002).
25. W. E. Pickett, D. J. Singh, J. Magn. Magn. Mater. **172**, 237 (1997).
26. D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, Phys. Rev. B **57**, 12751 (1998).
27. E. A. Livesay, R. N. West, S. B. Dugdale et al., J. Phys. Condens. Matter **11**, L279 (1999).
28. T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 3203 (1998).
29. T. Okuda, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. B **61**, 8009 (2000).

30. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, N. S. Chusheva et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e111 (2006).
31. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, V. V. Mashkautsan et al., *Phys. Rev. B* **69**, 104434 (2004).
32. N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline solids*, Clarendon Press, Oxford (1979).
33. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
34. N. G. Bebenin, R. I. Zainullina, N. S. Chusheva et al., *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 5433 (2005).
35. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, Н. С. Чушева и др., *ФММ* **103**, 271 (2007).
36. N. G. Bebenin, V. V. Ustinov, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 6301 (1998).
37. M. Tokunaga, N. Miura, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **59**, 11151 (1999).
38. Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, Н. С. Банникова и др., *ФММ* **108**, 243 (2009).
39. M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky et al., *Science* **285**, 1540 (1999).
40. N. G. Bebenin, N. N. Loshkareva, A. A. Makhnev et al., *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 096003 (2010).
41. R. Rauer, M. Rübhausen, K. Dörr, *Phys. Rev. B* **73**, 092402 (2006).
42. K. Takenaka, R. Shiozaki, S. Sugai, *Phys. Rev. B* **65**, 184436 (2002).
43. Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова и др., *ЖЭТФ* **121**, 412 (2002).
44. E. V. Mostovshchikova, N. N. Loshkareva, N. G. Bebenin, Ya. M. Mukovskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e144 (2006).
45. E. V. Mostovshchikova, *Sol. State Commun.* **150** 1884 (2010).
46. E. V. Mostovshchikova, N. G. Bebenin, N. N. Loshkareva, *Phys. Rev. B* **70**, 012406 (2004).

Часть II

Теория магнетизма и моделирование магнитных систем

Глава 6

Современное модельное описание магнетизма

В. Ю. Ирхин

Введение

Проблема двойственной природы электронных состояний в кристалле, проявляющих как зонные, так и атомные черты, — до сих пор одна из центральных в физике твердого тела. Особенно существенна эта проблема для описания поведения d -электронов. В частности, именно в переходных металлах, их сплавах и соединениях наблюдается столь важное явление сильного магнетизма, обусловленное формированием локальных магнитных моментов вследствие межэлектронного взаимодействия.

Уже в 20–30-е годы XX века были достигнуты первые успехи теории металлов в рамках новой квантовой механики — после открытия статистики Ферми. В рамках приближения свободных электронов, а затем одноэлектронной зонной теории — в работах Паули, Блоха, Вильсона, Пайерлса, Зоммерфельда — было дано объяснение парамагнетизма, поведения теплоемкости и кинетических свойств [1]. Однако для описания ферромагнетизма и ряда других явлений (например, перехода металл–изолятор) эти представления оказались недостаточными. С другой стороны, попытки использовать для магнитных металлов модель Дирака–Гейзенберга, основанную на атомной картине локализованных спинов, также не дали хороших результатов (в частности, она была не в состоянии объяснить дробные значения магнитных моментов). Таким образом, потребовался определенный синтез модели Гейзенберга и одноэлектронной зонной модели.

В 1934 году была предложена полярная модель Шубина и Вонсовского [2], а в 1946 году — s – d обменная модель [3, 4]. Обе эти модели сыграли исключительно важную роль в теоретическом описании d - и f -металлов и их соединений.

Работы Шубина и Вонсовского по полярной модели [2] были опубликованы в престижном английском журнале *Proceedings of the Royal Society* и (в более подробном изложении) в харьковском журнале *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, выходившем на немецком языке; их русский перевод можно найти в книге [5]. В этих статьях была намечена программа на много лет вперед, которая целиком не выполнена до сих пор: построение систематической теории металлов, позволяющей рассматривать их электрические и магнитные свойства одновременно, и выбор подходящей системы приближений.

В данной главе рассмотрена эволюция идей многоэлектронных моделей, которые были заложены и развиты в работах С. В. Вонсовского, его коллег и учеников.

Мы ограничимся модельными аспектами теории металлов, хотя в настоящее время широко используются как первопринципные зонные расчеты, так и попытки их комбинации с многоэлектронными моделями (что позволяет значительно улучшить учет корреляционных эффектов). Изложение будет придерживаться классических теоретико-полевых методов (преимущественно метода двухвременных запаздывающих функций Грина, в том числе для многоэлектронных операторов). Во время написания первых работ Шубина и Вонсовского этих наглядных аналитических методов, основанных на представлении вторичного квантования, еще не было (под рукой был только громоздкая техника слэтеровских детерминантов), и их последующее применение позволило существенно продвинуться в понимании многоэлектронных эффектов. Следует также отметить, что, несмотря на имеющиеся принципиальные трудности (в особенности так называемая «проблема знака», обусловленная фермиевской статистикой), в последнее время достигнуты существенные успехи в прямых численных расчетах многоэлектронных систем квантовым методом Монте-Карло (см., например, [6]). Они, однако, пока далеко не достаточны, чтобы заменить аналитические модельные подходы.

Данная глава в значительной мере продолжает и дополняет фундаментальный обзор [7], где сопоставляются локализованные и делокализованные аспекты поведения электронов в переходных металлах и их сильнокоррелированных соединениях. Теоретическое изложение по возможности сопровождается примерами реальных физических систем. Более подробно физические свойства переходных металлов и систем с сильными корреляциями на их основе рассмотрены в книге [8].

В разделе 6.1 приводится формулировка полярной модели Шубина–Вонсовского и ее частного случая — модели Хаббарда. С использованием формализма углового момента проведено рассмотрение вырожденных атомных состояний, которое существенно в случае d - и f -электронов. Обсуждаются атомное представление, спектр электронных состояний, переход металл–изолятор и ферромагнетизм в системах сильнокоррелированных электронов.

В разделе 6.2 рассмотрена s – $d(f)$ обменная модель Вонсовского, ее обобщения, частные случаи и применения к различным физическим ситуациям. Более подробно обсуждаются редкоземельные металлы, сильные полуметаллические ферромагнетики, решетки Кондо.

6.1. Полярная модель и модель Хаббарда

В работах [2] Шубин и Вонсовский поставили своей целью одновременно описать широкий круг явлений в твердом теле, включая магнетизм и электропроводность. Полярная модель была предложена ими как синтез гомеополлярной модели Гейзенберга, описывающей систему локализованных моментов, и подхода Слэтера для описания многоэлектронной системы металла. В кристалле, где на атом приходится один электрон (или в простейшем примере молекулы водорода, рассмотренном Гайтлером и Лондоном), это означает учет полярных состояний — двоек и дырок, т. е. дважды занятых и пустых узлов. В исходной формулировке модели были учтены перескоки электронов с узла на узел и все типы межэлектронного взаимодействия

Дальнейшее развитие полярная модель получила в работах Боголюбова [9], который вывел ее гамильтониан через последовательное разложение по интегралу перекрытия атомных волновых функций в представлении вторичного квантования. В простейшем случае невырожденной зоны его можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{v_1 \neq v_2, \sigma} t_{v_1 v_2} c_{v_1 \sigma}^\dagger c_{v_2 \sigma} + \frac{1}{2} \sum_{v_1 \sigma_1 \sigma_2} I_{v_1 v_2 v_3 v_4} c_{v_1 \sigma_1}^\dagger c_{v_2 \sigma_2}^\dagger c_{v_4 \sigma_2} c_{v_3 \sigma_1}. \quad (6.1)$$

Здесь $t_{v_1 v_2}$ и $I_{v_1 v_2 v_3 v_4}$ — матричные элементы одноэлектронного переноса и межэлектронного взаимодействия. В частности, $V_{v_1 v_2} = I(v_1 v_2 v_1 v_2)$ — кулоновское взаимодействие на разных узлах (ответственное, например, за зарядовое упорядочение), $J_{v_1 v_2} = -I(v_1 v_2 v_2 v_1)$ — «прямое» обменное взаимодействие (этот член получается перестановкой (обменом) спиновых индексов).

Новый импульс многоэлектронной теории кристалла придали идеи Хаббарда [10–13], выделившего в своей модели наиболее существенную часть кулоновского взаимодействия — сильное отталкивание электронов на одном узле $U = I(vv vv)$. В случае невырожденной зоны ее гамильтониан запишется как

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \quad (6.2)$$

где $t_{\mathbf{k}}$ — зонный спектр. Модель Хаббарда широко использовалась для рассмотрения ферромагнетизма коллективизированных электронов, перехода металл–изолятор и других физических явлений. Несмотря на очевидную простоту, эта модель содержит очень богатую физику и ее строгое исследование является весьма трудной проблемой.

Поскольку в случае сильных корреляций теория возмущений не работает, Хаббард использовал метод двухвременных запаздывающих функций Грина, разработанный Боголюбовым и Тябликовым. Предложенная им схема расщепления на разных узлах позволила получить формальный переход от зонной к атомной картине. Стартуя с атомного предела, Хаббард нашел интерполяционное решение, описывающее как атомный, так и зонный пределы для s -состояний [10]; затем он рассмотрел простую модель вырожденных зон [11]. В то же время интерполяционное описание оказалось в значительной мере иллюзорным. (в частности, корреляционное расщепление в спектре сохраняется при сколь угодно малых U , неудовлетворительно описываются ферромагнитные решения).

В третьей работе Хаббарда [12] рассмотрено улучшенное расщепление — одноузельное приближение, аналогичное теории неупорядоченных сплавов, позволяющее учесть одноузельные корреляции и поправки на резонансное уширение и рассеяние. Оно позволило, в частности, получить переход металл–изолятор. Однако и ему присущи недостатки — переоценка затухания, отсутствие фермижикостного поведения.

В работе [13] Хаббард предложил общий формализм многоэлектронных X -операторов (атомное представление), который позволяет учесть внутриатомные взаимодействия в нулевом приближении (этот метод детально обсуждается в обзоре [14] и монографии [8]).

В отсутствие стандартного малого параметра стандартные диаграммные подходы здесь оказались неприменимыми, а успех нестандартных диаграммных техник [15] — весьма ограниченным в силу неоднозначности их правил.

В работах [16–18] методом уравнений движения было развито разложение по обратному координационному числу $1/z$, которое позволило последовательно учесть вклады спиновых и зарядовых флуктуаций, а также фермиевских возбуждений, однако оно также встретилось с рядом трудностей в случае парамагнитного состояния.

Второе дыхание модель Хаббарда получила после открытия высокотемпературных сверхпроводников, поскольку позволяла описать движение носителей тока в медь-кислородных плоскостях.

Для описания электронных состояний в CuO_2 -плоскостях перовскитов могут быть использованы и более сложные многозонные модели, например так называемая модель Эмери:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\varepsilon p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} + \Delta d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}}(p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma})] + U \sum_i d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}, \quad (6.3)$$

где ε и Δ — положения p - и d -уровней для Cu- и O-ионов соответственно. \mathbf{k} -зависимость матричных элементов p – d гибридизации для квадратной решетки имеет вид

$$V_{\mathbf{k}} = 2V_{pd} \sqrt{\sin^2 k_x + \sin^2 k_y}. \quad (6.4)$$

При $|V_{pd}| \ll \varepsilon - \Delta$ гамильтониан (6.3) приводится каноническим преобразованием [19] к модели Хаббарда с сильным кулоновским отталкиванием и эффективными интегралами перескока Cu–Cu

$$t_{\text{eff}} = \frac{V_{pd}^2}{\varepsilon - \Delta}. \quad (6.5)$$

6.1.1. Атомное представление и метод многоэлектронных операторов

Вывод и анализ уравнений полярной модели для случая s -зоны был дан в оригинальных работах [2] и далее в статьях и обзорах [7, 20]. Здесь мы обсудим более общий случай вырожденных электронных состояний на узле, поскольку такое вырождение важно для переходных металлов и их соединений. Однако вначале, как и в работах Шубина и Вонсовского [2], рассмотрим многоэлектронные (МЭ) волновые функции и процедуру вторичного квантования для систем с сильными межузельными кулоновскими корреляциями.

При переходе к стандартному представлению вторичного квантования МЭ волновые функции кристалла $\Psi(x_1 \dots x_N)$ ($x = \{\mathbf{r}_i s_i\}$, s_i — спиновые координаты) выбираются в виде линейных комбинаций слэтеровских определителей. Последние состоят из одноэлектронных волновых функций $\psi_\lambda(x)$ ($\lambda = \{\nu\gamma\}$, ν — индексы ячеек в решетке, а γ — одноэлектронные наборы квантовых чисел):

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_N} c(\lambda_1 \dots \lambda_N) \Psi_{\lambda_1 \dots \lambda_N}(x_1 \dots x_N), \quad (6.6)$$

где

$$\Psi_{\lambda_1 \dots \lambda_N}(x_1 \dots x_N) = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P \prod_i \psi_{\lambda_i}(x_i), \quad (6.7)$$

а P пробегает всевозможные перестановки x_i . Разложение (6.6) справедливо при условии, что система функций ψ_λ полная [9]. Представление вторичного квантования вводится путем использования одноэлектронных чисел заполнения n_λ в качестве новых переменных:

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{\{n_\lambda\}} c(\dots n_\lambda \dots) \Psi_{\{n_\lambda\}}(x_1 \dots x_N). \quad (6.8)$$

Тогда величина $c(\dots n_\lambda \dots)$ играет роль новой волновой функции. Одноэлектронные операторы рождения и уничтожения Ферми определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} a_\lambda c(\dots n_\lambda \dots) &= (-1)^{n_\lambda} c(\dots n_\lambda - 1 \dots), \\ a_\lambda^\dagger c(\dots n_\lambda \dots) &= (-1)^{n_\lambda} (1 - n_\lambda) c(\dots n_\lambda + 1 \dots), \end{aligned} \quad (6.9)$$

причем

$$\eta_\lambda = \sum_{\lambda' > \lambda} n_{\lambda'}, \quad a_\lambda^\dagger a_\lambda = \hat{n}_\lambda.$$

Теперь попробуем обобщить этот метод, вводя для одноузельной (атомной) задачи квантовые числа электронных групп.

С физической точки зрения ясно, что межэлектронные корреляции наиболее важны для электронов одной и той же атомной оболочки (эквивалентных электронов). Современная теория атомных спектров базируется на формализме Рака для угловых моментов (см., например, [21]). Эта мощная математическая методика (отметим, что она может быть обобщена на случай кристаллического поля, расщепляющего атомные термы [22]) вводит представление многоэлектронных квантовых чисел $\Gamma = \{S L \mu M\}$ вместо одноэлектронных $\gamma = \{l m \sigma\}$, причем

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$$

суть полные спиновый и орбитальный угловые моменты, а μ и M — их проекции. Тогда многочисленные возможные комбинации наборов γ для частично занятой оболочки заменяются наборами Γ . Общее количество МЭ состояний то же самое, но энергетическое вырождение снято, так что в большинстве физических задач можно сохранить только самый низкий МЭ терм. Согласно правилам Хунда, он соответствует максимальным L и S . В рамках такого подхода проблема электростатического взаимодействия в системе сводится к вычислению нескольких интегралов Слэтера $F^{(p)}$, которые могут быть рассчитаны с использованием атомных волновых функций [23] или определены из экспериментальных данных.

Объединяя электроны на каждом узле в решетке ($\Lambda = \{\nu \Gamma\}$), получим

$$\Psi(x_1 \dots x_N) = \sum_{\{N_\lambda\}} c(\dots N_\lambda \dots) \Psi_{\{N_\lambda\}}(x_1 \dots x_N). \quad (6.10)$$

В случае конфигурации эквивалентных электронов l^n с одинаковым орбитальным квантовым числом МЭ волновая функция электронной группы определяется следующим рекуррентным соотношением (см. [21]):

$$\Psi_{\Gamma_n}(x_1 \dots x_N) = \sum_{\Gamma_{n-1}, \gamma} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \Psi_{\Gamma_{n-1}}(x_1 \dots x_{n-1}) \Psi_\gamma(x_n), \quad (6.11)$$

где C — коэффициенты Клебша—Гордана. В случае LS -связи используем обозначения

$$C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \equiv C_{L_{n-1} M_{n-1}, l m}^{L_n M_n} C_{S_{n-1} \mu_{n-1}, \frac{1}{2} \sigma}^{S_n \mu_n}, \quad (6.12)$$

где суммирование по $\gamma = \{l m \sigma\}$ (опускаем для краткости главное квантовое число) стоит вместо суммирования по одноэлектронным орбитальным проекциям m и спиновым проекциям σ , но не по l . Величины $G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} \equiv G_{S_{n-1} L_{n-1} \alpha_{n-1}}^{S_n L_n \alpha_n}$ называются генеалогическими коэффициентами (α — дополнительные квантовые числа, которые

отличают различные состояния с совпадающими S, L , например, число «сеньорити», введенное Рака). Они не зависят от проекций момента импульса, а величины $(G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n})^2$ имеют смысл вкладов термина Γ_{n-1} в формирование термина Γ_n .

Если добавленный электрон принадлежит другой оболочке, можно записать

$$\Psi_{\Gamma_n}(x_1 \dots x_n) = n^{-1/2} \sum_{i, \Gamma_{n-1}, \gamma} (-1)^{n-i} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \Psi_{\Gamma_{n-1}}(x_1 \dots x_{i-1}, x_{i+1} \dots x_{n-1}) \Psi_{\gamma}(x_i), \quad (6.13)$$

так что, в отличие от случая эквивалентных электронов, здесь дополнительная антисимметризация необходима. Следует иметь в виду, что такое представление МЭ функций и операторов, которые описывают несколько электронных оболочек, работает в теории твердого тела лишь при условии, что взаимодействие между оболочками велико по сравнению с зонными энергиями.

Волновая функция всего кристалла (6.10) может быть теперь получена как антисимметризованное произведение МЭ функций для электронных групп. По аналогии с (6.11), (6.13) можно ввести МЭ операторы рождения для электронных групп [24]. Для эквивалентных электронов и при добавлении электрона из другой оболочки соответственно имеем

$$A_{\Gamma_n}^{\dagger} = n^{-1/2} \sum_{\Gamma_{n-1}, \gamma} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} a_{\gamma}^{\dagger} A_{\Gamma_{n-1}}^{\dagger}, \quad A_{\Gamma_n}^{\dagger} = \sum_{\Gamma_{n-1}, \gamma} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} a_{\gamma}^{\dagger} A_{\Gamma_{n-1}}^{\dagger}. \quad (6.14)$$

Антисимметрия функций $|\Gamma_n\rangle = A_{\Gamma_n}^{\dagger}|0\rangle$ обеспечивается антикоммутацией ферми-операторов. Используя соотношения ортогональности для коэффициентов Клебша–Гордана и генеалогических коэффициентов, легко получить $\langle 0|A_{\Gamma'} A_{\Gamma}^{\dagger}|0\rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'}$. Однако при $m < n$ имеем $A_{\Gamma_m} A_{\Gamma_n}^{\dagger}|0\rangle \neq 0$. Поэтому операторы (6.14), (6.14) удобны только для работы с конфигурациями с фиксированным числом электронов (скажем, в гомеоплярной модели Гайтлера–Лондона). Для рассмотрения проблемы с перемещением электронов между оболочками или узлами удобно определить новые МЭ операторы рождения, которые содержат проекционные множители, введенные в [14, 25]:

$$\tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} = A_{\Gamma}^{\dagger} \prod_{\gamma} (1 - \hat{n}_{\gamma}). \quad (6.15)$$

Формально произведение в (6.15) идет по всем допустимым одноэлектронным состояниям γ . Однако в силу тождества $a_{\gamma}^{\dagger} \hat{n}_{\gamma} = 0$ достаточно сохранить только те γ , которые не входят в соответствующие произведения операторов в A_{Γ} . Теперь получаем

$$\tilde{A}_{\Gamma} \tilde{A}_{\Gamma'}^{\dagger} = \delta_{\Gamma\Gamma'} \prod_{\gamma} (1 - \hat{n}_{\gamma}), \quad \tilde{A}_{\Gamma} \tilde{A}_{\Gamma'} = \tilde{A}_{\Gamma'}^{\dagger} \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} = 0 \quad (|\Gamma\rangle \neq 0). \quad (6.16)$$

Таким образом, можно прийти к представлению МЭ чисел заполнения N_{Γ} на данном узле:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{\Gamma} |\Gamma'\rangle &= \delta_{\Gamma\Gamma'} |0\rangle, & \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} |\Gamma'\rangle &= \delta_{\Gamma\Gamma'} |\Gamma\rangle, \\ \tilde{A}_{\Gamma}^{\dagger} \tilde{A}_{\Gamma} &= \hat{N}_{\Gamma}, & \hat{N}_{\Gamma} |\Gamma\rangle &= \delta_{\Gamma\Gamma'} |\Gamma\rangle, & \sum_{\Gamma} \hat{N}_{\Gamma} &= 1. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Подчеркнем, что, вводя МЭ операторы, которые зависят от всех одноэлектронных квантовых чисел (как занятых, так и свободных состояний), мы делаем следующий шаг в квантово-полевом описании после обычного вторичного квантования. В принципе оно возможно и за пределами одноатомной задачи. Здесь снова

(как и при обсуждении полярной модели) полезно рассмотрение простых модельных систем типа молекулы водорода, а также сравнение с приближениями типа Хартри—Фока (в точном смысле, как оно используется в атомной теории). Вообще говоря, следует использовать многоэлектронные волновые функции, которые не сводятся к слэтеровским детерминантам и не факторизуются на одноэлектронные.

При практических вычислениях удобно перейти от МЭ операторов рождения и уничтожения к X -операторам Хаббарда $X(\Gamma, \Gamma') = \tilde{A}_\Gamma^\dagger \tilde{A}_{\Gamma'}$, которые переводят состояние Γ' в состояние Γ . Такие операторы впервые были предложены в [13] аксиоматическим способом как обобщенные проекционные операторы:

$$X(\Gamma, \Gamma') = |\Gamma\rangle\langle\Gamma'|, \quad \sum_{\Gamma} X(\Gamma, \Gamma) = 1, \quad (6.18)$$

где $|\Gamma\rangle$ — точные собственные состояния гамильтониана. При этом произвольный оператор \hat{O} , действующий на электроны на данном узле i , выражается через X -операторы так:

$$\hat{O} = \sum_{\Gamma\Gamma'} \langle\Gamma|\hat{O}|\Gamma'\rangle X(\Gamma, \Gamma'). \quad (6.19)$$

Использование введенных выше операторов электронных конфигураций позволяет получить явные выражения для X -операторов через одноэлектронные операторы:

$$X(\Gamma, 0) = \tilde{A}_\Gamma^\dagger, \quad X(\Gamma, \Gamma) = \hat{N}_\Gamma. \quad (6.20)$$

Например, рассмотрим простейший случай s -электронов, где $\gamma = \sigma = \pm(\uparrow, \downarrow)$, $\Gamma = 0, \sigma, 2$ и $|0\rangle$ — свободное состояние (дырка), а $|2\rangle$ — дважды занятое синглетное состояние на узле. Тогда

$$\begin{aligned} X(0, 0) &= (1 - \hat{n}_\uparrow)(1 - \hat{n}_\downarrow), & X(2, 2) &= \hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow, & X(2, 0) &= a_\uparrow^\dagger a_\downarrow^\dagger, \\ X(\sigma, \sigma) &= \hat{n}_\sigma(1 - \hat{n}_{-\sigma}), & X(\sigma, -\sigma) &= a_\sigma^\dagger a_{-\sigma}, \\ X(\sigma, 0) &= a_\sigma^\dagger(1 - \hat{n}_{-\sigma}), & X(2, \sigma) &= -\sigma a_{-\sigma}^\dagger \hat{n}_\sigma. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Как следует из (6.16), правила умножения, постулированные Хаббардом [13], имеют вид

$$X(\Gamma, \Gamma')X(\Gamma'', \Gamma''') = \delta_{\Gamma'\Gamma''} X(\Gamma, \Gamma'''). \quad (6.22)$$

X -операторы можно подразделить на операторы бозе- и ферми-типа: они соответственно меняют количество электронов на узле на четное и нечетное число, а на разных узлах решетки коммутируют и антикоммутируют. На одном узле X -операторы обладают значительно более сложной алгеброй (точнее говоря, супералгеброй) коммутационных и антикоммутационных соотношений, чем фермиевские и бозевские операторы [26]. Имеются попытки использовать соответствующие динамические симметрии за пределами атомной задачи [27].

Из (6.14) получаем представление

$$a_\gamma^\dagger = \sum_n n^{1/2} \sum_{\Gamma_n \Gamma_{n-1}} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} X(\Gamma_n, \Gamma_{n-1}). \quad (6.23)$$

В частности, для s -электронов

$$a_\sigma^\dagger = X(\sigma, 0) + \sigma X(2, -\sigma). \quad (6.24)$$

В работах Шубина и Вонсовского было использовано квазиклассическое приближение. Оно по существу состоит в замене X -операторов s -числовыми функциями, определяющими амплитуду вероятности пребывания узла в состоянии однократно занятого узла, двойки или дырки:

$$X_i(+, 0) \rightarrow \varphi_i^* \Psi_i, \quad X_i(2, -) \rightarrow \Phi_i^* \psi_i, \quad X_i(2, 0) \rightarrow \Phi_i^* \Psi_i \quad (6.25)$$

с дополнительным условием

$$|\varphi_i|^2 + |\psi_i|^2 + |\Phi_i|^2 + |\Psi_i|^2 = 1.$$

Это соответствует определению полной энергии системы из вариационного принципа с волновой функцией

$$\phi = \prod_i (\varphi_i^* X_i(+, 0) + \psi_i^* X_i(-, 0) + \Phi_i^* X_i(2, 0) + \Psi_i^*) |0\rangle. \quad (6.26)$$

Она смешивает возбуждения бозевского и фермиевского типа, а потому не удовлетворяет принципу Паули. Тем не менее, квазиклассическое приближение позволяет грубо описать переход металл–изолятор, что и было проделано впоследствии рядом авторов (см. обзор [7]). Так, в работе Карона и Пратта [28] было даже рассмотрено среднее поле для фермионов, так что фактически на s -числа заменялись не X -операторы, а обычные фермиевские операторы.

Предвосхищая работы Хаббарда, уравнения квазиклассического приближения [2] дают изменение ширины энергетической полосы, а также относительного расположения различных полос в зависимости от числа двоек и магнитного момента (соответствующие результаты в представлении X -операторов рассмотрены ниже). В работах [2], также впервые, по существу введено атомное представление, в дальнейшем детально разработанное в работах [13, 14, 25, 26].

Более строгим и последовательным оказался вариационный метод Гутцвиллера, см. [29]. Соответствующая волновая функция может быть записана как

$$\Psi = \prod_i [1 - (1 - \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow})] |\psi_0\rangle, \quad (6.27)$$

где вариационный параметр g ($0 < g < 1$) учитывает уменьшение вероятности состояний с большим числом двоек, $|\psi_0\rangle$ — волновая функция некоррелированного состояния.

В связи с теорией двумерных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) Андерсон [30] выдвинул идею разделения спиновых и зарядовых степеней свободы электрона, используя для X -операторов представление вспомогательных («auxiliary», «slave») бозевских и фермиевских операторов

$$c_{i\sigma}^\dagger = X_i(\sigma, 0) + \sigma X_i(2, -\sigma) = s_{i\sigma}^\dagger e_i + \sigma d_i^\dagger s_{i-\sigma}. \quad (6.28)$$

Здесь $s_{i\sigma}^\dagger$ — операторы рождения для нейтральных фермионов (спинов), e_i^\dagger , d_i^\dagger — операторы рождения для заряженных бесспиновых бозонов. Физический смысл таких возбуждений можно объяснить следующим образом. Рассмотрим решетку с одним электроном на узле с сильным хаббардовским отталкиванием, так что каждый узел нейтрален. В основном состоянии резонирующих валентных связей (resonating valence bonds, RVB) каждый узел принимает участие в одной связи. Когда связь

нарушается, появляются два неспаренных узла, которые обладают спинами, равными $1/2$. Соответствующие возбуждения (спиноны) не заряжены. Вместе с тем, пустой узел (дырка) в системе несет заряд, но не спин.

Для полузаполненной зоны присутствуют только спионные возбуждения с кинетической энергией порядка $|J|$. При допировании системы дырками возникают носители заряда, которые описываются операторами холонов e_i^\dagger . В простейшей бесщелевой версии гамильтониан системы для квадратной решетки может быть представлен в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} (4t\phi_{\mathbf{k}} - \zeta)e_{\mathbf{k}}^\dagger e_{\mathbf{k}} + 4 \sum_{\mathbf{k}} (\Delta + t\delta)\phi_{\mathbf{k}}(s_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger s_{-\mathbf{k}-\sigma}^\dagger + s_{\mathbf{k}\sigma} s_{-\mathbf{k}-\sigma}) + \dots, \quad (6.29)$$

где $\phi_{\mathbf{k}} = (1/2)(\cos k_x + \cos k_y)$, Δ — параметр порядка состояния RVB, который определен аномальными средними спионных операторов, причем $\delta = \langle e^\dagger e \rangle$ — концентрация дырок, ζ — химический потенциал. Таким образом, возникает состояние спиновой жидкости с подавленным дальним магнитным порядком. При этом в чисто спиновых (недопированных) системах вследствие существования фермиевской поверхности спинов появляются малый энергетический масштаб J и большой линейный член в удельной теплоемкости с $\gamma \sim 1/|J|$ (некоторые экспериментальные данные указывают на присутствие T -линейного члена в непроводящей фазе медь-кислородных систем).

Позже были развиты более сложные варианты теории RVB, которые используют топологическое рассмотрение и аналогии с дробным квантовым эффектом Холла (см., например, [15, 31]). Эти идеи привели к довольно необычным и красивым результатам. Например, показано, что спиноны могут подчиняться дробной статистике, т. е. волновая функция системы приобретает комплексный коэффициент при перестановке двух квазичастиц.

В однородной RVB-фазе (uRVB) $\chi_{ij} = \chi$ для всех связей и вещественно, а щель $\Delta_{ij} = 0$, так что спектр f -фермионов имеет вид $E_{\mathbf{k}} = -2J\chi(\cos k_x + \cos k_y)$. Однако имеются фазы с более низкой энергией, включая d -волновой сверхпроводник [31]. В приближении среднего поля в $t-J$ модели в представлении вспомогательных бозонов $c_{i\sigma}^\dagger \rightarrow X_i(\sigma) \rightarrow f_{i\sigma}^\dagger b_i$, соответствующее теории $U(1)$. Здесь можно ввести спаривания

$$\chi_{ij} = \sum_{\sigma} \langle f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} \rangle, \quad \Delta_{ij} = \langle f_{i\uparrow} f_{j\downarrow} - f_{i\downarrow} f_{j\uparrow} \rangle. \quad (6.30)$$

Более сложные спин-жидкостные фазы получаются при учете $SU(2)$ -инвариантности $t-J$ гамильтониана, что позволяет устранить ряд трудностей теории $U(1)$ [31].

Исходя из конкретной физической задачи и ситуации, используются различные представления для операторов Хаббарда. В работе [34] было предложено представление четырех бозонов $p_{i\sigma}$, e_i , d_i , которые осуществляют проектирование на однократно занятые состояния, дырки и двойки соответственно. В результате гамильтониан Хаббарда принимает вид

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} f_{i\sigma}^\dagger f_{j\sigma} z_{i\sigma}^\dagger z_{j\sigma} + U \sum_i d_i^\dagger d_i, \quad z_{i\sigma} = e_i^\dagger p_{i\sigma} + p_{i-\sigma}^\dagger d_i, \quad (6.31)$$

причем накладываются дополнительные ограничения

$$\sum_{\sigma} p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i + d_i^\dagger d_i = 1, \quad f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} = p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i.$$

Это представление позволило качественно воспроизвести ряд прежних результатов (например, как и квазиклассическое приближение (6.25), получить описание перехода металл—изолятор по Гутцвиллеру).

Для описания допированных купратов было предложено также представление фермиевских допонов $d_{i\sigma}^\dagger$ [32, 33],

$$X_i(0, -\sigma) = -\frac{\sigma}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma'} d_{i\sigma'}^\dagger (1 - n_{i-\sigma'}) [S \delta_{\sigma\sigma'} - (\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{\sigma'\sigma})], \quad (6.32)$$

где $\sigma = \pm 1$, $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$, причем для подсистемы локализованных спинов $S = 1/2$ могут быть использованы как фермиевское спиновое представление, так и бозонное представление Швингера. Учет гибридизации между допонами и фермиевскими спинонами дает описание в рамках эффективной двухзонной модели [32]. Переписывая (6.32) как

$$X_i(0, \sigma) = (d_{i\downarrow}^\dagger f_{i\uparrow}^\dagger - d_{i\uparrow}^\dagger f_{i\downarrow}^\dagger) f_{i\sigma} \quad (6.33)$$

и вводя голонный оператор $e_i = f_{i\uparrow} d_{i\downarrow} - f_{i\downarrow} d_{i\uparrow}$, мы возвращаемся к представлению Андерсона (6.28).

В работе [35] было предложено представление, содержащее два сорта фермиевских операторов — холонов e_i и дублонов d_i , которые соответствуют дыркам и двойкам:

$$\begin{aligned} X_i(+, 0) &= e_i(1 - d_i^\dagger d_i)(1/2 + s_i^z), & X_i(-, 0) &= e_i(1 - d_i^\dagger d_i)s_i^-, \\ X(2, -) &= d_i^\dagger(1 - d_i^\dagger d_i)s_i^+, & X(2, +) &= d_i^\dagger(1 - d_i^\dagger d_i)(1/2 + s_i^z). \end{aligned} \quad (6.34)$$

При этом операторы физических спинов связаны с псевдоспиновыми операторами s_i^α соотношением $\mathbf{S}_i = \mathbf{s}_i(1 - d_i^\dagger d_i - e_i^\dagger e_i)$. Ранее рассматривались различные частные случаи этого представления, соответствующие пределу больших U (t - J модели, см. обзор [36]). В дальнейшем были предложены также суперсимметричные представления [37]. Отметим, что в теоретико-полевых подходах оказалось полезным обобщение обычной модели Хаббарда на N «цветов», которое позволяет выполнить $1/N$ -разложение по обратной кратности вырождения.

При увеличении силы корреляций в МЭ системах происходит смена статистики элементарных возбуждений с зонной на атомную, которая проявляется как переход металл—изолятор (формирование хаббардовских подзон). Формальное описание такого перехода оказывается крайне сложным. Для решения этой проблемы, в частности, предлагалось смешивание базиса из обычных одноэлектронных и многоэлектронных X -операторов, а также использовалось конструкция башни симметрии [27].

Операторы спинового и углового момента в чисто локализованных системах также могут быть представлены через X -операторы. Учитывая выражения для матричных элементов углового момента, находим для циклических компонент вектора $\mathbf{I} = \mathbf{S}, \mathbf{L}, \mathbf{J}$

$$I^+ = \sum_M \gamma_I(M) X(M+1, M), \quad I^z = \sum_M M X(M, M), \quad \gamma_I(M) = \sqrt{(I-M)(I+M+1)}. \quad (6.35)$$

Использование операторов Хаббарда дает возможность простым способом получить главные результаты теории гейзенберговских магнетиков. В частности, этот

формализм позволяет учесть сильную одноионную магнитную анизотропию в нулевом приближении [8, 38]. Гамильтониан модели Гейзенберга с произвольной одноузельной анизотропией имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mathcal{H}_a. \quad (6.36)$$

В представлении X -операторов гамильтониан анизотропии принимает диагональный вид. В случае анизотропии типа легкая ось имеем

$$\mathcal{H}_a = - \sum_i [\varphi(S_i^z) + HS_i^z] = - \sum_{iM} [\varphi(M) + HM] X_i(M, M), \quad (6.37)$$

где H — магнитное поле. Удобно ввести коммутаторные функции Грина

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}, \quad G_{\mathbf{q}M}(\omega) = \langle\langle X_{\mathbf{q}}(M+1, M) | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega}. \quad (6.38)$$

Запишем уравнение движения, в котором выполним простейшее расщепление, соответствующее расщеплению Тябликова на различных узлах решетки

$$\begin{aligned} (\omega - H - \varphi(M+1) + \varphi(M) + 2J_0 \langle S^z \rangle) G_{\mathbf{q}M}(\omega) = \\ = \gamma_S(M)(N_{M+1} - N_M)[1 + J_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(\omega)], \end{aligned} \quad (6.39)$$

где $N_M = \langle X(M, M) \rangle$. После суммирования по M получаем

$$G_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{\Phi_S(\omega)}{1 - J_{\mathbf{q}} \Phi_S(\omega)}, \quad \Phi_S(\omega) = \sum_M \frac{\gamma_S^2(M)(N_{M+1} - N_M)}{\omega - H - \varphi(M+1) + \varphi(M) + 2J_0 \langle S^z \rangle}. \quad (6.40)$$

Спектр возбуждений определяется полюсом (6.40) и содержит $2S$ ветвей. Выражения (6.39), (6.40) позволяют вычислить числа заполнения N_M и получить самосогласованное уравнение для намагниченности. Еще более интересными оказываются результаты в случае анизотропии типа легкая плоскость и кубических кристаллов [38].

Современные исследования квантовых двумерных антиферромагнетиков с локализованными спинами (см., например, [39]) демонстрируют очень красивую физику; при этом фазовая диаграмма является очень богатой — она включает как магнитоупорядоченные фазы, так и состояние спиновой жидкости. Интересно, что эта проблема сводится к двумерному бозе-газу в магнитном поле [15].

6.1.2. Электронный спектр в модели Хаббарда и переход металл—изолятор

Обсудим теперь полный гамильтониан многоэлектронной системы кристалла. Для перехода к представлению вторичного квантования в случае вырожденных электронных зон можно использовать приближение сильной связи, предполагая, что зоны происходят из атомных волновых функций

$$\varphi_{lm\sigma}(x) = \varphi_{lm}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(s) = R_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \chi_{\sigma}(s), \quad (6.41)$$

где s — спиновая координата, R_l — радиальная волновая функция, Y — сферическая гармоника, $\hat{\mathbf{r}} = (\theta, \phi)$, l и m — орбитальное и магнитное квантовые числа. Тогда гамильтониан примет вид (6.2) с заменой $v_i \rightarrow v_i l_i m_i$. Следует, однако, иметь в виду, что атомные функции не удовлетворяют условию ортогональности для различных узлов \mathbf{v} , которое должно выполняться для процедуры вторичного квантования.

Проще всего использовать процедуру ортогонализации, предложенную Боголюбовым [9]. С точностью до первого порядка по перекрытию атомных функций ортогонализированные функции имеют вид

$$\Psi_{vlm}(\mathbf{r}) = \varphi_{vlm}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{v' \neq v} \sum_{l'm'} \varphi_{v'l'm'}(\mathbf{r}) \int \varphi_{v'l'm'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{vlm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (6.42)$$

Запишем гамильтониан в многоэлектронном представлении, учитывая одноузельное кулоновое отталкивание и межузельный перенос электронов (что соответствует модели Хаббарда):

$$\mathcal{H} = \sum_{\Gamma} E_{\Gamma} X_{\Gamma}(\Gamma, \Gamma) + \sum_{v_1 \neq v_2} \sum_{\Gamma_n \Gamma_{n-1} \Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}} B_{v_1 v_2}(\Gamma_n \Gamma_{n-1}, \Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}) X_{v_1}(\Gamma_n \Gamma_{n-1}) X_{v_2}(\Gamma_{n'} \Gamma_{n'-1}). \quad (6.43)$$

В пренебрежении зависимостью энергии терма от МЭ квантовых чисел имеем

$$E_{\Gamma} = \frac{1}{2} n(n-1) F^{(0)}(II), \quad (6.44)$$

где $F^{(p)}$ — интегралы Слэтера. Учет таких вкладов с $p = 2, 4, \dots$ дают зависимость энергии термов от МЭ квантовых чисел S, L в соответствии с правилом Хунда.

Многоэлектронные интегралы переноса содержат вклад, связанный с матричными элементами электростатического взаимодействия для $v_1 \neq v_3, v_2 = v_4$ (ср. (6.1)). В частности, для s -зон (в модели (6.1)) имеем

$$\mathcal{H} = U \sum_{\nu} X_{\nu}(2, 2) + \sum_{v_1 v_2 \sigma} \{ t_{v_1 v_2}^{(00)} X_{v_1}(\sigma, 0) X_{v_2}(0, \sigma) + t_{v_1 v_2}^{(22)} X_{v_1}(2, \sigma) X_{v_2}(\sigma, 2) + \sigma t_{v_1 v_2}^{(02)} [X_{v_1}(\sigma, 0) X_{v_2}(-\sigma, 2) + X_{v_1}(2, -\sigma) X_{v_2}(0, \sigma)] \}, \quad (6.45)$$

где $U = I_{v\nu v\nu} = F^{(0)}(00)$ — параметр Хаббарда,

$$t_{v_1 v_2}^{(00)} = t_{v_1 v_2}, \quad t_{v_1 v_2}^{(22)} = t_{v_1 v_2} + 2I_{v_1 v_1 v_2 v_1}, \\ t_{v_1 v_2}^{(02)} = t_{v_1 v_2}^{(20)} = t_{v_1 v_2} + I_{v_1 v_1 v_2 v_1} \quad (6.46)$$

суть интегралы переноса для дырок и двоек и интеграл рождения дырок и двоек; в соответствии с (6.42)

$$I_{v_1 v_1 v_2 v_1} = \tilde{I}_{v_1 v_1 v_2 v_1} - \frac{U}{2} \int \varphi_{v_2}(\mathbf{r}) \varphi_{v_1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.47)$$

где интегралы \tilde{I} вычисляются для атомных функций φ .

Зависимость интегралов переноса от атомных МЭ термов может быть менее тривиальной, если использовать при решении атомной проблемы более сложные подходы, чем в разделе 6.1.1. Например, общее приближение Хартри–Фока (см. [21]) дает радиальные одноэлектронные функции, которые явно зависят от атомных термов. В некоторых вариационных подходах многоэлектронной атомной теории (см. [40]) МЭ волновые функции не факторизуются на одноэлектронные. Поэтому интегралы переноса должны быть вычислены с использованием МЭ волновых функций, как обсуждалось выше. В частности, для s -зон интегралы (6.46)

могут отличаться даже в пренебрежении межатомным кулоновским взаимодействием и неортогональностью. Кроме этого, может потребоваться многоэлектронный подход, который принимает во внимание взаимодействие различных электронных оболочек.

Приведем еще выражение для параметра прямого обмена в случае невырожденной зоны [41] (в общем случае матричные элементы обменного и кулоновского взаимодействия могут быть выражены через коэффициенты Клебша—Гордана [8, 42]):

$$J_{v_1 v_2} = -I_{v_1 v_2 v_2 v_1} = \tilde{J}_{v_1 v_2} + 2\gamma_{v_1 v_2} L_{v_1 v_2} - \frac{1}{2}(U + Q_{v_1 v_2})\gamma_{v_1 v_2}^2, \quad (6.48)$$

где

$$\tilde{J}_{v_1 v_2} = -\tilde{I}_{v_1 v_2 v_2 v_1}, \quad L_{v_1 v_2} = \tilde{I}_{v_1 v_1 v_2 v_1}, \quad \gamma_{v_1 v_2} = \int d\mathbf{r} \varphi_{v_2}^*(\mathbf{r})\varphi_{v_1}(\mathbf{r}). \quad (6.49)$$

Кроме «потенциального» обмена типа (6.48) рассмотрим «кинетическое» обменное взаимодействие, которое появляется во втором порядке теории возмущений по переносу. В приближении (6.44) имеем

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{v_1 v_2} \left\{ \frac{\tilde{I}_{v_1 v_2}^2(I|0)}{F^{(0)}(I|)} \right\} \{n_1 n_2 + 4(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2) - (2l + 1)(n_1 + n_2)\}. \quad (6.50)$$

Этот механизм приводит к антиферромагнитному взаимодействию, т. к. выигрыш в кинетической энергии достигается при антипараллельной ориентации спинов электронов. Численные расчеты (см., например, [4]) показывают, что при реалистических межатомных расстояниях данный вклад, как правило, преобладает над ферромагнитным потенциальным обменом. Таким образом, модель локализованных спинов не объясняет ферромагнетизм металлов группы железа.

Теперь запишем гамильтониан модели Хаббарда с сильными корреляциями в более простом виде

$$\mathcal{H} = \sum_{k m \sigma} t_{\mathbf{k}} a_{k m \sigma}^\dagger a_{k m \sigma} + \sum_{\Gamma} E_{\Gamma} X_{\Gamma}(\Gamma, \Gamma). \quad (6.51)$$

Здесь мы не учитываем зависимость интегралов переноса от m , т. е. пренебрегаем эффектами кристаллического поля. Такое приближение позволяет в простейшем случае рассмотреть эффекты многоэлектронной термовой структуры в спектре. Разумеется, оно является не слишком реальным, поскольку орбитальные моменты в твердом теле обычно в значительной степени заморожены [8, 14].

Рассмотрим одноэлектронную функцию Грина. Согласно (6.23),

$$G_{\mathbf{k}\gamma}(E) = \langle\langle a_{\mathbf{k}\gamma} | a_{\mathbf{k}\gamma}^\dagger \rangle\rangle_E = \sum_{n \Gamma_n \Gamma_{n-1}} n^{1/2} G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \langle\langle X_{\mathbf{k}}(\Gamma_{n-1}, \Gamma_n) | a_{\mathbf{k}\gamma}^\dagger \rangle\rangle_E. \quad (6.52)$$

В уравнении движения для функции Грина в правой части (6.52) выполним простейшее расщепление, которое соответствует расщеплению на разных узлах решетки «Хаббард-1» [10, 11, 13]. В результате получим [25]

$$G_{\mathbf{k}\gamma}(E) = \frac{\Phi_{\gamma}(E)}{1 - t_{\mathbf{k}} \Phi_{\gamma}(E)}, \quad \Phi_{\gamma}(E) = \sum_{n \Gamma_n \Gamma_{n-1}} n \left(G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n} C_{\Gamma_{n-1}, \gamma}^{\Gamma_n} \right)^2 \frac{N_{\Gamma_n} + N_{\Gamma_{n-1}}}{E - E_{\Gamma_n} + E_{\Gamma_{n-1}}}. \quad (6.53)$$

Отметим, что выражения (6.53) имеют структуру, которая напоминает (6.40) и легко обобщается с учетом одноузельного кристаллического поля (см. также [11]).

Используя для E_{Γ} приближение (6.44), можно просуммировать генеалогические коэффициенты в (6.53). Тогда зависимость от МЭ квантовых чисел L, S исчезает, что соответствует приближению [11].

В отсутствие магнитного и орбитального упорядочения числа заполнения N_{Γ} в (6.53) не зависят от проекции спина и мы имеем

$$\Phi_{\gamma}(E) = \sum_{n\Gamma_n\Gamma_{n-1}} \frac{n}{2[I]} ([S_{n-1}][L_{n-1}])^{-1} (G_{\Gamma_{n-1}}^{\Gamma_n})^2 \frac{N_{\Gamma_n} + N_{\Gamma_{n-1}}}{E - E_{\Gamma_n} + E_{\Gamma_{n-1}}} \quad (6.54)$$

($[A] = 2A + 1$). Спектр возбуждений определяется уравнением $1 - t_{\mathbf{k}}\Phi_{\gamma}(E) = 0$. Таким образом, межузельный электронный перенос ведет к размытию каждого перехода между атомными уровнями в хаббардовскую подзону. Эти подзоны разделены корреляционными щелями. В частности, для s -зоны мы получаем спектр, который содержит в ферромагнитной фазе четыре подзоны:

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^{1,2} = \frac{1}{2} \left[t_{\mathbf{k}} + U \mp \sqrt{(t_{\mathbf{k}} - U)^2 + 4t_{\mathbf{k}}U(N_{-\sigma} + N_2)} \right]. \quad (6.55)$$

Выражение (6.55) может быть также переписано через одноэлектронные числа заполнения, поскольку $N_{\sigma} + N_2 = n_{\sigma}$, $N_{\sigma} + N_0 = 1 - n_{-\sigma}$. В отличие от приближения Хартри—Фока—Стонера $E_{\mathbf{k}\sigma} = t_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma}$, зависимость спектра от чисел заполнения не сводится к постоянному сдвигу подзон. Спектр приближения «Хаббард-I» имеет наиболее простой вид в случае больших U , когда

$$E_{\mathbf{k}\sigma}^1 = (1 - n_{-\sigma})t_{\mathbf{k}}, \quad E_{\mathbf{k}\sigma}^2 = t_{\mathbf{k}}n_{-\sigma} + U. \quad (6.56)$$

Можно предположить, что в действительности некоторые подзоны плохо определены из-за большого затухания.

Для иллюстрации рассмотрим простой пример насыщенного хаббардовского ферромагнетика с малой концентрацией носителей тока (двоек) c , где вычисление дает [43]

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \left\{ E - t_{\mathbf{k}} + (1 - c) \left[\sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}}} \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad (6.57)$$

($\omega_{\mathbf{q}}$ — частота магнонов). Таким образом, некоторые энергетические знаменатели заменяются резольвентами и соответствующие состояния имеют неквазичастичную природу. При малых значениях c функция Грина (6.57) не имеет полюсов ниже уровня Ферми. Однако с увеличением c функция Грина приобретает спин-поляронный полюс ниже E_{F} и насыщенный ферромагнетизм разрушается [44].

Выражение (6.57) можно сравнить с соответствующим результатом для парамагнитной фазы в приближении «Хаббард-III» (ср. (6.63))

$$G_{\mathbf{k}}(E) = \left\{ E - t_{\mathbf{k}} + \frac{1 - c}{2} \left[\sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(E) \right]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (6.58)$$

В отличие от (6.57), уравнение (6.58) не содержит фермиевские функции, так что некогерентные (неквазичастичные) состояния не исчезают на E_{F} . Подобная ситуация всегда имеет место в приближении «Хаббард-III» [12, 17, 18], где затухание на уровне Ферми конечно (см. (6.64), (6.58)).

В случае двумерной модели новые интерпретации хаббардовских подзон могут быть получены в рамках топологических подходов [45]. В частности, для киральной спиновой жидкости возбуждение в приближении среднего поля получается добавлением спинона в зону проводимости. Однако это возбуждение все еще не физическое, т. к. спинон в зоне проводимости нарушает ограничение $\sum_{\sigma} \langle f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \rangle = 1$. Дополнительная плотность спинов может быть устранена введением вихревого потока калибровочного поля.

$$\Phi = -\pi \sum_i \left(\sum_{\sigma} \langle f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} \rangle - 1 \right).$$

Поэтому физические квазичастицы — это спиноны, одетые π -вихрем, которые несут спин $1/2$. В то же время спинон, который несет заряд калибровочного поля, имеет дробную (семионную) статистику, являясь связанным состоянием заряда и вихря [46]. При отключении потенциала решетки валентная зона в киральном спиновом состоянии среднего поля становится первым уровнем Ландау, так что «уровни Ландау», возникающие в «электромагнитном» калибровочном поле, соответствуют хаббардовским подзонам. Таким образом, мы имеем орбитальное квантование во внутреннем калибровочном поле, которое определяет корреляционную структуру зон. После включения потенциала кристаллической решетки уровни Ландау превращаются в узкие коррелированные полосы; в этом смысле зоны Хаббарда являются зонами спинонов.

Флуктуационные поправки к электронным функциям Грина приближения «Хаббард-I» были получены в работах [43, 47–49] в рамках формального разложения по $1/z$ (z — число ближайших соседей). Они выражаются через одночастичные числа заполнения и спиновые и зарядовые корреляционные функции

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{q}}^{-\sigma\sigma} &= \langle S_{-\mathbf{q}}^{-\sigma} S_{\mathbf{q}}^{\sigma} \rangle = \langle X_{-\mathbf{q}}^{-\sigma\sigma} X_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma} \rangle, \quad \kappa_{\mathbf{q}} = \langle X_{-\mathbf{q}}^{20} X_{\mathbf{q}}^{02} \rangle, \\ \chi_{\mathbf{q}}^{zz} &= \langle \delta(X_{-\mathbf{q}}^{00} + X_{-\mathbf{q}}^{\sigma\sigma}) \delta(X_{\mathbf{q}}^{00} + X_{\mathbf{q}}^{\sigma\sigma}) \rangle, \quad \delta A = A - \langle A \rangle. \end{aligned} \quad (6.59)$$

Формальную проблему, связанную с нарушениями аналитических свойств в этом разложении [17, 18], удалось решить переходом к локальному представлению функций Грина [49]. Соответствующий результат имеет вид

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \frac{1}{F_{\mathbf{k}\sigma}(E) - t_{\mathbf{k}}}, \quad F_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \frac{b_{\mathbf{k}\sigma}(E)}{a_{\mathbf{k}\sigma}(E)}, \quad (6.60)$$

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}\sigma}(E) &= \frac{N_0 + N_{\sigma}}{E} + \frac{N_{-\sigma} + N_2}{E - U} + \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{E - U} \right) \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}} \times \\ &\times \left(\frac{-En_{\mathbf{q}-\sigma} + U(\langle c_{\mathbf{q}-\sigma}^{\dagger} X_{\mathbf{q}}^{0-\sigma} \rangle - \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{-\sigma\sigma})}{E^2 - E(t_{\mathbf{q}} + U) + Ut_{\mathbf{q}}(N_0 + N_{-\sigma})} + \frac{En_{\mathbf{q}-\sigma} + U(\sigma \langle X_{-\mathbf{q}}^{2\sigma} c_{\mathbf{q}-\sigma} \rangle + \kappa_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{E^2 + E(t_{\mathbf{q}} - U) - Ut_{\mathbf{q}}(N_{\sigma} + N_2)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{U\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{zz}}{E^2 - E(t_{\mathbf{q}} + U) + Ut_{\mathbf{q}}(N_0 + N_{\sigma})} \right), \end{aligned} \quad (6.61)$$

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}\sigma}(E) &= 1 - \left(\frac{1}{E} - \frac{1}{E - U} \right) \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}}^2 \left(\frac{En_{\mathbf{q}-\sigma} - U \langle c_{\mathbf{q}-\sigma}^{\dagger} X_{\mathbf{q}}^{0-\sigma} \rangle}{E^2 - E(t_{\mathbf{q}} + U) + Ut_{\mathbf{q}}(N_0 + N_{-\sigma})} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{En_{\mathbf{q}-\sigma} + \sigma U \langle X_{-\mathbf{q}}^{2\sigma} c_{\mathbf{q}-\sigma} \rangle}{E^2 + E(t_{\mathbf{q}} - U) - Ut_{\mathbf{q}}(N_{\sigma} + N_2)} \right). \end{aligned} \quad (6.62)$$

Эти выражения могут быть использованы для анализа электронного спектра и различных фазовых переходов в модели Хаббарда; при этом корреляционные функции должны находиться самосогласованно. К сожалению, такое исследование пока до конца не выполнено, поскольку оно сталкивается с вычислительными трудностями.

Для парамагнитной фазы щель в спектре (6.55) сохраняется при сколь угодно малых U . Чтобы описать переход металл–изолятор, который имеет место при $U \sim W$ (W — ширина зоны), требуются более сложные самосогласованные приближения для электронных функций Грина. Первое описание такого типа было предложено Хаббардом [12]; более простое приближение использовалось Зайцевым [26].

Выражение «Хаббард-III» для одноэлектронной функции Грина в случае половины заполненной зоны может быть представлено в виде [18]

$$G_{\mathbf{k}}(E) = [E - t_{\mathbf{k}} - \Sigma(E)]^{-1}, \quad (6.63)$$

причем электронная собственная энергия определяется самосогласованно через точную резольвенту:

$$\Sigma(E) = \frac{U^2}{16\Psi} R(E) \left[1 + \Sigma(E)R(E) + ER(E) \left(\frac{1}{4\Psi} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad R(E) = \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}}(E), \quad (6.64)$$

где $\Psi = 3/4$ — нормированный квадрат полного спина на узле. Выражение (6.64) выполняется также для классической ($S \rightarrow \infty$) s - d обменной модели, если мы положим $\Psi = 1/4$, $U \rightarrow 2|IS|$. Тогда формула (6.64) упрощается и совпадает с результатом приближения когерентного потенциала (CPA) в теории неупорядоченных сплавов.

Недостатки приближений [12, 26] (нарушение аналитических свойств функций Грина, несамосогласованное описание термодинамических свойств) обсуждаются в работах [17, 18] с точки зрения $1/z$ -разложения. Правильное описание перехода Мотта–Хаббарда является важной физической проблемой. В последнее время здесь широко используется приближение бесконечной размерности пространства d , которое строится в рамках динамической теории среднего поля (DMFT) [50]. При этом исходная проблема сводится к эффективной однопримесной модели Андерсона с нетривиальной динамикой, где остается взаимодействие электронов только на одном узле, погруженном в термостат свободных фермионов, параметры которого определяются самосогласованным образом. Это приближение позволяет получить трехпиковую структуру плотности состояний, включая кондовский пик на уровне Ферми. Оно может быть формально обобщено на произвольные решетки. Такой подход может давать два фазовых перехода: при $U > U_{c1}$ нарушается фермижидкостная картина, а при $U > U_{c2} > U_{c1}$ система переходит в изоляторное состояние.

Учет фермиевских возбуждений в рамках $1/z$ -разложения был выполнен в работе [48]. Использование локального представления для функции Грина (6.60) позволило получить правильные аналитические свойства и воспроизвести трехпиковую структуру. Используя (6.61), (6.62) и пренебрегая импульсной зависимостью корреляционных функций, самосогласованный результат для обратного локатора $F(E) = b(E)/a(E)$ можно записать в виде

$$a(E) = 1 + \frac{3}{4} \frac{U^2}{E^2} \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(E) + \frac{2U}{E} \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}}(E) n_{\mathbf{q}},$$

$$b(E) = F_0(E) + \frac{2U}{E} \sum_{\mathbf{q}} t_{\mathbf{q}}^2 G_{\mathbf{q}}(E) n_{\mathbf{q}}, \quad (6.65)$$

где $n_{\mathbf{q}}$ — точные числа заполнения. Соответствующая эволюция электронного спектра в зависимости от параметра взаимодействия показана на рисунке 6.1.

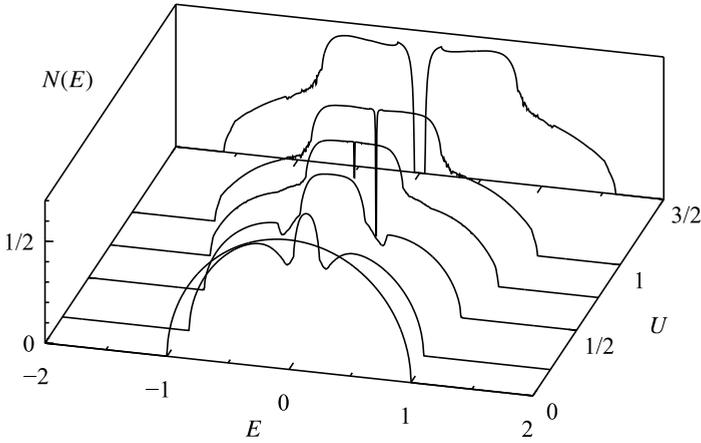


Рис. 6.1. Плотность состояний в модели Хаббарда для затравочной полуэллиптической зоны при различных значениях U/W [48] (W — ширина зоны)

Современное теоретическое понимание парамагнитного состояния Мотта и непрерывных переходов металл–изолятор при нулевой температуре использует подход вспомогательных частиц, вводящий разделение (деконфайнмент) спиновых и зарядовых степеней свободы электрона. При этом заряд присваиваются бозону, который не имеет щели и конденсируется в металлической фазе, но приобретает щель в изоляторе. Таким образом, переход в металл описывается как бозе-эйнштейновская конденсация заряженных бозонов, связанных с калибровочным полем [51].

Представление (6.31) позволяет также учесть формирование верхней и нижней хаббардовской подзоны как некогерентного вклада — связанного состояния спинона и голона [52].

Альтернативная картина моттовского перехода, которая была развита в рамках полярной модели, — связывание носителей тока противоположного знака (двоек и дырок) в бестоковые элементарные возбуждения — экситоны особого типа; в основном состоянии происходит их конденсация [53, 54]. Важно отметить, что причиной этих явлений является не дальнедействующее кулоновское взаимодействие (как в полупроводниках), а флуктуации полярности. Сами экситоны в вариационном приближении типа Хартри–Фока соответствуют антиферромагнитным (АФМ) спиновым волнам, а щель имеет слэтеровскую природу [54]. Обобщение этого приближения (например, вариационное рассмотрение состояния, в котором формируются экситоны с разными квазиимпульсами) сталкивается с математическими трудностями и является нерешенной задачей.

Рассмотрим электронный спектр антиферромагнетика Хаббарда с сильными корреляциями. Появление АФМ упорядочения приводит к расщеплению затравочной электронной зоны на две слэтеровские подзоны

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} = \theta_{\mathbf{k}} \mp \sqrt{\tau_{\mathbf{k}}^2 + U^2 \bar{S}^2}, \quad \theta_{\mathbf{k}} = \frac{t_{\mathbf{k}+Q/2} + t_{\mathbf{k}-Q/2}}{2}, \quad \tau_{\mathbf{k}} = \frac{t_{\mathbf{k}+Q/2} - t_{\mathbf{k}-Q/2}}{2}. \quad (6.66)$$

Величина

$$\bar{S} = \sum_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\downarrow} \rangle,$$

которая определяет АФМ расщепление, может быть получена из самосогласованного уравнения. Если кулоновское взаимодействие достаточно сильно, вся энергетическая зона расщеплена, так что щель возникает во всех направлениях. В частности, в случае одного электрона на атом происходит переход металл—изолятор. Если для данного вектора \mathbf{Q} выполняется условие «нестинга» $t_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{F}} = E_{\mathbf{F}} - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$, то щель в спектре сохраняется при произвольно малом U . Соответствующие вычисления в обобщенном приближении Хартри—Фока и в подходе вспомогательных бозонов (6.31) были проведены в работах [58—60].

В рамках этой картины выражение для спектра спиновых волн и спин-волновые поправки к спектру (6.66) были получены в работе [55]. В отличие от стонеровского ферромагнетика, в антиферромагнитной фазе удается получить интерполяцию между пределами слабой и сильной связи.

6.1.3. Ферромагнетизм сильно коррелированных d -систем

Природа магнетизма металлических систем d -электронов и магнитных изоляторов, описываемых моделью Гейзенберга, существенно отличается. Хотя в обоих случаях для магнитной восприимчивости выполняется закон Кюри—Вейсса, он не обязательно связан с существованием локализованных моментов. В частности, совсем иную природу закон Кюри—Вейсса имеет в слабых зонных магнетиках, где развитые спиновые флуктуации имеются лишь в узкой области q -пространства. В то же время в сильных зонных магнетиках флуктуации имеются в широкой области волновых векторов и приводят к образованию локальных магнитных моментов (ЛММ), т. е. к неоднородности спиновой плотности в реальном пространстве.

Для стандартных подходов в теории магнетизма коллективизированных электронов (зонные расчеты, спин-флуктуационные теории) наиболее трудны системы, в которых сильные межэлектронные корреляции приводят к радикальной перестройке электронного спектра — формированию хаббардовских подзон. Это оксиды и сульфиды переходных металлов с большой энергетической щелью, например MeO ($Me = Ni, Co, Mn$), NiS_2 [56], базовые системы для медь-оксидных высокотемпературных сверхпроводников La_2CuO_4 и $YBa_2Cu_3O_6$. При низких температурах последние антиферромагнитны, так что щель можно было бы трактовать как слэтеровскую, т. е. связанную с АФМ упорядочением. Однако щель сохраняется и в парамагнитной области и имеет поэтому природу Мотта—Хаббарда. Расщепление Хаббарда возникает и в некоторых металлических ферромагнетиках, в частности, в твердом растворе $Fe_{1-x}Co_xS_2$, имеющем структуру пирита, CrO_2 [56]. Спонтанное спиновое расщепление выше точки Кюри, которое в некоторых экспериментах наблюдается в металлах группы железа, также может быть интерпретировано с точки зрения хаббардовских подзон.

Хаббардовское расщепление противоречит картине ферми-жидкости — в частности, теореме Латгинджера о сохранении объема под поверхностью Ферми: каждая из двух подзон, возникающих из зоны свободных электронов, содержит одно электронное состояние на спин. Таким образом, энергетический спектр коллективизированной электронной системы с ЛММ, в противоположность слабым коллек-

тивизированным магнетикам, существенно отличается от энергетического спектра нормальной ферми-жидкости.

Проблема описания ЛММ и вывод закона Кюри–Вейсса — ключевой момент теории сильного ферромагнетизма коллективизированных электронов. В теориях спиновых флуктуаций [57] ЛММ вводится по существу со стороны (например статическое приближение в интеграле по траекториям, которое соответствует замене трансляционно-инвариантной системы разупорядоченной системой со случайными магнитными полями).

С другой стороны, «многоэлектронная» (атомная) картина описывает ЛММ естественным образом. Роль сильных электронных корреляций в формировании ЛММ может быть качественно показана следующим способом. Если внутриузельное отталкивание Хаббарда U достаточно велико, то электронный спектр содержит хаббардовские подзоны однократно и двукратно занятых состояний. При $n < 1$ число пар мало и стремится к нулю при $U \rightarrow \infty$. Тогда однократно занятые состояния составляют ЛММ, а пустые узлы (дырки) являются носителями тока.

Картина ферромагнетизм в модели Хаббарда с сильными корреляциями существенно отличается от стонеровской. Поэтому условие существования ферромагнетизма не должно совпасть с критерием Stonera, который соответствует неустойчивости немагнитной ферми-жидкости относительно малой спиновой поляризации. Еще один принципиальный момент: обычное расщепление Хартри–Фока в одноэлектронном представлении не описывают образование локальных моментов, поскольку не учитывает корректно формирования «двоек», т. е. дважды занятых состояний на узле. Эта трудность является принципиальной — она указывает на смену статистики от зонной к атомной при увеличении взаимодействия. Неадекватность одноэлектронного подхода в случае больших U может быть показана рассмотрением случая малых электронных концентраций n [61]. Разложение электронной функции Грина по числам заполнения носителей тока, в одноэлектронном представлении дает число двоек, которое ведет себя в этом пределе как $1/U$. Тогда теорема Гелмана–Фейнмана $N_2 = \partial \mathcal{E} / \partial U$ дает расходимость энергии основного состояния \mathcal{E} :

$$\mathcal{E}(U) - \mathcal{E}(0) = \int_0^{\infty} N_2(U) dU \sim \ln U. \quad (6.67)$$

Эта расходимость указывает на формирование хаббардовских подзон и неправильность одноэлектронной картины при больших U . С другой стороны, вычисление в представлении операторов Хаббарда [61] дает правильную асимптотику $N_2 \sim 1/U^2$. Таким образом, возникает неперестановочность предельного перехода $U \rightarrow \infty$ с разложением по другим малым параметрам. Эта проблема пока остается неразрешенной. Следует отметить, что такой недостаток не играет большой роли для насыщенного ферромагнитного состояния, где образование двоек запрещено и описания на языках слэтеровских и хаббардовских подзон совпадают, поскольку, как видно из (6.56), спектры в обоих подходах тождественны.

В простейшем приближении «Хаббард-I» (см. (6.56)) магнитное упорядочение есть результат сужения и расширения спиновых подзон (а не постоянного спинового расщепления, как в теории Stonera). Однако оказалось, что эта картина Хаббарда также не дает удовлетворительных результатов. В частности, Хаббард [10] не нашел магнитных решений для простых затравочных плотностей состояний (хотя си-

туация может измениться в случае вырожденных d -зон [62]). Метод X -операторов проясняет причину этой неудачи: соответствующие выражения для функций Грина при больших U

$$\langle\langle X_{\mathbf{k}}(\sigma 0) | X_{-\mathbf{k}}(0 \sigma) \rangle\rangle_E = \frac{c + N_0}{E - t_{\mathbf{k}}(c + N_0)} \quad (6.68)$$

($\epsilon_{\mathbf{k}} = -t_{\mathbf{k}}$) нарушают кинематические соотношения (6.22), т. к. при $\langle S^z \rangle \neq 0$ невозможно одновременно удовлетворить тождества

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle X_{-\mathbf{k}}(0 \sigma) X_{\mathbf{k}}(\sigma 0) \rangle = \langle X(00) \rangle = N_0 = c \quad (6.69)$$

для обеих проекций спина σ .

Более успешным оказывается критерий неустойчивости насыщенного ферромагнетизма, связанный с появлением спин-поляронного полюса для функции Грина со спином вниз ниже уровня Ферми [44, 49] (ср. (6.57)). В отличие от приближения «Хаббард-I» и «Хаббард-III», использование выражений для функций Грина (6.60)–(6.62), которые содержат фермиевские функции распределения, позволяет качественно правильно получить магнитную фазовую диаграмму и описать насыщенное и ненасыщенное ферромагнитное состояние [49]. Первая критическая концентрация носителей тока, соответствующая неустойчивости насыщенного ферромагнетизма, составляет для различных решеток около 30% — значение, которое было ранее получено различными методами.

Строгое исследование ферромагнетизма в модели Хаббарда с $U \rightarrow \infty$ выполнил Нагаока [63]. Он доказал, что основное состояние для простой кубической и ОЦК-решетки в приближении ближайших соседей с числом электронов $N_e = N + 1$ (N — число узлов в решетке) обладает максимально возможным полным спином, т. е. является насыщенным ферромагнетиком. То же верно для ГЦК- и ГПУ-решеток с интегралом переноса $t < 0$, $N_e = N + 1$, или $t > 0$, $N_e = N - 1$. (Для других комбинаций знаков основное состояние является более сложным из-за расходимости плотности состояний на границе зоны.) Физический смысл теоремы Нагаока довольно прост. Для $N_e = N$, $U = \infty$ каждый узел однократно занят и движение электронов невозможно, так что энергия системы не зависит от спиновой конфигурации. При введении избыточного электрона (или дырки) его кинетическая энергия будет минимальна при однородном ферромагнитном спиновом упорядочении, поскольку оно не препятствует их движению. Нужно, однако, отметить, что доказательство теоремы Нагаока использует нетривиальные топологические соображения. В частности, оно не работает в одномерном случае, когда зависимость кинетической энергии от спиновой конфигурации отсутствует, поскольку нет замкнутых траекторий [63].

В случае полузаполненной зоны ($N_e = N$), $|t| \ll U$ основное состояние антиферромагнитно из-за кинетического обменного взаимодействия Андерсона порядка t^2/U (см. (6.50)). Оно возникает из-за увеличения кинетической энергии при виртуальных переходах электрона на соседние узлы, которые возможны при условии, что электрон на данном узле имеет противоположное направление спина. В системах с конечным U и $N_e \neq N$ имеет место конкуренция между ферро- и антиферромагнитным упорядочением. Из вычисления энергии спиновой волны [63], следует, что ферромагнетизм сохраняется при условии

$$|t|/U < \kappa |N_e - N|/N, \quad (6.70)$$

где константа $\kappa \sim 1$ зависит от структуры кристаллической решетки. В то же время антиферромагнетизм устойчив только при $N_e = N$. В ранних работах предполагалось, что в промежуточной области формируются скошенные магнитные структуры [64]. Однако численные расчеты [65, 66] показывают, что энергетически более выгодно фазовое расслоение на антиферромагнитные и ферромагнитные области. Такое явление, по-видимому, наблюдается в некоторых сильнолегированных магнитных полупроводниках, причем все носители тока локализуются только в ферромагнитных областях [67].

В отличие от обычного критерия Стонера, приближение Хартри—Фока с учетом неколлинеарных антиферромагнитных флуктуаций [66] дает удовлетворительное согласие с пределом сильных корреляций.

Фазовая диаграмма модели Хаббарда для квадратной решетки в приближение среднего поля показана на рисунке 6.2. Видно, что ферромагнетизм возникает только при очень больших, даже нереалистических значениях U . Ситуация существенно меняется при наличии особенностей ван-Хова вблизи уровня Ферми. На рисунке 6.3 видно, что введение даже небольшого переноса вторых соседей t' приводит к резкой асимметрии фазовой диаграммы относительно половинного заполнения зоны. В области $n < 1$, в которой химический потенциал пересекает особенность ван-Хова, ферромагнитное состояние возникает для умеренных U . Аналогичной ситуации можно ожидать для трехмерных решеток.

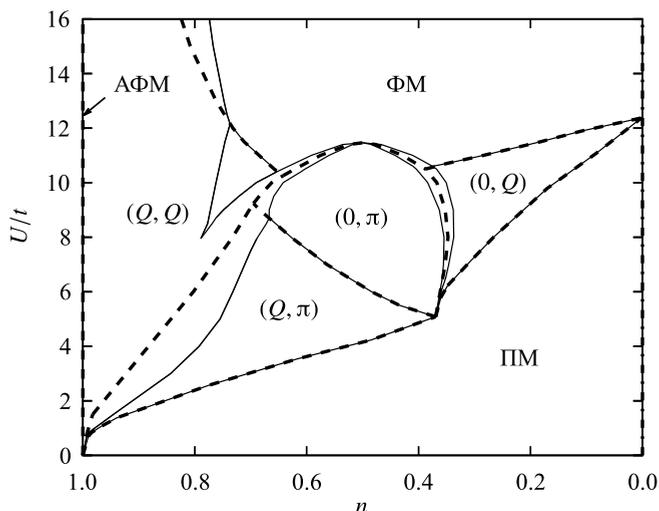


Рис. 6.2. Фазовая диаграмма основного состояния двумерной модели Хаббарда в приближении ближайших соседей [66]; сплошные линии — границы фаз, пунктирные линии — без учета фазового расслоения. Фазы обозначены в соответствии с их волновым вектором, ФМ, АФМ и ПМ — ферромагнитная, антиферромагнитная и парамагнитная фазы

Для фазовой диаграммы может иметь существенное значение еще одно обстоятельство: кинетическое антиферромагнитное обменное взаимодействие (6.50) содержит вклады, обусловленные поправками неортогональности (второй член в (6.47)). Учитывая (6.48), получаем выражение для эффективного обменного параметра

$$J_{\text{eff}} = J + 2(t^{(02)})^2 / U = \tilde{J} - 2\gamma t + 2(t + L)^2 / U \quad (6.71)$$

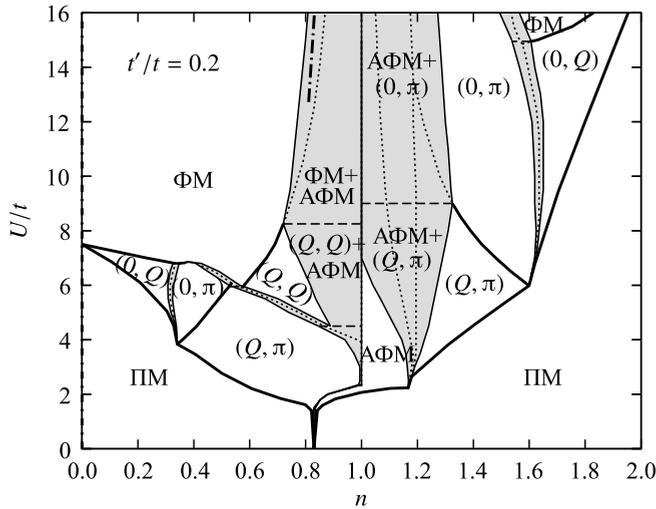


Рис. 6.3. Фазовая диаграмма основного состояния квадратной решетки с $t'/t = 0.2$ [66], закрашенные области — области фазового расслоения, пунктирные линии — границы фаз без учета расслоения, штрих-пунктирная линия — граница расслоения в пределе большого взаимодействия U по Вишеру [65]

(члены порядка $\gamma^2 U$ в выражение для J_{eff} сокращаются). Таким образом, антиферромагнитное взаимодействие остается конечным даже в пределе $U \rightarrow \infty$ [41]. Первые три члена в (6.71) совпадают с соответствующим результатом для двухузельной проблемы (молекулы водорода) [68] и дают антиферромагнитное обменное взаимодействие. В пределе больших U главный вклад в J_{eff} принимает вид

$$J_{\text{eff}} \approx 2\gamma|t|, \quad (6.72)$$

где предполагается, что t отрицательно. Мы видим, что в случае $N_e < N$ отношение J_{eff} к ширине зоны пропорционально параметру перекрытия (а не $|t|/U \ll \gamma$, как в обычном рассмотрении).

По аналогии с рассмотрением Нагаока [63] можно записать критерий ферромагнетизма $2\kappa c|t^{(\lambda)}| > J_{\text{eff}}$, где $\lambda = 0$ для $N_e < N$ и $\lambda = 2$ для $N_e > N$. В предположении $\gamma \gg |t|/U \gg \gamma^2$ этот критерий принимает вид

$$\kappa c > \begin{cases} J_{\text{eff}}/(2|t|) \approx \gamma, & N_e < N, \\ J_{\text{eff}}/(\gamma U) \approx 2|t|/U, & N_e > N \end{cases} \quad (6.73)$$

и существенно видоизменяется для $N_e < N$. Таким образом, неортогональность приводит к появлению косвенного антиферромагнитного взаимодействия в узких зонах, причем ферромагнитный обмен, обусловленный движением носителей тока, более сильно подавляется в случае «дырочной» проводимости ($N_e < N$), чем «электронной». Это обстоятельство может иметь значение для фазовой диаграммы меднооксидных перовскитов и аналогичных систем.

Для рассмотрения проблемы ферромагнитного упорядочения в узких зонах с экспериментальной точки зрения подробнее обсудим систему $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$. Ее электронная структура довольно проста: все электроны, ответственные и за проводимость, и за магнетизм, принадлежат одной и той же узкой e_g -полосе. CoS_2 — ферромагнитный металл с сильными корреляциями, FeS_2 — диамагнитный изолятор.

Экспериментальные исследования магнитных свойств $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ выполнены в [70]. Наиболее интересная особенность — возникновение ферромагнетизма при удивительно малых электронных концентрациях $n = x < 0.05$. Магнитный момент равняется $1\mu_B$ в широком концентрационном интервале $0.15 < n < 0.95$, причем магнитное состояние не насыщено при $n < 0.15$. Однако, в отличие от обычных слабых коллективизированных ферромагнетиков, нет никаких признаков обменного усиления восприимчивости Паули выше T_C , а закон Кюри–Вейсса хорошо выполняется при произвольных электронных концентрациях, причем константа Кюри пропорциональна n . Такое поведение нельзя объяснить в рамках одноэлектронных подходов типа Стонера, что отражает важную роль локальных магнитных моментов (ЛММ).

В работе [61] был использован подход на основе спиновой функции Грина. Ее вычисление в магнитном поле H дает

$$G_q(\omega) = \left(2\langle S^z \rangle + \sum_k \frac{(\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k)(n_{k\uparrow} - n_{k-q\downarrow})}{\omega - H - E_{k\uparrow} + E_{k-q\downarrow}} \right) \times \left(\omega - H - \sum_k \frac{(\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k)(\varepsilon_k n_{k\uparrow} - \varepsilon_{k-q} n_{k-q\downarrow})}{\omega - H - E_{k\uparrow} + E_{k-q\downarrow}} \right)^{-1}, \quad (6.74)$$

где $E_{k\sigma} = \varepsilon_k(c + N_\sigma)$ — энергии в приближении «Хаббард-I», $n_{k\sigma}$ — соответствующие числа заполнения, $\varepsilon_k = -t_k$.

При вычислении статической магнитной восприимчивости χ необходимо тщательно рассмотреть пределы $H \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$, $q \rightarrow 0$ из-за неэргодичности ферромагнитного основного состояния. Действительно, простая подстановка $H = \omega = q = 0$ дает только восприимчивость Паули. Чтобы избежать потери вклада Кюри–Вейсса от локальных моментов, в работе [61] был использован метод Тябликова для модели Гейзенберга. Применяя спектральное представление для функций Грина, находим уравнение для намагниченности

$$\langle S^z \rangle = \frac{1-c}{2} + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} N_B(\omega) \text{Im} \sum_q G_q(\omega) d\omega. \quad (6.75)$$

При малых концентрациях дырок $c \ll 1$ возникает насыщенный ферромагнетизм с

$$\langle S^z \rangle = \frac{1-c}{2} - \sum_p N_B(\omega_p). \quad (6.76)$$

Уравнение (6.75) может быть упрощено при условии $\langle S^z \rangle \ll 1$, которое имеет место и в парамагнитной области ($\langle S^z \rangle = \chi H$, $H \rightarrow 0$), и при $n \ll 1$ при произвольных температурах. Разложение знаменателя и числителя (6.74) по $\langle S^z \rangle$ и H имеет вид

$$G_q(\omega) = \frac{\omega A_{q\omega} + \langle S^z \rangle B_{q\omega} + HC_{q\omega}}{\omega - \langle S^z \rangle D_{q\omega} - HP_{q\omega}}. \quad (6.77)$$

Здесь величина

$$D_{q0} = - \sum_k \frac{8E_k}{(1+c)^2} \left(E_k \frac{\partial f_k}{\partial E_k} - E_{k+q} \frac{f_{k-q} - f_k}{\omega + E_{k-q} - E_k} \right) \times \left(1 + \frac{2}{1+c} \sum_k \frac{E_{k-q} f_{k-q} - E_k f_k}{\omega + E_{k-q} - E_k} \right)^{-1} \quad (6.78)$$

($f_{\mathbf{k}} = f(\epsilon_{\mathbf{k}})$) описывает эффективное обменное взаимодействие вследствие движения носителей тока. Грубо говоря, последнее отличается от взаимодействия РККИ заменой $s-d(f)$ обменного параметра на интеграл переноса. Такая замена характерна для предела узкой зоны.

При $T > T_C$, полагая в (6.77) $\langle S^z \rangle = \chi H$, получаем уравнение для парамагнитной восприимчивости:

$$\frac{1-c}{2} + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{cth} \frac{\omega}{2T} \operatorname{Im} \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}\omega} d\omega = T \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{\chi B_{\mathbf{q}0} + C_{\mathbf{q}0}}{\chi D_{\mathbf{q}0} + P_{\mathbf{q}0}} + A_{\mathbf{q}0} \right). \quad (6.79)$$

Температура Кюри определяется условием $\chi(T_C) = \infty$. При малых n имеем

$$T_C = \frac{S_0}{2} \left(\sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}0}^{-1} \right)^{-1}. \quad (6.80)$$

Разлагая правую часть (6.79) по χ при $T_C \ll T \ll E_F$, получаем

$$\chi = -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{C}{T - \theta}, \quad (6.81)$$

где первый член соответствует вкладу Паули, второй — вкладу Кюри–Вейсса от ЛММ, где

$$C = \frac{1}{2} S_0, \quad \theta = \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}0} > T_C \quad (6.82)$$

суть константа Кюри и парамагнитная температура Кюри. Таким образом, «много-электронный» подход обеспечивает простой вывод закона Кюри–Вейсса для коллективизированных магнетиков.

Еще один из факторов, важных для температурной зависимости магнитной восприимчивости, — особенности плотности состояний [7,8]. Такие особенности могут быть связаны с наличием вырожденных гибридизованных зон. По мнению Маттиса [68], именно в вырождении лежит ключ к объяснению ферромагнетизма.

Рассмотренные концепции могут быть применены к общей теории металлического магнетизма. Очевидно, предположение о сильном (по сравнению с полной шириной зоны) межэлектронном отталкивании в целом несправедливо для переходных d -металлов. Однако оно может быть верным для некоторых электронных групп около уровня Ферми. Эта идея использовалась в [69] для обсуждения ферромагнетизма металлов группы железа. Узкозонная модель Хаббарда применялась для описания группы «магнитных» состояний, которые формируют узкий пик плотности состояний, обусловленный «гигантскими» особенностями ван Хова [7]. Корреляции для этих состояний должны быть сильными из-за малой ширины пиков $\Gamma \simeq 0.1$ эВ. Остальные s -, p -, d -электроны формируют широкие зоны и слабо гибридизованы с «магнитными» электронными пиками. Состояния на пике ответственны за формирование ЛММ и другие магнитные свойства в Fe и Ni. Данная модель позволяет простым образом объяснить низкое (по сравнению с уровнем Ферми) значение температуры Кюри, которая, как следует из упомянутых соображений, порядка Γ .

В ферромагнитной фазе расщепление пиков со спином вверх и вниз $\Delta \simeq 1 - 2$ эВ $\gg \Gamma$, и структуры обоих пиков подобны. Так как более низкий пик

заполнен, ситуация для «магнитных» электронов оказывается близкой к насыщенному ферромагнетизму, т. е. к полуметаллическому состоянию в обычной модели Хаббарда с большим U .

Предельный случай «сильного» ферромагнетизма с большим значением спинового расщепления представляет собой противоположность слабым коллективизированным ферромагнетикам. Еще в теории Стонера рассматривалось решение, в котором спиновое расщепление превышает уровень Ферми и одна спиновая подзона пуста или полностью заполнена. Считалось, что такая ситуация (для дырочного случая) соответствует ферромагнитному никелю. Однако современные зонные расчеты в рамках метода функционала спиновой плотности опровергли это предположение (плотность состояний на уровне Ферми со спином вверх оказалось малой, но конечной).

В то же время зонные расчеты привели к открытию реальных магнетиков, которые подобны сильным стонеровским ферромагнетикам. Расчеты де Гроота и др. зонной структуры для сплава Гейслера NiMnSb, PtMnSb со структурой $C1_b$ (MgAgAs) показывают, что уровень Ферми для одной из проекций спина находится в энергетической щели. Поскольку эти системы ведут себя как изоляторы лишь для одного значения σ , они были названы «полуметаллическими ферромагнетиками» (ПМФ). Позже подобная картина была получена для CoMnSb, ферримагнитного FeMnSb, антиферромагнитного CrMnSb. Вычисления зонной структуры для большой группы ферро- и антиферромагнитных сплавов Гейслера из другого ряда T_2MnZ ($T = Co, Ni, Cu, Pb$) со структурой $L2_1$ показывают, что состояние, близкое к ПМФ ($N_1(E_F)$ практически равно нулю), имеет место в системах Co_2MnZ с $Z = Al, Sn$ и $Z = Ga, Si, Ge$. Кроме того, полуметаллическое состояние обнаружено в зонных расчетах для CrO_2 (структура рутила), Fe_3O_4 , CrAs, VAs (структура цинковой обманки), двойных перовскитах типа Sr_2FeMoO_6 и др. (см. обзоры [71–73]). Удивительным образом концепция сильного полуметаллического ферромагнетизма оказалась применимой для некоторых sp -систем, включая гипероксиды типа RbO_2 [72].

Ситуация резко различных состояний для спина вверх и для спина вниз, которая реализована в ПМФ, интересна для общей теории коллективизированного магнетизма [71]. Схема формирования «полуметаллического» состояния в сплавах Гейслера может быть описана следующим образом. В пренебрежении гибридизацией атомных состояний T и Z d -зона марганца для упомянутых структур характеризуется широкой энергетической щелью между связующими и антисвязующими состояниями. Из-за сильного внутриатомного (хундовского) обмена для ионов марганца в ферромагнитном состоянии подзоны со спинами вверх и вниз значительно раздвинуты. Одна из спиновых подзон близко подходит к p -зоне лиганда, и поэтому соответствующая щель частично или полностью размыта p – d гибридизацией. Энергетическая щель в другой подзоне сохраняется и может совпадать при известных условиях с уровнем Ферми, что дает ПМФ-состояние. Для структуры $C1_b$ имеем истинную щель, а для структуры $L2_1$ — глубокую псевдощель.

Интерес к полуметаллическим ферромагнетикам (ПМФ) вызван в первую очередь их уникальными магнитооптическими свойствами [71], которые тесно связаны с электронной структурой около уровня Ферми. В дальнейшем интерес к полуметаллическому ферромагнетизму значительно увеличился в связи с открытием гигантского магнитосопротивления в ферромагнитных манганитах, которые, вероятно, близки к ПМФ [72].

Кроме того, ПМФ важны в связи с проблемой получения большого магнитного момента насыщения, поскольку их электронный спектр благоприятен для максимальной спиновой поляризации (дальнейшее увеличение спинового расщепления в полуметаллическом состоянии не приведет к увеличению магнитного момента). Электронная структура, напоминающая полуметаллическую (глубокий минимум плотности состояний на E_F для $\sigma = \downarrow$), обнаружена в системе сплавов Fe—Co [74] и в системах R_2Fe_{17} , $R_2Fe_{14}B$ с рекордным значением M_0 [75]. Такой минимум типичен для систем с выраженными локальными магнитными моментами и возникает также в чистом железе.

С теоретической точки зрения ПМФ характеризуются отсутствием распада спиновых волн на электрон-дырочные пары с антипараллельными спинами (возбуждения Стонера). Таким образом, магны существуют во всей зоне Бриллюэна, как и в гейзенберговских ферромагнетиках и вырожденных ферромагнитных полупроводниках. В отличие от обычных коллективизированных ферромагнетиков, эффекты электрон-магнного взаимодействия не замаскированы возбуждениями Стонера и могут изучаться в чистой форме. Особенно интересны эффекты, связанные с некогерентными (неквазичастичными) состояниями, которые будут подробнее рассмотрены в следующей главе.

6.2. $s-d(f)$ обменная модель и модель Андерсона

Вторая многоэлектронная модель, связанная с именем С. В. Вонсовского и сыгравшая огромную роль в физике твердого тела, — это $s-d$ обменная модель. Сам С. В. Вонсовский обычно называл ее моделью Шубина—Вонсовского, — в память о своем учителе и друге, с которым обсуждались идеи, легшие в основу модели (сохранилась незаконченная совместная работа «Общие свойства системы внутренних и внешних электронов в переходных металлах» 1936—1937 годов, которая впервые была опубликована в книге [5]). Возможно, определенную роль в формулировке идей $s-d$ модели сыграл и Л. Д. Ландау.

В отличие от полярной модели и модели Хаббарда, в $s-d$ обменной модели существование локализованных магнитных моментов не выводится, а постулируется. При этом подсистемы, ответственные за магнетизм и электропроводность разделены: коллективизированные « s -электроны» определяют кинетические свойства, а локализованные « d -электроны» дают главный вклад в магнитный момент.

Исходно модель $s-d$ обмена была предложена для переходных d -металлов, в особенности для объяснения их электрического сопротивления [3, 4, 76]. Поскольку d -электроны (как и $5f$ -электроны в актинидах) в действительности не описываются локализованной моделью Гейзенберга, а образуют энергетические зоны, предположение о их локализации едва ли может быть обосновано количественно. Тем не менее, полуфеноменологическая картина двух подсистем, связанных обменным взаимодействием, очень часто оказывается полезной при качественном анализе. Как предположил Гудинаф [77], d -электроны с e_g и t_{2g} симметрией могут обладать различной степенью локализации: первые проявляют почти локализованное, а вторые — коллективизированное поведение. В дальнейшем такая двухзонная модель неоднократно уточнялась [7, 69, 78].

С другой стороны, $4f$ -электроны в кристаллах хорошо локализованы и описываются атомным подходом, а потому $s-f$ обменная модель обеспечивает количе-

ственное описание магнетизма в большинстве редкоземельных металлов, а также в их соединениях с хорошо локализованными f -состояниями (впрочем, и здесь бывают исключения — в частности, церий, системы с промежуточной валентностью).

Судьба $s-d$ модели оказалась очень интересной и непростой, в некотором смысле даже драматической. В истории физики она выступала в разнообразных ипостасях.

Важнейшим успехом теории магнетизм металлов, невозможным без $s-d$ модели, было открытие косвенного обменного взаимодействия Рудермана—Киттеля—Касуя—Иосида (РККИ) через электроны проводимости. Оно возникает во втором порядке теории возмущений по $s-f$ обменному параметру. Таким образом, не только локализованные моменты воздействуют на движение носителей тока — возникает и обратное влияние. Вначале (в 1954 года) этот механизм был предложен Рудерманом и Киттелем для взаимодействия между ядерными спинами, а затем применен японскими учеными к локализованным моментам в металлической матрице. С. В. Вонсовский в сотрудничестве с учениками (в частности, с А. А. Бердышевым) также проводил исследования в теории косвенного обмена [79], однако вовремя опубликовать свои результаты они не успели. Будучи дальнедействующим, РККИ-взаимодействие является основным механизмом обмена между $4f$ -оболочками в редких землях и их проводящих соединениях.

В последнее время в зарубежной физической литературе $s-d$ модель часто именуется моделью Кондо. Такой исторический «перекос» связан с исключительной важностью эффекта Кондо [80] — пожалуй, самого красивого явления в физике твердого тела. Здесь следует отметить, что сам Кондо в своем пионерском исследовании аномалий магнитного $s-d(f)$ рассеяния исходил из гамильтониана в представлении вторичного квантования, который был предложен Вонсовским и Туровым [76]. Неоправданно широко применяется и термин «решетка Кондо» (он используется даже для обычных ферро- и антиферромагнитных металлических соединений). В действительности область применения $s-d$ модели выходит далеко за пределы систем, где реально наблюдается «кондовское» подавление магнитных моментов.

Удивительно плодотворной $s-d$ модель оказалась для магнитных полупроводников; здесь особенно значительна заслуга Э.Л. Нагаева, систематически развившего их теорию с использованием квазиклассического разложения [67]. В дальнейшем близкие представления были использованы для теоретического описания манганитов с гигантским магнитосопротивлением на основе LaMnO_3 [81].

В западных работах $s-d$ модель нередко называют моделью Вонсовского—Зинера — в честь американского ученого К. Зинера, предложившего в 1951 году механизм двойного обменного взаимодействия в узких зонах (в пределе сильной связи между локальными моментами и носителями тока). В последнее время этот механизм широко обсуждается в связи с манганитами [82].

Отметим также, что $t-J$ модель, широко применяемая для описания носителей тока в медноокисидных сверхпроводниках, эквивалентна $s-d$ модели с большим по модулю отрицательным $s-d$ обменом и спином $S = 1/2$ (см. разд. 6.2.2).

Гамильтониан $s-d(f)$ модели в простейшей форме имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} J_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} - I \sum_{i\sigma\sigma'} (\mathbf{S}_i \boldsymbol{\sigma}_{i\sigma\sigma'}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}, \quad (6.83)$$

где σ — матрицы Паули, I — параметр $s-d(f)$ обменного взаимодействия, которое предполагается контактным (вывод $s-d(f)$ модели в более общем случае рассматривается ниже). Часто (например, в редкоземельных металлах) взаимодействие между локализованными спинами J_q является косвенным РККИ-обменом через электроны проводимости, причиной которого служит то же самое $s-f$ взаимодействие. Однако при построении теории возмущений удобно включить его в нулевой гамильтониан.

В отличие от внутриатомного кулоновского (хэббардовского) взаимодействия, $s-d(f)$ взаимодействие как правило не является сильным. Тем не менее, оно приводит к существенным эффектам в электронном спектре. С микроскопической точки зрения оно может иметь различную природу. В ряде редкоземельных систем (например, в магнитных полупроводниках) это внутриатомный хундовский обмен, который ферромагнитен. Часто обменное взаимодействие является не настоящим, а эффективным — обусловленным гибридизацией между s -зонами и атомными уровнями $d(f)$ -электронов; в этом случае он антиферромагнитен. Впрочем, как мы увидим ниже, знак $s-d(f)$ обмена не столь существен, как знак взаимодействия между локализованными моментами в модели Гейзенберга: грубо говоря, теория возмущений начинается с квадрата $s-d(f)$ обменного параметра. Однако такой важное физическое явление, как эффект Кондо, возникает только в третьем порядке. При этом в случае отрицательного (антиферромагнитного) обмена эффективное (перенормированное) обменное взаимодействие становится бесконечным, так что магнитное рассеяние приводит к полному экранированию магнитных моментов [83, 84].

Имея гамильтониан более сложной формы, $s-d$ модель оказывается в некотором отношении более простой, чем модель Хаббарда, поскольку в ней возможно выполнить квазиклассическое разложение по малому параметру $1/(2S)$. Обе модели позволяют получить полуфеноменологическое описание электрон-магнетонного взаимодействия в ферро- и антиферромагнитных металлах, удовлетворяющее требованиям симметрии. Как продемонстрировано в работах [43, 55], при построении теории возмущений по электрон-магнетонному рассеянию результаты в обеих моделях отличаются, как правило, только заменой $I \rightarrow U$.

Идеи $s-d(f)$ модели получили дальнейшее развитие в современных теоретико-полевых подходах. Например, благодаря сильному ближнему порядку в двумерном случае возникает динамическое разделение коллективизированных и магнитных степеней свободы. Для описания взаимодействия электронов проводимости со спиновыми флуктуациями парамагнетонного типа в коллективизированных магнетиках, особенно вблизи квантового фазового перехода в магнитное состояние, была предложена полуфеноменологическая спин-фермионная модель [85] с действием

$$S[c, \mathbf{S}] = \sum_k (i\nu_n - \epsilon_k) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_q \mathcal{R}_q \mathbf{S}_q \mathbf{S}_{-q} + I \sum_{kk'\sigma\sigma'} \mathbf{S}_{k-k'} \sigma_{\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'}, \quad (6.84)$$

где поля c и \mathbf{S} соответствуют электронным и спиновым степеням свободы, член с I описывает взаимодействие между ними, $q = (\mathbf{q}, i\omega_n)$, $k = (\mathbf{k}, \nu_n)$ ($\omega_n = 2n\pi T$ и $\nu_n = (2n+1)\pi T$ — бозонные и фермионные мацубаровские частоты), $\mathcal{R}_q = \chi_q^{-1}$, χ_q — затравочная восприимчивость спиновой подсистемы.

В статическом случае $\mathcal{R}_q = \delta_{n0} \mathcal{R}_q$ мы получаем из (6.84) гамильтониан, формально совпадающий с гамильтонианом (6.83). Однако в спин-фермионной модели квадрат полного спина на узле не фиксирован (как и в сферической модели для локализованных спинов, обобщающей модель Гейзенберга). Сравнение электронного

спектра двумерного парамагнетика с соответствующими результатами в классической $s-d$ модели с сильным корреляциям проведено в работе [86].

В случае $s-d(f)$ обмена гибридизационной природы $s-d(f)$ модель тесно связана с моделью Андерсона. В пренебрежении орбитальным вырождением ее гамильтониан записывается как

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} [t_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \Delta f_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + V(c_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma})] + U \sum_i f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow}, \quad (6.85)$$

где V — матричный элемент гибридизации; Δ — положение d -уровня, отсчитываемого от E_F ; U — внутриузельное кулоновское взаимодействие. Исходно эта модель (в случае одной d -примеси) была предложена Андерсоном, чтобы исследовать проблему формирования локального момента при гибридизации атомного d -уровня с зоной проводимости. В пределе больших U член с кулоновским взаимодействием может быть опущен, но при этом одноэлектронные операторы для $d(f)$ -состояний заменяются проекционными X -операторами.

Периодическая модель Андерсона описывает ситуацию, когда сильнокоррелированные $d(f)$ -электроны не участвуют непосредственно в зонном движении, но гибридизуются с состояниями зоны проводимости. Такое положение имеет место для ряда редкоземельных и актинидных соединений. Гибридизационная (многоконфигурационная) картина часто полезна и для обсуждения электронных свойств переходных d -металлов и других d -электронных систем. Например, сильная $p-d$ гибридизация имеет место в медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводниках (ср. (6.3)).

$s-d(f)$ обменная модель является пределом модели Андерсона в случае, когда этот уровень лежит глубоко под уровнем Ферми [87]; формально она получается из (6.85) каноническим преобразованием, устраняющим член гибридизации, так что

$$I = V^2 \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta + U} \right). \quad (6.86)$$

Случай промежуточной валентности соответствует ситуации, когда, наоборот, ширина f -пика, обусловленная гибридизацией, $\Gamma = \pi V^2 \rho$ (ρ — плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми), мала по сравнению с расстоянием $|\Delta| = |e_f - E_F|$. Ряд редкоземельных элементов (Ce, Sm, Eu, Tm, Yb и, возможно, Pr) не обладают устойчивой валентностью, но меняют ее в различных соединениях [87–89]. В некоторых соединениях данные элементы могут находиться в так называемом смешанном валентном состоянии, где на атом приходится нецелое число f -электронов. Такая ситуация возникает, если конфигурации $4f^n(5d6s)^m$ и $4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$ почти вырождены, так что сильны межконфигурационные флуктуации. В металлических системах это соответствует f -уровню, расположенному около уровня Ферми, причем f -состояния гибридизованы с состояниями зоны проводимости.

Состояние промежуточной валентности (ПВ) характеризуется наличием одной линии в мессбауэровских экспериментах (масштаб времени измерений — около 10^{-11} с), которая имеет промежуточное положение. Вместе с тем в рентгеновских экспериментах (время — около 10^{-16} с) наблюдаются две линии, которые соответствуют конфигурациям f^n и f^{n-1} . Специфической особенностью перехода в состояние ПВ является также изменение решеточного параметра к значению, промежуточному между соответствующими значениями целочисленных валентных состоя-

ний. Такие превращения (например под давлением), как правило, резкие (переходы первого рода). Помимо этого, ПВ-соединения обладают при низких температурах значительно увеличенной электронной теплоемкостью и магнитной восприимчивостью. При высоких температурах величина $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса с эффективным моментом, промежуточным между значениями для соответствующих атомных конфигураций.

Состояние решетки Кондо (или с тяжелыми фермионами) может рассматриваться как предел состояния ПВ с почти целой валентностью (ее изменение не превышает нескольких процентов). В некотором смысле, ПВ-системы могут рассматриваться как решетки Кондо с большими значениями T_K [88], причем, в отличие от состояния кондо-решетки, в состоянии ПВ играют важную роль не только спиновые, но и зарядовые флуктуации.

Рассмотренные модели широко применяются для чистых редкоземельных металлов и актинидов, а также для объяснений свойств ряда экзотических соединений — систем с промежуточной валентностью, тяжелыми фермионами, «решеток Кондо».

Чтобы описать образование синглетного кондо-состояния в области сильной связи, можно использовать простой гамильтониан $SU(N)$ -решетки Андерсона:

$$\mathcal{H} = \sum_{km} t_k c_{km}^\dagger c_{km} + \Delta \sum_{im} X_i(mm) + V \sum_{km} [c_{km}^\dagger X_k(0m) + X_{-k}(m0)c_{km}] \quad (6.87)$$

($m = 1, \dots, N$). Эта модель удобна при описании межконфигурационных переходов f^0-f^1 (церий, $J = 5/2$) или $f^{14}-f^{13}$ (иттербий, $J = 7/2$) и часто применяется в рамках разложения по $1/N$. Более общая и реалистичная модель $s-f$ гибридизации с включением двух (вообще говоря, магнитных) конфигураций обсуждается ниже в разделе 6.2.5.

Модель (6.87) может быть сведена каноническим преобразованием, исключающим гибридизацию, к так называемой модели Коблина–Шриффера:

$$\mathcal{H}_{CS} = \sum_{km} t_k c_{km}^\dagger c_{km} - I \sum_{im'm'} X_i(mm') c_{im'}^\dagger c_{im'}, \quad (6.88)$$

причем $I = V^2/\Delta$. Чтобы избежать трудностей вследствие сложных соотношений коммутации для X -операторов, используют представление [90]

$$X_i(m0) = f_{im}^\dagger b_i^\dagger, \quad X_i(m'm) = f_{im'}^\dagger f_{im}, \quad X_i(00) = b_i^\dagger b_i, \quad (6.89)$$

где f^\dagger — фермиевские операторы, b^\dagger — вспомогательные бозе-операторы. Это представление удовлетворяет необходимым коммутационным соотношениям X -операторов. В то же время, согласно (6.18), нужно требовать выполнения вспомогательного условия

$$\sum_m X_i(mm) + X_i(00) = \sum_m f_{im}^\dagger f_{im} + b_i^\dagger b_i = 1. \quad (6.90)$$

Тогда параметр $\langle b_i \rangle$ перенормирует матричные элементы гибридизации. Помимо применения к реальным системам, такие модели позволяют строить разложение по формальному малому параметру $1/N$.

Для описания зарядовых флуктуаций в системах с промежуточной валентностью иногда используется так называемая модель Фаликова–Кимбалла, в которой

вводится кулоновское взаимодействие между локализованными и коллективизированными электронами. Гамильтониан бесспиновой модели Фаликова—Кимбалла с введением гибридизации имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} [t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \Delta f_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} + V(c_{\mathbf{k}}^{\dagger} f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}})] + G \sum_i f_i^{\dagger} f_i c_i^{\dagger} c_i, \quad (6.91)$$

где G — внутриузельный кулоновский $s(d)$ — f интеграл; для простоты пренебрегаем зависимостью гибридизации от \mathbf{k} . Такой гамильтониан позволяет легко учесть сильное f — f отталкивание на узле (в бесспиновой модели дважды занятые состояния запрещаются принципом Паули) и удобен при описании валентных фазовых переходов, причем взаимодействие G важно для многоэлектронных экситонных эффектов. Эти эффекты могут приводить к существенной температурной зависимости электронного спектра, в частности, гибридизационной щели [91].

Модель Фаликова—Кимбалла может быть обобщена включением кулоновского взаимодействия на различных узлах, которое позволяет описывать зарядовое упорядочение. При этом однопримесная модель Фаликова—Кимбалла с гибридизацией эквивалентна проблеме Кондо [92].

6.2.1. Электронные состояния в s — d обменной модели

Спектр состояний электронов проводимости может существенно меняться благодаря взаимодействию с локализованными моментами, даже если оно не слишком велико. Рассмотрим одноэлектронную функцию Грина

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \langle\langle c_{\mathbf{k}\sigma} | c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E = [E - t_{\mathbf{k}\sigma} - \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)]^{-1}, \quad t_{\mathbf{k}\sigma} = t_{\mathbf{k}} - \sigma I \langle S^z \rangle. \quad (6.92)$$

В парамагнитном случае запишем цепочку уравнений движения

$$(E - t_{\mathbf{k}})G_{\mathbf{k}\sigma}(E) = 1 - I \sum_{\mathbf{p}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{p}}^{\sigma}(E), \quad (6.93)$$

$$\Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{p}}^{\sigma}(E) = \sum_{\sigma'} \langle\langle (\mathbf{S}_{\mathbf{p}} \sigma_{\sigma\sigma'}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}\sigma'} | c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E,$$

$$(E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}) \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{p}}^{\sigma}(E) = -I \langle (\mathbf{S}_{\mathbf{p}} \mathbf{S}_{-\mathbf{p}}) \rangle G_{\mathbf{k}\sigma}(E) - I(1 - 2n_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}) \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\sigma}(E). \quad (6.94)$$

Здесь выполнено расщепление типа Нагаока, которое ранее использовалось для исследования эффекта Кондо в однопримесной модели (см. [80]), $n_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$,

$$m_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}\sigma'} \langle (\mathbf{S}_{\mathbf{q}} \sigma_{\sigma\sigma'}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma'} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int dE f(E) \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\sigma}(E). \quad (6.95)$$

Выражая интегральный член в уравнении (6.94) из уравнения (6.93), мы можем формально решить эту систему уравнений и получить для собственной энергии

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \frac{2I^2 P_{\mathbf{k}}(E)}{1 - IR(E)}, \quad (6.96)$$

где

$$P_{\mathbf{k}}(E) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \rangle - 2m_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}, \quad R(E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - 2n_{\mathbf{k}}}{E - t_{\mathbf{k}}}. \quad (6.97)$$

Как следует из (6.96), в третьем порядке по $s-d$ обмену в мнимой части собственной энергии возникает кондовский (логарифмический по энергии) вклад от интеграла с фермиевскими функциями $n_{\mathbf{k}}$; в то же время вещественная часть сингулярного вклада компенсируется членами с корреляторами $m_{\mathbf{k}}$.

В случае ферромагнетика во втором порядке теории возмущений для собственно-энергетической части получаем

$$\Sigma_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = 2I^2S \sum_{\mathbf{q}} \frac{N_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} + \omega_{\mathbf{q}}}, \quad \Sigma_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = 2I^2S \sum_{\mathbf{q}} \frac{1 + N_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad (6.98)$$

где $N_{\mathbf{q}}$ — бозевские функции распределения магнонов. В силу вращательной симметрии электрон-магнонного взаимодействия его амплитуда обращается в нуль при $q \rightarrow 0$, так что поправки к спектру пропорциональны $T^{5/2}$ (поправки порядка $T^{3/2}$ от поперечных и продольных вкладов взаимно компенсируются).

Приведенные выражения позволяют рассмотреть картину плотности состояний с учетом корреляционных эффектов [72,73,94,95]. Записывая разложение уравнения Дайсона (6.92), получаем

$$N_{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}\sigma}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - t_{\mathbf{k}\sigma}) - \sum_{\mathbf{k}} \delta'(E - t_{\mathbf{k}\sigma}) \text{Re} \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E) - \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)}{(E - t_{\mathbf{k}\sigma})^2}. \quad (6.99)$$

Обсудим подробнее случай сильного полуметаллического ферромагнетика (ПМФ), где расщепление спиновых подзон превышает энергию Ферми, так что заполнена только одна из них. Второй член в правой части (6.99) описывает перенормировку энергии квазичастиц. Третий член, который возникает из-за разреза собственной энергии $\Sigma_{\mathbf{k}\sigma}(E)$, описывает некогерентный (неквазичастичный) вклад вследствие рассеяния магнонов. Видно, что он не обращается в нуль в энергетической области, соответствующей «чужой» спиновой подзоне с противоположной проекцией $-\sigma$. $T^{3/2}$ -зависимость магнонного вклада в вычет функции Грина, т. е. эффективной массы в нижней спиновой подзоне, и увеличение с температурой хвоста верхней подзоны приводят к сильным температурным зависимостям парциальных значений $N_{\sigma}(E)$ противоположного знака. Соответствующее поведение спиновой поляризации электронов проводимости $P(T) \simeq \langle S^z \rangle$ подтверждается экспериментальными данными по полевой эмиссии из ферромагнитных полупроводников и кинетическим свойствам полуметаллических сплавов Гейслера [71, 72].

При нулевой температуре картина $N(E)$ около уровня Ферми в ПМФ (или вырожденных полупроводниках) оказывается также нетривиальной. Если пренебречь магнонными частотами в знаменателях (6.98), то парциальная плотность некогерентных состояний должна появляться скачком выше или ниже уровня Ферми для $I > 0$ и $I < 0$ соответственно из-за наличия функций распределения Ферми. Учет конечности магнонных частот $\omega_{\mathbf{q}}$ ведет к размытию этих особенностей на энергетическом интервале $\omega_{\max} \ll E_F$ (рис. 6.4 и 6.5), причем величина $N_{-\sigma}(E_F)$ оказывается равна нулю.

Случай ПМФ, где заполнена только одна спиновая подзона, может быть исследован более строго. В спин-волновой области здесь возможно последовательное рассмотрение путем разложения по числам заполнения электронов и магнонов.

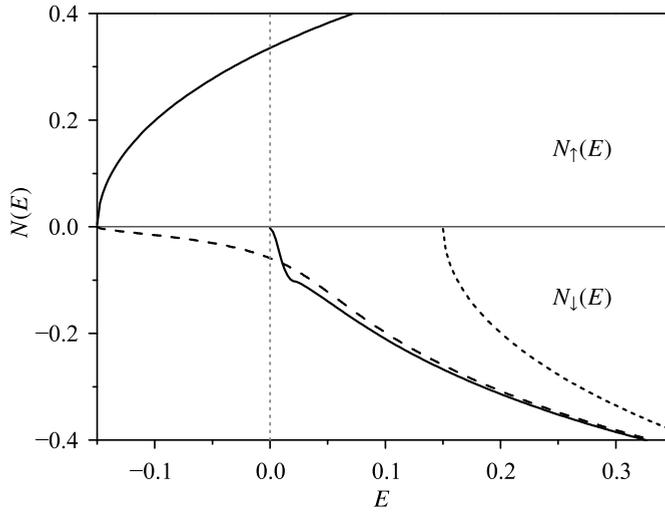


Рис. 6.4. Плотность состояний полуметаллического ферромагнетика с $I = 0.3 > 0$ для затравочной полуэллиптической зоны с шириной $W = 2$. Неквазичастичные состояния с $\sigma = \downarrow$ (нижняя половина рисунка) отсутствуют ниже уровня Ферми. В случае пустой зоны (пунктир) спин-поляронный хвост состояний со спином вниз достигает дна полосы; короткий пунктир — приближение среднего поля

С этой целью могут быть использованы методы уравнений движения для функций Грина [94], производящего функционала [93] и разложение оператора эволюции [98]. При этом в каждом порядке возникают интегральные уравнения, описывающие электрон-магнонное рассеяние (по структуре они похожи на интегральные уравнения типа Нагаока [63]).

Здесь мы ограничимся простой иллюстрацией. Составляя аналогично (6.94) интегральные уравнения для функций Грина $\Gamma_{\mathbf{k}\mathbf{p}}^{\sigma}(E) = \langle\langle b_{\mathbf{p}}^{\sigma} c_{\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\dagger} \rangle\rangle_E$, находим при $I > 0$

$$G_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = G_{\mathbf{k}\uparrow}^0(E) = (E - t_{\mathbf{k}} + IS)^{-1}, \quad (6.100)$$

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}(E) = \left(E - t_{\mathbf{k}} + IS - \frac{2IS}{1 - IR_{\mathbf{k}\uparrow}(E)} \right)^{-1}, \quad (6.101)$$

$$R_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = \sum_{\mathbf{q}} (1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}) G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}(E - \omega_{\mathbf{q}}).$$

Таким образом, электроны со спином вверх движутся свободно, а состояния со спином вниз имеют некогерентный характер (функция Грина имеет разрез, но не имеет полюсов ниже уровня Ферми).

Для $I < 0$ результат для спина вниз совпадает с (6.101) (при $n_{\mathbf{k}\uparrow} = 0$). Эта функция Грина дает точное решение задачи о взаимодействии электрона со спиновой волной и имеет спин-поляронный полюс $E_{\mathbf{k}}^*$, причем в пределе $I \rightarrow -\infty$ имеем

$$G_{\mathbf{k}\downarrow}^{-1}(E) = \frac{2S+1}{2S} \varepsilon - t_{\mathbf{k}}, \quad \varepsilon = E - I(S+1).$$

Напротив, функция Грина со спином вверх имеет неполюсную структуру:

$$G_{\mathbf{k}\uparrow}(E) = \left(E - t_{\mathbf{k}} - IS + \frac{2IS}{1 + IR_{\mathbf{k}\downarrow}(E)} \right)^{-1}, \quad (6.102)$$

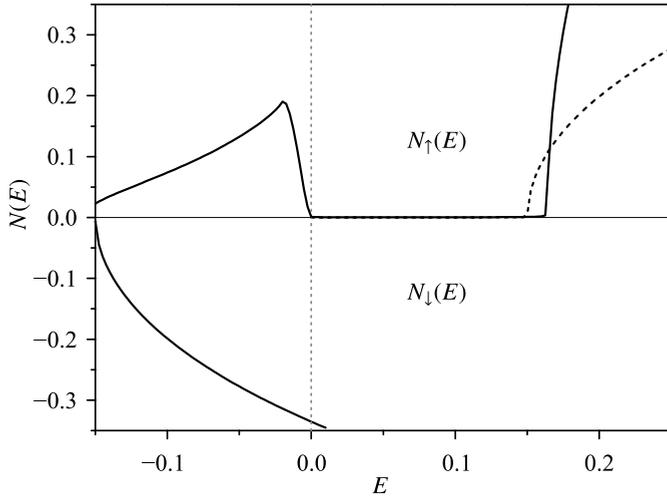


Рис. 6.5. Плотность состояний полуметаллического ферромагнетика с $I = -0.3 < 0$ (остальные параметры как на рисунке 6.4). Неквазичастичные состояния с $\sigma = \uparrow$ возникают ниже уровня Ферми

$$R_{k\downarrow}(E) = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow} G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}(E + \omega_{\mathbf{q}}).$$

В координатном представлении эти выражения для функций Грина могут быть обобщены на случай беспорядка [72] и использованы для описания пространственно неоднородных систем.

В пределе $I \rightarrow +\infty$ результат (6.101) дает правильный предельный переход

$$G_{k\downarrow}(E) = \frac{1}{\varepsilon - t_{\mathbf{k}} + 2S/R_{k\uparrow}(E)}, \quad \varepsilon = E + IS. \quad (6.103)$$

С другой стороны, выражение (6.102) в пределе $I \rightarrow -\infty$ дает качественно правильную неполюсную структуру, но все же не обеспечивает согласия с атомным пределом, поскольку при расщеплениях некорректно учитывается сильное внутриатомное $s-d$ взаимодействие. Таким образом, при больших $|I|$, как и в модели Хаббарда, необходим переход к атомному представлению (см. следующий раздел). Вычисление с его помощью дает вблизи нижнего края зоны (ср. [95])

$$G_{k\uparrow}(E) = \frac{2S/(2S+1)}{E - E_{\mathbf{k}}^* + (2S-n)/R_{k\downarrow}^*(E)}, \quad R_{k\downarrow}^*(E) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^*}{E - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^* + \omega_{\mathbf{q}}}. \quad (6.104)$$

Для рассмотрения электронного и магннного спектров металлического антиферромагнетика в $s-d(f)$ обменной модели перейдем к локальной системе координат

$$\begin{aligned} S_i^x &\rightarrow S_i^z \cos \mathbf{QR}_i - S_i^y \sin \mathbf{QR}_i, \\ S_i^y &\rightarrow S_i^z \sin \mathbf{QR}_i + S_i^x \cos \mathbf{QR}_i, \quad S_i^z \rightarrow -S_i^x. \end{aligned} \quad (6.105)$$

Тогда гамильтониан $s-d(f)$ обменного взаимодействия примет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sd} = -I \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} [&S_{\mathbf{q}}^x (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}) + iS_{\mathbf{q}}^y (c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\uparrow} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}) + \\ &+ S_{\mathbf{q}}^z (c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow} + c_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow})]. \end{aligned} \quad (6.106)$$

В приближении среднего поля электронный спектр содержит две расщепленные антиферромагнитные подзоны, которые определяются выражением (6.66) с заменой $U \rightarrow I$. Переходя в локальной системе координат к магнотному представлению и вычисляя электронную собственную энергию во втором порядке по I , получаем

$$\Sigma_{\mathbf{k}}(E) = \frac{I^2 \bar{S}^2}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}}} + \frac{1}{2} I^2 S \sum_{\mathbf{q}} \left\{ (u_{\mathbf{q}} - v_{\mathbf{q}})^2 \left[\frac{1 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}} \right] + (u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}})^2 \left[\frac{1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} - \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} + N_{\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{Q}} + \omega_{\mathbf{q}}} \right] \right\}, \quad (6.107)$$

где \bar{S} — намагниченность подрешетки, $u_{\mathbf{q}}, v_{\mathbf{q}}$ — коэффициенты преобразования Боголюбова. Вычисление дает T^2 -зависимость электронного спектра; она является следствием линейной дисперсии спектра спиновой волны и зависимости амплитуды электрон-магнотного взаимодействия вида q^{-1} , которые специфичны для антиферромагнетиков. Поправки к энергии дна зоны ($t_{\mathbf{k}} = t_{\min}$) из-за намагниченности подрешетки и поперечных флуктуаций имеют противоположные знаки. Вклад от флуктуаций преобладает, что приводит к «синему» сдвигу дна зоны проводимости с уменьшением температуры, который наблюдается в антиферромагнитных полупроводниках [67], в отличие от «красного» сдвига в ферромагнитных полупроводниках.

Запишем также многоэлектронный вклад третьего порядка в собственную энергию, который описывает перенормировку антиферромагнитной щели из-за подобных расходимостей кондовского типа [117]:

$$\delta \Sigma_{\mathbf{k}}^{(3)}(E) = 2I^3 S^2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{(E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \left(\frac{1}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - t_{\mathbf{k}-\mathbf{Q}+\mathbf{q}}} - \frac{1}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \right). \quad (6.108)$$

Отметим, что все эти вклады могут быть получены из выражения для парамагнитного случая (6.96), если учесть специфический вид динамической спиновой корреляционной функции в антиферромагнетике

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = \bar{S}^2 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q}) \delta(\omega) + \bar{S} (u_{\mathbf{q}} - v_{\mathbf{q}})^2 [(1 + N_{\mathbf{q}}) \delta(\omega + \omega_{\mathbf{q}}) + N_{\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}})]. \quad (6.109)$$

Для двумерных ферро- и антиферромагнетиков дальний магнитный порядок при $T > 0$ отсутствует, однако при низких температурах в корреляционной функции содержатся почти дельта-функционные вклады, связанные с сильным ближним порядком в локализованной подсистеме. Таким образом, в спин-волновой области температур структура спектра сохраняется [96].

Как показано в работе [97] в рамках $s-d$ обменной модели ферромагнетика, вблизи поверхности Ферми спектр возбуждений демонстрирует нефермижидкостное поведение. Спектральная функция при температурах $T < \Delta_0$ (Δ_0 — спиновое расщепление в основном состоянии) имеет двухпиковую структуру, что означает квазирасщепление поверхности Ферми в парамагнитной фазе в присутствии сильных ферромагнитных флуктуаций.

6.2.2. $s-d$ обменная модель с узкими зонами и $t-J$ модель

$s-d$ обменную модель можно использовать и в пределе сильных корреляций при рассмотрении переноса электронов в узких вырожденных зонах. Эта модель соответствует случаю, когда носители тока не принадлежат той же энергетической

зоне, где формируются магнитные моменты. Такая ситуация имеет место в некоторых магнитных полупроводниках и металлах, например манганитах [81].

В случае сильного $s-d$ обмена I удобно перейти к атомному представлению [16, 99]. Подставляя значения коэффициентов Клебша–Гордана, отвечающих сложению моментов S и $1/2$, находим собственные функции \mathcal{H}_{sd} :

$$|M\rangle \equiv |S M\rangle|0\rangle, \quad |M2\rangle \equiv |S M\rangle|2\rangle, \quad (6.110)$$

$$|\mu\pm\rangle = \sqrt{\frac{S \pm \mu + 1/2}{2S + 1}} |S, \mu - 1/2\rangle |\uparrow\rangle \pm \sqrt{\frac{S \mp \mu + 1/2}{2S + 1}} |S, \mu + 1/2\rangle |\downarrow\rangle, \quad (6.111)$$

где $|\mu\alpha\rangle$ – состояния, занятые одним электроном, с полным спином на узле $S + \alpha/2$ и его проекцией μ . Тогда \mathcal{H}_{sd} диагоналізується:

$$\mathcal{H}_{sd} = -IS \sum_{\mu=-S-1/2}^{S+1/2} \sum_i X_i(\mu+, \mu+) + I(S + 1) \sum_{\mu=-S+1/2}^{S-1/2} \sum_i X_i(\mu-, \mu-). \quad (6.112)$$

Одноэлектронные операторы выражаются через X -операторы как

$$c_{i\sigma}^\dagger = \sum_{\alpha=\pm} (g_{i\sigma\alpha}^\dagger + h_{i\sigma\alpha}^\dagger), \quad (6.113)$$

$$g_{i\sigma\alpha}^\dagger = \sum_M \sqrt{\frac{S + \sigma\alpha M + (1 + \alpha)/2}{2S + 1}} X_i(M + \sigma/2, \alpha; M),$$

$$h_{i\sigma\alpha}^\dagger = \sum_M \sqrt{\frac{S + \sigma\alpha M + (1 - \alpha)/2}{2S + 1}} X_i(M; M - \sigma/2, -\alpha).$$

В пределе $I \rightarrow \alpha\infty$ для концентрации электронов проводимости $n < 1$ нужно сохранить в (6.113) только члены, содержащие $g_{i\alpha}$, и опустить гамильтониан \mathcal{H}_{sd} , который дает постоянный сдвиг энергии:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}\sigma\alpha}^\dagger g_{\mathbf{k}\sigma\alpha} + \mathcal{H}_d, \quad \alpha = \text{sign } I. \quad (6.114)$$

Для $n > 1$ мы должны оставить члены, содержащие $h_{i\alpha}$, и перейти к «дырочно-му» представлению введением новых локализованных спинов $\tilde{S} = S \pm 1/2$. Тогда гамильтониан принимает вид (6.115) с заменой [16]:

$$t_{\mathbf{k}} \rightarrow -t_{\mathbf{k}} \frac{2\tilde{S} + 1}{2S + 1}. \quad (6.115)$$

При теоретическом рассмотрении сильнокоррелированных соединений, например, медь-кислородных высокотемпературных сверхпроводников, широко используется $t-J$ модель – модель Хаббарда для s -зоны с $U \rightarrow \infty$ и учетом гейзенберговского обмена. Ее гамильтониан в МЭ представлении имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\sigma} t_{ij} X_i(0\sigma) X_j(\sigma 0) + \sum_{ij} J_{ij} \left\{ X_i(+ -) X_j(- +) + \frac{1}{4} [X_i(++ -) - X_i(-- -)] [X_j(++ -) - X_j(-- -)] \right\}. \quad (6.116)$$

Эта модель описывает движение дырок на фоне локальных моментов без образования полярных состояний, однако дополнительно вводится обменное взаимодействие между локальными моментами. Даже в такой упрощенной модели возникает богатая фазовая диаграмма, включающая спиральные магнитные структуры и неоднородные состояния (см. обзор [36]).

Вывод антиферромагнитного кинетического обмена из модели Хаббарда с большим U каноническим преобразованием дает $J = 2t^2/U$. С другой стороны, иногда удобно считать J независимой переменной. В частности, «суперсимметричный» случай с $t = J$ позволяет использовать нетривиальные математические методы (см., например, [100]).

Легко видеть, что модель (6.116) — частный случай s – d обменной модели с $I \rightarrow -\infty$, $S = 1/2$, причем $t_{\mathbf{k}}$ заменяется в (6.114) на $2t_{\mathbf{k}}$ (множитель 2 возникает из-за того, что в модели Хаббарда электроны с противоположными спинами в синглетной двойке эквивалентны). s – d модель с произвольным спином S иногда оказывается более удобной, т. к. позволяет использовать при вычислениях, помимо малого параметра $1/z$ (z — число ближайших соседей), квазиклассический параметр $1/2S$.

Как и в общей модели Хаббарда, в t – J модели могут использоваться различные представления X -операторов через вспомогательные фермионы, бозоны и псевдоспины [36]. Используя (6.34), в случае дырочной проводимости $N_c < N$ можно записать

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} t_{ij} e_i^\dagger e_j (1/2 + \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j) + \sum_{ij} J_{ij} (1 - e_i^\dagger e_i) (\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j - 1/4) (1 - e_j^\dagger e_j). \quad (6.117)$$

Такие представления широко применялись при рассмотрении проблемы магнитного полярона в антиферромагнетике.

В то же время гамильтониан (6.116) или (6.114) можно использовать непосредственно в рамках $1/z$ -разложения [17]. В антиферромагнетике со спиральной магнитной структурой, соответствующей волновому вектору \mathbf{Q} , мы должны перейти в s – d гамильтониане к локальной системе координат с использованием (6.105). Далее, переходя от операторов $d_{i\alpha}^\dagger$ к МЭ операторам, получаем вместо (6.114)

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} (\theta_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}\alpha\alpha}^\dagger g_{\mathbf{k}\alpha\alpha} + \tau_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}\alpha\alpha}^\dagger g_{\mathbf{k},-\alpha,\alpha}) + \mathcal{H}_d, \quad (6.118)$$

где $\theta_{\mathbf{k}}$ и $\tau_{\mathbf{k}}$ определены в (6.66). Выполняя расщепление «Хаббард-I», для электронного спектра имеем

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = P_\alpha \theta_{\mathbf{k}} \pm \sqrt{\left(\frac{\bar{S}}{2S+1} \theta_{\mathbf{k}}\right)^2 + \left[P_\alpha^2 - \left(\frac{\bar{S}}{2S+1}\right)^2\right] \tau_{\mathbf{k}}}. \quad (6.119)$$

В приближении ближайших соседей ($\theta_{\mathbf{q}} = 0$) для $I > 0$ зона при $T = 0$ сужается в $(2S+1)^{1/2}$ раз. В то же время в рассматриваемом приближении для $I < 0$ (а также в t – J модели) электроны не могут переходить на соседние узлы, и их движение возможно только благодаря квантовым эффектам (Нагаевым [67] такие состояния были названы квазиосцилляторами).

Результат вычисления функции Грина

$$G_{\mathbf{k}\alpha\sigma}(E) = \langle\langle g_{\mathbf{k}\alpha\sigma} | g_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_E, \quad \alpha = \text{sign } I,$$

с учетом спиновых флуктуаций имеет вид [96]:

$$G_{\mathbf{k}\alpha}(E) = \left[E \left(\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(E) - \frac{\bar{S}_{\text{eff}}^2 t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} / (2S+1)^2}{E - \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(E) t_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \right)^{-1} - t_{\mathbf{k}} \right]^{-1}, \quad (6.120)$$

где

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(E) = P_{\alpha} + \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{Q}} \frac{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{(2S+1)^2} \int K_{\mathbf{q}}(\omega) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha}^{-1}(E) G_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha}(E + \omega) d\omega, \quad (6.121)$$

$$P_{+} = \frac{S+1}{2S+1}, \quad P_{-} = \frac{S}{2S+1}.$$

В пренебрежении спиновыми флуктуациями $\Psi_{\alpha} = P_{\alpha}$ и мы получаем спектр (6.119). Второй член в (6.121) (поправки от спиновых флуктуаций) ведет к качественным изменениям в спектре около дна зоны. Для решения системы (6.120), (6.121) при $T = 0$, используется так называемое приближение доминирующего полюса

$$G_{\mathbf{k}\alpha}(E) = \Psi_{\mathbf{k}\alpha} \left[\frac{Z_{\mathbf{k}}}{E - \tilde{E}_{\mathbf{k}}} + G_{\text{incoh}}(\mathbf{k}, E) \right]. \quad (6.122)$$

Оценка вычета дает

$$Z^{-1} - 1 \sim \begin{cases} |t/JS|^{1/2}, & D = 2, \\ S^{-1} \ln |t/JS|^{1/2}, & D = 3. \end{cases} \quad (6.123)$$

Таким образом, помимо некогерентного вклада, около дна затравочной зоны в двумерной ситуации формируется узкая квазичастичная зона с шириной порядка $|J|$. Данный результат был впервые получен в работе [101]. Видно, что сильное спин-электронное взаимодействие в двумерных системах может приводить к большой электронной массе около дна зоны даже в случае одного носителя тока. Этот эффект должен рассматриваться совместно с многоэлектронным эффектом Кондо (разд. 6.2.5–6.2.6).

6.2.3. Сопротивление магнитных переходных металлов

Наряду с другими моделями, для теоретического описания кинетических свойств магнитных металлов удобно использовать s – $d(f)$ обменную модель.

Существование магнитных моментов в переходных элементах приводит к дополнительным факторам, влияющим на поведение носителей тока во внешнем электрическом поле. Во-первых, тепловые флуктуации в системе магнитных моментов дают новый механизм рассеяния вследствие s – d обменного взаимодействия. Во-вторых, электронный спектр магнитных кристаллов сильно зависит от самопроизвольной намагниченности (или намагниченности подрешетки в антиферромагнетиках), а следовательно от температуры.

Рассмотрим рассеяние электронов проводимости на спиновом беспорядке в рамках s – d обменной модели. Результат Касуи для магнитного сопротивления при высоких температурах в приближении среднего поля для спина $S = 1/2$ имеет вид [8]

$$\rho_{\text{mag}} = \frac{9\pi}{2} \frac{m^*}{ne^2} \frac{I^2}{E_{\text{F}}} \left(\frac{1}{4} - \bar{S}^2 \right). \quad (6.124)$$

В далекой парамагнитной области для произвольного S имеем

$$\rho_{\text{mag}} = \frac{3\pi}{2} \frac{m^*}{ne^2} \frac{I^2}{E_F} S(S+1). \quad (6.125)$$

Выражение (6.124) довольно хорошо описывает экспериментальную температурную зависимость сопротивления ферромагнитных металлов около точки Кюри. Для редкоземельных металлов выражение (6.125) с заменой $S(S+1) \rightarrow (g-1)^2 J(J+1)$ удовлетворительно описывает изменение высокотемпературного сопротивления на спиновом беспорядке в $4f$ -ряде [8].

Обсудим магнитное рассеяние при низких температурах. Переходя к операторам спиновых волн, получаем из формулы Кубо

$$\rho = \frac{\pi k_B T}{\langle j_x^2 \rangle} 2I^2 S e^2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} (v_{\mathbf{k}\uparrow}^x - v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^x)^2 N_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}\uparrow} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) \delta(E_{\mathbf{k}\uparrow} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} + \omega_{\mathbf{q}}) \quad (6.126)$$

($v_{\mathbf{k}}^x$ — операторы скорости, j_x — оператор тока). Интегрирование дает для удельного сопротивления

$$\rho = C_1 T^2 \int_{T_0/T}^{\infty} \frac{x}{\text{sh } x} dx + C_2 T_0 T \ln \text{cth} \frac{T_0}{2T}, \quad (6.127)$$

где константы C_i определяются электронным спектром, величина

$$T_0 \sim T_C q_0^2 \sim (I/E_F)^2 T_C \quad (6.128)$$

совпадает с границей стонеровского континуума, $q_0 = 2|IS|/v_F$ — пороговый вектор для одномагнитных процессов рассеяния. При очень низких температурах $T < T_0$ одномагнитное сопротивление (6.127) экспоненциально мало, т. к. законы сохранения квазиимпульса и энергии не могут быть выполнены для характерных тепловых квазиимпульсов магнов. При $T \gg T_0$ имеем

$$\rho_0(T) \sim T^2 N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F). \quad (6.129)$$

Таким образом, спин-волновое рассеяние в широком диапазоне температур приводит к квадратичной температурной зависимости сопротивления. Отличие от случая электрон-фононного рассеяния (когда при низких температурах сопротивление пропорционально T^5) объясняется квадратичным законом дисперсии магнов, так что их число пропорционально $T^{3/2}$, а не T^3 .

Зависимость T^2 была установлена Туровым [102] и Касуя [103] и в дальнейшем подтверждена многими авторами. Однако при очень низких температурах в ферромагнитных переходных металлах обнаруживаются вклады в сопротивление, которые пропорциональны $T^{3/2}$ или T (см. обсуждение в монографии [4]). Линейные температурные поправки вследствие релятивистских взаимодействий по видимому слишком малы, чтобы объяснить экспериментальные данные. Была сделана попытка [69] объяснить $T^{3/2}$ -члены неквазичастичными вкладами в примесное сопротивление, которые появляются из-за сильной энергетической зависимости некогерентных состояний около уровня Ферми (6.99). Учитывая, что вблизи E_F $\delta N(E) \sim |E - E_F|^{3/2}$, получаем поправку к проводимости

$$\delta\sigma(E) \sim -V^2 \int \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) \delta N(E) dE \sim -T^{3/2}.$$

Обсудим теперь кинетические свойства полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ). Поскольку вклад в кинетические свойства от электронов с разными проекциями спина в этих материалах должен радикально отличаться, в последнее время они вызывают большой интерес в связи со спинтроникой (спин-зависящей электроникой). Как было предсказано в [71], в гетероструктурах, содержащих ПМФ, следует ожидать гигантского магнитосопротивления. Отметим здесь, что полуметаллическая зонная структура была обнаружена в системах с гигантским магнитосопротивлением $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (хотя соответствующие экспериментальные данные не вполне однозначны, см. обзор [72]).

При рассмотрении кинетических свойств ПМФ оказываются важными корреляционные эффекты. Как обсуждалось в разделе 6.2.1, вследствие электрон-магنونного рассеяния в энергетической щели появляются некогерентные состояния, поэтому спиновая поляризация сильно зависит от температуры. Такое заполнение щели весьма важно для возможных применений ПМФ в спинтронике, существенно ограничивая их. Часто используемый подход, основанный на теории Стокера и дающий лишь температурные поправки от одночастичных возбуждений, экспоненциально малые при $T \ll \Delta$ (Δ — спиновое расщепление), оказывается в корне неверным. Поскольку ферромагнитные полупроводники могут рассматриваться как частный случай ПМФ, некогерентные состояния должны также учитываться в теории спиновых диодов и транзисторов [72].

Поскольку при нулевой температуре в ПМФ существуют состояния только с одной проекцией спина на уровне Ферми, одномагنونные процессы рассеяния в спин-волновой области температур запрещены и T^2 -член в сопротивлении (6.129) отсутствует. Это, по-видимому, подтверждается экспериментальными данными по удельному сопротивлению сплавов Гейслера $T\text{MnSb}$ ($T = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Au}$) и PtMnSn [104]. T^2 -вклады от одномагنونных процессов в сопротивление полуметаллических систем ($T = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}$) не выделяются, тогда как зависимости $\rho(T)$ для «обычного» ферромагнетика значительно круче. В случае ПМФ, так же как и для обычных ферромагнетиков, при $T < T_0$ сопротивление определяется двухмагنونными процессами рассеяния. Они приводят к $T^{7/2}$ -зависимости сопротивления [105], которая возникает из-за обращения в нуль амплитуды электрон-магنونного рассеяния при нулевом волновом векторе магнона.

Обсудим теперь спин-волновое сопротивление в редкоземельных металлах, которые являются ферромагнетиками при низких температурах. Из-за сильной анизотропии закон дисперсии спиновых волн отличается от случая d -металлов. Спектр магновнов в редкоземельных элементах содержит щель порядка $T^* \sim 10$ К; в отсутствие анизотропии в базисной плоскости имеем линейное поведение $\omega_{\mathbf{q}} \sim q$. Щель приводит к появлению экспоненциального множителя $\exp(-T^*/T)$ в магнитном сопротивлении. Для линейного закона дисперсии возникает зависимость $\rho \sim T^4$ вместо T^2 , поскольку каждая степень q дает при интегрировании множитель T/T_C (вместо $(T/T_C)^{1/2}$ при $\omega_{\mathbf{q}} \sim q^2$). Последний результат подтвержден экспериментальной зависимостью $\rho \sim T^{3.7}$ для гадолиния в диапазоне температур 4 – 20 К [106].

Используя формулу Кубо с гамильтонианом s – d модели (6.83) в спин-волновой области, получаем для низкотемпературного магнитного удельного сопротивления

антиферромагнитных металлов

$$\rho = \frac{\pi k_B T}{\langle j_x^2 \rangle} 2I^2 S e^2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} (v_{\mathbf{k}}^x - v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^x)^2 n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) [N_{\mathbf{q}}(u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}})^2 \times \\ \times \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}) + N_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}}(u_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}} - v_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}})^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}})]. \quad (6.130)$$

Сопротивление при очень низких температурах определяется вкладами малых q в (6.130), т. е. переходами внутри антиферромагнитных подзон. Из-за линейного закона дисперсии магнонов такие переходы приводят, как и в случае электрон-фононного рассеяния, к зависимости сопротивления T^5 . Благодаря сингулярности коэффициентов uv -преобразования вклады от малых $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}|$ (т. е. межзонные вклады), вообще говоря, больше. Однако, как и для ферромагнетиков, невозможно удовлетворить закону сохранения квазиимпульса при $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{Q}$ из-за антиферромагнитного расщепления, так что эти вклады экспоненциально малы при

$$T < T_0 = \omega(q_0) \sim (|IS|/E_F)T_N, \quad (6.131)$$

где $q_0 = 2|IS|/v_F$ — пороговое значение $|\mathbf{q} - \mathbf{Q}|$. (Следует обратить внимание на то, что граничная температура не настолько мала, как для ферромагнетика (6.128).) При более высоких температурах $T > T_0$ межзонные вклады дают T^2 -поведение удельного сопротивления [107]. В двумерном случае эти вклады становятся линейными по T , что дает одни из механизмов объяснения характерной зависимости $\rho(T)$ в высокотемпературных сверхпроводниках.

6.2.4. s – f обменная модель и свойства редкоземельных металлов

Как отмечалось выше, для редкоземельных металлов, где $4f$ -электроны хорошо локализованы, s – f модель может быть основой для количественной теории. В частности, уже простой гамильтониан (6.83), который дает дальнедействующее и осциллирующее РККИ-взаимодействие между f -спинами, позволяет описать их геликоидальные структуры. Для детального рассмотрения магнитных и электронных свойств необходима более реалистическая модель $4f$ -металлов с орбитальными степенями свободы, которая, в частности, позволяет учесть магнитную анизотропию. Мы обсудим такую модель, следуя [24, 108–110] (имеются также работы С. В. Вонсовского и М. С. Свирского по этой проблеме [111]).

Для большинства редких земель (исключая Eu и Sm) матричные элементы межузельного взаимодействия малы по сравнению с расстояниями между LSJ -мультиплетами, поэтому хорошим приближением является схема связи Рассела–Саундерса. Используя для простоты представление плоских волн s -типа для электронов проводимости, находим для s – f гамильтониана

$$\mathcal{H}_{sf} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \sum_{\nu_1 \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_{\nu}} \left\langle \gamma_1, \mathbf{k}\sigma \left| \sum_{ic} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c|} (1 - P_{ic}) \right| \gamma_2, \mathbf{k}'\sigma' \right\rangle \times \\ \times \langle \Gamma_1 | a_{\nu_1}^\dagger a_{\nu_2} | \Gamma_2 \rangle X_{\nu}(\Gamma_1, \Gamma_2) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (6.132)$$

где $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ — операторы рождения для электронов проводимости, $\gamma_i = \{lm_i\}$, $\Gamma_i = \{SLJM_i\}$; P_{ic} — операторы перестановки электронов проводимости и локализованных электронов. Вычисление матричных элементов кристаллического потенциала с учетом разложения плоских волн по сферическим гармоникам дает ряды по λ ,

λ' с «интегралами Слэтера»

$$F_{\lambda\lambda'}^{(p)}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_l^2(r_1) \frac{r_1^p}{r_1^{p+1}} j_{\lambda'}(k'r_1) dr_1 dr_2, \quad (6.133)$$

$$G_{\lambda\lambda'}^{(p)}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = e^2 \int r_1^2 r_2^2 R_l(r_1) j_{\lambda}(kr_2) \frac{r_2^p}{r_2^{p+1}} R_l(r_2) j_{\lambda'}(k'r_1) dr_1 dr_2, \quad (6.134)$$

где $l = 3$ для f -электронов. Малым параметром разложения является $k_F r_f \sim 0.2$, где r_f — радиус $4f$ -электронной оболочки. Возникшие матричные элементы могут быть вычислены с помощью метода неприводимых тензорных операторов и выражены через матричные элементы полного углового момента J [8]). Для члена нулевого порядка имеем

$$\mathcal{H}_{sf}(00) = -\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\nu\sigma\sigma'} G_{00}^{(0)} \left[\frac{n}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + (g-1)(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{J}_\nu) \right] c_{\nu\sigma}^\dagger c_{\nu\sigma'}, \quad (6.135)$$

где введен фактор Ланде

$$g = 1 + \frac{(\mathbf{L}\mathbf{S})}{J^2} = 1 + \frac{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

причем

$$\mathbf{S} = (g-1)\mathbf{J}, \quad \mathbf{L} = (2-g)\mathbf{J}. \quad (6.136)$$

Члены высшего порядка анизотропны и имеют структуру

$$\mathcal{H}_{sf}^{\text{coul}} = \sum_{\nu\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_\nu} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} (B_0 + B_1[3\{(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu), (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)\} - 2(\mathbf{k}\mathbf{k}')J(J+1)] + \dots), \quad (6.137)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sf}^{\text{exch}} = & \sum_{\nu\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} (A_0 \delta_{\sigma\sigma'} + A_1(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{J}_\nu) + iA_2[(\mathbf{k}\mathbf{k}')\mathbf{J}_\nu] \delta_{\sigma\sigma'} + \\ & + A_3\{(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu), (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)\} + A_4[(\mathbf{k}\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu) + (\mathbf{k}'\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu)] + \\ & + A_5[(\mathbf{k}\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu) + (\mathbf{k}'\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}) (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)] + \\ & + A_6[(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu)^2 + (\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu)^2] + iA_7\{(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{J}_\nu), ((\mathbf{k}\mathbf{k}')\mathbf{J}_\nu)\} + \dots), \quad (6.138) \end{aligned}$$

где $\{, \}$ — антикоммутатор. Члены с векторными произведениями $[\mathbf{k}, \mathbf{k}']$, которые появляются из матричных элементов орбитальных моментов электронов проводимости $(\mathbf{D})_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, описывают анизотропное рассеяние электронов. Такие члены соответствуют связи тока электронов проводимости во внешнем электрическом поле и момента J и дают поэтому аномальный эффект Холла. Коэффициент Холла пропорционален $A(g-2)$, что соответствует взаимодействию орбитальных моментов электронов с локализованными орбитальными моментами \mathbf{L} . Эта картина отличается от картины в d -металлах, где аномальный эффект Холла возникает из-за слабой спин-орбитальной связи. Для f -электронов она сильна (порядка 1 эВ), что позволяет рассматривать только один J -мультиплет, так что константа спин-орбитальной связи не будет явно входить в результаты.

Гамильтониан косвенного f - f взаимодействия через электроны проводимости получается во втором порядке по \mathcal{H}_{sf} . Основные вклады могут быть записаны в форме [108]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ff}(\nu_1\nu_2) = & -I_1(g-1)^2(\mathbf{J}_1\mathbf{J}_2) - I_2D_1(g-1)[(\mathbf{J}_1\mathbf{J}_2) - 3(\boldsymbol{\rho}_{12}\mathbf{J}_1)(\boldsymbol{\rho}_{12}\mathbf{J}_2)/\rho_{12}^2] - \\ & - I_3nD_3[(\mathbf{J}_1\mathbf{J}_2) - 3(\boldsymbol{\rho}_{12}\mathbf{J}_2)^2/\rho_{12}^2]. \quad (6.139) \end{aligned}$$

Наибольший член этого разложения, который пропорционален $(g - 1)^2$, соответствует обычному обменному взаимодействию между спинами согласно формуле де Женна (6.136). Зависимость $f-f$ обменного параметра $J_{\text{eff}} \sim (g - 1)^2$ находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для парамагнитных температур Кюри в ряду редкоземельных металлов. Орбитальные вклады в $f-f$ взаимодействии, пропорциональные D_1 и D_2 , исчезают при $L = 0$ и значительно меньше. Еще более малый член чисто орбитального взаимодействия получается во втором порядке по A_2 :

$$\mathcal{H}'_{ff}(v_1 v_2) = -I_4(g - 2)^2(\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) = -I_4(\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2). \quad (6.140)$$

В отличие от спинового обмена, обменные взаимодействия в (6.139), которые определяются орбитальными моментами, сразу становятся анизотропными после учета анизотропии кристалла. Вклады анизотропного обмена в энергию магнитной анизотропии рассчитаны в [108]. Полный результат для гексагональной плотно упакованной решетки с параметрами c и a имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{cr}} &= (K_1^{\text{cr}} + K_1^{\text{exch}}) \cos^2 \theta + \dots, \\ K_1^{\text{cr}} &= \alpha_J J \left(J - \frac{1}{2} \right) \frac{Z^{\text{eff}} e^2 \langle r_f^2 \rangle}{a^2} 1.2 \left(\frac{c}{a} - \sqrt{\frac{8}{3}} \right), \quad K_1^{\text{exch}} \sim (g - 1) D_1 J^2 I_{sf}^2 N(E_F). \end{aligned} \quad (6.141)$$

Здесь α_J — параметр Стивенса, Z^{eff} — эффективный заряд иона, $\langle r_f^2 \rangle$ — среднее от квадрата радиуса f -оболочки. Выражения (6.141) дают оценки порядка величин K_1^{cr} и K_1^{exch} . Так как для тяжелых редкоземельных элементов $\alpha_J \sim 10^{-2} - 10^{-3}$, получаем $K_1^{\text{cr}} \sim 10^7 - 10^8$ эрг/см³. Тогда $D_1 \sim 10^{-2}$, так что $K_1^{\text{exch}} \sim 10^6 - 10^7$ эрг/см³.

Таким образом, магнитная анизотропия редкоземельных элементов по величине на один или два порядка больше, чем у наиболее сильно анизотропных гексагональных d -магнетиков. Эта разница есть следствие того факта, что для РЗ магнитная анизотропия определяется электростатическими взаимодействиями кристаллического поля или обменом анизотропного типа, а не слабым спин-орбитальным взаимодействием (как у d -магнетиков).

Как показывает сравнение с экспериментом [110], вклад от кристаллического поля, вероятно, доминирует, а анизотропный обмен вносит только 10–20%. Надежное экспериментальное определение последнего имеет фундаментальный интерес для теории обменных взаимодействий. В отличие от одноионного механизма кристаллического поля, анизотропный обмен приводит к двуионной анизотропии, так что он может быть выделен на основе зависимости от состава сплава.

Что касается знака магнитной анизотропии, здесь теория углового момента дает точные предсказания. Знаки как α_J , так и D_1 меняются при переходе от конфигурации f^3 (f^{10}) к конфигурации f^4 (f^{11}) в первой (второй) половине РЗ ряда, а также при переходе от первой половины ко второй. Этот математический результат имеет ясный физический смысл. Магнитная анизотропия связана с величиной и ориентацией орбитальных компонент полных орбитальных моментов в электрическом кристаллическом поле.

Как видно из таблицы 6.1, помимо тривиальной электронно-дырочной симметрии в значениях L между первой и второй половинами ряда, имеется также симметрия в пределах каждой половины, связанная с заполнением орбитальных квантовых состояний. Например, f^1 - и f^6 -состояния имеют одно и то же значение $L = 3$, и могло бы показаться, что анизотропия должна также быть одинаковой. Однако

Таблица 6.1

Значения орбитального момента и тип магнитной анизотропии для редкоземельных ионов. a — легкая ось, p — легкая плоскость, c — кубическая структура; радиоактивный прометий не исследован, гадолиний не имеет орбитального момента

R^{3+}	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}
	F	H	I	I	H	F	S	F	H	I	I	H	F
L	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3
	p	p	p	—	c	0	p	p	p	a	a	c	a

следует принять во внимание, что $L(f^1)$ — угловой момент одного электрона, тогда как $L(f^6)$ — орбитальный момент дырки в сферической конфигурации f^7 , характеризующейся величиной $L = 0$. Таким образом, анизотропия электрического заряда будет противоположной для конфигураций f^1 и f^6 .

6.2.5. Эффект Кондо

Эффект Кондо впервые обсуждался в связи с проблемой минимума электросопротивления в разбавленных сплавах переходных металлов [80]. Даже в «чистых» образцах меди, золота и цинка наблюдалось увеличение сопротивления при температурах ниже 10 – 20 К. Экспериментально установлено, что это явление сильно связано с присутствием малого количества ($10^{-2} - 10^{-3}\%$) примесей переходных металлов (Ст, Fe, Mn), которые сохраняют магнитный момент в матрице простого металла. Такой сильный эффект нельзя объяснить в простых одноэлектронных приближениях для примесного электросопротивления. Кондо показал, что в третьем порядке теории возмущений s – d обменное взаимодействие электронов проводимости с локализованными моментами приводит к сингулярной поправке вида $\ln T$ к сопротивлению вследствие многочастичных эффектов (фермиевской статистики). После объединения с обычным низкотемпературным вкладом T^5 , вызванным электрон-фононным рассеянием, эта поправка приводит к минимуму сопротивления. Минимизируя выражение $\rho = Ac \ln T + BT^5$, где c — концентрация примесей, получаем $T_{\min} \sim c^{1/5}$, т. е. очень слабую зависимость от c .

При очень низких температурах увеличение сопротивления подавляется магнитным упорядочением примесей, которое обусловлено дальнедействующим РККИ-взаимодействием (в упорядоченной фазе ориентация спинов фиксируется и рассеяние становится неэффективно). Для d -примесей логарифмическая поправка третьего порядка в большинстве случаев оказывается достаточной для того, чтобы описать экспериментальные данные, а вклады более высоких порядков теории возмущений малы вплоть до температуры магнитного упорядочения моментов примесей. Вместе с тем, редкоземельные примеси (например Ce, Yb, Sm, Tm в матрицах Y или La) могут рассматриваться как изолированные до $c \sim 1\%$; даже при больших концентрациях взаимодействие между ними не обязательно приводит к обычному магнитному упорядочению, поскольку происходит формирование «плотных» кондо-систем [88]. Тогда возникает проблема точного учета многоэлектронных эффектов, обусловленных s – $d(f)$ обменным взаимодействием при низких температурах. Это и есть проблема Кондо, сыгравшая столь большую роль в теоретической физике.

В дальнейшем были рассмотрены различные обобщения задачи Кондо на случай взаимодействия электронов проводимости с различными двухуровневыми системами, туннельными состояниями, сильно ангармоническими фононами, зарядовыми степенями свободы (см., например, [112, 113]). Формально такие системы описываются псевдо-спиновыми гамильтонианами, так что теория возмущений приводит к логарифмическим расходимостям.

Суммирование главных логарифмических членов в сопротивлении дает [80]

$$\rho_{sd} = \rho_{sd}^{(0)} \left(1 + 2I\rho \ln \frac{W}{T}\right)^{-2}, \quad \rho = N(E_F). \quad (6.142)$$

В случае «ферромагнитного» $s-d$ обмена $I > 0$ это «паркетное» приближение дает полное решение проблемы Кондо. Однако в более важном случае $I < 0$ (например, для магнитных примесей в благородных металлах, когда эффективный $s-d$ обмен имеет гибридизационную природу) такое приближение приводит к расходимости сопротивления при температуре

$$T_K = W \exp \frac{1}{2I\rho}, \quad (6.143)$$

которая называется температурой Кондо. Эта величина совпадает с полюсом собственной энергии (6.96).

В отличие от критической температуры ферромагнетика или сверхпроводника, температура Кондо соответствует не фазовому переходу, а только характерному энергетическому масштабу кроссовера между высоко- и низкотемпературными областями. Рассмотрение области $T < T_K$ — очень трудная и красивая математическая проблема. Случай $T \ll T_K$ исследован в рамках феноменологической теории ферми-жидкости [120] и методов аналитической ренормализационной группы [121, 122]. Численное решение получено Вильсоном с использованием метода ренормализационной группы [83]. Наконец, в некоторых упрощающих приближениях (которые сводят задачу к одному измерению) Андреем и Вигманом было предложено точное решение однопримесной $s-d$ модели с использованием подстановки Бете [84, 114]. Имеются также попытки получить аналитическое описание режима сильной связи диаграммными методами [115].

Оказывается, что при $T \rightarrow 0$ эффективное (перенормированное) $s-d$ взаимодействие становится бесконечно сильным, так что примесный магнитный момент полностью компенсируется (экранируется) электронами проводимости. Строго говоря, в обычной $s-d$ модели с нулевым орбитальным моментом (6.83) такая компенсация имеет место только для $S = 1/2$, а для произвольного S эффект Кондо приводит к уменьшению примесного спина: $S \rightarrow S - 1/2$ [122]. Однако в реальной ситуации вырожденных электронных зон число «каналов рассеяния» для электронов проводимости достаточно, чтобы обеспечить экранирование. Для редкоземельных систем более правильно применять модель Коблина—Шриффера (6.88), в которой имеем

$$T_K = W \exp \frac{1}{NI\rho}. \quad (6.144)$$

Эффекты кристаллического поля могут приводить к ряду кроссоверов (смен поведения) с понижением температуры и последовательным снятием вырождения; при этом меняется и выражение для температуры Кондо.

Пройдя через температуру Кондо, сопротивление стремится при $T \rightarrow 0$ к конечному унитарному пределу (который соответствует максимально возможному фазовому сдвигу $\pi/2$), причем поправки при низкой температуре пропорциональны $(T/T_K)^2$ [80, 84]:

$$\rho_{sd} = \frac{3}{\pi} (\rho_{VF} e)^{-2} \left(1 - \frac{\pi^2 T^2}{T_K^2} + O\left(\frac{T}{T_K}\right)^4 \right). \quad (6.145)$$

Удельная теплоемкость системы имеет максимум при $T \sim T_K$ и ведет себя линейно при $T \rightarrow 0$:

$$C_{sd}(T) = \frac{\pi}{3} \frac{T}{T_K} \left(1 + O\left(\frac{T}{T_K}\right)^2 \right), \quad (6.146)$$

что напоминает обычное выражение для электронной теплоемкости с заменой $E_F \rightarrow \pi T_K$.

Магнитная энтропия при $T = 0$, равная $S(0) = R \ln(2S + 1)$, устраняется вследствие экранирования магнитного момента, а не магнитного упорядочения. Магнитная восприимчивость

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{2\pi T_K} \left(1 - O\left(\frac{T^2}{T_K^2}\right) \right) \quad (6.147)$$

демонстрирует паулиевское поведение (в отличие от закона Кюри при $T > T_K$) и значительно усилена, так же как и теплоемкость. Данные результаты могут быть описаны в терминах узкого многочастичного резонанса Абрикосова—Сула на уровне Ферми с шириной порядка T_K и высотой порядка $1/T_K$, так что T_K играет роль эффективной температуры вырождения. Таким образом, формируется новое фермижидкостное состояние, что сопровождается большими многоэлектронными перенормировками.

Интерполяционную формулу для $\chi(T)$ можно записать в форме закона Кюри—Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри $|\theta| \sim T_K$. В этой связи отметим, что разница между примесями переходных металлов, которые сохраняют магнитный момент в данном образце, и немагнитными примесями имеет по большому счету не качественный, а количественный характер. Во втором случае можно считать, что T_K высока — порядка $10^2 - 10^4$ К, что иногда выше, чем точка плавления (в случае обычной паулиевской восприимчивости $T_K \rightarrow E_F$). Подобные рассуждения могут применяться к чистым веществам, где локальные магнитные моменты при низких температурах не существуют (хотя конкретные теоретические модели могут быть весьма различны). Для усиленных паулиевских парамагнетиков типа Pd, Pt, UAl_2 , где при высоких температурах выполняется закон Кюри—Вейсса, вместо температуры Кондо вводят так называемую температуру спиновых флуктуаций.

Альтернативное описание эффекта Кондо может быть дано в модели решетки Андерсона. Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, что разумно для переходных металлов и их соединений, запишем ее гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}lmo} (V_{\mathbf{k}lm} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}lmo} + \text{h. c.}), \quad (6.148)$$

где \mathcal{H}_0 — гамильтониан внутриузельного взаимодействия между d -электронами. Для простоты будем описывать состояния электронов проводимости плоскими вол-

нами. Используя разложение по сферическим гармоникам, получаем для матричного элемента гибридизации

$$V_{klm} = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) v_l(k), \quad v_l(k) = 4\pi \int r^2 R_l(r) v(r) j_l(kr) dr, \quad (6.149)$$

где $v(r)$ — сферически симметричный потенциал для данного узла. В пределе jj -связи (соединения актинидов) нужно подставить в (6.148) $lm\sigma \rightarrow j\mu$, где $j = l \pm 1/2$ — полный момент электронов, а μ — его проекция.

В случае сильных корреляций для d -электронов удобно перейти к представлению операторов Хаббарда, которое приводит \mathcal{H}_0 к диагональному виду (см. (6.43)). Сохраняя два низших термина $\Gamma_n = \{SL\}$, $\Gamma_{n-1} = \{S'L'\}$ для конфигураций d^n и d^{n-1} следуя (6.23), определяя новые электронные операторы проводимости

$$d_{klm\sigma}^\dagger = \sum_{\mu\mu'MM'} C_{S'\mu', \frac{1}{2}\sigma}^{S\mu} C_{L'M', lm}^{LM} X_{\mathbf{k}}(SL\mu M, S'L'\mu' M'), \quad (6.150)$$

$$c_{klm\sigma}^\dagger = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger,$$

представляем гамильтониан (6.148) в форме

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\mathbf{k}\sigma} [t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \tilde{v}_l(k) (c_{klm\sigma}^\dagger d_{klm\sigma} + \text{h. c.})], \quad (6.151)$$

где

$$\mathcal{H}_0 = \Delta \sum_{klm\sigma} d_{klm\sigma}^\dagger d_{klm\sigma} + \text{const}, \quad \Delta = E_{SL} - E_{S'L'}. \quad (6.152)$$

Эффективные гибридизационные параметры даются формулой

$$\tilde{v}_l(k) = n^{1/2} G_{S_{n-1}L_{n-1}}^{S_n L_n} v_l(k). \quad (6.153)$$

Теперь обсудим редкоземельные системы. Вследствие сильного кулоновского взаимодействия между $4f$ -электронами образование f -зон, содержащих 14 электронных состояний, нереалистично. Таким образом, нужно использовать модель с двумя конфигурациями f^n и $s(d)f^{n-1}$, что соответствует делокализации одного электрона на атоме. В схеме Рассела—Саундерса можно ограничиться двумя низшими мультиплетами $4f$ -иона: $\Gamma_n = SLJ$ и $\Gamma_{n-1} = S'L'J'$. Переходя в (6.148), (6.23) к J -представлению и суммируя произведения коэффициентов Клебша—Гордана, получим

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}j\mu} [\Delta f_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger f_{\mathbf{k}j\mu} + t_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}j\mu} + \tilde{v}_j(k) (c_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger f_{\mathbf{k}j\mu} + \text{h. c.})]. \quad (6.154)$$

Здесь введены новые электронные операторы

$$f_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger = \sum_{M_j M_{j'}} C_{J' M_{j'}, j\mu}^{J M_j} X_{\mathbf{k}}(S L J M_j, S' L' J' M_{j'}), \quad c_{\mathbf{k}j\mu}^\dagger = i^l \sum_{m\sigma} C_{\frac{1}{2}\sigma, lm}^{j\mu} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad (6.155)$$

а эффективные гибридизационные параметры выражены через $9j$ -символы:

$$\tilde{v}_j(k) = \left\{ \begin{array}{ccc} S & L & J \\ S' & L' & J' \\ 1/2 & l & j \end{array} \right\} ([j][j'] [L])^{1/2} G_{S'L'}^{S L} v_l(k). \quad (6.156)$$

где $[J] = (2J+1)$. Следовательно, гибридизационные эффекты в МЭ системах сильно зависят от МЭ квантовых чисел S , L , J и атомных номеров [123]. Такая зависимость в редкоземельном ряду подобна корреляции де Женна для s — f обменного

параметра и парамагнитной температуры Кюри. Экспериментальные исследования этой зависимости, например спектроскопические данные, представляют большой интерес.

Рассмотрим антикоммутирующую запаздывающую функцию Грина для локализованных d -электронов (6.52) в немагнитной фазе модели (6.148). Простейшее расщепление дает (ср. [116, 124])

$$G_{\mathbf{k}lm}(E) = \left[\Phi(E) - \frac{|V_{\mathbf{k}lm}|^2}{E - t_{\mathbf{k}}} \right]^{-1}, \quad (6.157)$$

где функция Φ определена в (6.53). Соответствующий энергетический спектр содержит систему подзон, разделенных гибридизационными щелями (или псевдощелями в случае, когда $V(\mathbf{k})$ исчезает для некоторых \mathbf{k}), которые окружены пиками плотности состояний. В модели с сильными корреляциями (6.153) имеем

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \frac{1}{2}(t_{\mathbf{k}} + \Delta) \pm \left[\frac{1}{4}(t_{\mathbf{k}} - \Delta)^2 + |\tilde{V}_{\mathbf{k}lm}|^2 \right], \quad (6.158)$$

где

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}lm} = i^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \tilde{v}_l(k) \left\{ \frac{[S][L]}{2[L]} (N_{SL} + N_{S'L'}) \right\}^{1/2}. \quad (6.159)$$

Легко видеть, что ширина гибридизационной щели явно зависит от многоэлектронных чисел заполнения (в частности, от положения d -уровня).

Приближение (6.157) не учитывает процессов с переворотом спина, которые приводят к эффекту Кондо и могут существенно изменять структуру электронного спектра вблизи уровня Ферми. Чтобы учесть кондовские аномалии, следует выполнить более точные вычисления функций Грина. Для краткости рассмотрим модель (6.154); в модели (6.151) $[J] \rightarrow [S][L]$, $\tilde{v}_j \rightarrow \tilde{v}_l$. В уравнениях движения для функций Грина f -электронов при коммутировании X -операторов и расщеплении во втором порядке по гибридизации возникнут фермиевские функции распределения электронов проводимости. Выполняя интегрирование, получим логарифмический вклад в собственную энергию

$$\Sigma_f(E) = 2\rho \sum_j \tilde{v}_j^2(k_F) \frac{J - J'}{[J']} \ln \left| \frac{W}{E} \right|. \quad (6.160)$$

Рассмотренным выше влиянием гибридизационной щели можно пренебречь, если она лежит намного ниже уровня Ферми. Тогда при $J > J'$ функция Грина f -электронов имеет полюс

$$|\Delta^*| = T_K \approx W \exp \left\{ - \left(\frac{[J]}{[J']} - 1 \right)^{-1} |\Delta| \left[\rho \sum_j \tilde{v}_j^2(k_F) \right]^{-1} \right\}. \quad (6.161)$$

Обычный эффект Кондо соответствует полной компенсации магнитного момента ($J' = 0$). При $J' > J$ полюс (6.161) отсутствует (режим сильной связи не возникает), т. к. рассматриваемая модель переходит в модель Коблина–Шриффера с положительным обменным параметром. При $J' = 0$ результат (6.161) отличается от результата теории возмущений при высоких температурах (6.144) только единицей в знаменателе показателя степени. Такая разница типична для вычисления температуры Кондо в вырожденной модели Андерсона и объясняется тем, что использованный подход оправдан, строго говоря, только в пределе больших N .

6.2.6. Свойства аномальных f -соединений

Обсудим теперь поведение некоторых классов $4f$ - и $5f$ -соединений, которые имеют аномальные электронные свойства. К ним относятся так называемые решетки Кондо, системы с промежуточной валентностью и тяжелыми фермионами. В чем-то похожие физические свойства проявляют и некоторые d -системы, в частности, медь-кислородные высокотемпературные сверхпроводники, где имеют место сильные эффекты корреляции в плоскостях CuO_2 .

Наиболее экзотические свойства характерны для соединений с тяжелыми фермионами. Они обладают гигантскими значениями эффективной электронной массы, что наиболее ярко проявляется в огромном значении коэффициента при линейном члене в теплоемкости. Несколько произвольно определяя тяжелофермионные системы, обычно полагают граничное значение γ равным $400 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$. Кроме того, наблюдаются большая парамагнитная восприимчивость при низких температурах и большой коэффициент при T^2 -члене в сопротивлении.

Аномальные редкоземельные и актинидные соединения обычно классифицируются как концентрированные кондо-системы, или решетки Кондо, т. к. образование низкотемпературного состояния Кондо дает наиболее естественное объяснение их необычных свойств (хотя возможны и другие механизмы, см., например, [117, 119]). Для большинства таких соединений имеется $\ln T$ -вклад в сопротивление при высоких температурах, но они имеют металлическое основное состояние с $\rho(T \rightarrow 0) \sim T^2$. Однако известны и примеры непроводящих решеток Кондо. В частности, система CeNiSn обладает при низких температурах чрезвычайно малой энергетической щелью порядка нескольких градусов, причем частичная замена Ni на Cu приводит к тяжелофермионному металлическому поведению.

Картина изоляторной решетки Кондо используется иногда для узкощелевых полупроводников с промежуточной валентностью SmB_6 , SmS (золотая фаза) [88]. Образование непроводящего состояния Кондо может быть описано в терминах когерентного рассеяния Кондо, когда резонанс Абрикосова—Сула трансформируется в узкую многоэлектронную щель.

Помимо температуры Кондо, вводят иногда второй энергетический масштаб — температуру когерентности T_{coh} , которая соответствует переходу к когерентному кондовскому рассеянию различными узлами решетки. Она обычно мала по сравнению с T_K . Именно картина образования когерентного состояния позволяет объяснить экспериментальные данные по низкотемпературным аномалиям термоэдс в системах с тяжелыми фермионами [88]. С уменьшением T ниже высокотемпературного экстремума $\alpha(T)$ часто изменяет знак, снова имеет экстремум и линейно исчезает при $T \rightarrow 0$. Такое поведение можно объяснить появлением псевдощели с изменением знака величины $dN(E)/dE$ на уровне Ферми, которая определяет знак $\alpha(T)$. Кроме того, формирование когерентного состояния приводит к положительному магнитосопротивлению и резкому отрицательному пику в коэффициенте Холла.

Описание кроссовера между когерентным и некогерентным режимом проводилось в рамках модифицированной $\text{SU}(N)$ -модели Андерсона (6.87) [125]. Температурная зависимость эффективного параметра гибридизации была получена в форме

$$V_{\text{eff}}^2 \sim \langle b_i^\dagger b_i \rangle \sim \varphi(T),$$

$$\varphi(T) = \left(N + e^{-T_K/T} + 1 \right)^{-1} = \begin{cases} 1, & T \ll T_{\text{coh}}, \\ O(1/N), & T_{\text{coh}} \ll T \ll T_K \end{cases} \quad (6.162)$$

с температурой когерентности $T_{\text{coh}} = T_K / \ln N$.

Рассмотрим проявления эффекта Кондо для периодической решетки локализованных f -моментов в рамках s - f обменной модели (6.83). Этот случай отличается от случая одиночной кондовской примеси присутствием межузельных обменных взаимодействий и, следовательно, спиновой динамики, которая приводит к ослаблению обычных кондовских расходимостей, а также к некоторым новым эффектам. С этой целью можно обобщить результат (6.96), учитывая в энергетических знаменателях частоты спиновых флуктуаций. Такое вычисление вклада второго порядка в электронную собственную энергию дает [117]

$$\Sigma_{\mathbf{k}}^{(2)}(E) = I^2 \sum_{\mathbf{q}} \int K_{\mathbf{q}}(\omega) \left(\frac{1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega} + \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega} \right) d\omega, \quad (6.163)$$

где $K_{\mathbf{q}}(\omega)$ — спектральная плотность подсистемы локализованных спинов,

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} N_{\text{B}}(\omega) \text{Im} \chi_{\mathbf{q}\omega}, \quad \chi_{\mathbf{q}\omega} = \langle\langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}} | \mathbf{S}_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\omega}, \quad \text{Im} \chi_{\mathbf{q}\omega} = -\text{Im} \chi_{\mathbf{q}-\omega}. \quad (6.164)$$

Таким образом, при наличии спиновой динамики расходимости кондовского типа в собственной энергии возникают уже во втором порядке. Формально они связаны с функцией Ферми:

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \pm \bar{\omega}} \simeq \rho \ln \frac{W}{\max\{|E|, T, \bar{\omega}\}}, \quad (6.165)$$

где $\bar{\omega}$ — характерная частота спиновых флуктуаций. В классическом пределе $\omega \ll T$ имеем $K_{\mathbf{q}}(\omega) = K_{\mathbf{q}}(-\omega) = -1/\pi (T/\omega) \text{Im} \chi_{\mathbf{q}\omega}$, так что члены с функциями Ферми сокращаются. Однако в квантовом случае $\Sigma(E)$ резко изменяется в окрестности E_{F} с шириной $\bar{\omega}$, что ведет к заметной перенормировке вычета функции Грина Z и, следовательно, электронной эффективной массы m^* и удельной теплоемкости. Эти перенормировки обращаются в нуль при $T \gg \bar{\omega}$. В частности, результат (6.163) с $I \rightarrow U$ дает спин-флуктуационную (парамагнетонную) перенормировку в модели Хаббарда [126].

Выражения, подобные (6.163), можно получить в других ситуациях. Для

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) \sim [1 - f(\Delta_{\text{cf}})]\delta(\omega + \Delta_{\text{cf}}) + f(\Delta_{\text{cf}})\delta(\omega - \Delta_{\text{cf}}) \quad (6.166)$$

формула (6.163) описывает эффекты взаимодействия с возбуждениями в кристаллическом поле [127], причем Δ_{cf} — величина расщепления уровня КП. Спектральная плотность вида (6.166) с Δ , которое слабо зависит от волнового вектора, соответствует локализованным спиновым флуктуациям. Перенормировка m^* вследствие таких флуктуаций намного больше, чем перенормировка, даваемая мягкими парамагнонами, из-за малости фазового объема флуктуаций в последнем случае.

Таким образом, определение эффекта Кондо в системах с динамикой нетривиально. Условие $Z \ll 1$, характеризующее решетки Кондо, может быть удовлетворено не только из-за обычного эффекта Кондо (образование резонанса Абрикосова—Сула при $T < T_K$), но также из-за взаимодействия с низкоэнергетическими спиновыми или зарядовыми флуктуациями.

Результат $m^* \sim 1/\bar{\omega}$, который следует из (6.163), (6.165), не меняет свой вид при учете членов более высокого порядка, даже для произвольно малой $\bar{\omega}$. Данная проблема исследована в [112] для простой модели, описывающей взаимодействие

с локальными возбуждениями двухуровневой системы. Отметим, что все такие особенности исчезают при $\bar{\omega} \rightarrow 0$ из-за множителей типа $\text{th}(\bar{\omega}/2T)$ и параметр обрезания для них есть $\bar{\omega}$, а не ширина полосы W .

Рассмотрим теперь «истинные» кондовские расходимости, соответствующие другой последовательности сингулярных членов, которая описывает процессы с переворотом спина и начинается с третьего порядка по s - f параметру. Эти расходимости не исчезают при отсутствии динамики и действительно дают при $E \rightarrow 0$ множители $\ln(W/\max\{\bar{\omega}, T\})$. С учетом спиновой динамики соответствующий вклад в мнимую часть собственной энергии имеет вид

$$\text{Im} \Sigma_{\mathbf{k}}^{(3)}(E) = 2\pi I^3 \rho(E) \int \sum_{\mathbf{q}} K_{\mathbf{q}}(\omega) \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E - t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega} d\omega \quad (6.167)$$

(вещественная часть сингулярного вклада отсутствует в силу компенсации средними $m_{\mathbf{k}}$, ср. с (6.96)). Величина (6.167) определяет затухание одночастичных состояний и, следовательно, скорость релаксации $\tau^{-1}(E)$. Видно, что спиновая динамика приводит к размытию логарифмического вклада в сопротивление. Использование, например, простого диффузионного приближения для спектральной плотности

$$K_{\mathbf{q}}(\omega) = \frac{S(S+1)}{\pi} \frac{D_s \mathbf{q}^2}{\omega + (D_s \mathbf{q}^2)^2}, \quad (6.168)$$

где D_s — коэффициент спиновой диффузии, дает

$$\delta\tau^{-1}(E) = 4\pi I^3 \rho^2 S(S+1) \ln \frac{E^2 + \bar{\omega}^2}{W^2}, \quad (6.169)$$

где $\bar{\omega} = 4D_s k_F^2$. Таким образом, в сопротивлении $\ln T \rightarrow 1/2 \ln(T^2 + \bar{\omega}) \approx \ln(T + a\bar{\omega})$, $a \sim 1$.

Теперь обсудим термоэдс $\alpha(T)$ в решетках Кондо. При достаточно высоких (по сравнению с T_K) температурах $\alpha(T)$ обычно велика и имеет экстремум (максимум при $\alpha > 0$, минимум при $\alpha < 0$). Большие кондовские вклады в $\alpha(T)$ соответствуют аномальному нечетному вкладу в $\tau^{-1}(E)$ [80], который должен возникать, в силу аналитических свойств $\Sigma(E)$, из логарифмической особенности в $\text{Re}\Sigma(E)$ [117]. Хотя такая особенность отсутствует в обычной проблеме Кондо, она имеется в случае рассеивающего потенциала V , который ведет к появлению комплексных множителей

$$1 + V \sum_{\mathbf{k}} (E - t_{\mathbf{k}} + i0)^{-1}, \quad (6.170)$$

которые «перемешивают» $\text{Im} \Sigma$ и $\text{Re} \Sigma$ в некогерентном режиме. Спиновая динамика ведет к заменам

$$\ln \frac{|E|}{W} \rightarrow \frac{1}{2} \ln \frac{E^2 + \bar{\omega}^2}{W^2}, \quad \text{sign } E \rightarrow \frac{2}{\pi} \arctg \frac{E}{\bar{\omega}}, \quad (6.171)$$

в $\text{Im} \Sigma$ и $\text{Re} \Sigma$ соответственно, и аномальный вклад к $\alpha(T)$ имеет вид

$$\alpha(T) \sim \frac{I^3 V}{e\rho(T)} \int \frac{E}{T} \frac{\partial f(E)}{\partial E} \arctg \frac{E}{\bar{\omega}} dE \sim \frac{I^3 V}{e\rho(T)} \frac{T}{\max\{T, \bar{\omega}\}}. \quad (6.172)$$

Следовательно, величина $\bar{\omega}$ играет роль характерного флуктуирующего магнитного поля, которое введено в [80], чтобы описать термоэдс разбавленных кондовских систем.

Теперь обсудим проблему магнитного упорядочения в решетках Кондо. Долгое время считалось, что конкуренция межузельного обменного РККИ-взаимодействия и эффекта Кондо должна привести к формированию или обычного магнитного упорядочения с большими атомными магнитными моментами (как в чистых редкоземельных металлах), или немагнитного состояния Кондо с подавленными магнитными моментами. Однако затем экспериментальные исследования убедительно продемонстрировали, что магнитное упорядочение и выраженные спиновые флуктуации весьма широко распространены среди систем с тяжелыми фермионами и других аномальных $4f$ - и $5f$ -соединений, которые обычно рассматриваются как концентрированные кондо-системы.

Класс «кондовских» магнетиков характеризуют следующие особенности [8, 129, 130]:

1. Логарифмическая температурная зависимость удельного сопротивления при $T > T_K$, присущая кондо-системам.
2. Малое значение магнитной энтропии в точке упорядочения по сравнению со значением $R \ln(2S + 1)$, которое соответствует обычным магнетикам с локализованными моментами. Это явление связано с подавлением магнитной теплоемкости вследствие эффекта Кондо (экранирования моментов): лишь малая часть изменения энтропии связана с дальним магнитным порядком.
3. Упорядоченный магнитный момент M_s мал по сравнению с высокотемпературным моментом μ_{eff} , найденным из постоянной Кюри. Последний имеет, как правило, нормальное значение, близкое к соответствующему значению для редкоземельного иона (например $\mu_{\text{eff}} \approx 2.5\mu_B$ для иона Ce^{3+}). Такое поведение напоминает слабые коллективизированные магнетики.
4. Парамагнитная точка Кюри θ , как правило, отрицательна (даже для ферромагнетиков) и заметно превышает по абсолютной величине температуру магнитного упорядочения, что обязано большому одноузельному кондовскому вкладу в парамагнитную восприимчивость ($\chi(T = 0) \sim 1/T_K$). Наиболее яркий пример здесь — кондовский ферромагнетик CeRh_3B_2 с $T_C = 115$ К, $\theta = -370$ К [131] и небольшим $\gamma = 16$ мДж/(моль \cdot К²).

Существуют многочисленные примеры систем, где кондовские аномалии в термодинамических и кинетических свойствах сосуществуют с магнитным упорядочением, а момент насыщения M_s имеет величину порядка магнетона Бора. Это ферромагнетики CePdSb , CeSi_x , Sm_3Sb_4 , Ce_4Bi_3 , NpAl_2 , антиферромагнетики CeAl_2 , TmS , CeB_6 , UAgCu_4 ; экспериментальные данные и библиография представлены в [8, 130].

Что касается «классических» систем с тяжелыми фермионами, здесь положение более сложное. Существуют недвусмысленные свидетельства антиферромагнетизма в UCd_{11} и U_2Zn_{17} с тем же порядком величины M_s [128]. Для соединений UPt_3 и URu_2Si_2 , $M_s \approx 2 - 3 \cdot 10^{-2}\mu_B$. Признаки антиферромагнитного упорядочения с очень малым M_s также наблюдалось для CeAl_3 , UBe_{13} , CeCu_2Si_2 , CeCu_6 (впрочем, ряд данных для этих систем подвергались сомнению, см. также обзор [132]).

Вообще, типичная особенность тяжелофермионных магнетиков — высокая чувствительность M_s к внешним параметрам, таким, как давление и легирование малым количеством примесей. Например, UBe_{13} становится антиферромагнитным с заметным M_s под давлением $P > 23$ кбар; напротив, CeAl_3 становится парамагнитным под давлением выше $P = 3$ кбар. Момент в UPt_3 увеличивается до значений

порядка одного μ_B при замене 5% Pt на Pd или 5% U на Th. Ряд систем с тяжелыми фермионами претерпевают метаманнитные переходы в слабых магнитных полях с резким увеличением магнитного момента. Здесь характерно название недавнего обзора П. Коулмена [133]: «Тяжелые фермионы. Электроны на грани магнетизма».

Относительные роли эффекта Кондо и межузельного РККИ-взаимодействия задаются величинами двух энергетических масштабов: температуры Кондо $T_K = W \exp(1/2I\rho)$, которая определяет кроссовер между режимом свободных моментов и областью сильной связи, и $T_{\text{РККИ}} \sim I^2\rho$. Последняя величина имеет порядок температуры магнитного упорядочения T_M в отсутствие эффекта Кондо. Отношение T_K/T_M может изменяться в зависимости от внешних параметров и состава системы при легировании.

В немагнитном случае $T_{\text{РККИ}} \sim \bar{\omega}$, где $\bar{\omega}$ — характерная частота спиновых флуктуаций. Для большинства обсуждаемых соединений $T_K > T_{\text{РККИ}}$. Однако существуют также аномальные магнетики, содержащие церий и уран, с $T_K \ll T_N$, например CeAl_2Ga_2 , UAgCu_4 . Этот случай близок к обычным редкоземельным магнетикам, где эффект Кондо почти полностью подавлен магнитным упорядочением.

Для описания формирования состояния кондовского магнетика рассмотрим поправки теории возмущений к магнитным характеристикам с учетом спиновой динамики. Вычисление магнитной восприимчивости [117] приводит к результату

$$\chi = \frac{S(S+1)}{3T}(1 - 4I^2L), \quad L = \frac{1}{S(S+1)} \sum_{\text{pq}} \int K_{\text{p-q}}(\omega) \frac{n_{\text{p}}(1 - n_{\text{q}})}{(t_{\text{q}} - t_{\text{p}} - \omega)^2} d\omega, \quad (6.173)$$

где спиновая спектральная плотность определена в (6.164). Из простой оценки интеграла в (6.173) следует

$$\chi = \frac{S(S+1)}{3T} \left(1 - 2I^2\rho^2 \ln \frac{W^2}{T^2 + \bar{\omega}^2} \right), \quad (6.174)$$

где величина в скобках описывает подавление эффективного момента.

Кондовские поправки к магнитному моменту в ферро- и антиферромагнитном состояниях получаются с использованием стандартного спин-волнового результата

$$\delta\bar{S} = - \sum_{\text{q}} \langle b_{\text{q}}^\dagger b_{\text{q}} \rangle \quad (6.175)$$

подстановкой поправки к числам заполнения магнонов при нулевой температуре, обусловленной их затуханием вследствие рассеяния на электронах проводимости. В случае ферромагнетика имеем

$$\delta\langle b_{\text{q}}^\dagger b_{\text{q}} \rangle = 2I^2S \sum_{\text{k}} \frac{n_{\text{k}\downarrow}(1 - n_{\text{k-q}\uparrow})}{(t_{\text{k}\downarrow} - t_{\text{k-q}\uparrow} - \omega_{\text{q}})^2}. \quad (6.176)$$

Интегрирование как для ферромагнетика, так и антиферромагнетика дает

$$\delta\bar{S}/S = -2I^2\rho^2 \ln \frac{W}{\bar{\omega}}. \quad (6.177)$$

Эти поправки к моменту в основном состоянии возникают в любых проводящих магнетиках, включая чистые $4f$ -металлы. Однако в последнем случае они должны быть малы (порядка 10^{-2}).

В целях получения самосогласованной картины для магнетика с заметными кондовскими перенормировками нужно вычислить поправки к характерным частотам спиновых флуктуаций $\bar{\omega}$. В парамагнитной фазе оценка из поправки второго порядка к динамической восприимчивости дает [118]:

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \frac{4}{3}S(S+1) \sum_{\mathbf{p}} (J_{\mathbf{q-p}} - J_{\mathbf{p}})^2 [1 - 4I^2L(1 - \alpha_{\mathbf{q}})]. \quad (6.178)$$

Здесь величина L определена в (6.173),

$$\alpha_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{R}} J_{\mathbf{R}}^2 \left(\frac{\sin k_{\mathbf{F}}R}{k_{\mathbf{F}}R} \right)^2 [1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{R}] \left/ \sum_{\mathbf{R}} J_{\mathbf{R}}^2 [1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{R}] \right. \quad (6.179)$$

Поскольку $0 < \alpha_{\mathbf{q}} < 1$, эффект Кондо приводит к уменьшению зависимости $\bar{\omega}(T)$ при понижении температуры. В приближении ближайших соседей (с периодом решетки d) для $J(\mathbf{R})$ значение α не зависит от \mathbf{q} :

$$\alpha_{\mathbf{q}} = \alpha = \left(\frac{\sin k_{\mathbf{F}}d}{k_{\mathbf{F}}d} \right)^2. \quad (6.180)$$

Вычисление поправок к частоте спиновых волн в ферромагнитной и антиферромагнитной фазе вследствие магнон-магнонного взаимодействия, а также электрон-магнонного рассеяния также приводит к результату [134]

$$\delta\omega_{\mathbf{q}}/\omega_{\mathbf{q}} = -4I^2\rho^2a \ln \frac{W}{\bar{\omega}}, \quad (6.181)$$

где множитель a зависит от типа магнитного упорядочения.

Приведенные результаты теории возмущений дают возможность качественного описания состояния кондо-решетки как магнетика с малым магнитным моментом. Предположим, что мы понижаем температуру, стартуя с парамагнитного состояния. При этом магнитный момент «компенсируется», но, в отличие от однопримесной ситуации, степень компенсации определяется $(T^2 + \bar{\omega}^2)^{1/2}$ вместо T . В то же время сама $\bar{\omega}$ уменьшается согласно (6.178). Этот процесс не может быть описан аналитически в рамках теории возмущений. Впрочем, если иметь в виду образование универсального энергетического масштаба порядка $T_{\text{К}}$, то нужно выбрать $\bar{\omega} \sim T_{\text{К}}$ при $T < T_{\text{К}}$. Последний факт подтверждается большим числом экспериментальных данных относительно квазиупругого нейтронного рассеяния в кондо-системах, которые показывают, что при низких температурах типичная ширина центрального пика $\Gamma \sim \bar{\omega}$ имеет тот же самый порядок величины, что и фермиевская температура вырождения, определенная из термодинамических и кинетических свойств, т. е. $T_{\text{К}}$. Следовательно, процесс компенсации магнитного момента завершается где-то на границе области сильной связи и приводит к состоянию с конечным (хотя, возможно, и малым) моментом насыщения $M_{\text{с}}$.

Количественное рассмотрение проблемы магнетизма решеток Кондо может быть выполнено в рамках подхода ренормгруппы в простейшей форме андерсоновского «скейлинга для бедных» (poor man scaling) [121]. Результаты теории возмущений позволяют записать ренормгрупповые уравнения для эффективного s - f параметра и $\bar{\omega}$ [134], что достигается рассмотрением интегралов по \mathbf{k} с фермиевскими функциями в кондовских поправках к электронной собственной энергии

(см. разд. 6.2.1) и частоте спиновых флуктуаций. Чтобы построить процедуру скейлинга, нужно выделить вклады от энергетического слоя $C < E < C + \delta C$ около уровня Ферми $E_F = 0$. Например, в случае ферромагнетика из эффективного расщепления в электронном спектре

$$2I_{\text{eff}}S = 2IS - \left[\Sigma_{\mathbf{k}\uparrow}^{\text{FM}}(E_F) - \Sigma_{\mathbf{k}\downarrow}^{\text{FM}}(E_F) \right]_{k=k_F} \quad (6.182)$$

находим, используя (6.98),

$$\delta I_{\text{eff}} = I^2 \sum_{C < k_{\mathbf{q}} < C + \delta C} \left(\frac{1}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{t_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} \right) = \frac{\rho I^2}{\bar{\omega}} \delta C \ln \left| \frac{C - \bar{\omega}}{C + \bar{\omega}} \right|, \quad (6.183)$$

где $\bar{\omega} = 4Dk_F^2$, D — спин-волновая жесткость. Вводя безразмерные константы связи $g = -2I\rho$, $g_{\text{eff}}(C) = -2I_{\text{eff}}(C)\rho$, в однопетлевом приближении получаем систему уравнений ренормгруппы вида

$$\partial g_{\text{eff}}(C)/\partial C = -\Phi, \quad \partial \ln \bar{\omega}_{\text{eff}}(C)/\partial C = a\Phi/2, \quad \partial \ln \bar{S}_{\text{eff}}(C)/\partial C = \Phi/2, \quad (6.184)$$

где

$$\Phi = \Phi(C, \bar{\omega}_{\text{eff}}(C)) = [g_{\text{eff}}^2(C)/C] \phi(\bar{\omega}_{\text{eff}}(C)/C). \quad (6.185)$$

Скейлинговая функция для пара-, ферро- и антиферромагнитных фаз равна:

$$\phi(x) = \begin{cases} x^{-1} \arctg x, & \text{ПМ,} \\ \frac{1}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|, & \text{ФМ,} \\ -x^{-2} \ln |1-x^2|, & \text{АФМ.} \end{cases} \quad (6.186)$$

Как показывают результаты исследования уравнений (6.184)–(6.186) [134], в зависимости от соотношения между однопримесной температурой Кондо и затравочной частотой спиновых флуктуаций возможны три режима при $I < 0$:

1. Режим сильной связи, где g_{eff} расходится при некотором C . Он грубо определен условием $\bar{\omega} < T_K = W \exp(-1/g)$. Здесь $I_{\text{eff}}(C \rightarrow 0) = \infty$, так что все электроны проводимости связаны в синглетные состояния и спиновая динамика подавлена.
2. Режим «кондовского» магнетика с заметной, но неполной компенсацией магнитных моментов, который реализуется в интервале $T_K < \bar{\omega} < AT_K$ (A — числовой множитель порядка единицы), соответствующем малому интервалу $\delta g \sim g^2$. В этом интервале перенормированные значения магнитного момента и частоты спиновых флуктуаций $S_{\text{eff}}(0)$ и $\bar{\omega}_{\text{eff}}(0)$ увеличиваются от нуля почти до затравочных значений.
3. Режим «обычных» магнетиков с малыми логарифмическими поправками к моменту основного состояния (см. (6.177)), возникающий при $\bar{\omega} > AT_K$.

Высокая чувствительность магнитного состояния к внешним факторам, которая обсуждалась выше, объясняется тем, что в случае 2 магнитный момент сильно меняется при малых вариациях затравочного параметра взаимодействия.

Критическое значение g_c существенно зависит от типа магнитного упорядочения и структуры магнетического спектра (например, наличия в нем щели), размерности пространства и др. Таким образом, критерий Дониаха $g_c \approx 0.4$ [135], который был получен для простой одномерной модели, вряд ли может быть применимым

к реальным системам. В рамках первопринципных расчетов эти проблемы обсуждаются в недавней работе [136].

В рассмотренном приближении результаты для ферро- и антиферромагнитной фаз качественно не отличаются, однако при учете нулевых колебаний в АФМ случае и при наличии фрустраций возникает более сложная картина. В частности, могут возникать два квантовых фазовых перехода с ростом константы связи: первый — из магнитного состояния в состояние спиновой жидкости с развитым ближним порядком, второй — в кондовское состояние. [137].

Разумеется, при рассмотрении квантового магнитного фазового перехода требуется более точный учет магнитных флуктуаций. Для анализа фазовой диаграммы двумерной антиферромагнитной решетки Кондо было использовано ε -разложение в методе ренормгруппы с использованием нелинейной сигма-модели [138]. Важную роль также может играть изменение топологии поверхности Ферми [139].

Описанный механизм формирования магнитного состояния с малым M_s внешне радикально отличается от обычного механизма для слабых коллективизированных ферромагнетиков, которые, как предполагается, находятся в непосредственной близости к неустойчивости Стонера. Вспомним, однако, что и энергетический спектр новых фермиевских квазичастиц, и эффективное взаимодействие между ними претерпевают сильные перенормировки. Поэтому практически очевидна неприменимость критерия Стонера с затравочными параметрами для кондовских магнетиков.

Так как существует непрерывный переход между сильнокоррелированными кондо-решетками и «стандартными» системами коллективизированных электронов (в частности, обычные паулиевские парамагнетики могут рассматриваться как системы с высоким T_K — порядка энергии Ферми), возникает вопрос относительно роли, которую многоэлектронные эффекты играют в «классических» слабых зонных магнетиках, подобных $ZrZn_2$. Может оказаться, что близость основного состояния к точке стонеровской неустойчивости, т. е. малость M_s , в последних системах возникает из-за перенормировок параметра взаимодействия и химпотенциала, а не из-за случайных затравочных значений $N(E_F)$. Действительно, в такую случайность трудно поверить, поскольку отклонение от граничного условия Стонера $UN(E_F) = 1$ является крайне малым.

Отметим, что в реальной ситуации необходим учет особенностей ван-Хова, которые как правило имеются в таких системах вблизи E_F (в случае гладкой плотности состояний критерию Стонера не удовлетворить!). Эти особенности могут существенно повлиять на структуру теории возмущений (ср. [140]). При этом скейлинговое поведение будет определяться не только близостью уровня Ферми ($C \rightarrow 0$), но и расстоянием Δ до особенности ван-Хова; в определенных ситуациях возможно ослабление зависимости константы связи от ее затравочного значения. Интересной возможностью является пиннинг (залипание) уровня Ферми у особенности ван-Хова [141].

При наличии логарифмической особенности плотности состояний вблизи E_F , когда $N(E) = A \ln(W/|E + \Delta|)$, однопримесный эффект Кондо качественно видоизменяется [142]. В частности, такие системы характеризуются высокими значениями температуры Кондо. При $\Delta \rightarrow 0$ имеем

$$T_K \simeq W \exp \left[- \left| \frac{1}{AI} \right|^{1/2} \right]. \quad (6.187)$$

При $\Delta \sim T_K$ имеет кроссовер к обычной зависимости (6.143). В случае решеток

Кондо особенности плотности состояний усиливают подавление момента и частот спиновой динамики [143].

В рассмотренном контексте было бы интересно описать слабые коллективизированные магнетики не с зонной точки зрения, а с точки зрения локальных магнитных моментов, которые почти скомпенсированы. Поскольку сейчас уже стало обычным совместно рассматривать решетки Кондо и зонные магнетики [144, 145] и трактовать UPt_3 , $CeSi_x$ и $CeRh_3B_2$ как слабые коллективизированные магнетики (см., например, [146]), то второй подход кажется уже не менее естественным, чем первый.

За счет подавления (экранирования) магнитного момента эффект Кондо может приводить к возникновению экзотических состояний — тяжелой ферми-жидкости или спиновой жидкости. Выигрыш в энергии немагнитного состояния по сравнению с однозонной моделью Хаббарда или моделью Гейзенберга определяется температурой Кондо T_K [147]. В свою очередь, тенденция к состоянию спиновой жидкости (образование RVB-синглетов) дает дополнительный выигрыш для кондовского состояния по сравнению с магнитоупорядоченными фазами.

Специальное приближение среднего поля для основного состояния кондорешетки в режиме сильной связи [147] использует псевдофермионное представление для операторов локализованных спинов $S = 1/2$

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} f_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} f_{i\sigma'} \quad (6.188)$$

с вспомогательным условием $f_{i\uparrow}^\dagger f_{i\uparrow} + f_{i\downarrow}^\dagger f_{i\downarrow} = 1$. Используя приближение перевальной точки для интеграла по траекториям, описывающего спин-фермионную взаимодействующую систему [147], можно свести гамильтониан s – f обменного взаимодействия к эффективной гибридационной модели:

$$-I \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} \left(\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} \mathbf{S}_i - \frac{1}{2} \delta_{\sigma\sigma'} \right) \rightarrow f_i^\dagger V_i c_i + c_i^\dagger V_i^\dagger f_i - \frac{1}{2I} \text{Sp}(V_i V_i^\dagger), \quad (6.189)$$

где введены векторные обозначения $f_i^\dagger = (f_{i\uparrow}^\dagger, f_{i\downarrow}^\dagger)$, $c_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger)$, а V — эффективная матрица гибридизации, определяемая из условия минимума свободной энергии. Коулмен и Андрей [147] рассмотрели формирование состояния спиновой жидкости в двумерной ситуации. Соответствующий энергетический спектр содержит узкие пики плотности состояний вследствие псевдофермионного вклада. В рассматриваемой ситуации f -псевдофермионы сами становятся коллективизированными. В итоге формируется так называемая большая поверхность Ферми (ПФ). Делокализация f -электронов в системах с тяжелыми фермионами, которая подтверждена наблюдением больших электронных масс в экспериментах по эффекту де Гааза—ван Альфена, нетривиальна в s – f обменной модели (в отличие от модели Андерсона с f -состояниями вблизи уровня Ферми, где имеется затравочная s – f гибридизация). Эта делокализация аналогична появлению фермиевской ветви возбуждения в теории резонирующих валентных связей (RVB) для высокотемпературных сверхпроводников (см. разд. 6.1.1).

Роль фрустраций в решетках Кондо была детально исследована в работе [148]. Как видно из рисунка 6.6, кондовское экранирование уменьшает величину локального момента, уменьшая тем самым критическое значение Q_c , необходимое для

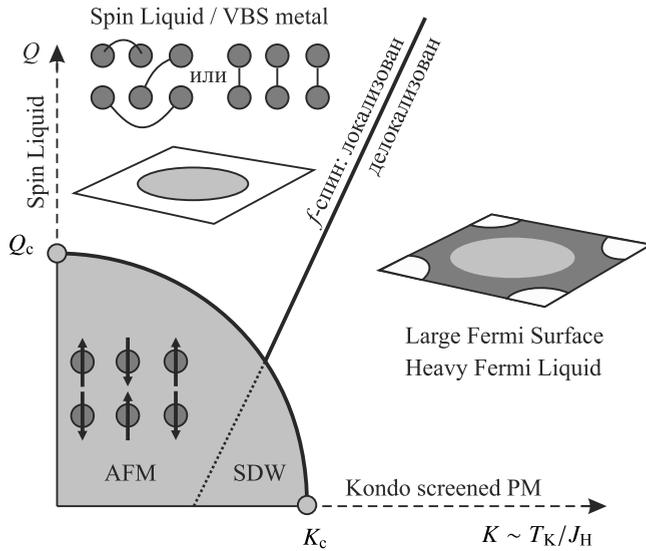


Рис. 6.6. Схематическая диаграмма кондо-решетки в пространстве параметров квантовой фрустрации Q и $K = T_K/J_H$ (J_H — гейзенберговское взаимодействие) [148]. (Spin Liquid — спиновая жидкость, VBS metal — валентно-связанное состояние металла, SDW — волна спиновой плотности, Large Fermi Surface — большая поверхность Ферми, Heavy Fermi Liquid — тяжелая ферми-жидкость, Kondo screened PM — кондо-экранированный парамагнетик.) Переход между малой и большой поверхностью Ферми может также происходить через промежуточную фазу «странного металла»

формирования спиновой жидкости. Граница антиферромагнитной фазы простирается от $K = K_c$ на кондовской оси до $Q = Q_c$ на оси фрустраций. При больших Q и малых K реализуется спин-жидкостной металл с локализованными f -электронами и малой ПФ, а при больших K возникает тяжелая ферми-жидкость с большой ПФ и делокализованными f -электронами.

Случай ферро- и антиферромагнитного упорядочения рассмотрен в работах [118, 149]. При этом в случае ферромагнетика были получены «полуметаллические» решения, типичные для плотности состояний с резкими пиками (в этом случае энергетически выгодна раздвижка спиновых подзон, позволяющая убрать пики с уровня Ферми).

В 1990-е годы был открыт еще один класс f -электронных систем: для ряда соединений и сплавов на основе церия и урана было обнаружено нефермижидкостное поведение [150–152]. Оно проявляется в необычном поведении электронной теплоемкости вида $T \ln T$ или $T^{1-\lambda}$, аномальных степенных температурных зависимостях магнитной восприимчивости T^ζ с $\zeta < 1$, сопротивления T^μ с $\mu < 2$ и т. д. Часто нефермижидкостное поведение возникает на границе магнитного упорядочения. Для его объяснения был предложен ряд механизмов: сингулярное распределение температур Кондо в неоднородных системах, сильные спиновые флуктуации вблизи квантового фазового перехода, механизм точек Гриффитса и др. [151]. Как показано в работе [153], достаточно широкий интервал нефермижидкостного поведения возникает в решетках Кондо при учете затухания спиновых возбуждений либо в случае спиновой динамики с особой спектральной функцией; эти механизмы могут иметь отношение и к описанию температурно-индуцированных моментов в слабых зонных магнетиках.

Еще один сценарий формирования нефермиевской жидкости был назван фракционализованной ферми-жидкостью FL^* . В такой фазе заряженные возбуждения имеют обычные квантовые числа (заряд $\pm e$ и спин $1/2$), но они сосуществуют с дополнительными дробными степенями свободы.

В работах Сачдева и др. [154, 155] концепция фракционализованной ферми-жидкости была введена для $s-d(f)$ обменной модели. В фазе FL^* отсутствует кондовское спаривание, т. е. конденсация хиггсовского бозона b ($\langle b_i \rangle = \langle f_i^\dagger c_i \rangle = 0$), однако существует аномальное среднее RVB-типа $\chi_{ij} = \langle f_i^\dagger f_j \rangle$. Таким образом, локализованные моменты не принимают участие в формировании ПФ (они образуют отдельную спиновую ферми-поверхность), но адиабатически связаны со спиновой жидкостью, описываемой калибровочной теорией и обладающей соответствующими экзотическими возбуждениями в фазе деконфайнмента. В пространственных размерностях $d \geq 2$ стабильна спиновая жидкость типа Z_2 , а при $d \geq 3$ существует спиновая жидкость $U(1)$. В этой фазе коэффициент электронной теплоемкости C/T логарифмически расходится. На фоне такого состояния может возникать магнитная неустойчивость для спиновой ПФ — металлическое магнитное состояние волны спиновой плотности SDW^* , которое может характеризоваться малым моментом.

В состоянии FL^* имеются дополнительные низкоэнергетические возбуждения локальных моментов, которые дают добавочный топологический вклад в изменение импульса кристалла. Обычно объем поверхности Ферми определяется общим числом электронов в системе. Однако имеется общий топологический анализ [156], основанный на «протаскивании» кванта потока (благодаря циклическим граничным условиям система рассматривается как тор, в контурах которого возникает кристаллический импульс, что аналогично появлению силы Фарадея с изменением потока) и глобальной калибровочной симметрии $U(1)$ (сохранение заряда). Из него следует, что существование немагнитного состояния FL^* с другим объемом ПФ разрешено, если мы допускаем глобальные топологические возбуждения. Таким образом, нарушение теоремы Латтинджера должно сопровождаться топологическим порядком [154]. Следовательно, формирование малой ПФ, хаббардовского расщепления и состояния с неупорядоченными локальными моментами можно связать с топологическим порядком в состоянии спиновой жидкости [157].

Заключение

Полярная и $s-d(f)$ обменная модель были сформулированы еще в первой половине XX века. Тем не менее, они продолжают успешно работать в физике твердого тела, не только ложась в основу все более сложных и красивых теоретических концепций, но и описывая новые физические явления, открытые экспериментаторами.

Многочастичные модели оказываются очень полезными с точки зрения микроскопического описания эффектов сильных корреляций. Такие эффекты являются особенно яркими для некоторых d - и f -соединений. В случае узких зон (сильное кулоновское взаимодействие) корреляции приводят к радикальной перестройке электронного спектра — формированию хаббардовских подзон. Удобный инструмент для описания атомной статистики возбуждений в данной ситуации — метод многочастичных хаббардовских операторов (для орбитально вырожденных систем — в сочетании с формализмом углового момента). Ряд проблем здесь еще да-

леки от решения (например, совмещение зонной и атомной статистики, построение убедительных интерполяционных описаний).

Современная теория конденсированного состояния для систем с сильными корреляциями оперирует существенно многоэлектронными состояниями. В таких системах МЭ операторы и функции оказываются первичными, а одноэлектронные операторы, в отличие от стандартной процедуры вторичного квантования, возникают при разрыве МЭ струны. Наглядный пример здесь — андерсоновское состояние RVB, где электрон разделяется на спинон и голон (частицы, формально возникающие из представления МЭ оператора, раздел 6.1.1). Эти частицы возникают при разрыве связанной валентной пары, а исходно есть только полная волновая функция кристалла. Каждый МЭ оператор представляет собой сложный динамический комплекс: в нем как из семени прорастают различные операторные произведения — процессы рекомбинации МЭ состояний. Таким образом описываются многочисленные квантовые фазы, которым соответствуют различные спектры возбуждений и физические модели — теории среднего поля, а флуктуации описываются калибровочными полями, определяющими устойчивость этих фаз. Картина квантовой дальней запутанности (entanglement) меняет наши представления о структуре пространства-времени и корреляции, делая последнюю нелокальной; это существенно связано с топологическими свойствами системы [157].

С другой стороны, даже слабое взаимодействие между локализованными и коллективизированными электронами может привести к перестройке электронного спектра при низких температурах вследствие особенностей резонансного рассеяния в многочастичных системах (эффект Кондо).

Во многих случаях эффекты корреляции сводятся к перенормировке электронного спектра и плотности состояний (например формирование щели гибридизации или резонанса Абрикосова—Сула в системах с промежуточной валентностью и кондовских системах), так что электронные свойства можно рассчитать феноменологическим способом с использованием результатов одноэлектронной теории. В то же время в некоторых ситуациях состояние многоэлектронной системы не описывается в рамках обычной квазичастичной картины (например, спектр имеет существенно некогерентный характер).

Спектр возбуждений сильно коррелированных систем часто описывается в терминах вспомогательных ферми- и бозе-операторов, которые соответствуют квазичастицам с экзотическими свойствами (нейтральные фермионы, заряженные бозоны и т. д.). Эти идеи широко применяются в связи с необычными спектрами высокотемпературных сверхпроводников и систем с тяжелыми фермионами. Подобные концепции существенно обогащают и изменяют (иногда радикально) классические представления теории. Такая картина спектра возбуждений в конденсированных средах дает новый взгляд и на ряд давних проблем физики твердого тела, в частности на проблему коллективизированного магнетизма и особенно описания парамагнитного состояния — как сильно коррелированных, так и обычных систем. Его природа оказывается крайне сложной: она включает сложную топологию и огромную скрытую информацию. Топология оказывается существенной и при описании корреляционного (хэббардовского) расщепления спектра в многоэлектронных системах [45].

В своей лекции «Многочастичная физика: незаконченная революция» [158] П. Коулмен говорит о трех эрах физики конденсированного состояния: первых

успехах после открытия квантовой механики (свободные фермионы), многочастичной физике середины XX века (начало изучения коллективных явлений) и современной эре физики сильнокоррелированной материи («экзотические» системы). В настоящее время также активно обсуждается роль квантовых корреляций, где на первый план выходят топологическое вырождение, приводящее к радикальному усложнению основного состояния системы [157]. В своем бурном развитии эти направления тесно связаны с другими передовыми отраслями человеческого знания — физикой ядра и элементарных частиц, космологией, квантовыми технологиями, даже биологией [159].

Литература к главе 6

1. Г. Бете, А. Зоммерфельд, *Электронная теория металлов*, ОНТИ НКТП СССР. Гостехиздат, Ленинград, Москва (1938).
2. S. Schubin, S. Wonsowsky, Proc. Roy. Soc. A **145**, 159 (1934); S. Shubin, S. Wonsowsky, Phys. Zs. Sowjet. **7**, 292 (1935); **10**, 348 (1936).
3. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ **16**, 981 (1946).
4. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
5. С. П. Шубин, *Избранные труды по теоретической физике*, УрО АН СССР, Свердловск (1991).
6. A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **72**, 035122 (2005).
7. С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, ФММ **76**, 3, 3 (1993); **76**, 4, 3 (1993).
8. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, УрО РАН, Екатеринбург (2004).
9. Н. Н. Боголюбов, *Лекции по квантовой статистике. Избранные труды*, Т. 2, Наукдумка, Киев (1970).
10. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
11. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **277**, 237 (1963).
12. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **281**, 401 (1964).
13. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **285**, 542 (1965).
14. V. Yu. Irkhin, Yu. P. Irkhin, phys. stat. sol. (b) **183**, 9 (1994).
15. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллективизированных электронов*, Физматлит, Москва (1994).
16. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, ЖЭТФ **88**, 522 (1985); J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4173 (1985).
17. А. О. Anokhin, V. Yu. Irkhin, phys. stat. sol. (b) **165**, 129 (1991).
18. А. О. Anokhin, V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, J. Phys. Condens. Matter **3**, 1475 (1991).
19. F. C. Zhang, T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
20. S. V. Vonsovsky, M. I. Katsnelson, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2043 (1979); J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2055 (1979).
21. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Москва, Физматгиз (1963).
22. С. В. Вонсовский, С. В. Грумгржимайло, В. И. Черепанов и др., *Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой*, Наука, Москва (1969).
23. S. Fraga, K. Saxena, J. Karwowski, *Handbook of atomic data*, Elsevier, Amsterdam (1976).
24. Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **50**, 379 (1966).
25. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, ФММ **76**, 4, 49 (1993).

26. P. O. Zaitsev, *ЖЭТФ* **75**, 2362 (1978).
27. В. М. Жарков, *ТМФ* **60**, 404 (1984); *ТМФ* **86**, 262 (1991); *ТМФ* **77**, 107 (1988); *ТМФ* **90**, 75 (1992).
28. L. G. Caron, G. W. Pratt, Jr., *Rev. Mod. Phys.* **40**, 802 (1968).
29. D. Vollhardt, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 99 (1984).
30. P. W. Anderson, *Int. J. Mod. Phys. B* **4**, 181 (1990).
31. P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
32. T. C. Ribeiro, X.-G. Wen, *Phys. Rev. B* **74**, 155113 (2006).
33. В. Ю. Ирхин, Ю. Н. Скрябин, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 161 (2017).
34. G. Kotliar, A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1362 (1986).
35. Y. R. Wang, *Phys. Rev. B* **51**, 234 (1995).
36. Ю. А. Изюмов, *УФН* **167**, 465 (1997).
37. P. Coleman, C. Pepin, J. Hopkinson, *Phys. Rev. B* **63**, 140411R (2001).
38. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *ТМФ* **50**, 466 (1982); В. В. Вальков, Т. А. Валькова, *ТМФ* **59**, 453 (1984).
39. C. Xu, S. Sachdev, *Phys. Rev. B* **79**, 064405 (2009).
40. H. Bethe, *Intermediate quantum mechanics*, Benjamin, New York (1964).
41. V. Yu. Irkhin, *Phys. Rev. B* **57**, 13375 (1998).
42. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *ЖЭТФ* **104**, 3868 (1993).
43. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 7151 (1990).
44. D. M. Edwards, J. A. Hertz, *J. Phys. F* **3**, 2191 (1973).
45. V. Yu. Irkhin, Yu. N. Skryabin, *Phys. Lett. A* **383**, 2974 (2019).
46. X.-G. Wen, *Quantum field theory of many-body systems*, Oxford University Press, Oxford, New York (2004).
47. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, *ФММ* **66**, 41 (1988).
48. V. Yu. Irkhin, A. V. Zarubin, *Eur. Phys. J. B* **38**, 563 (2004).
49. V. Yu. Irkhin, A. V. Zarubin, *Phys. Rev. B* **70**, 035116 (2004); *Solid State Phenomena* **168–169**, 469 (2011).
50. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **68** 13 (1996).
51. M. Vojta, *Rep. Prog. Phys.* **81**, 064501 (2018).
52. R. Raimondi, C. Castellani, *Phys. Rev. B* **48**, 11453(R) (1993)
53. М. И. Катснелсон, С. В. Vonsovskii, *J. Magn. Magn. Mat.* **15–18**, 1, 275 (1980); S. V. Vonsovsky, V. Yu. Irkhin, М. И. Катснелсон, *J. Magn. Magn. Mater.*, **58**, 309 (1986).
54. М. И. Катснелсон, V. Yu. Irkhin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 4291 (1984).
55. V. Yu. Irkhin, A. M. Entelis, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 4111 (1989).
56. Н. Ф. Мотт, *Переход металл–изолятор*, Наука, Москва (1979).
57. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1988).
58. М. А. Timirgazin, P. A. Igoshev, V. F. Gilmutdinov, A. K. Arzhnikov, V. Yu. Irkhin, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 446002 (2015).
59. М. А. Timirgazin, P. A. Igoshev, A. K. Arzhnikov, V. Yu. Irkhin, *J. Low. Temp. Phys.* **185**, 651 (2016).
60. П. А. Игошев, В. Ю. Ирхин, *ЖЭТФ* **155**, 1072 (2019).
61. М. И. Auslender, V. Yu. Irkhin, М. И. Катснелсон, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 5521 (1988).
62. Л. А. Максимов, К. А. Кикоин, *ФММ* **28**, 43 (1969).

63. Y. Nagaoka, Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
64. Д. И. Хомский, ФММ **29**, 31 (1970).
65. P. B. Vissher, Phys. Rev. B **10**, 943 (1974).
66. P. A. Igoshev, M. A. Timirgazin, A. A. Katanin, A. K. Arzhnikov, V. Yu. Irkhin, Phys. Rev. B **81**, 094407 (2010).
67. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
68. D. C. Mattis, *The theory of magnetism*, Harper and Row, New York (1965).
69. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, A. V. Trefilov, J. Phys. Condens. Matter **5**, 8763 (1993).
70. H. S. Jarrett, W. H. Cloud, R. J. Bouchard, S. R. Butler, C. G. Frederick, J. L. Gillson, Phys. Rev. Lett. **21**, 617 (1968).
71. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, УФН **164**, 705 (1994).
72. M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot, Rev. Mod. Phys. **80**, 315 (2008).
73. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter **19**, 315201 (2007).
74. K. Schwarz, O. Mohn, P. Blaha, J. Kuebler, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2659 (1984).
75. S. S. Jaswal, Phys. Rev. B **41**, 9697 (1990); B. I. Min, J.-S. Kang, J. H. Hong et al., Phys. Rev. B **48**, 6217 (1993).
76. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ **24**, 419 (1953).
77. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **120**, 67 (1960).
78. A. A. Katanin, A. I. Poteryaev, A. V. Efremov et al., Phys. Rev. B **81**, 045117 (2010).
79. S. V. Vonsovsky, B. V. Karpenko, *Handbuch der physik* **18/1**, (1968) S. 265.
80. J. Kondo, *Solid state physics*, Vol. 23, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Academic Press, New York (1969), P. 183.
81. Э. Л. Нагаев, УФН **165**, 529 (1995); УФН **136**, 61 (1989); E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
82. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
83. K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).
84. A. M. Tsvetlick, P. B. Wiegmann, Adv. Phys. **32**, 745 (1983).
85. P. Monthoux, A. V. Balatsky, D. Pines, Phys. Rev. B **46** 14803 (1992); Ar. Abanov, A. V. Chubukov, J. Schmalian, Adv. Phys. **52**, 119 (2003).
86. A. A. Katanin, V. Yu. Irkhin, Phys. Rev. B **77**, 115129 (2008).
87. Д. И. Хомский, УФН **129**, 443 (1979).
88. Н. Б. Брандт, В. В. Мошталков, УФН **149**, 585 (1986).
89. J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, R. D. Parks, Rep. Progr. Phys. **44**, 1 (1981).
90. P. Coleman, Phys. Rev. B **29**, 3035 (1984).
91. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, ЖЭТФ **90**, 1080 (1986); Solid State Commun. **58**, 881 (1986); Письма ЖЭТФ **80**, 358 (2004).
92. П. Б. Вигман, А. М. Финкельштейн, ЖЭТФ **75**, 205 (1978).
93. M. I. Auslender, V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 669 (1984).
94. M. I. Auslender, V. Yu. Irkhin, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 3533 (1985).
95. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **72**, 054421 (2005).
96. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, J. Phys. Condens. Matter **3**, 6439 (1991).
97. A. A. Katanin, A. P. Kampf, V. Yu. Irkhin, Phys. Rev. B **71**, 085105 (2005).
98. В. Ю. Ирхин, ФММ **64**, 260 (1987).
99. M. Sh. Erukhimov, S. G. Ovchinnikov, phys. stat. sol. (b) **123**, 105 (1984).

100. P. B. Wiegmann, Phys. Rev. Lett. **60**, 821 (1988); Y. Chen, D. Foerster, P. Larkin, Phys. Rev. B **46**, 5370 (1992).
101. C. L. Kane, P. A. Lee, N. Read, Phys. Rev. B **39**, 6880 (1989).
102. Е. А. Туров, Изв. АН СССР (сер. физ.) **19**, 474 (1955).
103. T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. **22**, 227 (1959).
104. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk et al., J. Phys. Condens. Matter **1**, 2351 (1989).
105. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Eur. Phys. J. B **30**, 481 (2002).
106. R. V. Colvin, S. Aarjts, phys. stat. sol. **4**, 37 (1964).
107. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **52**, 6181 (1995); Phys. Rev. B **62**, 5647 (2000).
108. В. В. Дружинин, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **51**, 1856 (1966); Ю. П. Ирхин, В. В. Дружинин, А. А. Казаков, ЖЭТФ **54**, 1183 (1968).
109. B. Coqblin, *The electronic structure of rare earth metals and alloys*, Academic Press, New York (1977).
110. Ю. П. Ирхин, УФН **154**, 321 (1988).
111. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, ЖЭТФ, **49**, 682 (1965).
112. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Z. Phys. B **70**, 371 (1988).
113. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, A. V. Trefilov, Europhys. Lett. **15**, 649 (1991); ЖЭТФ **105**, 1733 (1994).
114. N. Andrei, K. Furuya, J. H. Loewenstein, Rev. Mod. Phys. **55**, 331 (1983).
115. S. E. Barnes, Phys. Rev. B **33**, 3209 (1986).
116. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **107**, 616 (1995).
117. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Z. Phys. B **75**, 67 (1989).
118. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Z. Phys. B **82**, 77 (1991).
119. S. V. Vonsovsky, V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Physica B **171**, 135 (1991).
120. P. J. Nozieres, Low Temp. Phys. **17**, 31 (1974).
121. P. W. Anderson, J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 2436 (1970).
122. P. Nozieres, A. Blandin, J. de Phys. **41**, 193 (1980).
123. Ю. П. Ирхин, ФТТ **30**, 1202 (1988).
124. К. А. Кикоин, Л. А. Максимов, ЖЭТФ **58**, 2184 (1970).
125. Y. Ono, T. Matsuura, Y. Kuroda, Physica C **159**, 878 (1989).
126. W. F. Brinkman, S. Engelsberg, Phys. Rev. **169**, 417 (1968).
127. P. Fulde, M. Loewenhaupt, Adv. Phys. **34**, 589 (1985).
128. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
129. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, ФММ *1*, 16 (1991).
130. В. Ю. Ирхин, УФН **187**, 801 (2017).
131. M. Kasaya, A. Okabe, T. Takahashi et al., J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 347 (1988).
132. H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, P. Wölfle, Rev. Mod. Phys. **79**, 1015 (2007).
133. P. Coleman, *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials. Fundamentals and theory*, Vol. 1, Eds. H. Kronmüller, S. Parkin, Wiley (2007), P. 95; cond-mat/0612006.
134. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **56**, 8109 (1997); Phys. Rev. B **59**, 9348 (1999).
135. S. Doniach, Physica B **91**, 231 (1977).
136. M. Matsumoto, M. J. Han, J. Otsuki, S. Y. Savrasov, Phys. Rev. Lett. **103**, 096403 (2009).
137. V. Yu. Irkhin, J. Phys. Condens. Matter **32**, 125601 (2020).
138. T. T. Ong, B. A. Jones, Phys. Rev. Lett. **103**, 066405 (2009).
139. S. J. Yamamoto, Q. Si, Phys. Rev. Lett. **99**, 016401 (2007).

140. П. А. Игошев, А. А. Катанин, В. Ю. Ирхин, ЖЭТФ **132**, 1187 (2007).
141. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. Lett. **89**, 076401 (2002)
142. A. K. Zhuravlev, V. Yu. Irkhin, Phys. Rev. B **84**, 245111 (2011); A. K. Zhuravlev, A. O. Anokhin, V. Yu. Irkhin, Phys. Lett. A **382**, 528 (2018).
143. V. Yu. Irkhin, J. Phys. Condens. Matter **23**, 065602 (2011).
144. F. J. Ohkawa, Phys. Rev. B **65**, 174424 (2002).
145. M. Vojta, Phys. Rev. B **78**, 125109 (2008).
146. S. K. Dhar, K. A. Gschneidner, Jr., W. H. Lee, P. Klavins, R. N. Shelton, Phys. Rev. B **36**, 341 (1987).
147. P. Coleman, N. Andrei, J. Phys. Condens. Matter **1**, 4057 (1989).
148. P. Coleman, A. H. Nevidomskyy, J. Low Temp. Phys. **161**, 182 (2010).
149. V. Yu. Irkhin, Eur. Phys. J. B. **89**, 117 (2016).
150. M. B. Maple et al., J. Low Temp. Phys. **95**, 225 (1994); J. Low Temp. Phys. **99**, 223 (1995).
151. *Proc. Conf. on non-Fermi-liquid behaviour in metal (Santa-Barbara, 1995)*, J. Phys. Condens. Matter **8**, 9675 (1996).
152. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001); Rev. Mod. Phys. **78**, 743 (2006).
153. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **61**, 14640 (2000).
154. T. Senthil, M. Vojta, S. Sachdev, Phys. Rev. B **69**, 035111 (2004).
155. T. Senthil, M. Vojta, S. Sachdev, Physica B **359-361**, 9 (2005).
156. M. Oshikawa, Phys. Rev. Lett. **84**, 3370 (2000).
157. В. Ю. Ирхин, Ю. Н. Скрябин, ФММ **120**, 563 (2019).
158. P. Coleman, *Many body physics: Unfinished revolution*, Ann. Henri Poincare **4**, Suppl. 2, S559 (2003); cond-mat/0307004.
159. N. Goldenfeld, C. Woese, Ann. Rev. Cond. Mat. Phys. **2**, 375 (2011); arXiv:1011.4125.

Глава 7

Исследование электронной структуры соединений с сильными электронными корреляциями в рамках теории динамического среднего поля

И. В. Леонов и В. И. Анисимов

Введение

С самого начала развития квантовой теории в 20-х годах прошлого века было очевидно, что микроскопическое объяснение свойств кристаллических соединений является существенно многоэлектронной задачей, требующей явного учета сильно-го электрон-электронного взаимодействия. В качестве одной из первых успешных попыток решения данной проблемы, оказавшей существенное влияние на дальнейшее развитие квантовой теории твердого тела и заложившей основы многоэлектронной теории металлов, полупроводников, ферро- и антиферромагнетизма, стоит выделить работы С. П. Шубина и С. В. Вонсовского, авторов полярной и s - d обменной модели кристаллических твердых тел [1, 2]. В рамках подхода, развитого в работах С. П. Шубина и С. В. Вонсовского, впервые была рассмотрена проблема согласованного описания как локализованного (к примеру, в узкой d - или f -зоне), так и коллективизированного (в широкой s - и p -зоне) состояния валентных электронов переходных металлов, их соединений и сплавов. Данный подход стал одной из первых успешных попыток объединения зонной теории Блоха–Вилсона и обменной модели. Его применение позволило объяснить как магнитные свойства локализованных состояний, так и процессы электропроводности в металлических магнетиках.

В дальнейшем, подход С. П. Шубина и С. В. Вонсовского был обобщен в серии работ С. В. Вонсовского, Н. Мотта, Ж. Гуденафа и др., показавших важность учета особенностей зонного строения и орбитальной зависимости валентных состояний, в рамках описания свойств коррелированных магнетиков [2–6]. Данные работы заложили основы современной квантовой теории конденсированного состояния вещества. Важно отметить, что объяснение явления локализации носителей и взаимосвязь между локализованными и коллективизированными состояниями электронов лежат в основе современного описания таких явлений как фазовый переход металл–диэлектрик Мотта, объяснения свойств систем с тяжелыми фермионами, эффекта колоссального магнитосопротивления, высокотемпе-

ратурной сверхпроводимости в оксидах меди, пниктидах и халькогенидах железа, и т. д.

В настоящее время исследование свойств соединений с сильным электрон-электронным взаимодействием — сильно коррелированных соединений — является одним из наиболее актуальных и быстро развивающихся направлений физики конденсированного состояния вещества. Отличительной особенностью подобных систем является сложная взаимосвязь между электронными, спиновыми, орбитальными, зарядовыми и решеточными степенями свободы на микроскопическом уровне. Сложная конкуренция между локализацией и коллективизированным поведением носителей, тенденция к упорядочению спиновых, орбитальных и (или) зарядовых степеней свободы — все это приводит к аномальной чувствительности свойств данного класса соединений к различным внешним стимулам. В результате в сильно коррелированных системах наблюдается обширное многообразие фаз с различными электронными, магнитными и кристаллографическими свойствами, а также эффектов упорядочения. Поэтому сильно коррелированные соединения (СКС), как правило, характеризуются сложным строением фазовых диаграмм, что интересно как в плане фундаментальных исследований, так и в рамках возможных практических применений СКС в микроэлектронике, при разработке высокочувствительных и сверхбыстрых датчиков, переключателей и т. д. Актуальной задачей является детальное исследование физических свойств конкретных сильно коррелированных соединений в области фазовой диаграммы вблизи перехода коррелированный диэлектрик—металл, а также вблизи переходов, связанных с формированием локальных магнитных моментов в металлических магнетиках.

По мере открытия различных новых классов СКС возникли вопросы, связанные с объяснением их физических свойств с точки зрения электронного строения. Стандартная зонная теория твердого тела, успешно используемая для описания свойств слабо коррелированных соединений металлов и полупроводников, очевидно неспособна объяснить свойства СКС. Дело в том, что стандартная зонная теория описывает многоэлектронное состояние и электрон-электронное взаимодействие системы в рамках одноэлектронного приближения. В СКС взаимодействие электронов U , как правило, того же порядка или больше, чем кинетическая энергия валентных электронов, характеризуемая шириной валентной зоны W . В этой ситуации необходим совершенно иной, существенно многоэлектронный, квантово-механический подход, за пределами теории возмущений по межэлектронному взаимодействию. За последние 50 лет, начиная с пионерских работ Хаббарда [7, 8], было предложено много различных приближенных методов и моделей описания электронной структуры и физических свойств СКС. Как правило, в данных исследованиях применялся модельный подход, основанный на исследовании свойств простых моделей: модели Хаббарда [7] и периодической модели Андерсона [9]. Большинство методов оказались успешными только для ограниченного класса СКС, т. е. не были универсальными. Часто в рамках данных подходов было невозможно работать с более сложными моделями, приближенными к описанию реальных систем.

Казалось, что объяснение свойств СКС навсегда останется качественным и полуквантовым в связи с трудностями учета сильного межэлектронного взаимодействия. Существенный прорыв в данном направлении был совершен в 1989 году В. Метцнером и Д. Фольхардтом [10, 11], показавшим, что решеточная модель Хаббарда, описывающая систему сильно взаимодействующих электронов, имеет

численно точное решение в локальном пределе (в пределе большого координационного числа z). Было показано, что в пределе большой размерности пространства $d \rightarrow \infty$ (или $z \rightarrow \infty$) математические уравнения, описывающие движение электронов в решетке, сильно упрощаются и могут быть численно точно решены для любой величины межэлектронного взаимодействия U . Данное существенное упрощение диаграммной техники связано с пренебрежением пространственными (нелокальными) флуктуациями в системе, с одновременным численно точным учетом вклада локальных динамических флуктуаций [10, 11]. При этом было показано, что результаты расчета существенно близки к точным численным расчетам, сделанным для реального пространства $d = 3$. Данный факт объясняется обычно большой величиной z в $d = 3$ кристаллических решетках. Однако важно отметить, что в низкоразмерных системах $d < 3$ данный подход становится существенно проблематичным, требующим учета вклада нелокальных корреляций.

Работы В. Метцнера и Д. Фольхардта [10, 11] заложили основу теории динамического среднего поля (Dynamical Mean-Field Theory, DMFT), в которой учитывается зависимость среднего поля, действующего на электрон со стороны всех других электронов, от частоты (энергии), но игнорируется зависимость от волнового вектора \mathbf{k} . Отметим, что учет нелокальных корреляций, т. е. зависимости от волнового вектора \mathbf{k} , привносит основные трудности в решении уравнений DMFT. В рамках DMFT численная задача о структуре электронного спектра системы взаимодействующих электронов на решетке, сводится к задаче описания электронных корреляций на примесном центре, находящемся в эффективном динамическом поле других электронов — фактически задача сводится к решению эффективной примесной модели Андерсона [9]. Первое применение метода DMFT было дано А. Джорджем и Г. Котляром [12] и М. Джаррелом [13] для решеточной модели Хаббарда в 1992 году. В частности, в случае половинного заполнения (один электрон на каждый атом решетки), впервые была получена так называемая трехпиковая структура спектра СКС, состоящего из узкого квазичастичного пика вблизи уровня Ферми и двух широких боковых пиков, соответствующих хаббардовским подзонам (см. также [14]). Также было дано описание фазового перехода металл—диэлектрик Мотта и особенности транспортных свойств коррелированных систем. Вскоре данная трехпиковая структура спектра была подтверждена экспериментально на ряде соединений $3d$ - и $4f$ -элементов.

Важно отметить, что в рамках метода DMFT становится возможным численно точно рассмотреть проблему согласованного описания как локализованного, так и коллективизированного состояния электронов реальных соединений — и, таким образом, объяснить круг явлений, изначально сформулированных в работах С. П. Шубина и С. В. Вонсовского [1, 2]. DMFT является одним из немногих (если не единственным) методом, позволяющим описать количественно переход Мотта в парамагнитном состоянии — переход, связанный с изменением характера связи валентных электронов от локализованного к коллективизированному, а также описать взаимодействие локализованных и делокализованных состояний в рамках единого метода.

В дальнейшем подход DMFT активно применяли в исследованиях основных моделей СКС. Результаты исследований и сравнение с экспериментом были обобщены в обзорах [15, 16]. В последние годы подход DMFT был обобщен на случай расчета не только простых (по существу, но не по сложности их исследования), но и

сложных реальных химических соединений — в рамках развития комбинированного метода DFT+DMFT [15, 17, 18]. Это позволяет получить электронную структуру из первых принципов, когда известен лишь тип кристаллической решетки, химические элементы, ее составляющие, и электрические заряды на атомах. Данному вопросу посвящено несколько обзоров [15–18], в которых детально рассматривают свойства различных СКС. В ряде работ DMFT подход обобщается на случай учета пространственных корреляций, пренебрегаемых в первоначальном рассмотрении. Таким образом, метод DMFT представляет собой единую численно точную теорию СКС, позволяющую исследовать различные физические свойства реальных СКС из первых принципов. Как было показано, применение DMFT в комбинации с DFT (в рамках т. н. DFT+DMFT подхода) для реальных систем дает количественное верное описание их физических свойств, в согласии с экспериментальными данными. Отметим, что создатели DMFT А. Джордж, Г. Котляр, В. Метцнер и Д. Фольхардт, были удостоены в 2006 году престижной премии (Agilent Technologies Europhysics Prize), присуждаемой в области физики конденсированного состояния.

7.1. Модельный подход в теории сильно коррелированных соединений

Квантово-механическое описание сильно коррелированных электронных систем в настоящее время ведется по двум основным направлениям: с помощью моделей и с помощью расчетов их электронной структуры из первых принципов. В последнем случае достигается количественное описание конкретных веществ, нередко сложных химических соединений, с учетом их кристаллической структуры и их электронного состояния. При модельном подходе обычно абстрагируются от конкретных свойств веществ, зато исследуются общие закономерности их статистического поведения в зависимости от температуры, легирования и (или) приложенных внешних стимулов. В таком подходе иногда возможно описание системы аналитическими методами, и полученные результаты нередко выражаются аналитическими формулами. Тем не менее, как правило, на последних этапах аналитических исследований приходится применять численные методы для решения выведенных уравнений.

В рамках описания свойств материалов на основе элементов переходных металлов с частично заполненными d - или f -электронными оболочками широко используются две основные модели: решеточная модель Хаббарда [7] и периодическая модель Андерсона [9]. В решеточной модели Хаббарда описывается многоэлектронное состояние системы на решетке с локальным одноузельным кулоновским взаимодействием. Модель характеризуется гамильтонианом:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (7.1)$$

Поскольку электронные состояния не вырождены, по принципу Паули, два электрона могут оказаться на одном узле, если их спины противоположны. Здесь $\hat{c}_{i\sigma}$ и $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ — ферми-операторы уничтожения и рождения электрона на узле i со спином σ , который принимает два значения: \uparrow и \downarrow , $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ — число электронов со спином σ на узле i , t_{ij} — матричный элемент перескока электрона с узла i на узел j . Обычно предполагают, что последний отличен от нуля только для ближайших соседей

(число которых на решетке z). Второй член в (7.1), описывающий локальное (экранированное) кулоновское взаимодействие электронов, имеет частный (модельный) вид. Впервые он был предложен Андерсоном для описания проблемы локализованного магнитного момента на атоме примеси, помещенном в металлический кристалл [9]. Этот упрощенный вид кулоновского взаимодействия U оказался удобным при описании магнетизма в металлах. Фундаментальные исследования, проведенные Хаббардом на основе гамильтониана (7.1), закрепили его имя за названием модели, известной как модель Хаббарда.

В гамильтониане (7.1) имеются два параметра: zt и U (t — матричный элемент перескока t_{ij} для ближайших соседей). В зависимости от соотношения между ними различают два случая: слабой связи, когда $U \ll zt$, и сильной связи, при $U \geq zt$. Первый случай представляет стандартную коллективизированную модель магнетизма (см., например, [19]). Второй — соответствует теории сильно коррелированных систем, и именно с ним чаще всего ассоциируют модель Хаббарда.

Периодическая модель Андерсона рассматривает две группы электронов: коллективизированные s - и локализованные d -электроны. Коллективизированные электроны являются свободными, а локализованные взаимодействуют между собой посредством кулоновского взаимодействия на одном узле. В отличие от s — d модели взаимодействие между s - и d -электронами осуществляется не за счет обменных сил, а посредством гибридизации. В общем виде периодическая модель Андерсона определяется гамильтонианом:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \varepsilon_d \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma}^d + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow}^d \hat{n}_{i\downarrow}^d + \sum_{ij\sigma} (V_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{j\sigma} + V_{ij}^* \hat{d}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}), \quad (7.2)$$

где $\hat{c}_{i\sigma}$ ($\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$) и $\hat{d}_{i\sigma}$ ($\hat{d}_{i\sigma}^\dagger$) — ферми-операторы, описывающие s - и d -электроны соответственно, $\hat{n}_{i\sigma}^d = \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\sigma}$ — число d -электронов со спином σ на узле i . В гамильтониане (7.2) ε_d — энергетический уровень d -электрона на узле, V_{ij} — параметр гибридизации. Эта модель описывает возникновение локализованных атомных моментов, кондо-изоляторы, тяжелофермионные соединения, системы с промежуточной валентностью. Она является одной из основных моделей в теории высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

Модели, задаваемые гамильтонианами (7.1) и (7.2), являются основными в теории спиновых и сильно коррелированных систем, где наряду с магнитными свойствами изучаются многочастичные и транспортные эффекты. Электронные свойства моделей помогают лучше понять такие явления как фазовый переход металл—диэлектрик, появление ВТСП в купратах, феномен тяжелых фермионов в соединениях с лантанидами и актинидами, и др.

Модельный подход, основанный на исследовании свойств решеточной модели Хаббарда и примесной модели Андерсона, позволяет понять природу электронных состояний в сильно коррелированных системах, построить фазовые диаграммы в зависимости от параметров модели. Однако, чтобы использовать эти результаты для интерпретации экспериментальных данных реальных соединений, необходимо задать параметры модели, характерные именно для исследуемого вещества. Для решения этой задачи используют два подхода: эмпирический и из первых принципов.

Эмпирический подход основан на использовании экспериментальных данных для определения параметров модели. Обычно используют спектры (оптические, фотоэмиссионные, рентгеновские), которые могут дать информацию о ширине

электронных зон. В случае сильно коррелированных систем, находящихся на грани перехода металл–изолятор (или уже в состоянии моттовского диэлектрика), удастся оценить также параметр кулоновского взаимодействия U , определяемый как энергетическое расстояние между хаббардовскими подзонами. Однако чаще используется другой способ, когда параметры модели (например, отношение кулоновского взаимодействия U к ширине зоны W) варьируют для получения наилучшего согласия между экспериментально измеренным значением некоторой величины (магнитных моментов, величины запрещенной щели, спиновой восприимчивости и т. д.) и значением, полученным при решении модели. В таком подходе параметры модели выступают в роли подгоночных параметров.

Наиболее хорошо обоснованным способом определения параметров модели является использование результатов расчета электронной структуры из первых принципов (*ab initio*). Данная терминология используется для противопоставления их эмпирическим методам. Методы из первых принципов формально не являются абсолютно строгими, т. к. при их выводе используют различные приближения. Ключевым является использование при построении метода самых общих принципов квантовой механики, таких как многоэлектронное уравнение Шредингера. Для атомов и небольших молекул можно использовать методы, основанные на представлении многоэлектронной волновой функции в виде линейных комбинаций детерминантов Слэтера. Однако для твердых тел единственным практически применимым подходом является теория функционала электронной плотности (Density Functional Theory, DFT) [20, 21].

Успех DFT основан на сведении многочастичной проблемы к одночастичной с итеративным решением соответствующих дифференциальных уравнений для одночастичных волновых функций, что дает очень эффективную и практически реализуемую вычислительную схему. Однако это означает полное пренебрежение корреляционными эффектами (все электроны в DFT чувствуют один и тот же независящий от времени или энергии потенциал). В результате для диэлектриков Мотта, таких как некоторые оксиды переходных металлов, DFT дает качественно неверное металлическое основное состояние (в отличие от диэлектрика с широкой запрещенной щелью). Было предложено большое число поправок к DFT, преодолевающих этот недостаток и дающих правильное основное состояние для диэлектриков Мотта. Однако данные поправки являются полуэмпирическими и обладают ограниченной областью применимости.

Было показано, что более перспективным является использование результатов расчета электронной структуры методом DFT в качестве основы для вычисления параметров модельного гамильтониана, описывающего конкретное соединение, и далее исследование этого гамильтониана методами, разработанными в модельном подходе. В разделах 7.2–7.4 приведены основы теории функционала плотности и теории динамического среднего поля, описано, как, применяя формализм функций Ваннье, можно построить из собственных функций и собственных значений, полученных в DFT, параметры гамильтониана, описывающие его одноэлектронную часть. Применяя метод функционала плотности с фиксированными заселенностями (constrained DFT), можно также вычислить величину кулоновского параметра U , и тем самым определить часть полного гамильтониана, описывающую взаимодействие.

Полученный гамильтониан может быть решен в самом простом приближении статического среднего поля (неограниченный Хартри—Фока), в рамках т. н. метода DFT+ U [22]. Этот метод оказался успешным для описания систем с дальним спиновым и орбитальным порядком. Однако более общая задача парамагнитного диэлектрика и сильно коррелированного металла, исследование электронной структуры вблизи различных магнитных превращений, может быть решена только методом DMFT (метод DMFT описан в разделе 7.3). Метод расчета электронной структуры реальных коррелированных соединений получил название DFT+DMFT (раздел 7.4). Примеры применения метода DFT+DMFT для серии реальных соединений приведены в разделе 7.5.

7.2. Методы расчета электронной структуры соединений с коррелированными электронами

7.2.1. Основы теории функционала электронной плотности (DFT)

Проблеме теоретического моделирования электронных, магнитных и решеточных свойств кристаллических тел посвящена обширная литература [16, 23–25]. В рамках адиабатического приближения Борна—Оппенгеймера, пренебрегая релятивистскими эффектами (спин-орбитальным взаимодействием), состояние данных систем в общем виде описывается многоэлектронным уравнением Шредингера:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}', \sigma') V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}', \sigma') \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma), \quad (7.3)$$

где $\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma)$ и $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma)$ — полевые операторы рождения/уничтожения электрона с координатой \mathbf{r} и спином σ ; e и m_e — заряд и масса электрона соответственно. $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ обозначает одночастичный потенциал, создаваемый всеми ионами кристалла с зарядом eZ_i и координатой \mathbf{R}_i вида

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (7.4)$$

и $V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ описывает электрон-электронное взаимодействие

$$V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{2} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (7.5)$$

Отметим, что численно точное решение гамильтониана (7.3) — вычисление его собственных значений и собственных состояний для реальных многоэлектронных систем в настоящий момент не представляется возможным из-за наличия двухчастичного электрон-электронного взаимодействия $V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ (7.5). С увеличением числа электронов прямой учет V_{ee} приводит к экспоненциальному росту вычислительной сложности данной задачи (так называемой катастрофе Ван Флека). Как результат, подобные вычисления (в рамках метода квантового Монте-Карло функций Грина, Green function quantum Monte Carlo) ограничиваются простейшими химическими соединениями, содержащими относительно небольшое число электронов — легкими атомами и молекулами.

Одним из наиболее успешных методов решения гамильтониана (7.3) является теория функционала плотности DFT, в рамках которой было показано, что свойства многоэлектронной системы в основном состоянии определяются зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$ [20, 21, 26]. Полная энергия системы взаимодействующих электронов представлена в виде функционала электронной плотности вида

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (7.6)$$

где $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ — внешнее поле, включающее поле ядер, $T[\rho]$ — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. $E_{\text{xc}}[\rho]$ описывает многоэлектронные эффекты за вычетом вклада Хартри [предпоследний член в (7.6)] в обменно-корреляционный функционал. Полная энергия системы в основном состоянии находится как минимум функционала $E[\rho]$ в соответствии с полным набором многоэлектронных (антисимметричных) волновых функций для данного числа частиц N . Электронная зарядовая плотность $\rho(\mathbf{r})$ определяется как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (7.7)$$

где сумма идет по одноэлектронным состояниям $\varphi_i(\mathbf{r})$. Варьируя (минимизируя) функционал полной энергии $E[\rho]$ по $\varphi_i(\mathbf{r})$, получаем систему уравнений Кона—Шэма [21, 26]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' V_{\text{ec}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (7.8)$$

где ε_i — энергия одноэлектронного состояния; $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал, который определяется как функциональная производная от $E_{\text{xc}}[\rho]$

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (7.9)$$

Как следствие, данный подход позволяет свести решение сложной многоэлектронной проблемы к невзаимодействующей одноэлектронной задаче с эффективным потенциалом

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' V_{\text{ec}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (7.10)$$

Данный набор уравнений (7.6)–(7.10) решается самосогласовано, т. к. $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ зависит от выбора $\varphi_i(\mathbf{r})$. Уравнения (7.6) и (7.7) однозначно определяют энергию основного состояния системы для обменно-корреляционного потенциала заданного вида. Для неоднородного электронного газа $E_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ определяется [27] как кулоновское взаимодействие между электроном и обменно-корреляционной дыркой вокруг него

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (7.11)$$

где зарядовая плотность выражается через парную корреляционную функцию $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ и константу связи λ

$$\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1]. \quad (7.12)$$

$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ описывает обменно-корреляционную дырку, которая обусловлена межэлектронным отталкиванием (нахождение электрона в точке \mathbf{r} уменьшает вероятность найти электрон в точке \mathbf{r}'). Отметим, что априори точная форма функционала $V_{xc}(\mathbf{r})$ или $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ неизвестна, поэтому для решения DFT уравнений необходимо приближение. В наиболее простом случае, в т. н. приближении локальной электронной плотности (Local Density Approximation, LDA) $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ берется в виде таком же, как в однородном электронном газе с локальной зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda, \rho(\mathbf{r}')) - 1]. \quad (7.13)$$

Здесь $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda, \rho(\mathbf{r}'))$ — парная корреляционная функция однородной электронной системы. Данное приближение обладает правилом сумм $d^3\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1$, т. е. обменно-корреляционная дырка соответствует уменьшению заряда на один электрон. Подставляя g_0 в (7.11), получаем

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (7.14)$$

где $\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]$ — вклад обменно-корреляционной энергии однородного взаимодействующего газа с зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$, приходящаяся на один электрон. Данное приближение применимо для случая слабо меняющейся плотности $\rho(\mathbf{r})$. Отметим, что существуют различные аналитические выражения (параметризации) для обменно-корреляционной энергии. Для $\varepsilon_{xc}(\rho)$ часто применяют интерполяционные формулы, полученные на основе данных численного решения однородного электронного газа в модели «желе» (с постоянным ионным фоном $V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \text{const}$).

В приближении LDA эффективный потенциал записывается в виде

$$V_{\text{eff}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(\mathbf{r}), \quad (7.15)$$

где $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный вклад химического потенциала однородного электронного газа с локальной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, который определяется как $\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho]$. В спин-поляризованном случае обменно-корреляционная энергия является функционалом локальной спиновой плотности (Local Spin-Density Approximation, LSDA)

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]. \quad (7.16)$$

Отметим, что по построению LDA/LSDA методы не имеют параметров подгонки. Более того, в DFT нет параметра малости, т. е. по построению невозможно дать теоретическую оценку точности данного приближения в рамках теории возмущения.

В рамках приближения LDA гамильтониан (7.3) имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{LDA}} = \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma), \quad (7.17)$$

где обменно-корреляционный LDA потенциал определен как

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (7.18)$$

В дальнейшем полевые операторы $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma)$ раскладываются по базисным функциям $\varphi_{ilm}(\mathbf{r})$, где i нумерует узлы решетки, l и m — соответственно орбитальное и магнитное квантовые числа

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{ilm} \hat{c}_{ilm}^{\dagger\sigma} \varphi_{ilm}(\mathbf{r}). \quad (7.19)$$

В настоящее время в DFT подходах используют достаточно широкий набор различных классов базисных функций $\varphi_{ilm}(\mathbf{r})$, как то базис плоских волн, присоединенных плоских волн, линейных присоединенных плоских волн, muffin-tin орбиталей и т. д. При этом гамильтониан (7.17) в выбранном базисе выражается через матричные элементы

$$\hat{\mathcal{H}}_{LDA} = \sum_{\sigma} \sum_{ilm, i'l'm'} (\epsilon_{ilm} \hat{n}_{ilm}^{\sigma} \delta_{ilm, i'l'm'} + t_{ilm, i'l'm'} \hat{c}_{ilm}^{\dagger\sigma} \hat{c}_{i'l'm'}^{\sigma}), \quad (7.20)$$

где $\hat{n}_{ilm}^{\sigma} = \hat{c}_{ilm}^{\dagger\sigma} \hat{c}_{ilm}^{\sigma}$, матричные элементы $t_{ilm, i'l'm'}$ определяют интеграл перескока (выигрыш в энергии) между состояниями, соответствующими разным базисным функциям

$$t_{ilm, i'l'm'} = \left\langle \varphi_{ilm} \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \int d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) \right| \varphi_{i'l'm'} \right\rangle. \quad (7.21)$$

Здесь ϵ_{ilm} определяет собственную энергию состояния φ_{ilm} . Блок-схема самосоглазованного DFT/LDA подхода приведена на рисунке 7.1 [28].

Первопринципная информация: Химический состав и кристаллическая структура (решетка, атомные позиции)
0. Выбор стартовой электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$
1. Вычисление эффективного потенциала в рамках LDA (7.15) $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3 \mathbf{r}' V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$
2. Решение уравнения Кона—Шэма: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = 0$
3. Вычисление электронной плотности: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) ^2$
Итерировать шаги 1–3 до полного самосогласования: $\ \rho_{new}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})\ < \epsilon$
Вычисление зонной структуры $\epsilon_i(\mathbf{k})$, парциальных и полных плотностей состояний, обменных взаимодействий и т. д.

Рис. 7.1. Блок-схема самосоглазованного DFT/LDA подхода [28]

7.2.2. Приближение DFT+ U в случае сильно коррелированных электронных систем

DFT/LDA подход позволяет описать электронную структуру основного состояния систем со слабо меняющейся плотностью — простых (слабо коррелированных) металлов и зонных изоляторов. Для соединений с частично заполненными d - или f -электронными оболочками, т. е. для сильно коррелированных систем, в которых зарядовая плотность распределена существенно неоднородно, DFT/LDA подход (как правило) дает качественно неверное описание электронных свойств. Как пример приведем монооксиды переходных $3d$ -металлов — мотт-хаббардовские диэлектрики (с переносом заряда) с широкой запрещенной щелью MnO, FeO, CoO и NiO, для которых DFT дает металлическое решение [22, 29–34].

Одним из возможных способов учесть описанные выше недостатки в рамках DFT подхода является использование т. н. метода DFT+ U для систем с дальним магнитным и (или) зарядовым порядком [22, 35, 36]. В рамках данного метода все электроны делят на локализованные (d или f) и зонные (s или p). Очевидно, что энергия кулоновского взаимодействия сильно локализованных d - или f -состояний не может быть точно описана в рамках DFT и должна описываться в рамках модели Хаббарда [7]. В общем виде гамильтониан кулоновского взаимодействия (используя операторы вторичного квантования) имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_U = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{lm\}} \langle mm' | V_{ee} | m' m'' \rangle \hat{c}_{m\sigma}^\dagger \hat{c}_{m'\sigma} \hat{c}_{m''\sigma'}^\dagger \hat{c}_{m''\sigma'}, \quad (7.22)$$

где V_{ee} — экранированное кулоновское взаимодействие между электронами в l оболочке (d или f) на узле i . Матричные элементы V_{ee} параметризуются с использованием комплексных сферических гармоник Y_{kq} и слэтеровских интегралов F^0 , F^2 и F^4 как

$$\langle mm' | V_{ee} | m' m'' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m'') F^k, \quad (7.23)$$

где $0 \leq k \leq 2l$ и коэффициенты $a_k(m, m', m'', m'')$ определяются

$$a_k(m, m', m'', m'') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm'' \rangle. \quad (7.24)$$

Слэтеровские интегралы F^k в случае $3d$ -электронов выражают через параметры среднего одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного обмена Хунда J как $U = F^0$, $J = (F^2 + F^4)/14$ и $F^2/F^4 = 0.625$. Параметры взаимодействия U и J берутся из constrained DFT вычислений для сверхрешеток [37–39] или из экспериментальных оценок. Если в гамильтониане (7.22) оставить только члены вида плотность–плотность (оператор числа частиц $\hat{n}_{m\sigma} = \hat{c}_{m\sigma}^\dagger \hat{c}_{m\sigma}$), то выражение (7.22) может быть записано в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_U = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{lm\}} U_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} + (U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'}, \quad (7.25)$$

где $U_{mm'}$ и $J_{mm'}$ — матрицы прямого $U_{mm'} \equiv \langle mm' | V_{ee} | mm' \rangle$ и обменного $J_{mm'} \equiv \langle mm' | V_{ee} | m' m \rangle$ кулоновского взаимодействия, соответственно.

Для учета кулоновского взаимодействия сильно локализованных d - или f -электронов (ионов переходных и редкоземельных металлов с частично заполненными d - или f -оболочками), в рамках DFT+ U подхода в гамильтониан (7.17) системы

вводится дополнительная поправка, учитывающая одноузельное кулоновское взаимодействие

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}+U} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}} + \sum_{mm'} |\varphi_{ilm}^\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle \varphi_{ilm'}^\sigma|, \quad (7.26)$$

где i нумерует узлы решетки, l и m — соответственно орбитальное и магнитное квантовые числа. $\hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}}$ — гамильтониан системы в приближении L(S)DA или GGA. φ_{ilm}^σ — базис атомоподобных (Ваннье) орбиталей для коррелированных d - или f -состояний. $V_{mm'}^\sigma$ — поправка, учитывающая корреляционные эффекты

$$V_{mm'}^\sigma = \sum_{\{m\}} \left[\langle mm'' | V_{\text{ee}} | m' m''' \rangle n_{m'' m'''}^{\bar{\sigma}} - \right. \\ \left. - (\langle mm'' | V_{\text{ee}} | m' m''' \rangle - \langle mm'' | V_{\text{ee}} | m''' m' \rangle) n_{m'' m'''}^\sigma \right] - V_{\text{dc}}, \quad (7.27)$$

где $n_{mm'}^\sigma$ — матрица заселенности для локализованных d - или f -электронов. В строгом смысле данная поправка описывает хаббардовское взаимодействие локализованных электронов в рамках статического приближения среднего поля (метода Хартри—Фока) [7], т. е. DFT+ U метод является приближенным (статическим) решением модели Хаббарда, построенной в рамках первопринципного DFT подхода [22, 33, 35, 36].

Очевидно, что в рамках данного подхода возникает проблема переучета кулоновского взаимодействия, связанная с тем, что часть кулоновского взаимодействия локализованных d - или f -электронов присутствует как в обменно-корреляционном потенциале DFT, так и в $V_{mm'}^\sigma$. Данная проблема решается (приближенно) введением потенциала V_{dc} поправки на двойной учет кулоновского взаимодействия [22, 33, 35, 36, 40]. Отметим, что существует несколько феноменологических подходов учета поправки *) на двойное взаимодействие — в атомном приделе (Fully Localized Limit, FLL), в теории среднего поля (Around Mean-Field, AMF) и т. д. Так в FLL подходе $V_{\text{dc}}^{\text{FLL}} = U(N - 1/2) + J(N_\sigma - 1/2)$. В рамках AMF: $V_{\text{dc}}^{\text{AMF}} = V_{\text{dc}}^{\text{FLL}} - (U - J)(n_0 - 1/2)$, где $n_0 = \frac{1}{2(2l+1)} \sum_{m\sigma} n_{m\sigma}$ — средняя заселенность коррелированных орбиталей.

В рамках DFT+ U метода становится возможным описание электронной структуры, фазового равновесия и решеточной динамики коррелированных соединений с дальним магнитным порядком [25, 42, 43]. Более того, данный подход позволяет предсказать из первых принципов электронные, магнитные, орбитальные свойства и кристаллическую структуру твердых тел с дальним порядком, равновесная (термодинамическая) структура которых определяется одновременной релаксацией электронных и решеточных подсистем. Одна из главных проблем DFT+ U подхода связана с тем, что данный метод основан на статическом приближении среднего поля (метод Хартри—Фока), т. е. он не учитывает динамические (локальные) кулоновские и, следовательно, спиновые корреляции. Как следствие, данный подход имеет ограниченную область применимости для систем с наличием дальнего магнитного порядка. Более того, DFT+ U метод не описывает основные аспекты перехода Мотта диэлектрик—металл, такие как когерентное квазичастичное поведение, формирование некогерентных состояний нижней и верхней хаббардовских подзон, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе

*) Более детально данная проблема рассматривается в диссертационной работе И. А. Некрасова «Исследование особенностей электронной структуры сильно коррелированных систем обобщенными методами на основе теории динамического среднего поля», Екатеринбург (2013) [41].

вблизи перехода Мотта. Также отметим, что применение DFT+ U становится проблематичным в области температур и давлений, близких к переходу в парамагнитное состояние, где важен учет флуктуирующих локальных моментов.

7.3. Теория динамического среднего поля (DMFT)

Важным этапом развития методов расчета электронной структуры и магнитных свойств коррелированных соединений является появление теории динамического среднего поля (DMFT) [10, 12, 15, 44]. Данный подход на сегодняшний день является наиболее универсальным, применимым как в случае сильных корреляций (параметр кулоновского взаимодействия Хаббарда больше либо сравним с шириной зоны), так и в случае слабых корреляций. Важным бесспорным преимуществом DMFT перед другими методами является непertурбативный учет эффекта электрон-электронного взаимодействия, т. е. данный подход применим в промежуточном состоянии, когда величина кулоновского взаимодействия сравнима с шириной зоны [44].

В серии работ Метцнера и Фольхардта [10, 11, 45–47], посвященных изучению сильно коррелированных электронов на решетке, было установлено, что нелокальные вклады в собственно-энергетическую часть (СЭЧ) пропорциональны $1/\sqrt{d}$ в пределе бесконечной размерности пространства $d \rightarrow \infty$. Таким образом, было показано, что при переходе к пределу $d \rightarrow \infty$ (к пределу большого координационного числа), СЭЧ решеточной модели Хаббарда становится локальной:

$$\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) \xrightarrow{d \rightarrow \infty} \Sigma_{\sigma}(\omega). \quad (7.28)$$

Локальная решеточная функция Грина для модели Хаббарда записывается как

$$G_{\sigma}(\omega) = \frac{1}{V_B} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega + \mu - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_{\sigma}(\omega)}, \quad (7.29)$$

где V_B — объем зоны Бриллюэна, μ — химпотенциал и $\epsilon_{\mathbf{k}}$ — дисперсия (невзаимодействующих) электронов. Позднее было продемонстрировано, что коллапс диаграммного ряда СЭЧ в пределе $d \rightarrow \infty$ позволяет провести точное отображение решеточной модели Хаббарда на эффективную примесную модель Андерсона, для которой известен ряд численно точных методов решения [48–52].

Данный самосогласованный подход получил название теории динамического среднего поля (DMFT) [16, 44]. Отметим, что примесная модель Андерсона описывает магнитную примесь (узел) с локальным кулоновским взаимодействием, которая обменивается электронами с термостатом (электронами проводимости). Гамильтониан однопримесной модели Андерсона (Anderson Impurity Model, AIM) имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{AIM}} = \sum_{\sigma} \epsilon_d \hat{d}_{\sigma}^{\dagger} \hat{d}_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} \hat{d}_{\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \text{h. c.}) + U \hat{n}_{\uparrow} \hat{n}_{\downarrow}, \quad (7.30)$$

здесь $\hat{d}^{\dagger}/\hat{d}$ и $\hat{c}^{\dagger}/\hat{c}$ — полевые операторы рождения/уничтожения числа частиц на примеси и (невзаимодействующих) электронов проводимости соответственно. $\epsilon_{\mathbf{k}}$ — дисперсия электронов проводимости. $V_{\mathbf{k}}$ — энергия гибридизации между электронами на примеси и электронами проводимости. Локальная невзаимодействующая

функция Грина (среды) в модели Андерсона $\mathcal{G}(\omega)$ связана с локальной решеточной функцией Грина в модели Хаббарда $G(\omega)$ (в пределе $d \rightarrow \infty$) как

$$\mathcal{G}^{-1}(\omega) = G^{-1}(\omega) + \Sigma(\omega). \quad (7.31)$$

На мацубаровских частотах, локальная одночастичная функция Грина записывается как функциональный интеграл по грассмановым переменным ψ и ψ^*

$$G_{vm}^\sigma = -\frac{1}{Z} \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \psi_{vm}^\sigma \psi_{vm}^{\sigma*} e^{-S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}]}. \quad (7.32)$$

В данном случае $G_{vm}^\sigma \equiv G_m^\sigma(i\omega_v)$ для фермионных мацубаровских частот $\omega_v = (2v + 1)\pi/\beta$, где $\beta \equiv 1/k_B T$ обратная температура и m орбитальный индекс. Статсумма записывается как $Z = \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \exp(-S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}])$, локальное действие на мнимом времени определяется

$$\begin{aligned} S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}] = & - \sum_{\sigma v m} \psi_{vm}^{\sigma*} (\mathcal{G}_{vm}^\sigma)^{-1} \psi_{vm}^\sigma + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m\sigma, m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \int_0^\beta d\tau \psi_m^{\sigma*}(\tau) \psi_m^\sigma(\tau) \psi_{m'}^{\sigma'*}(\tau) \psi_{m'}^{\sigma'}(\tau) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, m, m'} J_{mm'} \int_0^\beta d\tau \psi_m^{\sigma*}(\tau) \psi_m^{\bar{\sigma}}(\tau) \psi_{m'}^{\bar{\sigma}*}(\tau) \psi_{m'}^\sigma(\tau). \end{aligned} \quad (7.33)$$

Представленные выше выражения для \mathbf{k} -интегрированного уравнения Дайсона (7.29), примесной задачи (7.32)–(7.33) и уравнения связи (7.31), составляют систему самосогласованных уравнений DMFT для нахождения функции Грина модели

0. Выбор начального значения СЭЧ $\Sigma_\sigma(\omega)$
1. Вычисление решеточной функции Грина (7.29): $G_{mm'}^\sigma(\omega) = \frac{1}{V_B} \int d^3k \left([\omega + \mu - \mathcal{H}_0(\mathbf{k}) - \Sigma_\sigma(\omega)]^{-1} \right)_{mm'}$
2. Решение уравнения Дайсона (7.31): $\mathcal{G}^{-1}(\omega) = G^{-1}(\omega) + \Sigma(\omega)$
3. Вычисление локальной одночастичной функции Грина в рамках функционального интеграла (7.32): $G_{vm}^\sigma = -\frac{1}{Z} \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \psi_{vm}^\sigma \psi_{vm}^{\sigma*} e^{-S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}]}$
4. $\Sigma_{\text{new}}(\omega) = \mathcal{G}^{-1}(\omega) + G^{-1}(\omega)$
Итерировать 1–4 до полного самосогласования: $\ \Sigma_{\text{new}}(\omega) - \Sigma(\omega)\ < \epsilon$
Вычисление электронной структуры, парциальных и полных спектральных функций $A_{\mathbf{k}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(\mathbf{k}, \omega + i0)),$ структурного фазового равновесия и т. д.

Рис. 7.2. Блок-схема самосогласованного DMFT подхода [28]

Хаббарда в пределе $d \rightarrow \infty$. Алгоритм решения DMFT уравнений представлен на блок-схеме на рисунке 7.2. Отметим, что для вычислений реальных соединений дисперсия в уравнении (7.29) заменяется на гамильтониан (построенный в Ванье базисе коррелированных орбиталей), описывающий низкоэнергетические состояния вблизи уровня Ферми, полученные в рамках DFT. Данный комбинированный метод в литературе получил название DFT+DMFT [15, 16, 44, 53, 54].

Важно подчеркнуть, что DMFT подход не является теорией возмущения в строгом смысле этого слова, т. е. справедлив для любого соотношения между кулоновской и кинетической энергиями электронов. Благодаря этому DMFT является одним из немногих (если не единственным) методов, позволяющих описать переход Мотта в парамагнитном состоянии. В рамках DMFT подхода становится возможным численно точный учет динамических одноузельных кулоновских корреляций как в парамагнитном, так и в магнитноупорядоченном состоянии. В настоящее время ведется активная разработка методов, позволяющих также учесть пространственные (нелокальные) корреляции. К таким методам относятся кластерные подходы DCA (динамическое кластерное приближение, Dynamical Cluster Approximation, DCA) и CDMFT (кластерная теория динамического среднего поля, Cellular Dynamical Mean-Field Theory, CDMFT) [55–57] и подход дуальных фермионов [58–60]. Как показывает опыт, нелокальные корреляции важны для описания низкоразмерных 1D и 2D систем.

7.3.1. Методы решения примесной модели Андерсона: алгоритм Хирша–Фая (HF-QMC)

В настоящее время существует несколько методов, дающих численно точное решение однопримесной модели Андерсона для конечных температур. В данном разделе мы остановимся на двух наиболее широко используемых алгоритмах. Первый, метод квантового Монте-Карло со вспомогательными псевдо-изинговыми полями был предложен Хиршем и Фаем в 1986 году для описания магнитных примесей в металлах (Hirsch–Fye Quantum Monte Carlo, HF-QMC) [15, 49]. Данный метод эффективен для решения многоорбитальной модели Андерсона (и как следствие, многоорбитальной модели Хаббарда в рамках DMFT подхода) при высоких температурах. Отметим, однако, что данный метод в силу проблемы знака применяется для редуцированного (плотность–плотность) кулоновского взаимодействия.

Второй, алгоритм квантового Монте-Карло с непрерывным временем был изначально предложен А. Рубцовым в 2004 году (Continuous-Time Quantum Monte Carlo, CT-QMC) [50, 60]. Данный подход получил свое дальнейшее развитие в рамках CT-QMC алгоритма с разложением по гибридизации, который позволяет решать многоорбитальную модель для широкого диапазона температур и (в общем случае) для полного ротационно-инвариантного кулоновского взаимодействия [51, 52].

В рамках HF-QMC решения однопримесной модели Андерсона для функционального интеграла (7.32) применяется дискретизация интервала по мнимому времени $[0, \beta]$ ($\beta = 1/k_B T$) на Λ интервалов с шагом $\Delta\tau = \beta/\Lambda$. Данная дискретизация позволяет заменить интеграл $\int_0^\beta d\tau$ конечной суммой $\sum_{l=1}^\Lambda \Delta\tau$. Соответственно для операторов \hat{A} и \hat{B} используется формула Троттэра–Сузуки [61, 62]

$$e^{-\beta(\hat{A}+\hat{B})} = \prod_{l=1}^{\Lambda} e^{-\Delta\tau\hat{A}} e^{-\Delta\tau\hat{B}} + O(\Delta\tau), \quad (7.34)$$

которая является точной в пределе $\Delta\tau \rightarrow 0$. Это позволяет разделить экспоненциальные вклады $e^{-\Delta\tau\hat{A}}$ и $e^{-\Delta\tau\hat{B}}$, т. е. кинетическую энергию и кулоновское взаимодействие в (7.32). С использованием данной дискретизации локальное действие в (7.33) принимает вид

$$\begin{aligned} S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}] = & -(\Delta\tau)^2 \sum_{om, l, l'=0}^{\Lambda-1} \psi_{ml}^{\sigma*} (\mathcal{G}_m^\sigma)^{-1} (l\Delta\tau - l'\Delta\tau) \psi_{m'l'}^\sigma + \\ & + \frac{1}{2} \Delta\tau \sum_{m\sigma, m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \sum_{l=0}^{\Lambda-1} \psi_{ml}^{\sigma*} \psi_{ml}^\sigma \psi_{m'l'}^{\sigma'*} \psi_{m'l'}^{\sigma'}, \end{aligned} \quad (7.35)$$

используя (7.34), получаем

$$\begin{aligned} \exp(-S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}]) = & \prod_{l=1}^{\Lambda-1} \left[\exp \left((\Delta\tau)^2 \sum_{om, l'=0}^{\Lambda-1} \psi_{ml}^{\sigma*} (\mathcal{G}_m^\sigma)^{-1} (l\Delta\tau - l'\Delta\tau) \psi_{m'l'}^\sigma \right) \times \right. \\ & \left. \times \exp \left(-\frac{1}{2} \Delta\tau \sum_{m\sigma, m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \psi_{ml}^{\sigma*} \psi_{ml}^\sigma \psi_{m'l'}^{\sigma'*} \psi_{m'l'}^{\sigma'} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.36)$$

В дальнейшем применяется дискретное преобразование Хаббарда–Стратановича [48] для оператора кулоновского взаимодействия, которое имеет вид

$$e^{\Delta\tau[\hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow - (\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow)/2]} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} e^{\lambda s (\hat{n}_\uparrow - \hat{n}_\downarrow)}, \quad (7.37)$$

где $\lambda = \text{arch}[\exp(\Delta\tau U/2)]$. Как результат, кулоновский вклад, который имеет 4-ый порядок по фермионным операторам, приводится к квадратичной форме

$$\begin{aligned} \exp \left\{ \frac{\Delta\tau}{2} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} (\psi_{ml}^{\sigma*} \psi_{ml}^\sigma - \psi_{m'l}^{\sigma'*} \psi_{m'l}^{\sigma'}) \right\} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{s_{lmm'}^{\sigma\sigma'} = \pm 1} \exp \left\{ \Delta\tau \lambda_{lmm'}^{\sigma\sigma'} s_{lmm'}^{\sigma\sigma'} (\psi_{ml}^{\sigma*} \psi_{ml}^\sigma - \psi_{m'l}^{\sigma'*} \psi_{m'l}^{\sigma'}) \right\}, \end{aligned} \quad (7.38)$$

где $\lambda_{lmm'}^{\sigma\sigma'} = \text{arch}[\exp(\Delta\tau U_{mm'}^{\sigma\sigma'}/2)]$ и M число взаимодействующих орбиталей. Данное преобразование позволяет свести решение сложной многоэлектронной проблемы взаимодействующих между собой фермионов к эффективной невзаимодействующей системе, находящейся в (вспомогательном) флуктуирующем поле. Так электрон-электронное взаимодействие заменяется взаимодействием электронов с классическим полем с $\Lambda M(2M-1)$ компонентами $s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}$. Данный набор полей может быть интерпретирован как ансамбль изинговых псевдоспинов $\mathbf{s} \equiv \{s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}\}$. Функция Грина на дискретном мнимом времени $\tau_1 = l_1 \Delta\tau$ и $\tau_2 = l_2 \Delta\tau$, $G(\tau_1 - \tau_2) \equiv G_{l_1, l_2}$ записывается как

$$G_{ml_1 l_2}^\sigma = -\frac{1}{2Z} \sum_{\{\mathbf{s}\}} \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \psi_{ml_1}^\sigma \psi_{ml_2}^{\sigma*} \exp \left\{ \sum_{m'\sigma'l'} \psi_{m'l'}^{\sigma'*} M_{m'l'}^{\sigma's} \psi_{m'l'}^{\sigma'} \right\}, \quad (7.39)$$

где статсумма имеет вид

$$Z = - \sum_{\{\mathbf{s}\}} \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \exp \left\{ \sum_{m\sigma l l'} \psi_{ml}^{\sigma*} M_{mll'}^{\sigma s} \psi_{m'l'}^\sigma \right\}, \quad (7.40)$$

матричные элементы $(M_m^{\text{os}})_{ll'}$ записываются как

$$\mathbf{M}_m^{\text{os}} = (\Delta\tau)^2 \left[(\mathbf{G}_m^\sigma)^{-1} + \Sigma_m^\sigma \right] e^{-\lambda_m^{\text{os}}} + \mathbf{1} - e^{-\lambda_m^{\text{os}}}, \quad (7.41)$$

а матрица λ_m^{os} определена как

$$(\lambda_m^{\text{os}})_{ll'} = -\delta_{ll'} \sum_{m'\sigma'} \lambda_{mm'}^{\sigma\sigma'} \theta_{mm'}^{\sigma\sigma'} s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}. \quad (7.42)$$

Функция $\theta_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ определяется как $\theta_{mm'}^{\sigma\sigma'} = 2\Theta(\sigma' - \sigma + \delta_{\sigma\sigma'}[m' - m] - 1)$, меняет знак при перестановке пар индексов $(m\sigma)$ и $(m'\sigma')$. Более детальный вывод для матрицы \mathbf{M}_m^{os} представлен в [15, 49]. Т. к. взаимодействие в уравнении (7.39) имеет квадратичный вид для заданной конфигурации псевдоспинов $\{s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}\}$, т. е. система является невзаимодействующей, функциональный интеграл берется аналитически (применима теорема Вика). Как результат, квантомеханическая проблема сводится к матричной [15, 49]

$$G_{ml_1l_2} = \frac{1}{Z} \sum_{\{\mathbf{s}\}} \left[(\mathbf{M}_m^{\text{os}})^{-1} \right]_{l_1l_2} \prod_{m'\sigma'} \det \mathbf{M}_{m'}^{\sigma's}. \quad (7.43)$$

Данная сумма берется по $2^{\Lambda M(2M-1)}$ слагаемым, вычисление каждого слагаемого по порядку обходится как $O(\Lambda^3)$. Отметим, что прямое вычисление данной суммы возможно только для небольшого ряда ограниченных применений. Очевидно, что в общем случае требуется использование стохастического метода Монте-Карло, который позволяет достаточно эффективно вычислять многомерные интегралы/суммы. Действительно, в рамках данного подхода сумма производится по стохастическим конфигурациям $\{\mathbf{s}\}$ с вероятностью принятия данной конфигурации

$$P(\mathbf{s}) = \frac{1}{Z} \prod_{m\sigma} \det \mathbf{M}_m^{\sigma\mathbf{s}}. \quad (7.44)$$

Функция Грина для данной конфигурации $\{\mathbf{s}\}$ вычисляется как

$$G(\mathbf{s})_{ml_1l_2}^\sigma = \left[(\mathbf{M}_m^{\text{os}})^{-1} \right]_{l_1l_2}. \quad (7.45)$$

В HF-QMC для уменьшения вычислительной сложности конфигурация полей меняется только для одной компоненты. Это позволяет существенно понизить вычислительную сложность метода до $O(\Lambda^2)$. С учетом числа вспомогательных полей $\Lambda M(2M-1)$, полная вычислительная сложность данного алгоритма определяется как $2\Lambda M(2M-1)\Lambda^3 \times$ число Монте-Карло переворотов псевдоспина. Здесь A — коэффициент принятия (acceptance rate) для одиночного переворота псевдоспина. Более подробно данные соотношения описываются в [15, 49].

7.3.2. Методы решения примесной модели Андерсона: метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем (CT-QMC)

В основе CT-QMC метода с разложением по гибридизации [51, 52] лежит разбиение гамильтониана системы на две части $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}$, что позволяет записать статсумму $Z = e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}$ в представлении взаимодействия по $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_{\text{bath}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{loc}}$ как ряд

по степеням \mathcal{H}_{hyb} :

$$Z = \text{Tr} \hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_0} \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \mathcal{H}_{\text{hyb}}(\tau) \right] =$$

$$= \sum_k (-1)^k \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \text{Tr} \left[e^{-\beta \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_{\text{hyb}}(\tau_k) \mathcal{H}_{\text{hyb}}(\tau_{k-1}) \dots \mathcal{H}_{\text{hyb}}(\tau_1) \right], \quad (7.46)$$

где \hat{T}_τ — оператор упорядочения по времени,

$$\mathcal{H}_{\text{bath}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \epsilon_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}$$

описывает невзаимодействующие электроны проводимости,

$$\mathcal{H}_{\text{loc}} = \sum_\sigma \epsilon_0 \hat{d}_\sigma^\dagger \hat{d}_\sigma + U \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow$$

— локальное кулоновское взаимодействие на примеси.

$$\mathcal{H}_{\text{hyb}} = \sum_{\mathbf{k}l} (V_{\mathbf{k}}^j c_{\mathbf{k}}^\dagger d_j + V_{\mathbf{k}}^{j*} d_j^\dagger c_{\mathbf{k}}) = \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}} + \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}^\dagger$$

содержит два вклада, отвечающие за создание и уничтожение электрона на примеси. Соответственно, только четные степени разложения и вклады с равным числом $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}$ и $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}^\dagger$ дают ненулевой вклад. Как результат, статсумма имеет следующее представление

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^\beta d\tau'_k \times$$

$$\times \text{Tr} \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_0} \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}(\tau_k) \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}^\dagger(\tau'_k) \dots \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}(\tau_1) \tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}^\dagger(\tau'_1) \right]. \quad (7.47)$$

Подставляя операторы $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}$ и $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{hyb}}^\dagger$, получаем выражение

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^\beta d\tau'_k \sum_{\{j\}, \{j'\}} \sum_{\{p\}, \{p'\}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1} \dots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k} \times$$

$$\times \text{Tr} \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_0} \hat{d}_{j_k}(\tau_k) \hat{c}_{p_k}^\dagger(\tau_k) \hat{c}_{p'_k}(\tau'_k) \hat{d}_{j'_k}^\dagger(\tau'_k) \hat{d}_{j_{k-1}}(\tau_{k-1}) \dots \hat{d}_{j_1}(\tau_1) \hat{c}_{p_1}^\dagger(\tau_1) \hat{c}_{p'_1}(\tau'_1) \hat{d}_{j'_1}^\dagger(\tau'_1) \right]. \quad (7.48)$$

Разделяя операторы для электронов проводимости $\hat{c}_i/\hat{c}_i^\dagger$ и примеси $\hat{d}_i/\hat{d}_i^\dagger$, получаем

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^\beta d\tau'_k \sum_{\{j\}, \{j'\}} \sum_{\{p\}, \{p'\}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1} \dots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k} \times$$

$$\times \text{Tr}_d \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{loc}}} \hat{d}_{j_k}(\tau_k) \hat{d}_{j'_k}^\dagger(\tau'_k) \dots \hat{d}_{j_1}(\tau_1) \hat{d}_{j'_1}^\dagger(\tau'_1) \right] \times$$

$$\times \text{Tr}_c \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{bath}}} \hat{c}_{p_k}^\dagger(\tau_k) \hat{c}_{p'_k}(\tau'_k) \dots \hat{c}_{p_1}^\dagger(\tau_1) \hat{c}_{p'_1}(\tau'_1) \right]. \quad (7.49)$$

Отметим, что данное выражение существенно упрощается, ввиду того, что последний вклад в (7.49) (вклад окружения $\text{Tr}_c[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{bath}}} \dots]$) вычисляется аналитически, т. к. электроны проводимости в АИМ не имеют взаимодействия и описываются $\mathcal{H}_{\text{bath}}$. Определяя статсумму для окружения как

$$Z_{\text{bath}} = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{bath}}} = \prod_{\alpha, p} (1 + e^{\beta \epsilon_p}) \quad (7.50)$$

и антипериодическую гибридизационную функцию

$$\Delta_{lm}(\tau) = \sum_p \frac{V_p^{l*} V_p^m}{e^{\epsilon_p \beta} + 1} \times \begin{cases} -e^{-\epsilon_p(\tau-\beta)}, & 0 < \tau < \beta, \\ e^{-\epsilon_p \tau}, & -\beta < \tau < 0, \end{cases}$$

для любого произведения операторов получаем следующее аналитическое выражение

$$\frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{bath}}} \sum_{\{p\}, \{p'\}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1} \dots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k} \hat{c}_{p'_k}^\dagger(\tau_k) \hat{c}_{p'_k}(\tau'_k) \dots \hat{c}_{p_1}^\dagger(\tau_1) \hat{c}_{p_1}(\tau'_1) \right] = \det \Delta. \quad (7.51)$$

В данном случае Δ матрица размером $(k \times k)$ с элементами $\Delta_{lm} = \Delta_{j_l j_m}(\tau_l - \tau_m)$. На практике, однако, удобнее оперировать с обратной матрицей $\mathbf{M} = \Delta^{-1}$.

В результате получаем разложение для статсуммы для гибридизационного алгоритма вида

$$Z = Z_{\text{bath}} \sum_k \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_k \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau'_k \times \\ \times \sum_{\{j\}, \{j'\}} \text{Tr}_d \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{loc}}} d_{j_k}(\tau_k) d_{j'_k}^\dagger(\tau'_k) \dots d_{j_1}(\tau_1) d_{j'_1}^\dagger(\tau'_1) \right] \det \Delta. \quad (7.52)$$

Если гамильтониан, описывающий окружение $\mathcal{H}_{\text{bath}}$, диагонален по спиновым и орбитальным индексам j , тогда матрица Δ является блок-диагональной, что позволяет существенно упростить вид уравнения

$$Z = Z_{\text{bath}} \prod_j \sum_{k_j} \int_0^\beta d\tau_{1, k_1} \dots \int_{\tau_{j, k_{j-1}}}^\beta d\tau_{j, k_j} \int_{\tau_{j, k_1}}^\beta \dots \int_{\tau_{j, k_{j-1}}}^\beta d\tau'_{j, k_j} \times \\ \times \text{Tr}_d \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{loc}}} d_j(\tau_{j, k_j}) d_{j'}^\dagger(\tau'_{j, k_j}) \dots d_j(\tau_{j, k_1}) d_{j'}^\dagger(\tau'_{j, k_1}) \right] \det \Delta_j. \quad (7.53)$$

В случае мультиорбитальной модели Хаббарда с взаимодействием плотность—плотность \mathcal{H}_{loc} коммутирует с оператором числа частиц каждой спин-орбитали. Как результат, расчет статсуммы в (7.53) можно интерпретировать как временную эволюцию электронов (с заданным спиновым и орбитальным числом) на примеси, описываемую набором непересекающихся временных сегментов. На рисунке 7.3 приведен пример (мгновенной) конфигурации сегментов для одноорбитальной модели. Это позволяет существенно упростить вычисление в уравнении (7.52). Так для модели с орбиталями, где полная длина сегментов для спин-орбитали j равна L_j и перекрытие сегментов для спин-орбиталей i и j O_{ij} , получаем

$$\text{Tr}_d[\dots] = \text{sign} \times \exp \left[\mu \sum_j L_j - \frac{1}{2} \sum_j U_{ij} O_{ij} \right], \quad (7.54)$$

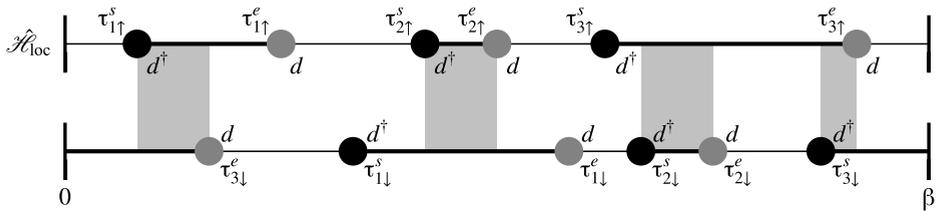


Рис. 7.3. Пример мгновенной конфигурации сегментов (временной эволюции спин-орбитального состояния для степени разложения $k = 3$) для одноорбитальной модели Хаббарда в рамках континуального по времени, сегментного QMC алгоритма с разложением по гибридизации (СТ-QMC) [52]

где $\text{sign} = \pm 1$ определяется порядком последовательности операторов.

На практике данные вычисления сводятся к стохастическому преобразованию конфигурации сегментов — добавлению, удалению, сдвигу/изменению длины сегмента или «антисегмента». Вероятность принятия новой конфигурации определяется отношением (7.54) для старой и новой конфигурации (с учетом условия детального баланса). Функция Грина вычисляется как

$$G_{lm}(\tau) = \frac{1}{\beta} \left\langle \sum_{ij}^k M_{ji} \Delta(\tau, \tau_m - \tau_i) \delta_{t[i]l} \delta_{t[j]m} \right\rangle_{\text{MC}}, \quad (7.55)$$

$$\Delta(\tau, \tau') = \begin{cases} \delta(\tau - \tau'), & \tau' > 0, \\ -\delta(\tau - \tau' - \beta), & \tau' < 0, \end{cases}$$

где $t[i]$ дает орбитальное число оператора в строке/столбце i матрицы M_{ji} .

Как показывает практика, СТ-QMC метод имеет неоспоримые преимущества в сравнении с другими подходами и позволяет решать многоорбитальную модель АИМ численно точно, без дискретизации по мнимому времени, для широкого диапазона температур. На данный момент СТ-QMC метод активно развивается как в плане применения в рамках DFT+DMFT вычислений реальных соединений, так и в плане его дальнейшего обобщения для систематического учета нелокальных кулоновских корреляций и т. д. Детальное обсуждение СТ-QMC метода приведено в обзоре [52].

7.4. Комбинированный метод теории функционала плотности и динамической теории среднего поля DFT+DMFT

Для описания электронных и магнитных свойств реальных кристаллических соединений с сильными кулоновскими корреляциями в настоящее время активно развивается и применяется комбинированная расчетная схема DFT+DMFT, предложенная в 1997 году [16, 53, 54]. В частности, используется DFT+DMFT метод, основанный на самосогласованном по зарядовой плотности решению DFT+DMFT уравнений в рамках псевдопотенциального формализма (в базисе плоских волн) [63–67]. Использование базиса плоских волн и метода псевдопотенциала в DFT [25, 68] объясняется необходимостью учета влияния кулоновских корреляций на положение атомов в элементарной ячейке, что позволяет проводить вычисления решеточных свойств коррелированных систем. В данном случае метод псевдопотенциала не накладывает каких-либо ограничений на форму межатомного потенциала в кристалле.

В основе DFT+DMFT подхода лежит численно точное решение модели Хаббарда в рамках DMFT [10, 15, 44], где параметры модели определяют из DFT расчетов электронной структуры данного кристаллического соединения. Используя собственные значения и собственные состояния, полученные в DFT, строится низкоэнергетический (одноэлектронный) эффективный гамильтониан в базисе локализованных функций Ванье (как правило, для частично заполненных d или f) коррелированных орбиталей [39, 64, 69–71]. Для этого используется проекционный метод построения атомоподобных, центрированных на атомах функций Ванье заданной симметрии, разработанный в [39, 64, 71]. В данном подходе, локализованные атомные орбитали заданной симметрии (d или f) проектируются на подпространство функций Блоха (энергетические зоны в выбранном интервале энергий $\varepsilon_1 < \varepsilon_{\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2$ вблизи уровня Ферми). Ортогонализированные функции Ванье имеют следующий вид:

$$|w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma\rangle = \sum_{\varepsilon_1 < \varepsilon_{\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2} |\psi_{i\mathbf{k}}^\sigma\rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}}^\sigma | \hat{S} | \phi_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma \rangle, \quad (7.56)$$

где $P_{iv}^\sigma(\mathbf{k}) \equiv \langle \psi_{i\mathbf{k}}^\sigma | \hat{S} | \phi_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma \rangle$ матричные элементы ортонормированного проекционного оператора. Как результат, матричные элементы одноэлектронного гамильтониана в базисе функций Ванье

$$[\hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}}^\sigma(\mathbf{k})]_{\mu\nu} = \sum_{\varepsilon_1 < \varepsilon_{\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2} P_{i\mu}^{\sigma*}(\mathbf{k}) \varepsilon_{\mathbf{k}}^\sigma P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}). \quad (7.57)$$

Отметим, что дальнейшее обобщение данного метода в рамках constrained DFT [36–38] с использованием проекционного оператора вида $\delta\hat{V} = \sum_{\mathbf{v}} |w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma\rangle \delta V_{\mathbf{v}}^\sigma \langle w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma|$, действующего на функции Ванье коррелированных d - или f -состояний, позволяет оценить величину параметра кулоновского взаимодействия U (и внутриатомного обмена Хунда J) как $U \equiv \delta\varepsilon_d / \delta n_d$, где ε_d одноэлектронная энергия, n_d заселенность данного состояния [39]. Данная производная берется численно, путем проведения серии расчетов с разной величиной вспомогательного потенциала $\delta\hat{V}$ (на практике в пределах 0.05 – 0.5 эВ). Одноэлектронные энергии ε_d и заселенности n_d вычисляются как диагональные матричные элементы гамильтониана $\varepsilon_d = \sum_{\mathbf{k}} \langle w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma | \hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}}^\sigma | w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma \rangle$ и матрицы плотности $n_d = \sum_{\mathbf{k}} \langle w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma | \Theta(\varepsilon_{\mathbf{v}\mathbf{k}} - E_{\text{F}}) | w_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^\sigma \rangle$. Для обменного параметра J используют выражение, аналогичное представленному выше, где в качестве одноэлектронных энергий берется энергия спиновой поляризации $\varepsilon_{d\uparrow} - \varepsilon_{d\downarrow}$, а вместо заселенности n_d – величина локальной намагниченности $n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$.

Полученный гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}}^\sigma$ дает реалистичное описание одноэлектронной зоной структуры исследуемого соединения. Для учета кулоновского взаимодействия сильно локализованных d - или f -электронов в рамках DFT+DMFT метода в гамильтониан (7.57) вводится хаббардовская поправка на одноузельное кулоновского взаимодействия $\hat{\mathcal{H}}_U$ (7.22). Отметим, что данный хаббардовский гамильтониан обсуждался в рамках DFT+ U подхода. В явном виде многоэлектронный гамильтониан (в приближении плотность–плотность) имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT+DMFT}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{DFT}} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{m\}} U_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma'} + (U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} - \hat{V}_{\text{dc}}. \quad (7.58)$$

В DFT+DMFT также возникает проблема переучета кулоновского взаимодействия, которая решается (приближенно) введением одноэлектронной поправки на двойной учет кулоновского взаимодействия V_{dc} .

Для учета полного самосогласования по зарядовой плотности в комбинированном методе DFT+DMFT [66, 72–76] вычисляется зарядовая плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = k_B T \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n; ij} \rho_{\mathbf{k};ij} G_{\mathbf{k};ji}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0^+}. \quad (7.59)$$

В рамках метода псевдопотенциала, матричные элементы оператора плотности в базисе $|\psi_{\mathbf{k}}^\sigma\rangle$ кон-шэмовских (KS) волновых функций $\rho_{\mathbf{k};ij}$ имеют вид

$$\rho_{\mathbf{k};ij}(\mathbf{r}) = \langle \psi_{\mathbf{k}i} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}j} \rangle + \sum_{I,lm} Q_{lm}(\mathbf{r} - R_I) \langle \psi_{\mathbf{k}i} | \beta_l^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_{\mathbf{k}j} \rangle, \quad (7.60)$$

где индекс I нумерует атом, $\beta_m^I(\mathbf{r})$ вычисляются в атомной задаче и отличны для каждого атома (параметризована для каждого псевдопотенциала). $Q_{lm}(\mathbf{r} - R_I)$ — функция присоединения (augmentation) строго локализованная для остова псевдопотенциала ($|\mathbf{r}| < r_c$). Решеточная функция Грина $G_{\mathbf{k};ij}(i\omega_n)$ в базисе $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ для данной \mathbf{k} -точки, определяется (для обратной функции Грина) как

$$G_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)^{-1} = (i\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}^\sigma) \delta_{ij} - \Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n), \quad (7.61)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{k}}^\sigma$ — собственные KS значения (вычисляются в DFT). $\Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)$ — СЭЧ, полученная из решения примесной задачи в рамках DMFT путем т. н. процедуры «upfolding» из базиса локализованных функций Ванье в базис KS волновых функций

$$\Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = \sum_{\nu\mu} P_{iv}^\sigma(\mathbf{k}) [\Sigma_{\nu\mu}^\sigma(i\omega_n) - V_{\nu\mu}^{\text{dc}}] P_{iv}^{\sigma*}(\mathbf{k}). \quad (7.62)$$

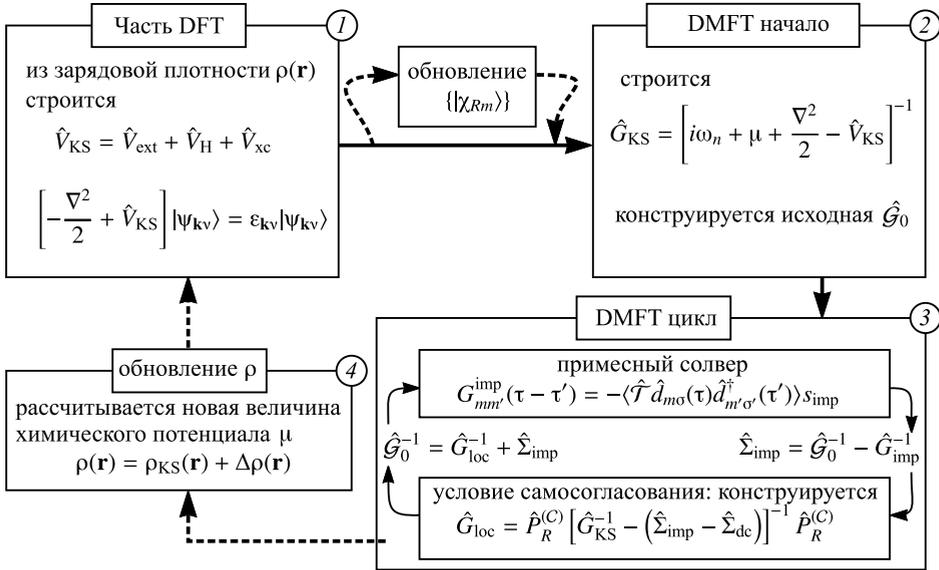


Рис. 7.4. Блок-схема самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода [72]. Отмечены основные шаги: вычисление в рамках DFT электронной структуры (собственных значений $\varepsilon_{\mathbf{k}v}$ и состояний $|\psi_{\mathbf{k}v}\rangle$) для данной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, построение модельного гамильтониана малой размерности для коррелированных состояний в рамках формализма функций Ванье $\{|\chi_{Rm}\rangle\}$ (1); вычисление решеточной функции Грина \hat{G}_{KS} и невзаимодействующей функции Грина среды \hat{G}_0 (2); самосогласованное DMFT вычисление (3); вычисление полной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, с учетом корреляционных эффектов (4)

Отметим, что для некоррелированных состояний (для них матричные элементы $P_{iv}^{\sigma}(\mathbf{k}) \equiv 0$) матрица плотности равна функции Ферми для состояния \mathbf{k} и зоны i , т. е. $k_B T \sum_{i\omega_n} G_{\mathbf{k};ij}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0^+} = f_{i\mathbf{k}} \delta_{ij}$. На практике удобно вычислять зарядовую плотность как $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})$, т. е. разделять вклад от DFT и вклад от эффекта электронных корреляций. Полное зарядовое самосогласование в DFT+DMFT подразумевает согласование как полной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, включающей поправку от корреляционных эффектов, так и решеточной функции Грина (7.29). Блок-схема самосогласованного DFT+DMFT метода приведена на рисунке 7.4 [72].

В заключение еще раз подчеркнем основные преимущества данного подхода. В рамках DFT+DMFT становится возможным описание электронных, магнитных и решеточных свойств сильно коррелированных соединений как в парамагнитном, так и в магнитоупорядоченном состоянии. По построению данный метод является непертурбативным, т. е. описывает все основные аспекты перехода Мотта диэлектрик—металл. В частности, DFT+DMFT описывает когерентное квазичастичное поведение коррелированных металлов, формирование нижней и верхней хаббардовских подзон с квазичастичным пиком на Ферми, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта. Более того, данный подход позволяет предсказать из первых принципов электронные, магнитные и решеточные свойства твердых тел, равновесная (термодинамическая) структура которых определяется одновременной релаксацией электронных и решеточных подсистем.

7.5. Результаты метода DFT+DMFT для моттовских изоляторов и сильно коррелированных металлов

Метод DFT+DMFT, описанный в разделах 7.3 и 7.4, в последние годы широко применяется для исследования эффектов электронных корреляций в соединениях d - и f -элементов. В настоящей разделе мы опишем только некоторые примеры применения этого метода для нескольких типов коррелированных систем. Сначала рассмотрим простейший пример: соединение SrVO_3 с вырожденной t_{2g} -зоной, в которой находится только один электрон. DFT+DMFT расчеты в данном случае дают сильно коррелированное металлическое решение с характерной трехпиковой структурой спектра.

В разделе 7.5.2 рассмотрено соединение KCuF_3 — один из классических примеров диэлектрика мотт-хаббардовского типа, в котором наблюдается сильное кооперативное ян-теллеровское искажение кристаллической решетки. На примере KCuF_3 в рамках DFT+DMFT описана взаимосвязь между эффектом электронных корреляций (локализацией электронов) и решеткой.

В разделе 7.5.3 на примере чистого железа рассмотрена проблема описания магнитно-структурных фазовых превращений и фазового равновесия коррелированных магнетиков в парамагнитном состоянии с температурой. В частности, показана важность учета корреляционных эффектов для описания динамической устойчивости ОЦК парамагнитной фазы вблизи ОЦК—ГЦК перехода и дано объяснение равновесию высокотемпературной ОЦК δ -фазы железа.

В разделах 7.5.4 и 7.5.5 рассмотрена проблема описания перехода Мотта—Хаббарда диэлектрик—металл при изменении структурных параметров (под давлением), а также взаимосвязь между решеточными и электронными (магнит-

ными степенями) свободы вблизи перехода Мотта. В частности, рассмотрен пример классического диэлектрика Мотта V_2O_3 и серия коррелированных монооксидов MnO , FeO , CoO и NiO под давлением. Для монооксидов в рамках DFT+DMFT описан переход Мотта, сопровождающийся коллапсом локальных моментов и резким изменением объема решетки. Отметим, что данные соединения являются диэлектриками мотт-хаббардовского типа «с переносом заряда».

7.5.1. Соединение $SrVO_3$: пример сильно коррелированного металла с одним электроном в вырожденной t_{2g} зоне

$SrVO_3$ является одним из классических примеров сильно коррелированного соединения, в котором корреляционные эффекты в $V 3d$ -оболочке приводят к существенной перестройке спектра вблизи уровня Ферми. $SrVO_3$ кристаллизуется в структуре кубического перовскита, в которой ионы ванадия имеют октаэдрическое окружение кислородом. На рисунке 7.5 представлен результат LDA расчета зонной структуры $SrVO_3$ [77]. Характерной особенностью зонной структуры $SrVO_3$ является наличие относительно узкой, частично заполненной $V 3d$ -зоны с t_{2g} симметрий лежащей на уровне Ферми. Ниже E_F , от -2 до -7 эВ, расположена зона, сформированная $O 2p$ -состояниями кислорода, а широкая незаполненная $V e_g$ зона простирается от 0 до 6 эВ. Важно отметить, что результаты DFT вычислений качественно отличаются от результатов фотоэмиссионных измерений, в которых явным образом наблюдается сильное перераспределение спектрального веса между квазичастичными состояниями на E_F и некогерентным весом около -2 эВ, формирующим нижнюю хаббардовскую подзону. Данное наблюдение свидетельствует о важности эффекта кулоновских корреляций, учет которых в рамках DFT+DMFT (как будет показано ниже) позволяет объяснить экспериментальные данные.

Высокая симметрия и, как следствие, хорошее разделение $V 3d$ (t_{2g} и e_g) и $O 2p$ энергетических зон позволяет существенно упростить задачу и рассматривать в DMFT расчетах только частично заполненные $V t_{2g}$ -состояния. В процедуре построения гамильтониана в базисе функций Ванье это соответствует выбору для

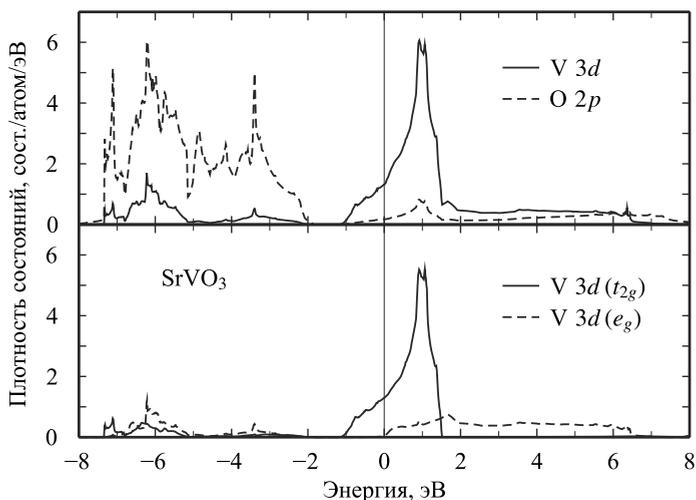


Рис. 7.5. Плотность состояний, полученная в LDA расчете для $SrVO_3$ [77]

проектирования атомных орбиталей только $V t_{2g}$ симметрии и блоховских функций, соответствующих t_{2g} зоне. В результате задача сводится к описанию корреляционных эффектов в модели Хаббарда на кубической решетке с трехкратно вырожденной зоной, содержащей один электрон (формальная валентность ванадия в данном соединении +4, что соответствует конфигурации d^1). В данном случае для вычисления электронной функции Грина возможно использование преобразования Гильберта для плотности состояний. Вычисление параметра эффективного кулоновского взаимодействия в расчетах методом функционала плотности с фиксированными заселенностями (см. раздел 7.2) дает значение $\bar{U} = 3.55$ эВ и $J = 1$ эВ [77].

Спектральная функция SrVO_3 имеет типичную для DMFT трехпиковую структуру: квазичастичный пик на уровне Ферми и две хаббардовские подзоны, соответствующие некогерентным состояниям, нижняя, заполненная около -2 эВ и верхняя, пустая, на 3 эВ (см. рис. 7.6). Существенная разница с половинным заполнением невырожденной модели Хаббарда заключается в явной асимметрии спектральной функции: нижняя хаббардовская зона имеет значительно меньшую интенсивность чем верхняя. Это является следствием вырождения t_{2g} зоны и тем, что заполнение значительно меньше половинного. С понижением температуры интенсивность квазичастичного пика при энергиях, близких к уровню Ферми, увеличивается. Поэтому для описания восприимчивости, теплоемкости и эффективной электронной массы DFT+DMFT расчеты необходимо проводить для существенно низких температур (ниже температуры когерентности).

На рисунке 7.7 приведено сравнение расчетных и экспериментальных фотоэлектронных спектров SrVO_3 . Расчетные спектры вычисляли из локальной спектральной функции, полученной в DMFT, умножением на фермиевскую функцию распределения (на $f_F(\epsilon)$ для сравнения со спектрами фотоэмиссии, левая панель, и на $1 - f_F(\epsilon)$ для сравнения со спектрами поглощения, правая панель). Как можно видеть, согласие расчетных и экспериментальных спектров вполне удовлетворительное. Главным результатом является воспроизведение экспериментального пика при энергии около -2 эВ, который соответствует нижней хаббардовской подзоне. Наличие данной особенности представляет собой характерное свидетельство присутствия сильных корреляций в SrVO_3 , т. к. в рамках одноэлектронного подхода, основанного на DFT (рис. 7.5), его воспроизвести невозможно.

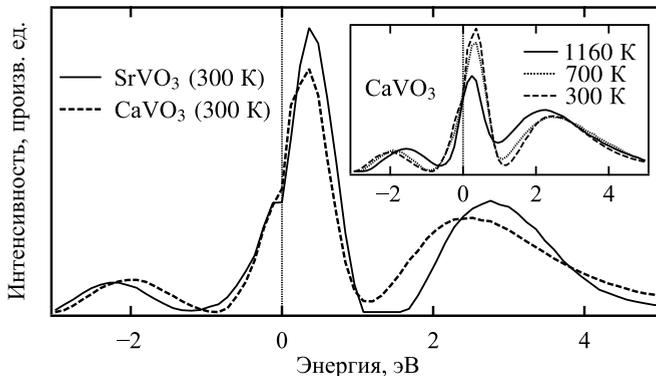


Рис. 7.6. Спектральная функция для $V 3d$ -состояний, полученная в LDA+DMFT расчете для SrVO_3 и CaVO_3 для $T = 300$ K [77, 78]

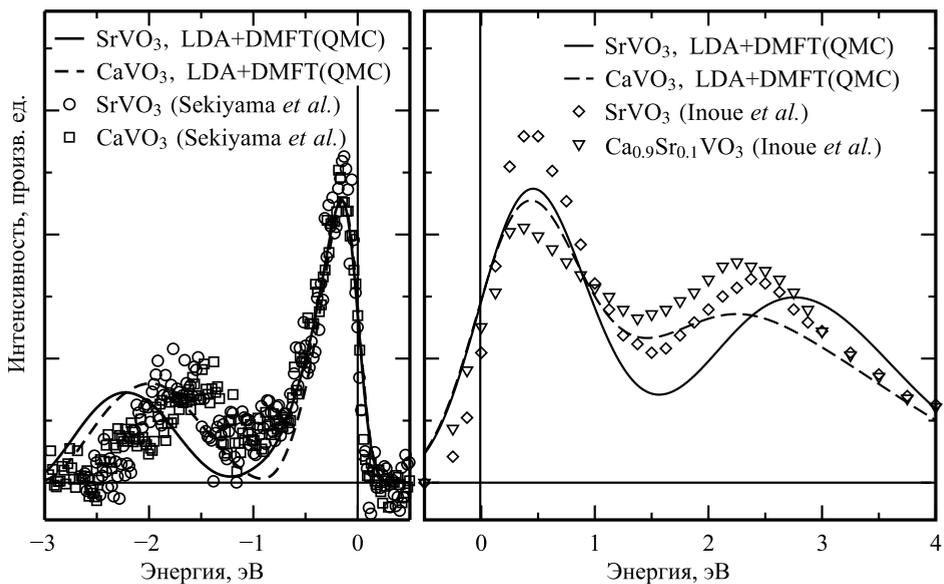


Рис. 7.7. Спектры, полученные в DFT+DMFT(QMC) расчете для SrVO_3 (сплошная линия) в сравнении с экспериментальными спектрами фотоэмиссии PES (слева) и спектров поглощения XAS (справа) [77, 78]

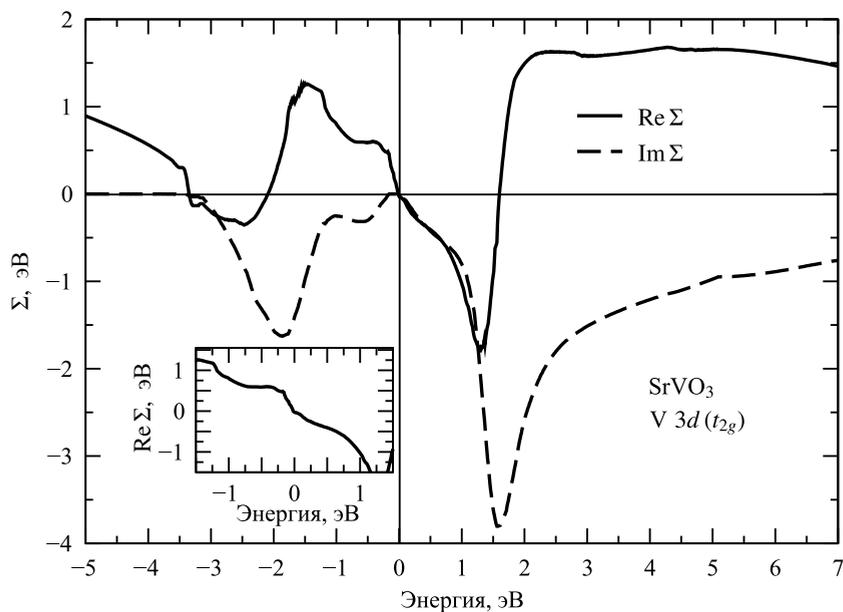


Рис. 7.8. Реальная (сплошная линия) и мнимая (штриховая линия) составляющие собственно энергетической части $\Sigma(\omega)$, полученные в LDA+DMFT (QMC) расчете для SrVO_3 [79].
На вставке показано поведение $\text{Re } \Sigma(\omega)$ вблизи Ферми в увеличенном масштабе

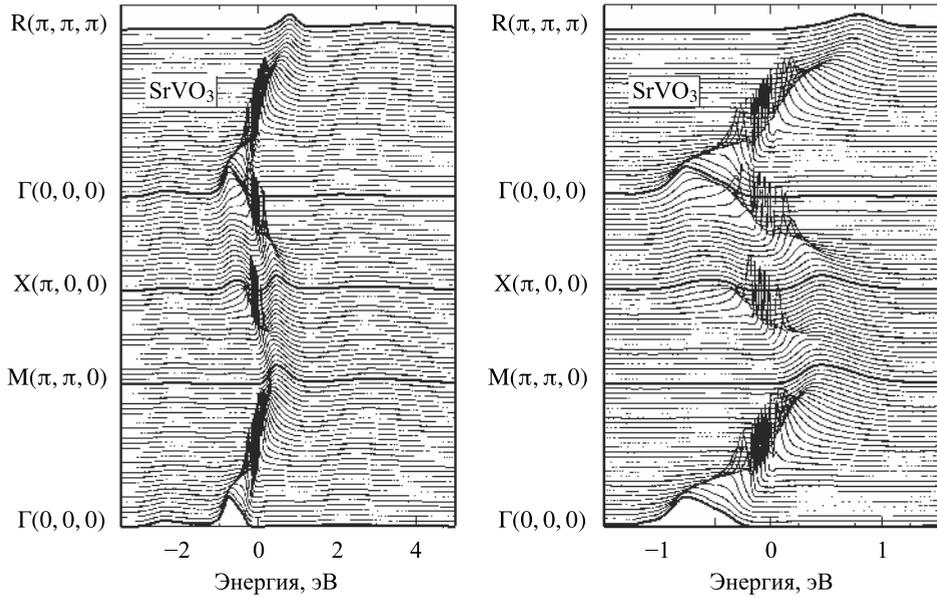


Рис. 7.9. Слева: Расчитанные методом DFT+DMFT спектральные функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ для $V 3d (t_{2g})$ зон соединения SrVO_3 [79]. Справа: DFT+DMFT спектральные функции вблизи энергии Ферми (0 эВ)

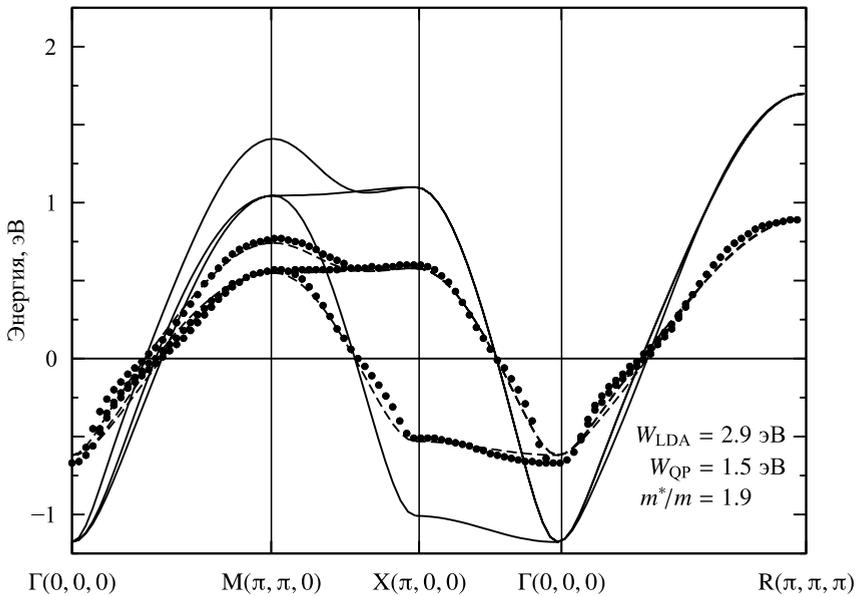


Рис. 7.10. Сравнение зонной структуры, полученной в рамках LDA для SrVO_3 (сплошная линия), с результатами DFT+DMFT (QMC) расчета (точки). DFT+DMFT (QMC) зоны хорошо описываются LDA зонами, перенормированными соответственно параметру эффективной массы $m^*/m = Z^{-1} = 1.9$ (штриховая линия) [79]

На примере SrVO₃ можно проследить, как под действием кулоновских корреляций меняются спектральные функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ для определенных значений волнового вектора \mathbf{k} , а также как выглядит зонная структура с учетом корреляционных эффектов $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$. Для этого первым шагом является вычисление собственно-энергетической части $\Sigma(\omega)$ для реальных значений энергии ω . Полученный результат для реальной и мнимой частей $\Sigma(\omega)$ t_{2g} -состояний представлен на рисунке 7.8. Спектральную функцию $A(\mathbf{k}, \omega)$ для определенных значений волнового вектора \mathbf{k} вычисляли как

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} [(\omega - \Sigma(\omega))\hat{f} - \hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{k})]^{-1}.$$

Полученные в результате расчета спектральные функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ для наборов векторов \mathbf{k} вдоль симметричных направлений кубической зоны Бриллюэна представлены на рисунке 7.9. Можно видеть, что кривые $A(\omega, \mathbf{k})$ представляют собой набор лоренцианов, с шириной, определяемой величиной мнимой части $\Sigma(\omega)$. Так как мнимая часть $\Sigma(\omega)$ стремится к нулю как ω^2 при $\omega \rightarrow 0$, то вблизи уровня Ферми пики $A(\mathbf{k}, \omega)$ становятся очень узкими и можно определить новый эффективный закон дисперсии $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$ как значение энергии, при которой $A(\mathbf{k}, \omega)$ достигает максимального значения.

На рисунке 7.10 приведены результаты расчета эффективной дисперсии коррелированных состояний $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$ (точки) в сравнении с дисперсией $\epsilon(\mathbf{k})$ невзаимодействующего гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{k})$. Распределение $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$ выглядит как «сжатое» по энергетической шкале распределение $\epsilon(\mathbf{k})$, где величина перенормировки m^*/m определяется как $m^*/m \equiv 1 - d \text{Re} \Sigma(\omega)/d\omega|_{\omega=0}$, где m^* — эффективная масса квази-частиц. Для SrVO₃ $m^*/m \approx 1.9$, и на рисунке 7.10 штриховой линией представлены $\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})$, вычисленные из LDA зон с перенормировкой m^*/m . Полученный результат для дисперсионных кривых хорошо согласуется с результатом для перенормированных зон.

7.5.2. Кооперативный эффект Яна–Теллера и орбитальное упорядочение в парамагнитном диэлектрике KCuF₃

Соединение KCuF₃ является одним из классических примеров коррелированно-го диэлектрика мотт-халбардовского типа с широкой запрещенной щелью примерно 4 эВ [80, 81]. При комнатной температуре, KCuF₃ имеет кристаллическую структуру перовскита, в которой ионы Cu²⁺ образуют простую кубическую решетку. Ион Cu²⁺ обладает электронной конфигурацией $3d^9$ с полностью заполненной t_{2g} оболочкой и одной дыркой в e_g . Орбитальное вырождение Cu e_g -состояний снято за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера (ЯТ), который приводит к сильной деформации CuF₆ октаэдров [80–82] — удлинению CuF₆ октаэдров вдоль осей a или b и их чередующимся удлинением/сжатием на ближайших ионах Cu²⁺ в плоскости ab . При этом возможны два эквивалентных типа упорядочения: с антиферро (тип a) и ферро (тип d) упорядочением плоскостей ab вдоль оси c [83, 84] (см. рис. 7.11).

Как результат, ЯТ искажение в KCuF₃ приводит к формированию антиферро-орбитального упорядочения (АФО) — локализации Cu²⁺ e_g дырочных состояний поочередно на $d_{x^2-z^2}$ и $d_{y^2-z^2}$ орбитальных состояниях. АФО упорядочение приводит к тетрагональному сжатию элементарной ячейки KCuF₃ ($c < a$) [80, 81]. ЯТ состояние характеризуется сильным антиферромагнитным взаимодействием по оси c (за счет большого перекрытия наполовину заполненных e_g орбиталей) и относительно

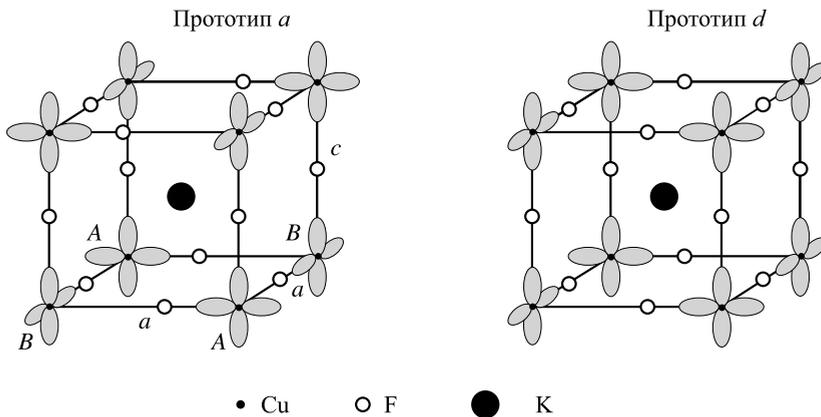


Рис. 7.11. Схематичный вид кристаллической структуры и орбитального упорядочения $\text{Cu } e_g$ дырочных орбиталей для структурных политипов a (пространственная группа $I4/mcm$) и d ($P4/mbm$) [89]

слабым ферромагнитным взаимодействием в плоскости ab . Благодаря этому соединение KCuF_3 , по структуре близкое к кубическому, ведет себя как квазиодномерный магнетик. При температурах ниже температуры Нееля, $T_N \sim 38$ и 22 К для структурных политипов a и d , соответственно, $\text{Cu } e_g$ спины упорядочиваются с формированием дальнего АФМ порядка A -типа. Важно отметить, что температура магнитного упорядочения существенно меньше критической температуры орбитального упорядочения, которая считается равной температуре плавления примерно 1000 К. АФМ и $x^2 - z^2/y^2 - z^2$ антиферро-орбитальное упорядочение согласуется с правилом Гуденафа–Канамори–Андерсона для сверхобменного взаимодействия [85–88].

Наличие относительно высокой (тетрагональной) симметрии, отсутствие мультиплетных эффектов и возможность параметризации ЯТ искажения с помощью одного структурного параметра (сдвига позиции иона фтора от центра связи $\text{Cu}-\text{Cu}$ в плоскости ab), делает KCuF_3 одной из самых простых (в плане моделирования) и в то же время одной из классических систем, в которых эффект ЯТ исследовали с применением различных численных методов [35, 63, 65, 89–91]. В частности, электронные и решеточные свойства KCuF_3 интенсивно исследовали методами, основанными на теории функционала плотности, такими как приближения LDA, GGA и $\text{DFT}+U$ [35, 89, 92]. В рамках $\text{DFT}+U$ вычислений удается количественно верно описать электронные (диэлектрик с широкой запрещенной щелью и ярко выраженным АФО порядком) и структурные свойства (к примеру, величину равновесного значения ЯТ и тетрагонального искажений кристаллической решетки) в АФМ KCuF_3 [89]. В то же время описание свойств парамагнитного состояния KCuF_3 , в частности, электронной структуры и кооперативного эффекта ЯТ при температурах выше $T_N \sim 22 - 38$ К, до недавнего времени, оставалось открытым в виду ограниченной применимости подхода $\text{DFT}+U$ для парамагнетиков.

Указанная проблема была решена в [63, 65] в рамках развития и применения метода $\text{DFT}+\text{DMFT}$, который позволяет численно точно учесть вклад кулоновских корреляций как в парамагнитном, так и в магнитоупорядоченном состоянии. $\text{DFT}+\text{DMFT}$ подход позволил не только объяснить электронные и решеточные свойства KCuF_3 в парамагнитном состоянии, но также по-новому взглянуть на возможный механизм орбитального упорядочения в KCuF_3 , который активно обсу-

дали в литературе начиная с 1960-х годов. В частности, ранее были предложены два альтернативных подхода: в теории Кугеля–Хомского, чисто электронный (обменный) механизм, [80, 81] и в теории Гуденафа — упорядочение за счет электрон-решеточного взаимодействия [93]. Оценки температуры орбитального упорядочения в рамках DFT+DMFT подхода в [63, 65, 91] позволяют заключить, что электрон-решеточное взаимодействие является доминирующим. В частности, оценки для чисто электронного сверхобменного механизма Кугеля–Хомского дают относительно высокую температуру упорядочения $T_{\text{КК}} \sim 350$ К. В то же время электрон-решеточный вклад значительно сильнее (>1000 К), именно поэтому орбитальный порядок остается стабильным даже при существенно более высоких температурах порядка 1000 К.

В работах [63, 65, 94] был представлен подробный численный анализ электронных и решеточных свойств KCuF_3 в парамагнитном состоянии. Все расчеты были выполнены для разных значений ЯТ искажения, которое определяется как $\delta_{\text{ЯТ}} = \frac{1}{2}(d_l - d_s)/(d_l + d_s)$, где d_l и d_s соответственно обозначают длинные и короткие связи $\text{Cu}-\text{F}$ в ab -плоскости октаэдров CuF_6 , и $(d_l + d_s) = a/2$ [95, 96]. В дальнейшем ЯТ искажение выражено в процентах от постоянной решетки a . Структурные данные при комнатной температуре дают величину равновесного ЯТ искажения $\delta_{\text{ЯТ}} = 4.4\%$. В рамках DFT+DMFT использовался континуальный по времени метод квантового Монте-Карло с разложением по гибридизации [51, 52] и дискретный по мнимому времени алгоритм Хирша–Фая (HF-QMC) [48, 49] (примесную задачу решали для $\text{Cu } 3d$ -состояний). Значения локального кулоновского взаимодействия $U = 7$ эВ и внутриатомного обмена Хунда $J = 0.9$ эВ взяты из литературы [35, 89].

На рисунке 7.12 представлены энергетические дисперсии и парциальные плотности состояния для $\text{Cu } 3d$ -оболочки KCuF_3 , рассчитанные в немагнитном GGA приближении (nm-GGA). Расчеты проведены для кристаллической структуры, взя-

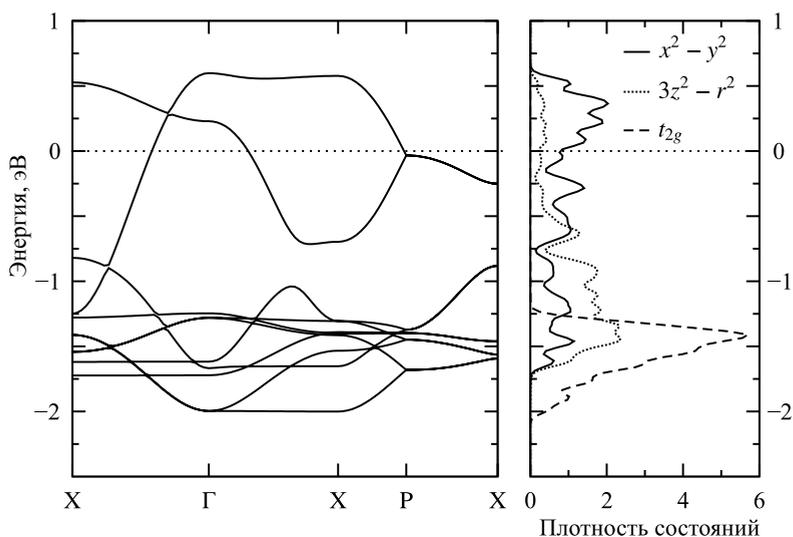


Рис. 7.12. Электронная структура и парциальные плотности состояний $\text{Cu } t_{2g}$ и e_g симметрии для немагнитного состояния KCuF_3 (экспериментальная кристаллическая структура с $\delta_{\text{ЯТ}} = 4.4\%$)

той из эксперимента (с ЯТ искажением 4.4%). Cu t_{2g} полностью заселены и находятся на 1 – 2 эВ ниже энергии Ферми. Частично заселенные зоны вблизи уровня Ферми имеют Cu e_g симметрию (рис. 7.13). Увеличение ЯТ искажения приводит к расщеплению между Cu $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ зонами (в локальной системе координат). В результате происходит значительное уменьшение заселенности $x^2 - y^2$ -состояний (увеличение орбитальной поляризации); также происходит незначительное сужение ширины зон для Cu t_{2g} - и e_g -состояний примерно на 0.2 эВ и 0.1 эВ соответственно.

В согласии с предыдущими работами [35, 89], электрон-решеточное взаимодействие само по себе не дает стабилизацию орбитально-упорядоченного диэлектрического состояния в KCuF₃. Расчет электронной структуры и полных энергий в немагнитном DFT (nm-GGA) как функции ЯТ искажения (рис. 7.14) дает металлическое состояние (для всех рассмотренных величин ЯТ искажения) с незначительным выигрышем в энергии <10 мэВ/ф. е. около $\delta_{ЯТ} \approx 2.5\%$. Данный результат подразумевает отсутствие кооперативного ЯТ эффекта для температур выше 100 К, что явно идет в разрез с экспериментальными данными [95, 96]. Это свидетельствует о важности учета эффекта кулоновских корреляций сильно локализованных Cu 3d-состояний в KCuF₃. Очевидно, что ЯТ искажения самого по себе, без учета корреляционных эффектов, недостаточно для объяснения экспериментально наблюдаемого орбитально-упорядоченного, диэлектрического парамагнитного состояния KCuF₃.

На рисунке 7.14 приведены результаты расчета внутренней энергии парамагнитного состояния KCuF₃ как функции ЯТ искажения, полученные в рамках метода DFT+DMFT [63, 65]. Данный подход позволяет численно точно описать эффект кулоновских корреляций в Cu 3d-оболочке KCuF₃. В частности, становится возможным оценить их вклад в формирование орбитально-упорядоченного состояния. В отличие от DFT результатов, корреляционные эффекты в рамках DFT+DMFT приводят к значительному выигрышу в полной энергии, около 175 мэВ/ф. е. Данный результат свидетельствует, что сильное ЯТ искажение в парамагнитном KCuF₃ остается стабильным вплоть до температур, сравнимых с температурой плавления, в согласии с экспериментом. Важно отметить, что результат расчета температуры упорядочения для чисто электронного сверхобменного механизма Купера–Хомского существенно ниже, $T_{КК} \sim 350$ К [91]. Это позволяет заключить,

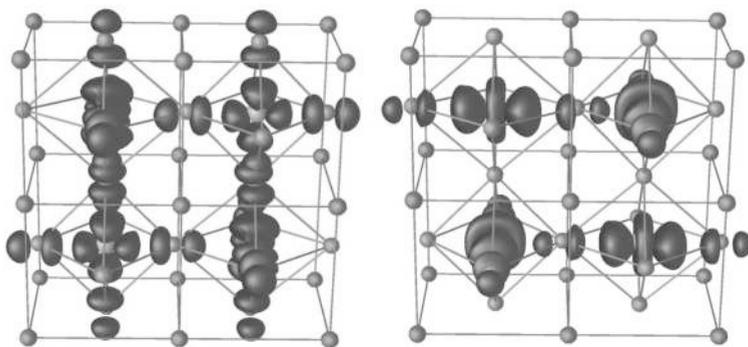


Рис. 7.13. Пространственное представление функции Ванье Cu e_g симметрии ($x^2 - y^2$ слева, $3z^2 - r^2$ справа) в примитивной ячейке $I4/mcm$, полученное в nm-GGA для искажения $\delta_{ЯТ} = 4.4\%$. В локальной системе координат ось z выбрана вдоль самой длинной связи Cu–F в октаэдре CuF₆

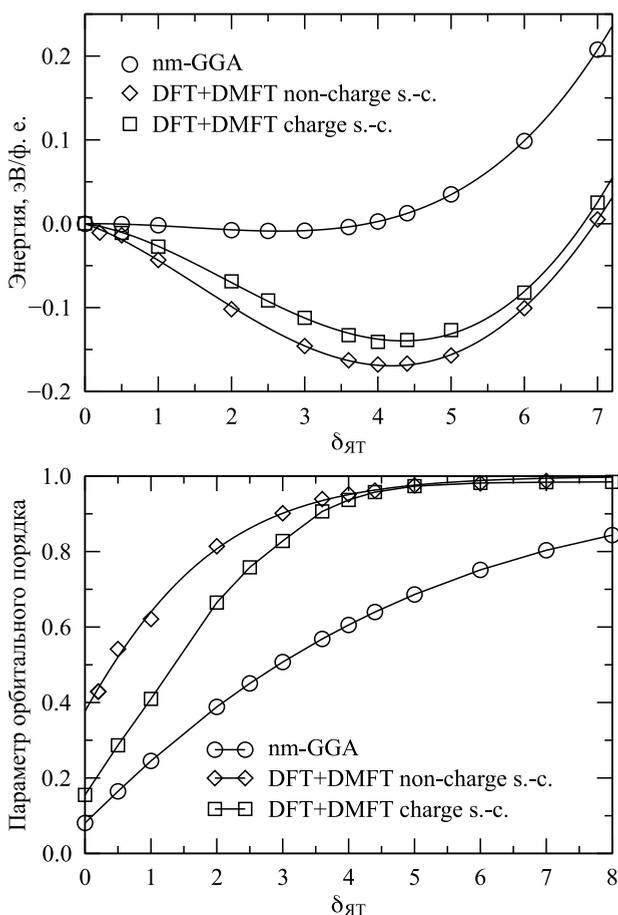


Рис. 7.14. Сверху: полная энергия парамагнитного состояния KCuF_3 , полученная в приближениях nm-GGA и DFT+DMFT как функция искажения Яна–Теллера $\delta_{\text{ЯТ}}$. DFT+DMFT вычисления с учетом полного зарядового самосогласования отмечены как DFT+DMFT charge s.-c. Снизу: параметр орбитального порядка в парамагнитном KCuF_3 как функция искажения $\delta_{\text{ЯТ}}$

что электрон-решеточное взаимодействие является доминирующим при формировании АФО упорядочения в KCuF_3 [63, 65, 91]. Полученная величина равновесного ЯТ искажения примерно 4.2% находится в согласии с экспериментальным значением 4.4% [95, 96]. Отметим, что данное значение чувствительно к выбору величины кулоновского взаимодействия U : величина равновесного ЯТ искажения равна 4.15% и 4.6% соответственно для $U = 6$ эВ и $U = 8$ эВ.

В рамках учета кулоновских корреляций в DFT+DMFT становится возможным дать корректное описание электронных свойств парамагнитного состояния KCuF_3 . В частности, расчет спектральных свойств как функции кооперативного ЯТ искажения дает парамагнитное диэлектрическое решение для всех рассмотренных искажений (рис. 7.15). Полученная величина энергетической щели меняется в пределах 1.5 – 3.5 эВ, увеличиваясь с ростом $\delta_{\text{ЯТ}}$. Локализованное состояние в спектральной плотности около –3 эВ соответствует полностью заселенным $3z^2 - r^2$ -состояниям. Нижняя и верхняя хаббардовские подзоны, соответственно находятся на –5.5 эВ и 1.5 эВ, преимущественно определяются $x^2 - y^2$ -состояниями (в локальных координатах).

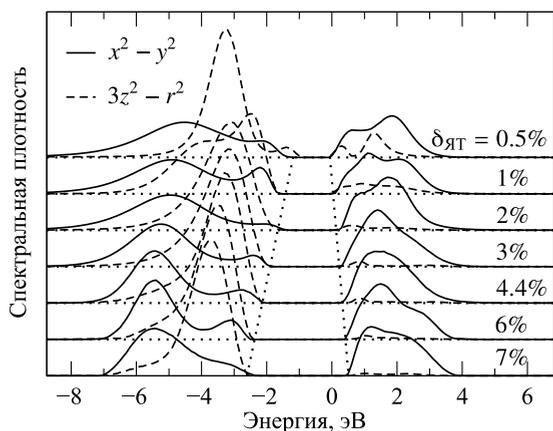


Рис. 7.15. Спектральная плотность состояний Cu $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ орбиталей (в локальных координатах) в парамагнитном KCuF_3 , полученная в результате расчета методом DFT+DMFT для различных величин искажений Яна–Теллера

На рисунке 7.14 приведены результаты расчета орбитального порядка (разницы заселенностей соответствующих орбитальных состояний). Важно отметить, что в согласии с экспериментом, DFT+DMFT вычисления предсказывают АФО упорядочение Cu e_g -состояний, характеризующееся поочередной локализацией дырки на $x^2 - z^2/y^2 - z^2$ орбиталях. Даже в отсутствие ЯТ искажения, параметр орбитального порядка в DFT+DMFT остается существенно большим, примерно 40% от идеального (атомного). С ростом $\delta_{\text{ЯТ}}$ последний растет, достигая насыщения (примерно 98%) при искажении около 4%. Зарядовая плотность, соответствующая Cu e_g Ванье состояниям, полученная в DFT+DMFT для ЯТ искажения 4.4%, приведена на рисунке 7.16.

В сравнении с DFT, учет кулоновских корреляций дает существенное усиление орбитального порядка, что обусловлено сильной локализацией Cu e_g электронов. В рамках DFT+DMFT подхода становится возможным описать электронные, (пара) магнитные и решеточные свойства KCuF_3 . Как показано, корреляционные эффекты являются критически важными для объяснения кооперативного ЯТ эффекта, АФО упорядочения и диэлектрического состояния с широкой запрещенной щелью в KCuF_3 .

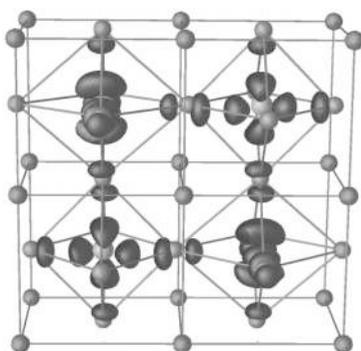


Рис. 7.16. Дырочная зарядовая плотность Cu e_g -состояний парамагнитного KCuF_3 , полученная в результате расчета методом DFT+DMFT для искажения решетки $\delta_{\text{ЯТ}} = 4.4\%$

Расчеты проведены для парамагнитной фазы KCuF_3 при электронной температуре существенно выше, чем $T_N \sim 22 - 38$ К (для разных структурных фаз) [83, 95]. Спин-поляризованные DFT+DMFT расчеты для АФО порядка *A*-типа для температуры около 400 К дают парамагнитное диэлектрическое решение с АФО упорядочением, идентичным представленному выше. Отметим, что перераспределение зарядовой плотности в рамках DFT+DMFT с полным самосоглашением по зарядовой плотности не дает существенно значимых поправок в фазовое равновесие KCuF_3 .

Результаты численной оптимизации кристаллической структуры KCuF_3 в DFT+DMFT, в рамках которой одновременно варьируются ЯТ искажение и параметр решетки *a* (остается фиксированной пространственная группа симметрии $I4/mct$ и объем элементарной ячейки), находятся в хорошем количественном согласии с экспериментом [65, 94]. Важно отметить количественное согласие для тетрагонального искажения решетки, $c/a = 0.95$, полученное в рамках DFT+DMFT метода. В то же время pm-GGA метод дает металлическое решение с равновесной кубической решеткой, в которой отсутствуют ЯТ искажения ($\delta_{\text{ЯТ}} \approx 0$). Данный результат еще раз подчеркивает критически важную роль эффекта кулоновских корреляций для объяснения электронных и решеточных свойств KCuF_3 .

7.5.3. Эффект кулоновских корреляций в рамках описания электронных, магнитных и решеточных свойств железа

Теоретическое объяснение свойств металлических магнетиков на основе металлов переходной группы Fe, Ni, Mn и т. д. является одной из центральных проблем современной физики конденсированного состояния. Валентные *d*-электроны в данных соединениях проявляют как локализованное, так и коллективизированное поведение, что делает анализ подобных систем и микроскопическое описание их свойств крайне затруднительным.

Одним из классических примеров металлических магнетиков является железо. Согласно критерию Родса и Вольфарта, чистое ОЦК железо можно классифицировать как систему с локальными магнитными моментами, т. к. отношение магнитного момента, полученного из закона Кюри–Вейсса для магнитной восприимчивости, к магнитному моменту в ферромагнитной фазе, близко к единице, примерно 1.05. В то же время магнитный момент существенно отличается от целого, примерно $2.2\mu_B$ на атом, что явно указывает на существенную делокализацию $3d$ -электронов. Различные свойства магнетиков часто поддаются описанию в рамках спин-флуктуационной теории Мории, которая в своей общей форме основана на подходе функционального интеграла [97, 98]. Рассматривая флуктуационные поправки, теория Мории дает качественно верное описание свойств слабых магнитных систем. В то же время серьезные затруднения связаны с описанием металлических магнетиков с большим моментом, в которых локализация носителей является существенной, и в том числе ОЦК железа. К примеру, попытка описания ОЦК–ГЦК перехода в железе в рамках спин-флуктуационной теории не дает приемлемого результата [97–99]: теория предсказывает температуру перехода существенно ниже температуры Кюри T_C , что находится в прямом противоречии с экспериментом — α – γ переход лежит примерно на 150° выше T_C .

Важно отметить выдающийся вклад в решение данной проблемы С. П. Шубина и С. В. Вонсовского, авторов *s*–*d* обменной модели, в рамках которой впервые

была рассмотрена проблема согласованного описания как локализованных (в узкой d -зоне), так и коллективизированных (в широкой s зоне) состояний переходного металла [1,2]. s – d модель стала первой успешной попыткой объединения зонной теории Блоха–Вилсона и обменной модели, позволяющей описывать как магнитные свойства локализованных состояний, так и процессы электропроводности. В дальнейшем данный подход был обобщен в рамках двухзонной модели в работах Мотта и Гуденафа [3,4]. В частности, последний показал важность учета орбитальной зависимости валентных состояний в ОЦК фазе железа. Было показано, что $3d$ -электроны железа с t_{2g} и e_g симметрией могут вести себя существенно различно: e_g могут иметь существенно локализованную природу, в то время как t_{2g} -состояния выступают в роли коллективизированных электронов проводимости. В завершение отметим, что в рамках последующих исследований была продемонстрирована важная роль зонного строения ОЦК железа, а именно, наличие особенности ван Хофа для e_g -состояний, способствующей усилению локализации $3d$ -состояний [2,6,100].

Очевидно, что одним из важных источников формирования локального момента является эффект кулоновских корреляций и, в общем многоорбитальном случае, корреляционные эффекты, связанные с обменным взаимодействием Хунда J . В рамках DFT+DMFT вычислений, которые позволяют согласованно описывать как локализованные, так и коллективизированные состояния электронов [15,16], было дано количественное описание магнитных свойств железа: температурное поведение намагниченности и магнитной восприимчивости как функции отношения T/T_C [101]. В частности, DFT+DMFT расчеты для парамагнитного состояния дают линейное поведение обратной восприимчивости с температурой, что свидетельствует о существовании (флуктуирующих) локальных моментов. Однако оценки температуры Кюри T_C (в рамках использования изинговского обменного взаимодействия в DMFT) существенно, примерно в 2 раза, превышают экспериментальное значение $T_C = 1043$ К. Данное отличие объясняется локальной природой DMFT (пренебрежением нелокальных спиновых флуктуаций) и использованием приближения плотность–плотность для кулоновского взаимодействия.

В работе [102], в рамках DFT+DMFT подхода подробно исследована природа формирования локальных моментов в ОЦК железе. Был сделан вывод о важной роли обменного взаимодействия Хунда J , ответственного за формирование не фермижидкостного состояния e_g электронов. В то же время t_{2g} -состояния демонстрируют когерентный фермижидкостной характер. На рисунке 7.17 показано поведение реальной и мнимой частей собственной энергии на реальной энергетической оси для t_{2g} и e_g орбиталей. Для аналитического продолжения комплексной функции использован метод аппроксимантов Паде. Вкупе с анализом орбитальных вкладов в локальную спиновую восприимчивость, данный результат позволяет заключить о качественно разном поведении t_{2g} - и e_g -состояний в ОЦК железе, в согласии с феноменологическими результатами для s – d и двухзонной моделей. В частности, e_g -состояния близки к сильно локализованному состоянию, наблюдаемому вблизи перехода Мотта (эффективный локальный момент примерно $1.04\mu_B$), тогда как t_{2g} имеют коллективизированный характер. Интересно, что подавление обменного взаимодействия $J = 0$ эВ, приводит к восстановлению фермижидкостного когерентного поведения для e_g электронов. Данный результат свидетельствует о важной роли корреляционных эффектов, связанных с хундовским обменным взаимодействием J , которые совместно с особенностью ван Хофа для e_g -состояний приводят к форми-

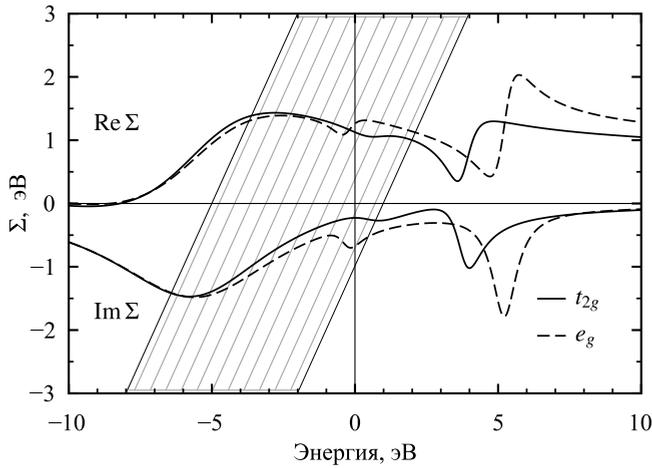


Рис. 7.17. Реальная и мнимая части собственной энергии на реальной энергетической оси для t_{2g} и e_g орбиталей ОЦК Fe, вычисленные в DFT+DMFT

рованию локальных моментов. В данном контексте ОЦК железо может быть классифицировано как хундовский металл.

Чистое железо обладает сложным структурным поведением (аллотропией), что делает важным и актуальным исследование механизмов магнито-структурных превращений железа под воздействием внешних параметров температуры, давления и т. д. В частности, одной из классических проблем является объяснение серии последовательных ОЦК—ГЦК и ГЦК—ОЦК структурных превращений (α — γ и γ — δ) с ростом температуры в области низких давлений. Важно, что данные превращения происходят в парамагнитном состоянии (α — γ переход примерно на 150° выше T_C при $P = 0$ ГПа). Данная проблема была детально исследована в цикле работ [103–105], в рамках применения современного метода расчета электронной структуры DFT+DMFT. В качестве модели, описывающей аллотропное ОЦК—ГЦК превращение, использована модель Бэйна — непрерывная тетрагональная деформация кристалла с сохранением объема ячейки. Деформация Бэйна описывается одним параметром c/a , где $c/a = 1$ соответствует ОЦК фазе, $c/a = \sqrt{2}$ ГЦК. В решеточной задаче DMFT использовали модельный гамильтониан, построенный для Fe sd -состояний с использованием формализма функций Ванье [39, 64, 69–71]. DFT+DMFT расчеты проводили для электронных температур в диапазоне $T = (0.9 - 3.6)T_C$. В данном случае температура ферромагнитного упорядочения ОЦК железа T_C получена в спин-поляризованном DFT+DMFT расчете. Значение $T_C \approx 1650$ К, учитывая локальное приближение в DFT+DMFT (пренебрежение формированием спиновых волн) и изинговую симметрию обмена Хунда в DMFT, находится в неплохом согласии с экспериментальным $T_C = 1043$ К. Учет спиновой вращательной симметрии для описания магнитных свойств ОЦК железа приведен в [106, 107].

Для расчета фоновых дисперсионных кривых и фоновой плотности состояния в DFT+DMFT подходе использовали т. н. метод «замороженных фононов». В данном методе фоновые частоты для выбранных колебательных мод определяются через вычисление разницы полных энергий идеальной и искаженной кристаллических решеток. Смещения атомов в искаженной решетке отвечают выбранной

нормальной моде, определяют частоту фонона с волновым вектором, который соизмерим с соответствующим вектором обратной решетки. Для вычисления фононных дисперсий в полной зоне Бриллюэна была использована периодическая модель силовых констант Борна—Кармана с разложением до пятой координационной сферы. В рамках данного подхода была рассчитана фононная плотность состояний, а также проведены оценки эффективной температуры Дебая и упругих констант ОЦК и ГЦК кристаллов железа. Основные результаты исследования представлены в серии работ [103–105, 108].

На рисунке 7.18 приведены результаты расчета внутренней энергии парамагнитного железа как функции деформации c/a (вдоль бэйновской траектории) в рамках немагнитного GGA приближения (nm-GGA), в сравнении с DFT+DMFT методом [104, 105]. Важно отметить, что в данных расчетах сохранялся объем элементарной ячейки (был взят экспериментальный параметр решетки $a = 2.91 \text{ \AA}$ для ОЦК фазы) [109, 110]. Данный подход позволяет численно точно учесть вклад флуктуирующего локального магнитного момента, т. е. $\langle \hat{m}_z^2 \rangle \neq \langle \hat{m}_z \rangle^2$, в энергетику фазового ОЦК—ГЦК равновесия в парамагнитной фазе.

Расчеты nm-GGA не описывают стабильность парамагнитной ОЦК фазы, что подчеркивает важность учета флуктуирующих локальных моментов в парамагнитном состоянии (по крайней мере, для ОЦК фазы), за рамками приближения nm-GGA. В nm-GGA стабильна ГЦК фаза, благодаря более плотной упаковке и, следовательно, более высокой энергии связи. В отличие от nm-GGA, внутренняя энергия системы, вычисленная в DFT+DMFT, обладает двумя хорошо определенными минимумами: для ОЦК при низкой и для ГЦК Fe при высокой (электронной) температуре. Очевидно, что при изменении температуры благодаря вкладу флуктуирующих локальных моментов изменяется разница полных энергий между ОЦК и ГЦК структурами и, как результат, происходит структурный фазовый переход из ГЦК в ОЦК фазу. Отметим, что вблизи точки перехода $T_{\text{struct}} \approx 1.3T_C$, ГЦК и ОЦК

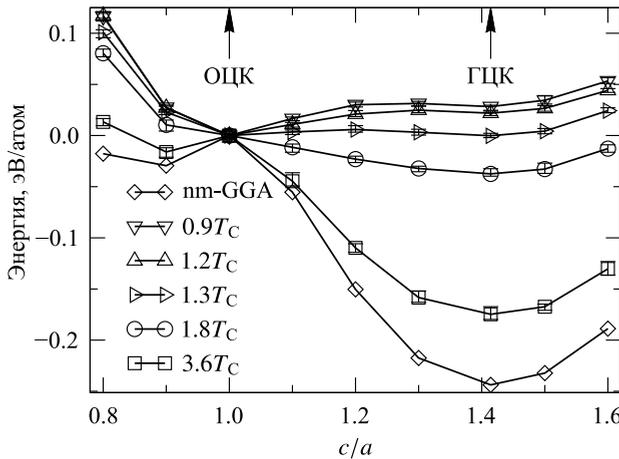


Рис. 7.18. Внутренняя энергия парамагнитного железа как функция ОЦК—ГЦК бэйновской деформации (c/a) в рамках nm-GGA приближения, в сравнении с DFT+DMFT для (электронных) температур $T = (0.9 - 3.6)T_C$. Объем решетки фиксирован ($a = 2.91 \text{ \AA}$ в ОЦК ячейке). T_C — температура магнитного упорядочения ОЦК железа, вычисленная в DFT+DMFT ($T_C = 1650 \text{ K}$)

решения фактически вырождены по энергии, с численной точностью < 1 мэВ/атом. Энергетическая зависимость имеет вид двухямого потенциала с энергетическим барьером примерно 5 мэВ/атом, что характеризует фазовый переход первого рода. Однако при низких температурах ГЦК решение остается метастабильным, т. к. энергия системы обладает локальным минимумом вблизи $c/a = \sqrt{2}$. Это согласуется с динамической устойчивостью ГЦК решетки в области низких температур, полученной в рамках DFT+DMFT вычислений фононных спектров.

Важно отметить, что температура перехода $T_{\text{struct}} \sim 1.3T_C$ заметно выше температуры магнитного упорядочения ОЦК железа T_C , в согласии с экспериментом, где $\Delta T = T_{\text{struct}} - T_C \sim 150$ К [109, 110]. Полученный результат отличается от результатов DFT вычислений, которые предсказывают, что магнитный и структурный переходы происходят при одной и той же температуре. Также фундаментально важным результатом является факт, что DFT+DMFT дает качественно верное описание ОЦК–ГЦК равновесия в парамагнитном железе, независимо от вида функционала плотности DFT (LDA или GGA). Напомним, что в спин-поляризованных DFT расчетах критически важен выбор GGA функционала для того, чтобы правильно описать основное состояние Fe.

Объем системы при ОЦК–ГЦК переходе (при повышении T) уменьшается примерно на 2%, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением около 1% [109, 110]. Уменьшение объема сопровождается существенным увеличением модуля всестороннего сжатия $K_{0,T}$. Механизм ОЦК–ГЦК фазового равновесия в парамагнитном состоянии железа обсуждали в [103]. Было показано, что вклад кулоновского взаимодействия, пренебрегая слабым отличием между t_{2g} и e_g заселенностями в ОЦК Fe, может быть представлен как $\mathcal{H}_U = \bar{U}\hat{N}^2/2 - I\hat{m}_z^2/4$, с величиной среднего кулоновского взаимодействия $\bar{U} \sim 0.75$ эВ и (обобщенным стонеровским) обменным взаимодействием $I = (U + 4J)/5 \sim 1.08$ эВ, где $\hat{N} = \sum_{m\sigma} \hat{n}_{im\sigma}$ и $\hat{m}_z = \sum_m (\hat{n}_{im\uparrow} - \hat{n}_{im\downarrow})$. Отметим, что величина $\langle \hat{N}^2 \rangle$ слабо зависит от величины деформации c/a . Как следствие, флуктуирующие локальные моменты ведут к существенному понижению внутренней энергии системы $E_U = \bar{U}\langle \hat{N}^2 \rangle/2 - I\langle \hat{m}_z^2 \rangle/4$. Как было показано в [103], локальные моменты в ОЦК и ГЦК слабо отличаются при высоких (электронных) температурах. Как следствие, стабилизируется ОЦК решетка, т. к. она имеет более высокую энергию связи по сравнению с ГЦК. При понижении температуры локальный момент в ОЦК становится заметно выше, чем в ГЦК, что приводит к стабилизации ОЦК решетки. Отметим, что данное описание не учитывает изменение кинетической энергии электронов с температурой, и поэтому носит скорее качественное, чем количественное, объяснение. Другим немаловажным фактом является учет эффекта энтропии, который дает вклад порядка 8 мэВ (изменение энтропии при ОЦК–ГЦК переходе) [103]. Данная оценка была проведена с использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса из анализа наклона границы раздела фаз ОЦК–ГЦК перехода экспериментальной фазовой диаграммы. Данный вклад заметно меньше, чем разница ОЦК–ГЦК полных энергий порядка 20 мэВ/атом при $T = 1.2T_C$. Это позволяет предположить, что учет эффекта энтропии не приведет к качественному изменению представленных результатов. Полное моделирование электронных, магнитных и решеточных свойств коррелированных магнетиков, таких как Fe, Ni, Co, Mn и т. д. в рамках DFT+DMFT подхода, с учетом энтропии и полного ротационно-инвариантного кулоновского взаимодействия, остается открытой, слабо исследованной проблемой.

Очевидно, что развитие DFT+DMFT подхода открывает новые возможности в моделировании свойств коррелируемых материалов. Как пример, рассмотрим проблему описания решеточной динамики и упругих свойств магнетиков и, в частности, железа, в рамках DFT+DMFT подхода с использованием т. н. метода «замороженных фононов». На рисунке 7.19 представлены результаты расчетов фононной дисперсии и плотности состояний ОЦК и ГЦК Fe, полученные методом линейного отклика в *nm*-GGA [25, 68]. В согласии с ранее опубликованными работами, *nm*-GGA дает динамическую и механическую нестабильность ОЦК решетки. Упругие константы C_{11} и C' отрицательны. Для ГЦК Fe с $a = 3.449 \text{ \AA}$, кристаллическая решетка динамически и механически устойчива (все фононные моды действительны), но наблюдается крайне сильное отклонение расчетных фононных частот от экспериментальных данных. Расчеты в рамках *nm*-GGA дают сильное смягчение продольной моды [001] в точке X примерно на 30%. Более того, полученные упругие константы в два-три раза больше экспериментальных. С увеличением объема

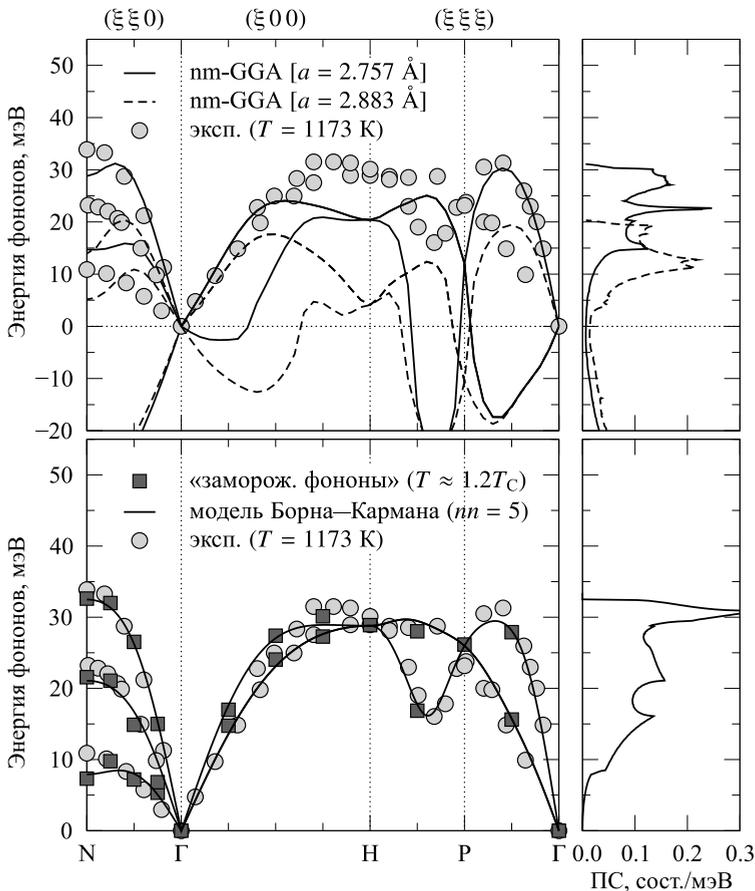


Рис. 7.19. Фононные дисперсионные кривые и соответствующие плотности состояний (ПС) парамагнитного ОЦК железа, вычисленные в *nm*-GGA приближении (верхняя панель) и DFT+DMFT (нижняя панель). DFT+DMFT результаты интерполировали, используя периодическую модель Борна—Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. Полученные результаты сравниваются с результатами измерений неупругого рассеяние нейтронов при 1173 К

ГЦК (при $a = 3.605 \text{ \AA}$) решетка становится динамически нестабильной (благодаря мнимой фононной моде вблизи X -точки). Очевидно, что зонные методы на основе nm -GGA не способны объяснить решеточную динамику и упругие свойства парамагнитного железа вблизи ОЦК–ГЦК перехода. Как результат, в парамагнитном и в магнитоупорядоченном состоянии необходим учет локальных (флуктуирующих) моментов, которые дают сильный вклад в ОЦК–ГЦК фазовое равновесие.

Для расчета фононных дисперсионных кривых и фононной плотности состояния в DFT+DMFT подходе использовался метод «замороженных фононов». На рисунке 7.20 представлены результаты расчетов для ОЦК (при $T = 1.2T_C$) и ГЦК (при $T = 1.4T_C$) железа, полученные для равновесного объема решетки ($a = 2.883 \text{ \AA}$ и $a = 3.605 \text{ \AA}$, соответственно). Для вычисления фононных дисперсий в полной зоне Бриллюэна и фононной плотности состояния была использована модель Борна–Кармана. В рамках данного подхода были проведены оценки температуры Дебая для ОЦК и ГЦК кристаллов железа. Результаты расчетов соотнесены

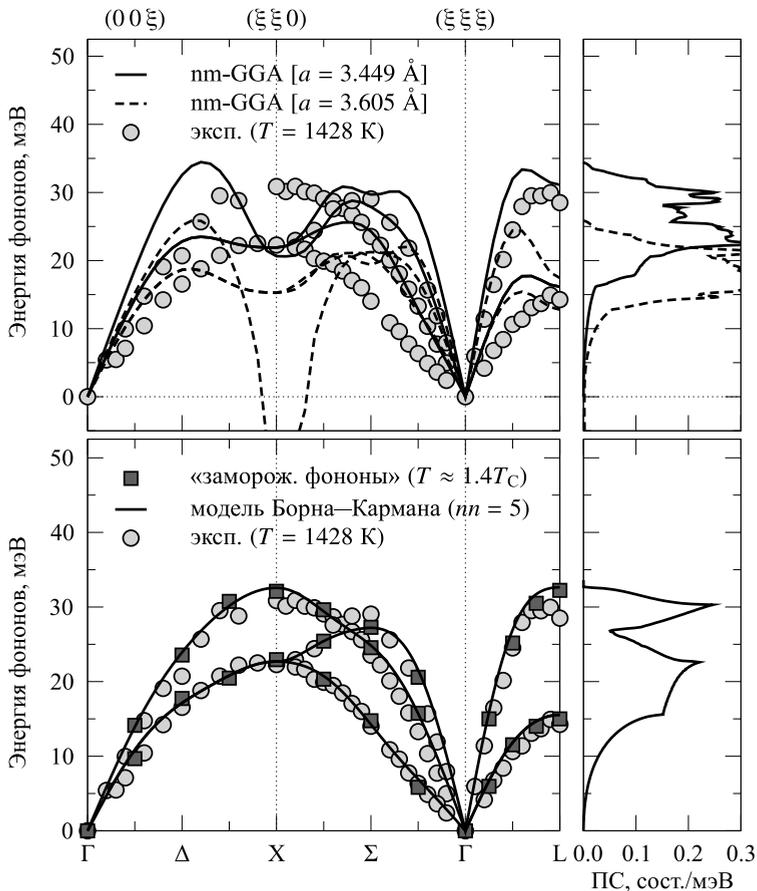


Рис. 7.20. Фононные дисперсионные кривые и соответствующие плотности состояний (ПС) парамагнитного ГЦК железа, вычисленные в nm -GGA приближении (верхняя панель) и DFT+DMFT (нижняя панель). DFT+DMFT результаты интерполировали, используя периодическую модель Борна–Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. Результаты расчетов сравниваются с результатами измерений неупругого рассеяние нейтронов при 1428 K

с экспериментальными данными неупругого рассеяния нейтронов, при температурах 1173 К для ОЦК (т. е. $T \sim 1.12T_C$) и 1428 К для ГЦК (примерно $1.37T_C$) фаз железа [111–114]. Рассчитанные и экспериментальные упругие константы (для данных температур) приведены в таблице 7.1.

В рамках DFT+DMFT подхода, при температуре $T = 1.2T_C$, парамагнитная ОЦК фаза получается энергетически более предпочтительной, т. е. термодинамически стабильной, с разницей энергий $\Delta E = E_{\text{ГЦК}} - E_{\text{ОЦК}} \sim 25$ мэВ/атом. Расчет фононных дисперсионных кривых дает типичное поведение ОЦК соединения с температурой Дебая $\Theta_D \sim 458$ К. В отличие от nm-GGA расчетов, все фононные частоты реальны, что подразумевает динамическую стабильность ОЦК решетки при $T = 1.2T_C$. Данный результат находится в хорошем согласии с экспериментом [109, 110]. Это позволяет сделать вывод о критической важности электронных корреляций для описания термодинамической и решеточной динамической стабильности парамагнитной ОЦК фазы железа.

Важно отметить, что поперечная T_1 акустическая мода вдоль направления [110] имеет (небольшое) аномальное смягчение вблизи N -точки. Данный факт свидетельствует о близости ОЦК фазы к решеточной неустойчивости при $T = 1.2T_C$, т. е. данное поведение является динамическим прекурсор-эффектом ОЦК–ГЦК перехода [115]. Стоит отметить, что наличие мягкой фононной моды при ОЦК–ГЦК превращении позволяет по-новому взглянуть на природу фазовых превращений в магнетиках. Более того, как это будет показано в дальнейшем, данный механизм имеет непосредственное отношение к стабилизации высокотемпературной ОЦК фазы, δ -Fe.

Вычисление ОЦК–ГЦК фазового равновесия в рамках DFT+DMFT предсказывает (термодинамическую) стабильность ГЦК фазы при $T > T_{\text{struct}} \sim 1.3T_C$. При температуре $T = 1.4T_C$, выигрыш в энергии составляет $\Delta E \sim -20$ мэВ/атом. Для проверки динамической устойчивости решетки был проведен расчет фононных дисперсионных кривых и фононной плотности состояния в DFT+DMFT для равновесного параметра решетки $a = 3.605$ Å при $T = 1.4T_C$. Полученные результаты представлены на рисунке 7.20. Расчет фононов дает типичное поведение ГЦК системы с температурой Дебая $\Theta_D \sim 349$ К. Все фононные частоты реальны, что подразумевает динамическую стабильность ГЦК решетки при $T = 1.4T_C$. В отличие от nm-GGA расчетов, полученный результат находится в хорошем количественном согласии с данными нейтронного рассеяния.

Таблица 7.1
Сравнение вычисленных (nm-GGA и DFT+DMFT) и экспериментальных констант упругости ОЦК и ГЦК фаз железа (в 10^{12} дин/см²). Вычисленные равновесные и экспериментальные параметры решетки приведены в последней колонке

Метод	Фаза	T/T_C	C_{11}	C_{44}	C_{12}	C'	a , Å
nm-GGA	ОЦК	–	–0.15	1.19	4.92	–1.87	2.757
DMFT	ОЦК	1.2	2.30	1.27	1.57	0.36	2.883
Эксперимент [109–112]	ОЦК	1.1	1.92	1.24	1.71	0.10	2.897
nm-GGA	ГЦК	–	3.21	1.97	1.74	0.73	3.449
DMFT	ГЦК	1.4	2.10	1.38	1.61	0.25	3.605
Эксперимент [109, 110, 112, 113]	ГЦК	1.4	1.54	0.77	1.22	0.16	3.662

В работе [105] проведен анализ фоновых дисперсионных кривых для области (электронных) температур $T \sim (1.2 - 1.8)T_C$, т. е. выше структурного фазового перехода при $T_{\text{struct}} \sim 1.3T_C$. Полученные результаты приведены на рисунке 7.21. Расчеты фоновых дисперсий, выполненные в гармоническом приближении, четко показывают динамическую неустойчивость ОЦК решетки для $T > T_{\text{struct}}$. При $T \sim 1.4T_C > T_{\text{struct}}$, ОЦК решетка динамически нестабильна; неустойчивость связана с аномальным поведением поперечной T_1 [110] моды вблизи N -точки. При более высоких температурах, при $T \sim 1.8T_C$, т. е. в области (экспериментальной) стабильности δ -Fe, ОЦК решетка динамически и механически нестабильна. Неустойчивость связана с аномальным поведением T_1 [110] моды (Γ – N ветви). В дополнение к этому появляется нестабильность вблизи точки $(2/3, 2/3, 2/3)$, которая предположительно связана с β – ω превращением, подобно Ti и Zr [116, 117]. Полученный результат указывает на критическую важность T_1 фоновых мод для объяснения структурной фазовой стабильности ОЦК фазы железа, в качественном согласии с гипотезой Зинера [118]. Данная ситуация сродни проблеме описания δ -Pu, который имеет ОЦК фазу, динамически неустойчивую в гармоническом приближении [119]. Отметим, что данная проблема также встречается для ОЦК фаз переходных металлов, таких как Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf и Th [116, 120]. Отметим, что для ОЦК δ -фаз Fe и Pu ситуация качественно намного сложнее ввиду важности учета как ангармонических решеточных, так и электрон-корреляционных эффектов. Отдельно подчеркнем, что фоновые спектры ГЦК железа, полученные в DFT+DMFT, проявляют слабую температурную зависимость (т. е. ГЦК решетка динамически устойчива в широком интервале температур).

На рисунке 7.22 приведен DFT+DMFT расчет температурной зависимости профилей полных энергий как функции деформации для продольной (L) и двух поперечных (T_1 и T_2) мод в N -точке. Для сравнения приводится результат для поперечной [111] моды ГЦК фазы в L -точке (данный фонон имеет наименьшую энергию). Важно отметить, что L и T_2 фоновые моды ОЦК, а также [111] мода ГЦК решетки, являются «жесткими», качественно не меняются даже при ОЦК–ГЦК пе-

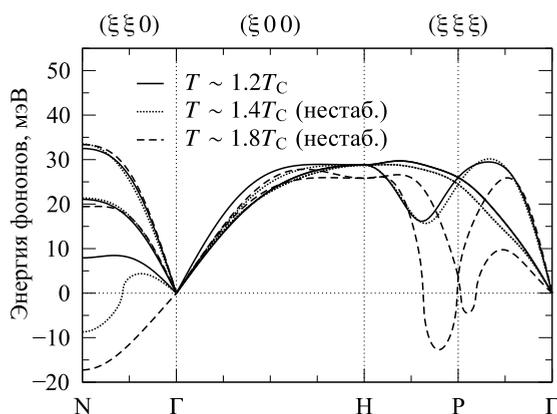


Рис. 7.21. Фононные дисперсионные кривые ОЦК железа, вычисленные в рамках DFT+DMFT метода, вблизи температуры структурного ОЦК–ГЦК перехода $T \sim 1.3T_C$. DFT+DMFT результаты интерполировали, используя периодическую модель Борна–Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. ОЦК решетка динамически нестабильна, с аномальным поведением поперечной T_1 [110] моды вблизи N -точки

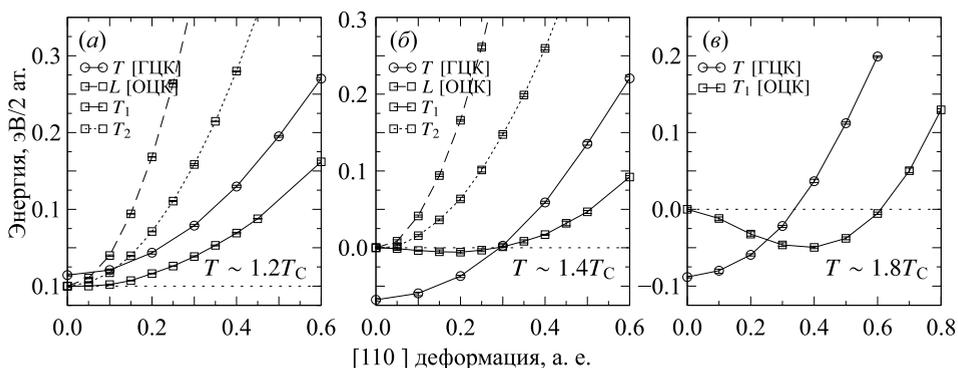


Рис. 7.22. Результат DFT+DMFT расчетов температурной зависимости профилей полных энергий как функции деформации для продольной (L) и двух поперечных (T_1 и T_2) мод в N -точке. Для сравнения приведен результат для поперечной $[111]$ моды ГЦК фазы в L -точке (данный фонов имеет наименьшую энергию)

реходе. В отличие от этого, T_1 мода аномально сильно зависит от температуры: она стабильна для $T \sim 1.2T_C < T_{\text{struct}}$, в то время как для $T \sim 1.4T_C > T_{\text{struct}}$, т. е. выше ОЦК–ГЦК перехода, показывает аномальное смягчение (двухямный потенциал) для конечных искажений, т. е. «слабо» ангармонична. Оценка свободной фононной энергии в рамках квази-гармонического уравнения состояния [121] показывает, что ОЦК решетка энергетически более выгодна чем ГЦК, примерно на 7 мэВ/атом. Тем не менее данный выигрыш не существен на фоне разницы полных (электронных) энергий, которая примерно 30 мэВ/атом в пользу ГЦК. В итоге, в согласии с экспериментом, при $T \sim 1.4T_C$ стабильна ГЦК фаза. При более высокой температуре $T \sim 1.8T_C$, ситуация качественно меняется – T_1 мода становится «сильно» ангармоничной, с ярко выраженным двухямным потенциалом. В результате вклад в решеточную энтропию значителен, и ОЦК решетка энергетически более выгодна, чем ГЦК, примерно на 55 мэВ/атом. Данное значение заметно больше, чем разница в полных энергиях в пользу ГЦК фазы примерно 40 мэВ/атом. Как результат, при $T \sim 1.8T_C$ стабилизируется ОЦК фаза, в качественном согласии с экспериментальной фазовой диаграммой. На основании данных оценок можно заключить, что высокотемпературная ОЦК фаза (δ -Fe) стабилизируется за счет решеточной энтропии, которая возрастает с температурой благодаря аномальному (ангармоническому) поведению T_1 фононной моды [105].

Полученные результаты для температурной эволюции решеточной динамики железа открывают новые возможности в микроскопическом объяснении его полиморфизма. В частности, было показано, что аномальное поведение поперечной T_1 $[110]$ фононной моды играет важную роль в ОЦК–ГЦК (и возможно, других) аллотропных превращениях железа. Данные результаты показывают последовательное смягчение T_1 моды с ростом температуры, что типично для простых немагнитных металлов. С другой стороны, при $T < T_{\text{struct}}$ фононные моды ОЦК железа относительно «жесткие», что делает его похожим на не полиморфные ОЦК металлы, такие как Cr, Mo, W. Важно отметить, что данное смягчение T_1 $[110]$ моды было обнаружено в эксперименте [112]. Также было предложено, что высокотемпературная ОЦК фаза стабилизируется благодаря решеточной энтропии, в согласии с результатами [105].

7.5.4. Соединение V_2O_3 : переход Мотта парамагнитный металл—диэлектрик

Теоретическое описание фазового перехода Мотта — перехода между парамагнитным металлом и парамагнитным диэлектриком в сильно коррелированных электронных системах — является одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния [23,24,122]. Данное явление как правило наблюдается в оксидах переходных металлов с частично заполненными d - и f -зонами вблизи уровня Ферми. Оксид V_2O_3 допированный Cr, $(V_{1-x},Cr_x)_2O_3$, по всей видимости, является одним из наиболее известных и хорошо изученных примеров данного класса материалов. При обычных условиях, V_2O_3 является парамагнитным металлом с тригональной корундовой кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$) [123,124]. В структуре корунда ионы ванадия окружены шестью ионами кислорода, образующими октаэдр с небольшим тригональным искажением (см. рис. 7.23). $V 3d$ -состояния преобразуются по неприводимым представлениям a_{1g} (невырожденное) и e_g (двукратно вырожденное) тригональной точечной группы D_{3d} . При этом по представлению e_g преобразуются две пары $3d$ -орбиталей, обозначаемых e_g^π и e_g^σ .

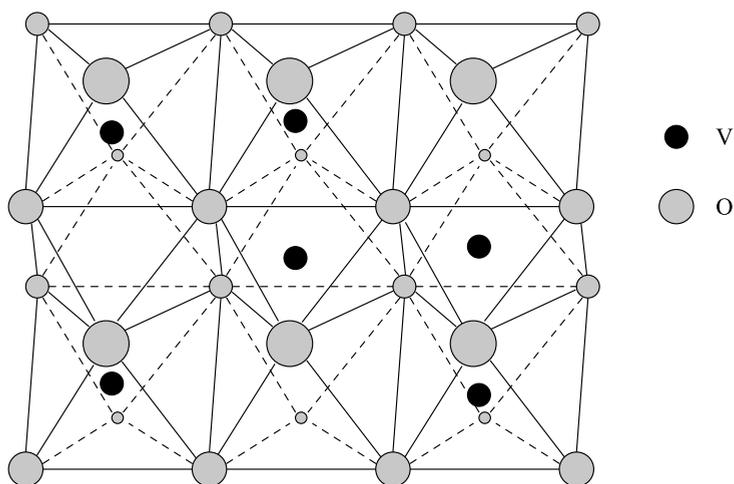


Рис. 7.23. Кристаллическая структура корунда для соединения V_2O_3

На рисунке 7.24 приведена фазовая диаграмма температура—давление для V_2O_3 . При охлаждении ниже 150 К, в системе происходит переход первого рода металл—диэлектрик в антиферромагнитную диэлектрическую фазу (АФ). Данный переход сопровождается понижением симметрии кристалла до моноклинной (группа $I2/a$) и приводит к резкому падению электрической проводимости примерно на 7 порядков, с температурным гистерезисом 10 К. Под давлением или при замещении V на Ti, граница АФ фазы сдвигается в низкие температуры. При $p = 22$ кбар или концентрации Ti выше 4.5%, соединение становится парамагнитным металлом.

Наиболее же интересным представляется переход Мотта металл—диэлектрик (ПМД) в парамагнитной фазе $(V,Cr)_2O_3$ при изменении температуры. Симметрия решетки ($R\bar{3}c$) при данном переходе не меняется, т. е. переход является

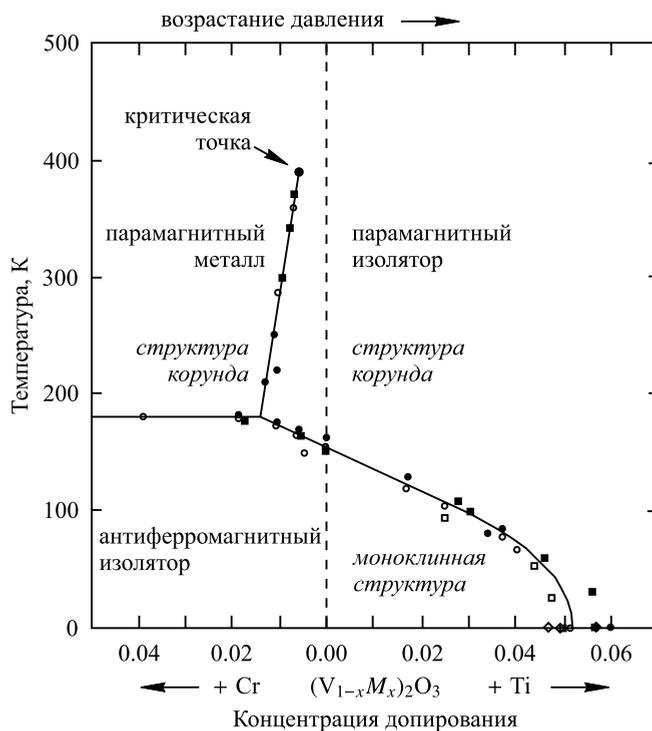


Рис. 7.24. Экспериментальная фазовая диаграмма оксида V_2O_3 при допировании Cr/Ti (химическое давление) от температуры. Показан переход Мотта металл–диэлектрик как функция давления и допирования Cr/Ti [124]

изоструктурным. Однако наблюдается скачок объема $\Delta V/V \sim 1.3\%$ (объем решетки увеличивается), и также скачком уменьшается отношение решеточных параметров c/a [124]. Данный результат свидетельствует о сильной связи между электронными и решеточными степенями свободы в V_2O_3 вблизи ПМД. В дополнение к этому, линия перехода ПМД имеет аномальное температурное поведение, подобно переходу жидкость–твердое тело в ^3He . Это, вместе с изоструктурным характером перехода, позволяет утверждать об электронном механизме ПМД перехода в V_2O_3 . Поэтому соединение $(V,Cr)_2O_3$ рассматривается как классический пример перехода металл–диэлектрик мотт-хаббардовского типа. В данном контексте влияние допирования V_2O_3 Cr или Ti сводится к химическому отрицательному или положительному давлению, соответственно. Действительно, при добавлении Cr в пределах 1 – 5% кристаллическая решетка аномально расширяется примерно на 1 – 3%, что и приводит к переходу Мотта [123–126].

На рисунке 7.25 приведены парциальные плотности состояний V 3d-зоны, полученные в LDA расчете для V_2O_3 [127]. Как видно, 3d-зона состоит из двух хорошо разделенных подзон: низкоэнергетической частично заполненной зоны, сформированной a_{1g} - и e_g^π -состояниями (для неискаженного октаэдра это соответствует t_{2g} зоне), и высокоэнергетической пустой зоне e_g^σ -состояний (для неискаженного октаэдра – e_g -зона). Валентность ванадия в этом соединении равна трем, что соответствует конфигурации $3d^2$.

Металлическая и диэлектрическая фазы V_2O_3 реализуются в структуре корунда с разными структурными параметрами. Спектральные функции для V 3d-зоны, по-

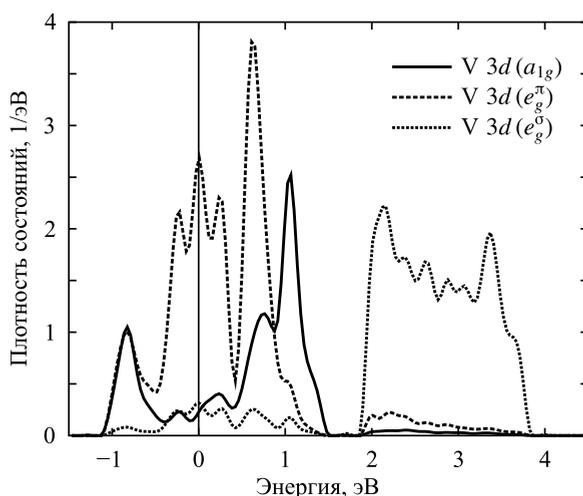


Рис. 7.25. Парциальные плотности состояний для a_{1g} (сплошная линия), e_g^π (штриховая линия) и e_g^σ (штрих-пунктирная линия) орбиталей полученные в LDA расчете для V_2O_3 [127]

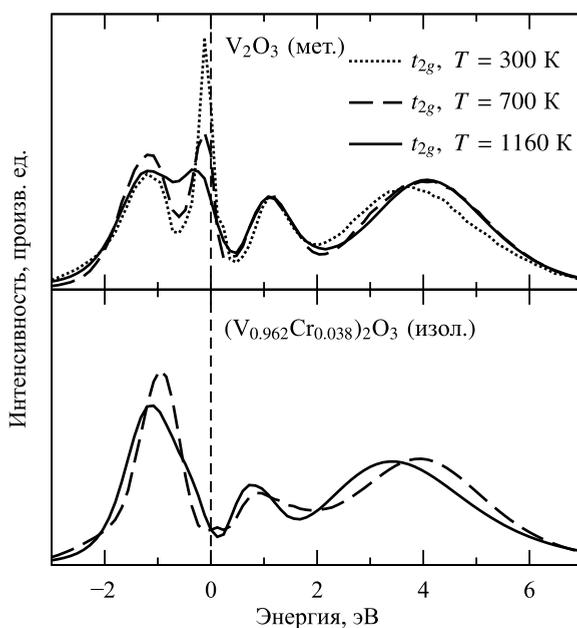


Рис. 7.26. Спектральные функции для $V 3d$ -зоны полученные в DFT+DMFT расчете для V_2O_3 для параметров кристаллической структуры, соответствующих металлической (верхняя часть) и изоляторной (нижняя часть) фазам при трех значениях температуры $T = 1160$ К (сплошная линия), 700 К (штриховая линия), 300 К (пунктирная линия) [127]

лученные в DFT+DMFT расчете для V_2O_3 [127] приведены на рисунке 7.26 (верхняя часть соответствует расчету с параметрами решетки металлической фазы, а нижняя — диэлектрической). Как видно из сравнения спектральных функций, в DFT+DMFT расчете удастся воспроизвести переход из диэлектрического в металлическое состояние при изменении объема решетки. При этом зависимость результатов расчета от температуры оказалась еще более ярко выраженной чем в случае

SrVO_3 (рис. 7.6). В то время как для $T = 1160$ К спектральная функция полученная в расчете металлической фазы показывает только слабо выраженный «горб» вблизи уровня Ферми, расчет при комнатной температуре $T = 300$ К дает ярко-выраженный квазичастичный пик, характерный для систем, находящихся на грани перехода сильно коррелированный металл—диэлектрик.

Вычисление спектральных свойств в рамках DFT+DMFT подхода дает хорошее количественное согласие с фотоэмиссионными, рентгеновскими измерениями, а так же с измерениями оптической проводимости вблизи ПМД [66, 127–133]. В частности было продемонстрировано, что во всех фазах V^{3+} (электронная конфигурация $3d^2$) находятся в состоянии $S = 1$ со смешанной (a_{1g}, e_g^π) и (e_g^π, e_g^π) орбитальной заселенностью ($V 3d$ -состояния расщепляются в октаэдрическом поле кислорода на t_{2g} и e_g^σ зоны; благодаря тригональному искажению VO_6 октаэдров, t_{2g} зона далее расщепляется на однократно вырожденную a_{1g} и двукратно e_g^π). Вблизи ПМД DFT+DMFT вычисления предсказывают сильное орбитально-селективное поведение электронной когерентности, вызванное эффектом электронных корреляций.

Спектральные функции на рисунке 7.26 имеют значительно более сложный характер чем простая трехпиковая структура спектра, полученная в расчете для SrVO_3 (рис. 7.6). Причиной этого является не только конфигурация $3d^2$, набор атомных мультиплетов которой сложнее, чем для конфигурации $3d^1$ в SrVO_3 . Существенным оказывается тригональное расщепление между a_{1g} - и e_g^π -состояниями (рис. 7.25), отсутствующее в SrVO_3 с неискаженным кислородным октаэдром вокруг иона ванадия. Хотя разница центров тяжести парциальных плотностей состояний для a_{1g} и e_g^π орбиталей относительно не велика (0.3 эВ по сравнению с шириной зоны 2.5 эВ), она оказывается достаточной для возникновения существенной орбитальной поляризации. На рисунке 7.27 приведены спектральные функции, соответствующие орбиталам a_{1g} (сплошная линия), e_g^π (штриховая линия), полученные в расчете для изоляторной фазы (использовался DFT+DMFT без самосогласования по зарядовой плотности).

Сравнение спектров, полученных в DFT+DMFT расчете [127] для V_2O_3 в металлической фазе, показывает хорошее количественное согласие с экспериментальными спектрами (рис. 7.28). Отметим наличие в расчетном и экспериментально

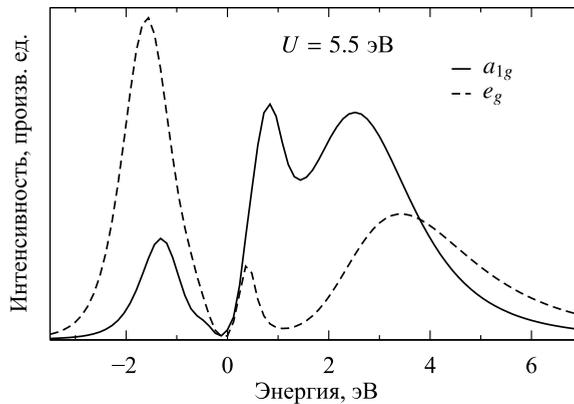


Рис. 7.27. Спектральные функции, соответствующие орбиталам a_{1g} (сплошная линия), e_g^π (штриховая линия) симметрии для состояния парамагнитного изолятора V_2O_3 [127]

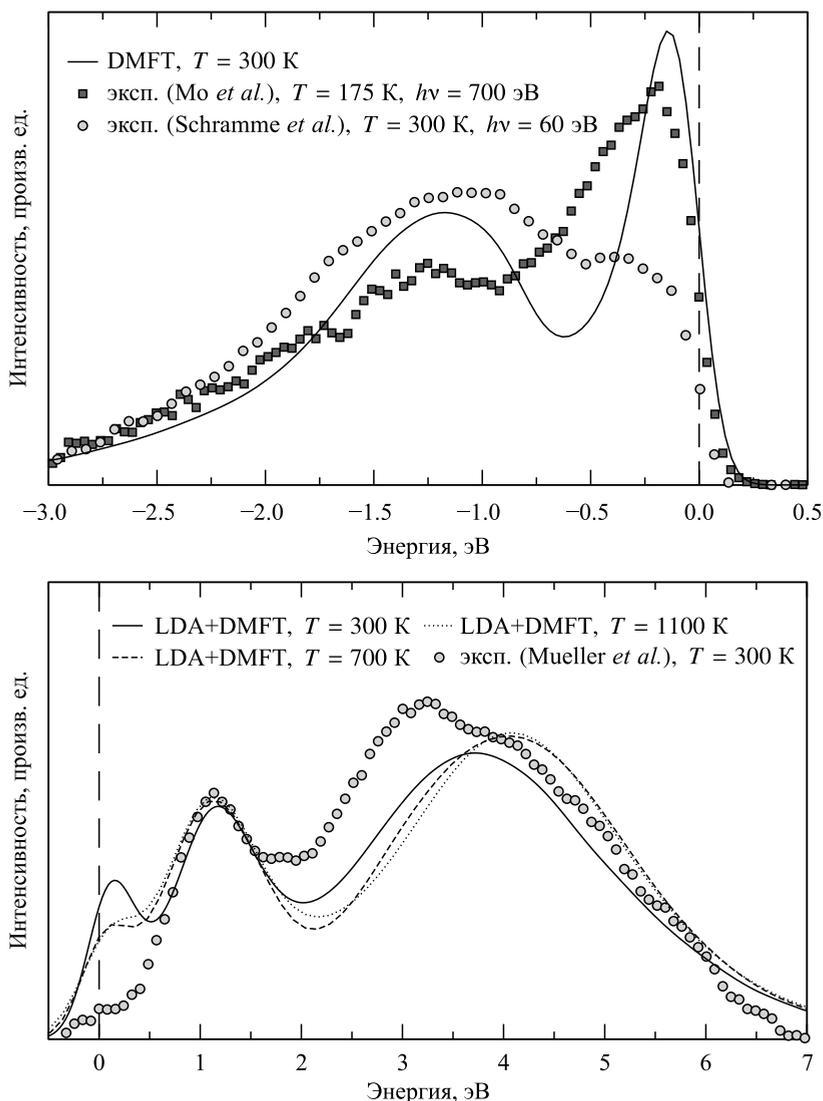


Рис. 7.28. Сравнение спектров, полученных в LDA+DMFT(QMC) расчете [127] для V_2O_3 в металлической фазе с экспериментальными спектрами (сверху – фотоэмиссионные спектры [134, 135], снизу – рентгеновские спектры поглощения [136])

спектрах особенности при ≈ 1.5 эВ, соответствующей нижней хаббардовской подзоне, отсутствующей в DFT расчетах (рис. 7.25).

В работе [66] в рамках DFT+DMFT подхода проводилось исследование структурного фазового равновесия парамагнитной фазы V_2O_3 , изучалось влияние электронных корреляций на кристаллическую структуру вблизи перехода Мотта. В рамках исследования фазовой стабильности использовали атомные позиции и отношение параметров решетки c/a , взятые из эксперимента [124, 126]. Для этого брались структурные параметры парамагнитного металла V_2O_3 (ПМ) и диэлектрика $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ (ПИ) и вычислялась полная энергия системы как функция объема.

На рисунке 7.29 приведены результаты расчетов внутренней энергии V_2O_3 в рамках DFT+DMFT. В отличие от nm-GGA, учет эффекта локальных кулоновских

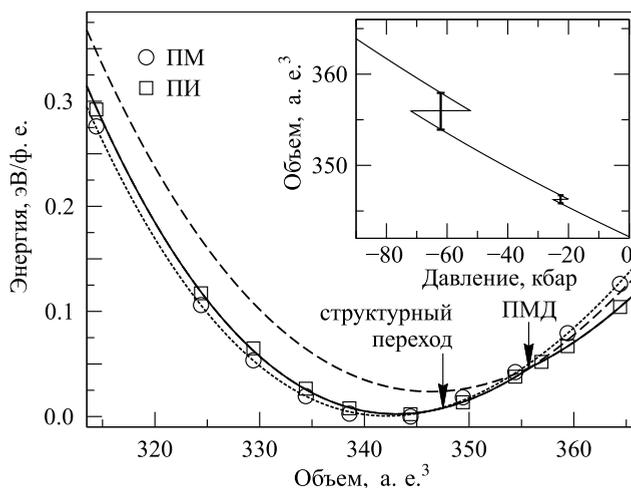


Рис. 7.29. Полная энергия V_2O_3 в парамагнитной структурной фазе металла (ПМ) и диэлектрика (ПИ), вычисленная в самосогласованном по зарядовой плотности DFT+DMFT методе при $T = 390$ К как функция объема ячейки. При атмосферном давлении стабильна ПМ V_2O_3 фаза металла. В ставке к рисунку приведено полученное в DFT+DMFT уравнение состояния V_2O_3 . Отмечены два перехода: структурный ПМ–ПИ примерно при -28 кбар и металл–диэлектрик примерно при -68 кбар

корреляций в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT подхода дает количественно верное описание равновесных структурных параметров ПМ/ПИ фаз. В согласии с экспериментом в равновесии DFT+DMFT вычисления предсказывают стабильность металлической фазы ПМ V_2O_3 . Разница полных энергий ПМ и ПИ фаз составляет примерно 3 мэВ/ф.е. Структурный фазовый переход происходит при незначительном увеличении объема решетки, на $\Delta V/V_0 \sim 1.5\%$, в области отрицательных давлений $p_c \sim -28$ кбар, в качественном согласии с экспериментом [123, 126, 137]. Фазовый переход сопровождается резким увеличением объема примерно на 0.5% и одновременным уменьшением отношения c/a на 1.5%. Отметим, что данный результат качественно отличается от результатов DFT+DMFT подхода, полученных без учета переноса заряда. Это подтверждает важность зарядового согласования в расчетах свойств V_2O_3 вблизи перехода Мотта. Равновесные значения параметров решетки и модулей всестороннего сжатия ($K_{0,T}$) находятся в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными. В частности, $a = 4.99$ Å и 5.021 Å для ПМ и ПИ V_2O_3 , соответственно, что на менее чем 1% больше экспериментальных значений (при комнатной температуре). Интересно, что модуль сжатия в ПМ V_2O_3 ($K_{0,T} = 219$ ГПа) заметно выше чем в ПИ (204 ГПа), что подразумевает увеличение сжимаемости при фазовом переходе. Важно отметить, что полная энергия системы имеет аномальное поведение при ПМД, связанное с расходимостью сжимаемости, в согласии модельными вычислениями [138, 139]. Детальный анализ показывает скачек объема примерно на 1%.

На рисунке 7.30 приведен результат расчета спектральных свойств V_2O_3 для фазового равновесия вблизи ПМД. Для всех фаз показано, что V^{+3} ионы имеют $S = 1$ спиновую конфигурацию с большей заселенностью e_g^π -состояний и заметным вкладом от a_{1g} орбитали. Вклад a_{1g} -состояния фактически не зависит от объ-

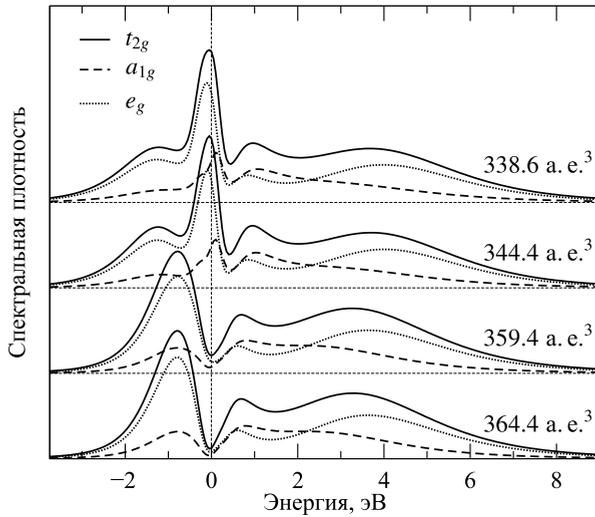


Рис. 7.30. Эволюция спектральных свойств парамагнитного состояния V_2O_3 под давлением. Полные и парциальные плотности $V t_{2g}$ (a_{1g} и e_g^π) состояний вычислены в DFT+DMFT для $T = 390$ К. При расширении элементарной ячейки (в области отрицательного химического давления) между 344.4 – 359.4 а. е.³ происходит переход Мотта металл–диэлектрик

ема решетки (отклонения <5%), несколько уменьшается при структурном ПМ–ПИ превращении (т. к. при переходе усиливается орбитальная поляризация). Результат для (a_{1g}, e_g^π) орбитальных заселенностей (0.44, 0.78) для ПМ и (0.42, 0.79) для ПИ V_2O_3 находится в хорошем согласии с оценками в [140]. Важно отметить, что переход металл–диэлектрик происходит при $p_{el} \sim -66$ кбар, т. е. при расширении

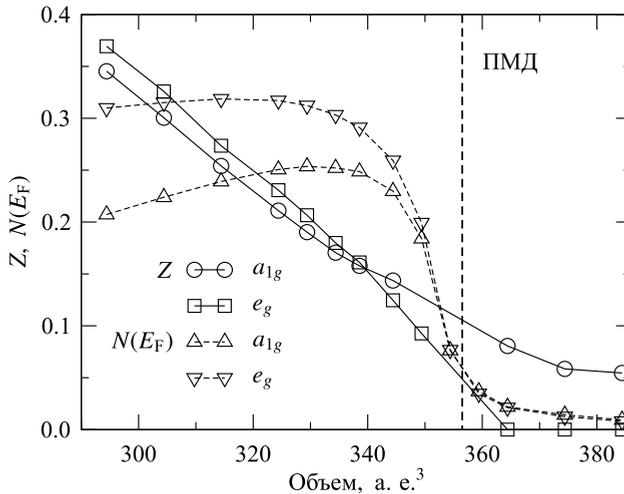


Рис. 7.31. Квазичастичный вес Z и спектральный вес $V t_{2g}$ (a_{1g} и e_g^π) состояний на уровне Ферми $N(E_F) = -\beta/2G(\tau = \beta/2)$, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 390$ К для парамагнитного состояния структурной фазы ПИ V_2O_3 , в зависимости от объема ячейки. Квазичастичный вес Z вычислялся из полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ $\text{Im} \Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$ из уравнения $Z = [1 - \partial \text{Im} \Sigma(\omega)/\partial \omega]_{\omega=0}^{-1}$. Переход металл–диэлектрик Мотта показан вертикальной штриховой линией

решетки на 2% выше структурного перехода. Данное наблюдение позволяет предположить, что структурный и электронный переходы в V_2O_3 разделены. Более того, структурное превращение является прекурсором перехода металл—диэлектрик Мотта—Хаббарда, что является следствием сложного взаимодействия между электронными и решеточными степенями свободы вблизи ПМД.

На рисунке 7.31 представлен детальный анализ квазичастичного веса ($Z \equiv \equiv m/m^*$) a_{1g} и e_g^π орбиталей в ПИ фазе V_2O_3 . Используя полиномиальную регрессию мнимой части собственной энергии $\text{Im}\Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$, квазичастичный вес определяется как $Z = [1 - \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}^{-1}$. При увеличении объема решетки квазичастичный вес a_{1g} и e_g^π орбиталей монотонно спадает. Вблизи точки ПМД перехода $Z = 0$ для «заполненных» e_g^π орбиталей, т. е. $\text{Im}\Sigma(\omega)$ расходится при $\omega = 0$, в то время как для a_{1g} орбиталей квазичастичный вес остается конечным. Данный результат позволяет сделать вывод, что эффективная электронная масса e_g^π -состояний расходится в точке перехода металл—диэлектрик, в качественном согласии с термодинамическими измерениями V_2O_3 [141, 142]. Важно отметить, что данная расходимость совпадает с резким падением спектрального веса a_{1g} и e_g^π орбиталей на уровне Ферми (см. рис. 7.31). Полученные результаты дают новое объяснение механизма перехода Мотта в V_2O_3 , как электронного перехода связанного с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ орбиталей [66]. Отметим, что данное объяснение находится в качественном согласии с моделью ПМД перехода Бринкмана—Райса [143].

7.5.5. Электронные, магнитные и решеточные свойства коррелированных монооксидов MnO, FeO, CoO и NiO: переход Мотта и коллапс локальных моментов под давлением

Соединения переходных металлов (ПМ) начала $3d$ ряда относятся к классу соединений Мотта, в которых низкоэнергетические возбуждения связаны с $d-d$ переходами в ПМ (энергетическая щель в диэлектрическом состоянии возникает между хаббардовскими $3d$ -подзонами ПМ). В данном случае зоны $O 2p$ -состояний кислорода расположены существенно ниже нижней хаббардовской подзоны и могут быть исключены из явного рассмотрения путем построения функций Ванье только $3d$ -симметрии. Однако для оксидов переходных металлов конца $3d$ ряда ситуация существенно изменяется: в данных соединениях $3d$ -состояния находятся значительно ближе по энергии к $2p$ -состояниям кислорода, так что Δ_{pd} (разница энергий ϵ_d и ϵ_p) становится меньшей, чем энергия кулоновского взаимодействия U . В результате $O 2p$ -зона оказывается по энергии между нижней и верхней хаббардовскими подзонами, и энергетическая щель образуется между $2p$ -состояниями кислорода и $3d$ -состояниями верхней хаббардовской зоны. В классификации Занана—Завацко—Аллена [144] такие системы называются «изоляторами с переносом заряда» и для описания их электронной структуры необходимо явно учитывать наличие $O 2p$ -состояний и их гибридизацию с сильно коррелированными $3d$ -состояниями ПМ [145].

К таким материалам, в частности, относятся монооксиды переходных $3d$ -металлов MnO, FeO, CoO, и NiO (электронная конфигурация меняется от d^5 в Mn^{2+} к d^8 в Ni^{2+}), которые являются «классическим» примером диэлектриков Мотта—Хаббарда с переносом заряда [23, 122]. Данные оксиды интересны также с фундаментальной точки зрения как системы, в которых наблюдается переход Мотта

диэлектрик—металл (ПМД) под давлением [146—152]. В MnO, FeO и CoO переход Мотта сопровождается магнитным коллапсом — изменением спинового состояния локальных магнитных моментов ионов ПМ, — который сильно влияет на электронные, магнитные и структурные свойства данных соединений [29, 30, 153—155]. Отметим, что спиновый переход сопровождается существенным перераспределением заряда между ПМ t_{2g} и e_g орбиталями.

В парамагнитном состоянии (в области низких давлений) соединения монооксидов MnO, FeO, CoO и NiO имеют простую кубическую структуру $B1$ -типа (NaCl), в которой атом переходного металла окружен шестью атомами кислорода, образующими совершенный октаэдр. $3d$ -состояния металла преобразуются по неприводимым представлениям t_{2g} (трехкратно-вырожденное) и e_g (двукратно вырожденное) кубической группы симметрии O_h . Энергия t_{2g} -состояний имеет более низкую энергию, чем e_g -состояний. Поэтому согласно правилу Хунда в высокоспиновом состоянии заполняется t_{2g} оболочка (так, для MnO t_{2g} оболочка имеет половинное заполнение, а для NiO t_{2g} -состояния полностью заполнены); e_g оболочка имеет половинное заполнение для всего ряда MnO—NiO.

В рамках электронной теории известно, что кулоновские корреляции в оксидах MnO, FeO, CoO и NiO играют основополагающую роль в формировании физических свойств данных соединений [23, 24, 122]. К примеру, соединения FeO и CoO широко известны как материалы, для которых DFT расчеты предсказывают металлическое поведение [22, 29, 31, 33], что находится в качественном противоречии с диэлектрическим состоянием с величиной запрещенной щели примерно 2.5–4.0 эВ, наблюдаемым в эксперименте [31, 144, 156—158]. Использование т. н. DFT+ U метода [22, 32—34], т. е. статический учет кулоновских корреляций в рамках приближения Хартри—Фока, позволяет (частично) решить данную проблему для систем с дальним магнитным порядком. Однако данный подход является статическим приближением среднего поля, это накладывает серьезные ограничения на область его применимости. В частности, он не позволяет описать основные аспекты перехода Мотта диэлектрик—металл, такие как когерентное квазичастичное поведение, формирование некогерентного спектрального веса нижней и верхней хаббардовских подзон, перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта [15, 16, 23, 122].

Данная проблема была решена в рамках развития и применения современного метода расчета электронной структуры сильно коррелированных материалов DFT+DMFT, который позволяет численно точно учесть вклад локальных кулоновских корреляций как в парамагнитном, так и в магнитоупорядоченном состоянии [15, 16]. В рамках DFT+DMFT дается хорошее количественное описание электронных и решеточных свойств сильно коррелированных соединений. В частности, это позволяет определить электронную структуру и фазовую стабильность парамагнитных коррелированных материалов при конечных (электронных) температурах, вблизи перехода Мотта диэлектрик—металл под давлением.

В цикле работ [159—162] приводится детальное исследование электронных, магнитных и решеточных свойств MnO, FeO, CoO, и NiO в парамагнитном состоянии в рамках метода DFT+DMFT (температура Нееля в MnO, FeO, CoO и NiO соответственно равна 116, 198, 291 и 525 К). В рамках решения решеточной задачи DMFT, использовали модельный гамильтониан построенный для ПМ $3d$ - и $O 2p$ -состояний с применением формализма функций Ванье [64, 70, 71].

В рамках DFT+DMFT подхода дается количественно верное описание электронных, магнитных и решеточных свойств данных оксидов. На рисунке 7.32 представлена эволюция спектральных свойств коррелированных монооксидов в парамагнитном состоянии для различных объемов элементарных ячеек (для ПМ t_{2g} - и e_g - и $O 2p$ -состояний). При нормальных условиях данные соединения (MnO, FeO, CoO и NiO) являются мотт-хаббардовскими диэлектриками с переносом заряда с большой величиной $d-d$ запрещенной щели около 2 – 3.5 эВ, в согласии с экспериментом [31, 144, 157, 158]. Дно валентной зоны формируется ПМ $3d$ -состояниями, с большим вкладом $O 2p$ -орбиталей. Результаты DFT+DMFT расчетов показывают полное перекрытие зон, сформированных заполненными $3d$ -состояниями переходных металлов с $O 2p$ -зоной. Это позволяет сделать вывод, что соединения MnO, CoO и NiO являются изоляторами с переносом заряда. В FeO, Fe t_{2g} -состояния имеют доминирующий вклад вблизи Ферми уровня, что позволяет интерпретировать FeO как изолятор Мотта–Хаббарда. Важно отметить наличие резонансного ПМ t_{2g} пика (состояния) расположенного на -0.9 эВ в FeO, CoO и NiO. Предполагается, что он формируется многочастичным связанным состоянием Жанга–Райса [163]. Под давлением величина запрещенной щели постепенно уменьшается, $O 2p$ -зона становится заметно шире и существенно сдвигается на $-8 \div -10$ эВ вглубь зоны проводимости. При больших давлениях (выше критического p_c) в данных системах происходит переход диэлектрик–металл Мотта–Хаббарда, с полной перестройкой энергетического спектра и переносом заряда между t_{2g} и e_g орбиталями (послед-

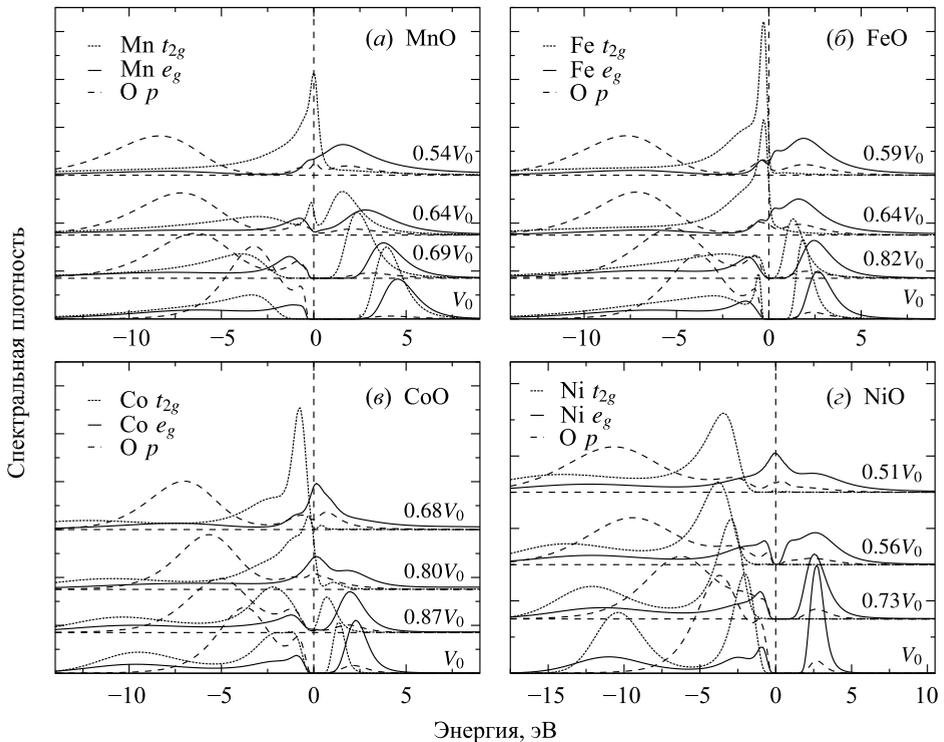


Рис. 7.32. парциальные плотности ПМ $3d$ (t_{2g} и e_g) и $O 2p$ -состояний как функция объема решетки вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитной B1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO

нее справедливо для MnO, FeO и CoO, т. к. в NiO t_{2g} -состояния полностью заселены). Металлическое состояние вблизи перехода Мотта обладает ярко выраженными чертами коррелированного металла — наличием хаббардовских подзон и квазичастичным пиком на E_F . Отметим сильный вклад от ПМ t_{2g} жанг-райсовское состояния, который становится доминирующим вблизи E_F в спектрах металлов MnO, FeO и CoO.

С целью прояснить орбитальный характер состояний, формирующих потолок валентной зоны, в работе [159] был проведен расчет для NiO, допированного дырками. Если NiO действительно является диэлектриком с переносом заряда, то при допировании дырками последние должны попадать в валентную зону, сформированную O $2p$ -состояниями, что приведет к уменьшению заселенности кислородных орбиталей, в то время как заселенность Ni $3d$ -орбиталей не изменится. Результаты DFT+DMFT расчета для концентрации дырок $n_h = 0.6$ и 1.2 приведены в таблице 7.2. Полученные результаты соответствуют состоянию сильно-коррелированного металла с существенным переносом спектральной плотности от хаббардовских подзон в квазичастичный пик на уровне Ферми. При увеличении допирования этот перенос значительно усиливается. Как и предполагали, наибольшее уменьшение заселенности при внесении дырок наблюдается для O $2p$ -орбиталей, в то время как изменение заселенности Ni $3d$ -состояний проявляется значительно слабее. Из этого можно сделать вывод, что дырочные состояния в NiO, возникающие при допировании, действительно имеют O $2p$ характер, как и предполагается для диэлектрик с переносом заряда, несмотря на Ni $3d$ характер пика на потолке валентной зоны для недопированного NiO. Отметим значительное уменьшение величины флуктуирующего магнитного момента m_d при допировании. По-видимому, это связано с переносом спектральной плотности от хаббардовских подзон (которые ответственны за формирование локального магнитного момента) в квазичастичный пик на уровне Ферми, соответствующий делокализованным электронным состояниям.

Наличие в одной и той же области энергий сильно коррелированных и делокализованных ПМ $3d$ -состояний и O $2p$ -состояний приводит к «необычной» электронной структуре оксидов MnO, FeO, CoO и NiO. Это проявляется при анализе экспериментальных данных «разрешенной по углам фотоэмиссионной спектроскопии» (ARPES) [164]. На рисунке 7.33 приведены \mathbf{k} -разрешенные спектральные функции для MnO, FeO, CoO и NiO в парамагнитном состоянии для равновесного параметра решетки (в фазе моттовского диэлектрика). Величина интенсивности спектральной функции отображена цветом (от белого к черному). Важно отметить вклад ПМ $4s$ -состояний в Γ -точке с параболической дисперсией — запрещенная щель формируется между заселенными состояниями со смешанной симметрией Fe $3d - O 2p$

Таблица 7.2
Орбитальные заселенности (n_{e_g} , $n_{t_{2g}}$ и n_p) и величина флуктуирующего магнитного момента (m_d) на Ni для различных значений дырочного допинга, полученные в LDA+DMFT расчете [159] для NiO

n_h	n_{e_g}	$n_{t_{2g}}$	n_p	m_d
0.0	0.547	1.000	0.969	1.85
0.6	0.531	0.994	0.885	1.50
1.2	0.530	0.980	0.800	1.28

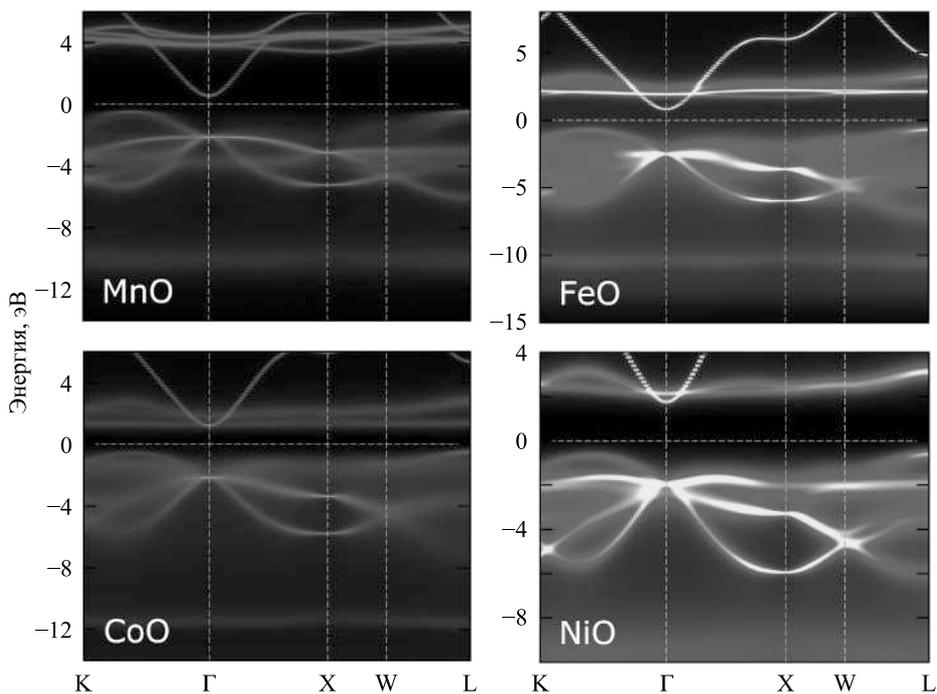


Рис. 7.33. k -разрешенные спектральные функции парамагнитной B1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO, вычисленные в DFT+DMFT для $T = 1160$ К для фазы моттовского диэлектрика вблизи равновесного объема решетки V_0 ($a = 8.6, 8.3, 8.2$ и 8.0 а.е. для MnO, FeO, CoO и NiO, соответственно)

и пустыми ПМ $4s$ орбиталями (это особенно сильно проявляется в MnO и FeO). Данное поведение хорошо согласуется с фотоэмиссионными и оптическими экспериментами [31, 144, 156–158]. В частности, слабое поглощение между 0.5 и 2.0 эВ в FeO приписывается переходам между сильно гибридованными Fe $3d - O 2p$ - и Fe $4s$ -состояниями, а граница поглощения, связанная с $d-d$ переходами, в оптической спектроскопии проявляется при 2.4 эВ. Сравнение с экспериментальными данными показывает хорошее согласие теоретических и экспериментальных спектров. Анализ орбитального вклада в $A(\mathbf{k}, \omega)$ показывает, что зоны с большой дисперсией соответствуют почти чистым $O 2p$ -состояниям, в то время как плоские зоны формируются сильно-коррелированными ПМ $3d$ -состояниями.

Под большим давлением в данных соединениях наблюдается металлизация — переход диэлектрик–металл Мотта [146–152]. В MnO, FeO и CoO переход Мотта сопровождается магнитным коллапсом — изменением спинового состояния локальных магнитных моментов ПМ, которое сопровождается существенным перераспределением заряда между ПМ t_{2g} и e_g орбиталями.

В соответствии с первым правилом Хунда при нормальных условиях ионы переходных металлов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в монооксидах находятся в высокоспиновом состоянии, которое характеризуется максимальным значением локального момента. Действительно, локальные моменты, к примеру, порядка $4.8\mu_B$ в MnO и $1.8\mu_B$ в NiO, остаются в высокоспиновом состоянии вплоть до $0.6 - 0.7 V/V_0$ (в атомном пределе, с учетом кубического кристаллического поля, $Mn^{2+} 3d^5$ и $Ni^{2+} 3d^8$ ионы имеют локальные моменты $5\mu_B$ и $2\mu_B$, соответственно) [160, 161]. Под дав-

лением происходит постепенное увеличение расщепления кристаллическим полем ПМ $3d$ -оболочки, что приводит к переходу в низкоспиновое состояние (благодаря заполнению низколежащих t_{2g} орбиталей, с последующим резким уменьшением величины момента). В результате локальные моменты соответственно равны $1.6\mu_B$, $1.1\mu_B$, $1.26\mu_B$ и $1.28\mu_B$ для MnO–NiO. В MnO, FeO и CoO происходит существенное перераспределение заряда между t_{2g} и e_g орбитальными состояниями. В частности, заселенность t_{2g} орбиталей с давлением постепенно возрастает, а e_g падает (в низко-спиновом состоянии ниже 0.27 для MnO и FeO, для CoO ниже 0.44). При этом полная $3d$ заселенность меняется слабо.

Данные результаты обобщены на рисунке 7.34, где приводится зависимость магнитного состояния системы — величина локального (мгновенного) магнитно-

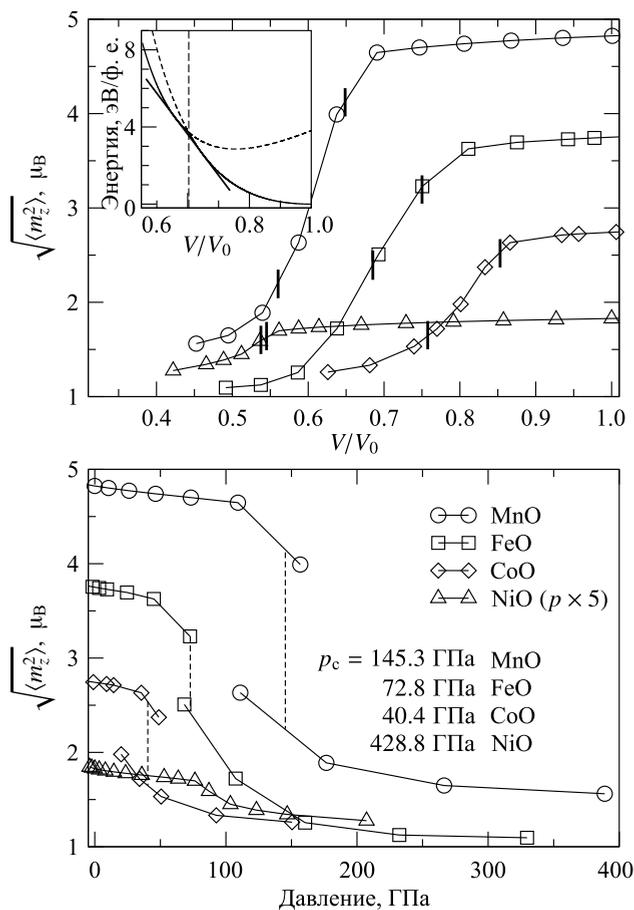


Рис. 7.34. Мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle}$ как функция объема ячейки (верхняя панель) и давления (нижняя панель), полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO. Давление при котором происходит переход диэлектрик—металл: $p_c = 145.3, 72.8, 40.4$ и 428.8 ГПа для MnO, FeO, CoO и NiO, соответственно, определялось при помощи метода общих касательных (построение Максвелла). На вставке к рисунку показана полная энергия вычисленная в рамках DFT+DMFT и построение Максвелла (метод общих касательных) для парамагнитного MnO. Переход диэлектрик—металл под давлением (величина коллапса объема решетки) показан вертикальными жирными (верхняя панель) и прерывистыми (нижняя панель) линиями. Шкала давления для NiO сжата в 5 раз

го момента как функция отношения объема (V/V_0) и давления. Отметим, что в данных оксидах, включая NiO, под давлением происходит магнитный переход, связанный с изменением в поведении локального момента $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ как функции давления. Как показывают оценки квазичастичного веса (полученного из полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ $\text{Im}\Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$ из уравнения $Z = [1 - \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}^{-1}$) и спектрального веса на уровне Ферми (см. рис. 7.35), магнитный переход сопровождается одновременным переходом диэлектрик–металл Мотта–Хаббарда под давлением. Вблизи точки перехода диэлектрик–металл $Z = 0$, т. е. расходится эффективная электронная масса носителей ($m^*/m = Z^{-1}$), в качественном согласии с моделью перехода Бринкмана–Райса [143]. Важно отметить, что данная расходимость совпадает с резким падением спектрального веса на уровне Ферми, приведенного на рисунке 7.35.

Переход диэлектрик–металл сопровождается коллапсом (скачкообразным уменьшением) объема элементарной ячейки, что подразумевает сложное взаимодействие между электронными и решеточными степенями свободы при переходе Мотта–Хаббарда в данных соединениях [23, 122]. Изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V \sim 9 - 14\%$ для MnO–CoO. Для NiO $\Delta V/V$ существенно меньше 1.4%. Однако отметим, что данные значения являются верхней оценкой, т. к. в рамках регрессии полных энергий не учитываются промежуточные фазовые переходы. Данный коллапс является следствием двух эффектов: различных ионных ра-

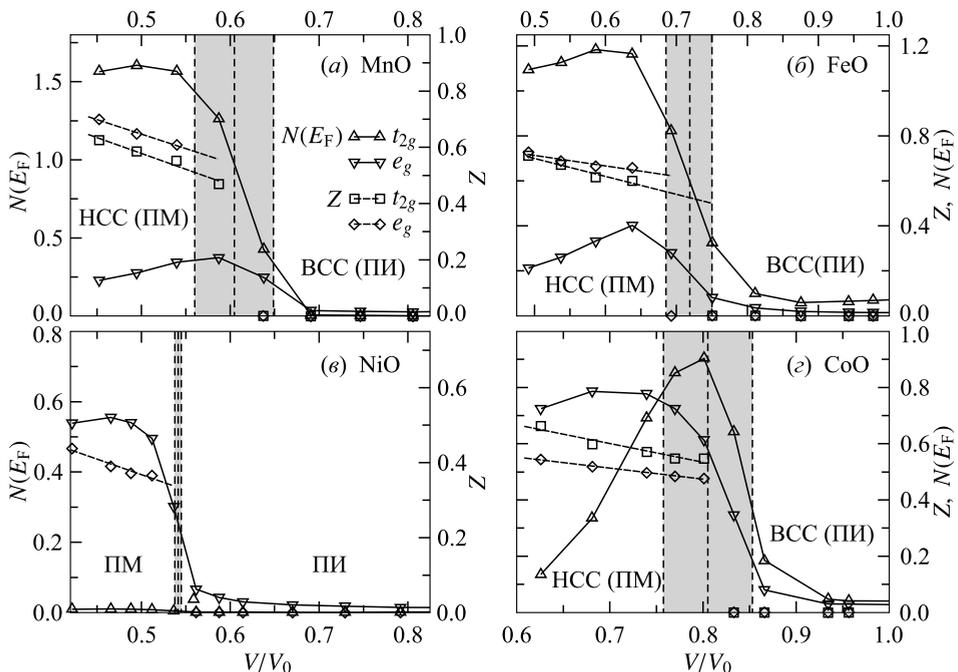


Рис. 7.35. Квазичастичный вес Z и спектральный вес ПМ t_{2g} - и e_g -состояний на уровне Ферми $N(E_F) = -\beta/\pi G(\tau = \beta/2)$, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO, в зависимости от объема ячейки. Величина коллапса объема решетки показана серым прямоугольником. Квазичастичный вес Z вычислялся из полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ $\text{Im}\Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$ из уравнения $Z = [1 - \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}^{-1}$. (HCC и BCC – низко- и высоко-спиновое состояния.)

диусов высоко- и низкоспиновых состояний (так в FeO, в низкоспиновом состоянии t_{2g} -состояния заполнены, а более протяженные, направленные на ионы кислорода, e_g пустые) и переходом диэлектрик–металл, т. е. делокализацией $3d$ -электронов. Действительно, при нормальных условиях $3d$ -электроны сильно локализованы, как видно из рисунка 7.36, где приведены результаты для локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau)\hat{m}_z(0) \rangle$ (поведение $\chi(\tau)$ близко к константе со значением близким к максимальному, где τ мнимое время). Под давлением происходит кроссовер от локализованного к коллективному поведению $3d$ -электронов, связанный с переходом Мотта [160, 161]. Как пример приведем переход Мотта в парамагнитном состоянии NiO, где данное поведение особенно выражено.

Величина критического давления перехода с изменением спинового состояния в серии оксидов MnO–NiO была оценена используя метод Максвелла (метод общих касательных для зависимости $E(V)$ — угол наклона общей касательной определяет величину критического давления). Параметры уравнения состояния вычисленные в DFT+DMFT приведены в таблице 7.3. В частности, было получено, что давление перехода диэлектрик–металл существенно различается для серии MnO–NiO. В MnO магнитный коллапс происходит при относительно большом давлении порядка 145 ГПа. В FeO и CoO — при существенно более меньших значениях порядка 73 и 40 ГПа, т. е. монотонно убывает от MnO к CoO. В противоположность этому, в NiO переход происходит при существенно большем давлении порядка 429 ГПа, чем в MnO, FeO и CoO, что предполагает сложное взаимодействие

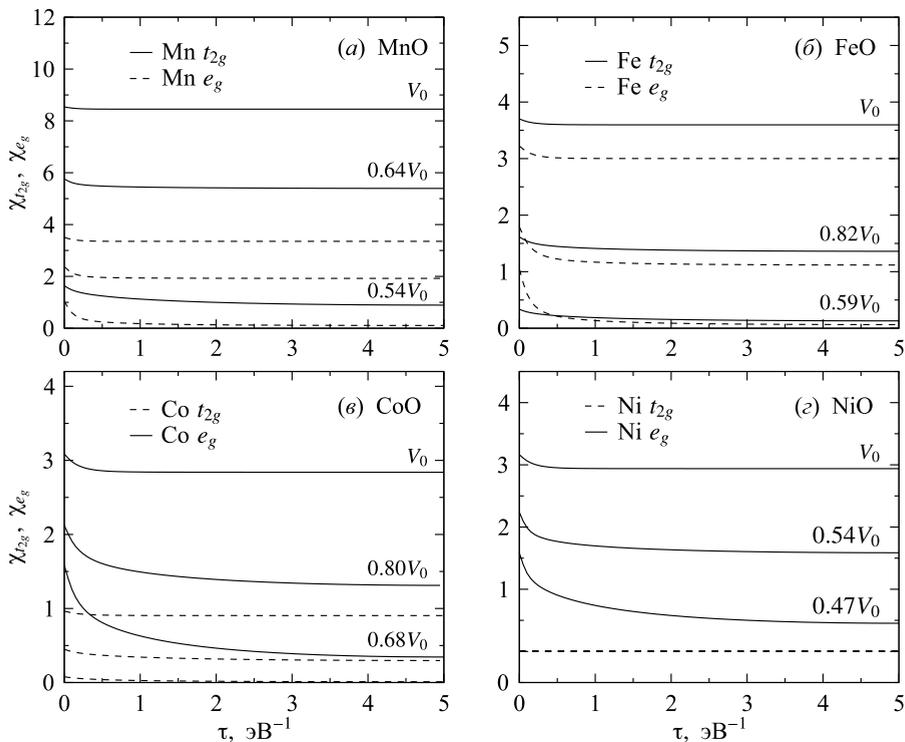


Рис. 7.36. Локальная динамическая спиновая восприимчивость $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau)\hat{m}_z(0) \rangle$ парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO, вычисленная в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для разных объемов V_1 ячейки

химической связи и электронных корреляций в данных системах. Это необычное поведение было объяснено в [161] как результат последовательного уменьшения эффективной силы электронных корреляций с изменением электронной конфигурации от d^5 в Mn^{2+} к d^7 в Co^{2+} . Действительно, эффективное кулоновское взаимодействие $U_{\text{eff}} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - E(2d^n)$, где $E(d^n)$ является энергией основного состояния $3d$ -оболочки с соответствующей заселенностью. Следовательно тенденция к локализации $3d$ -электронов меняется с $U + 4J$ для MnO к $U - 3J$ для CoO . При переходе к NiO , происходит изменение эффективного вырождения спектра низкоэнергетических корреляций от 5-и орбитального (как в MnO , FeO и CoO) к 2-х орбитальному поведению (в NiO). Данное изменение приводит к существенному росту эффективной силы электронных корреляций и, следовательно, локализации $3d$ -электронов, что и дает заметное увеличение критического давления перехода.

Таблица 7.3

Структурные параметры парамагнитной $B1$ фазы монооксидов переходных металлов, вычисленные в рамках DFT+DMFT подхода при $T = 1160$ К. V_0 вычисленный равновесный объем ячейки. V_{tr} величина изменения объема решетки в точке ПМД перехода. $K_{0,T}$ модуль всестороннего сжатия для высоко- и низко-спинового состояния. Производная $K' \equiv dK/dP$ бралась равной 4.1 для MnO , FeO и CoO ; для NiO $K' = 4.3$

Оксид	P_c , ГПа	V_0 , а. е. ³	V_{tr} , а. е. ³	$\Delta V/V$, %	$K_{0,T}$, ГПа
MnO	145	158.9	103.1 / 89.0	13.6	137 / 263
FeO	73	144.1	108.4 / 98.2	9	142 / 210
CoO	40	137.0	116.9 / 103.8	11.2	184 / 246
NiO	429	128.0	69.8 / 68.8	1.4	187 / 188

Отметим, что давление p_c заметно зависит как от выбора параметров одно-узельного кулоновского взаимодействия U , так и от внутриатомного хундовского обмена J . В частности, для двух разных наборов параметров взаимодействий: в MnO $p_c \sim 133$ ГПа для $U = 7$ эВ и $J = 0.86$ эВ и $p_c \sim 109$ ГПа для $U = 8$ эВ и $J = 0.75$ эВ, соответственно. В FeO $p_c \sim 55$ ГПа для $U = 5$ эВ и $J = 0.89$ эВ и $p_c \sim 80$ ГПа для $U = 8$ эВ и $J = 0.89$ эВ. В NiO $p_c \sim 248$ ГПа для $U = 8$ эВ и $J = 1$ эВ.

В данном разделе в рамках DFT+DMFT подхода было представлено общее описание электронной структуры, магнитных и решеточных свойств монооксидов переходных металлов MnO , FeO , CoO и NiO под давлением [160, 161]. Отметим, что полученные результаты находятся в хорошем количественном согласии с экспериментом. В согласии с «классическим» случаем перехода Мотта, в данных материалах наблюдается кроссовер между локализованным и коллективным поведением $3d$ -электронов. Интересно, что магнитный коллапс так же обнаружен в парамагнитной $B1$ фазе NiO с $3d^8$ электронной конфигурацией Ni^{2+} ионов. Это позволяет предположить, что механизмом перехода является коллапс локальных моментов в точке перехода Мотта. Как результат, магнитный коллапс (переход спинового состояния) является следствием перехода в делокализованное состояние $3d$ -электронов.

Заключение

В данной главе были изложены основы комбинированного метода расчета электронной структуры сильно коррелированных систем — метода DFT+DMFT, объединяющего теорию функционала плотности (DFT) и динамическую теорию среднего поля (DMFT). За последние два десятилетия данный подход стал одним из ведущих в области исследования электронной структуры, спектральных, магнитных и решеточных свойств реальных соединений и моделей с сильными кулоновскими корреляциями. В рамках применения DFT+DMFT стало возможным численно точное описание ряда фундаментальных физических проблем, существенно выходящих за рамки одноэлектронного зонного подхода, основанного на использовании методов DFT, DFT+ U , SIC и т. д., а также методов, основанных на теории возмущений. В частности, в рамках DFT+DMFT впервые было дано количественное описание электронной структуры, магнитных, транспортных и решеточных свойств коррелированных систем вблизи перехода Мотта диэлектрик—металл, описано явление перенормировки эффективной массы носителей, описан кроссовер между когерентным и некогерентным поведением носителей, впервые была описана трехпиковая структура спектра коррелированных систем, с квазичастичным пиком на уровне Ферми и двумя (некогерентными) хаббардовскими подзонами.

В настоящее время DFT+DMFT является одним из не многих, если не единственным методом, позволяющим дать количественное описание перехода Мотта диэлектрик—металл — перехода, связанного с изменением характера связи валентных электронов — как в пара-, так и в магнитоупорядоченном состоянии. Важно, что в DFT+DMFT становится возможным объяснить широкий ряд явлений, связанных с локализацией валентных d - и f -электронов переходных металлов, их соединений и сплавов (вызванной электрон-электронным отталкиванием), описать взаимодействие локализованных состояний и электронов проводимости в рамках единого самосогласованного подхода. Данный круг явлений был изначально описан в работах С. П. Шубина и С. В. Вонсовского [1, 2], в рамках развития полярной и s – d обменной модели кристаллических твердых тел. DFT+DMFT расчеты позволяют объяснить, каким образом физические свойства коррелированных соединений эволюционируют с изменением внешних параметров, таких как температура, давление, магнитное / электрическое поле, изменение легирования исследуемых коррелированных соединений. Все это является чрезвычайно важным и полезным как в рамках фундаментальных исследований физических свойств актуальных коррелированных систем, так и в рамках разработки новых перспективных соединений с заданными функциональными свойствами для микро- и оптоэлектроники, разработки перспективных соединений для катализа, химических источников тока, магнитных, полупроводниковых систем и т. д.

В данной главе были перечислены только самые яркие явления, проявляющиеся в серии модельных коррелированных соединений. В последние годы DFT+DMFT метод получил свое дальнейшее обобщение на случай расчета сложных реальных химических соединений. Большое развитие получил вопрос учета коллективных (нелокальных) возбуждений в сильно коррелированных системах — в рамках кластерного обобщения DFT+DMFT и развития метода дуальных фермионов и бозо-

нов. Все это делает DFT+DMFT одним из наиболее успешных и перспективных методов исследования физических свойств реальных сильно коррелированных соединений.

Литература к главе 7

1. S. Schubin, S. Wonsowsky, Proc. Roy. Soc. A **145**, 159 (1934).
2. С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, ФММ **76**, 3, 3 (1993).
3. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **47**, 571 (1935).
4. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **120**, 67 (1960).
5. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
6. С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, ФММ **76**, 4, 3 (1993).
7. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
8. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **281**, 401 (1964).
9. P. W. Anderson, Phys. Rev **124**, 41 (1961).
10. W. Metzner, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
11. W. Metzner, D. Vollhardt, Phys. Rev. B **39**, 4462 (1989).
12. A. Georges, G. Kotliar, Phys. Rev. B **45**, 6479 (1992).
13. M. Jarrell, Phys. Rev. Lett. **69**, 168 (1992).
14. X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg, G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **70**, 1666 (1993).
15. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
16. G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule et al., Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).
17. K. Held, Adv. Phys. **56**, 829 (2007).
18. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, УФН **178** 25 (2008).
19. T. Moria, *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism*, Springer, Berlin (1985).
20. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
21. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
22. V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
23. M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
24. N. F. Mott, *Metal–insulator transitions*, 2nd ed., Taylor & Francis, London (1990).
25. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
26. L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1966).
27. R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
28. K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller et al., Psi-k Newsl. **56**, 65 (2003).
29. D. G. Isaak, R. E. Cohen, M. J. Mehl, D. J. Singh, Phys. Rev. B **47**, 7720 (1993).
30. R. E. Cohen, I. I. Mazin, D. G. Isaak, Science **275**, 654 (1997).
31. K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
32. I. I. Mazin, V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **55**, 12822 (1997).
33. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin et al., Phys. Rev. B **48**, 16929 (1993).
34. Z. Fang, I. V. Solovyev, H. Sawada, K. Terakura, Phys. Rev. B **59**, 762 (1999).
35. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
36. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein, J. Phys. Condens. Matter **9**, 767 (1997).
37. V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
38. M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).
39. D. Korotin, A. V. Kozhevnikov, S. L. Skornyakov et al., Eur. Phys. J. B **65**, 91 (2008).
40. M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).

41. И. А. Некрасов, Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук, ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург (2013).
42. A. Dal Corso, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **62**, 273 (2000).
43. С. В. Стрельцов, Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук, ИФМ УрО РАН, Екатеринбург (2014).
44. G. Kotliar, D. Vollhardt, Phys. Today **57**, 53 (2004).
45. P. G. J. van Dongen, F. Gebhard, D. Vollhardt, Z. Phys. B **76**, 199 (1989).
46. W. Metzner, Z. Phys. B **77**, 253 (1989).
47. P. G. J. van Dongen, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **65**, 1663 (1990).
48. J. E. Hirsch, Phys. Rev. B **28**, 4059 (1983).
49. J. E. Hirsch, R. M. Fye, Phys. Rev. Lett. **56**, 2521 (1986).
50. A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **72**, 035122 (2005).
51. P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 076405 (2006).
52. E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein et al., Rev. Mod. Phys. **83**, 349 (2011).
53. V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin et al. J. Phys. Condens. Matter **9**, 7359 (1997).
54. A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **57**, 6884 (1998).
55. A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **62**, R9283 (2000).
56. G. Kotliar, S. Y. Savrasov, G. Pálsson, G. Biroli, Phys. Rev. Lett. **87**, 186401 (2001).
57. T. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke, M. H. Hettler, Rev. Mod. Phys. **77**, 1027 (2005).
58. A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **77**, 033101 (2008).
59. A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, A. Georges, Phys. Rev. B **79**, 045133 (2009).
60. H. Hafermann, G. Li, A. N. Rubtsov et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 206401 (2009).
61. H. F. Trotter, Proc. Am. Math. Soc. **10**, 545 (1959).
62. M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. **56**, 1454 (1976).
63. I. Leonov, N. Binggeli, D. Korotin et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 096405 (2008).
64. G. Trimarchi, I. Leonov, N. Binggeli et al., J. Phys. Condens. Matter **20**, 135227 (2008).
65. I. Leonov, D. Korotin, N. Binggeli et al., Phys. Rev. B **81**, 075109 (2010).
66. I. Leonov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, Phys. Rev. B **91**, 195115 (2015).
67. I. Leonov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **112**, 146401 (2014).
68. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
69. N. Marzari, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
70. N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates et al., Rev. Mod. Phys. **84**, 1419 (2012).
71. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov et al., Phys. Rev. B **71**, 125119 (2005).
72. F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev et al., Phys. Rev. B **74**, 125120 (2006).
73. L. V. Pourovskii, B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, Phys. Rev. B **76**, 235101 (2007).
74. M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola et al., Phys. Rev. B **80**, 085101 (2009).
75. K. Haule, Phys. Rev. B **75**, 155113 (2007).
76. B. Amadon, J. Phys. Condens. Matter **24**, 075604 (2012).
77. I. A. Nekrasov, G. Keller, D. E. Kondakov et al., Phys. Rev. B **72**, 155106 (2005).
78. A. Sekiyama, H. Fujiwara, S. Imada et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 156402 (2004).
79. I. A. Nekrasov, K. Held, G. Keller et al., Phys. Rev. B **73**, 155112 (2006).
80. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **64**, 1429 (1973).
81. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136** 621 (1982).
82. H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937).
83. A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 870 (1969).
84. A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 518B (1969).
85. P. W. Anderson, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).

86. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
87. J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
88. J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
89. N. Binggeli, M. Altarelli, Phys. Rev. B **70**, 085117 (2004).
90. J. E. Medvedeva, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. J. Freeman, Phys. Rev. B **65**, 172413 (2002).
91. E. Pavarini, E. Koch, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. **101**, 266405 (2008).
92. R. Caciuffo, L. Paolasini, A. Sollier et al., Phys. Rev. B **65**, 174425 (2002).
93. J. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Interscience, New York (1963).
94. J. Kuneš, I. Leonov, M. Kollar et al., Eur. Phys. J. Spec. Topics **180**, 5 (2009).
95. M. T. Hutchings, E. J. Samuelsen, G. Shirane, K. Hirakawa, Phys. Rev. **188**, 919 (1969).
96. R. H. Buttner, E. N. Maslen, N. Spadaccini, Acta Crystallogr. Sect. B **46**, 131 (1990).
97. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. A **169**, 339 (1939).
98. H. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 963 (1980).
99. H. Hasegawa, D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett. **50**, 130 (1983).
100. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, A. V. Trefilov, J. Phys. Condens. Matter **5**, 8763 (1993).
101. A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **87**, 067205 (2001).
102. A. A. Katanin, A. I. Poteryaev, A. V. Efremov et al., Phys. Rev. B **81**, 045117 (2010).
103. I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **106**, 106405 (2011).
104. I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, Phys. Rev. B **85**, 020401 (2012).
105. I. Leonov, A. I. Poteryaev, Yu. N. Gornostyrev et al., Sci. Rep. **4**, 5585 (2014).
106. A. S. Belozеров, I. Leonov, V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **87**, 125138 (2013).
107. A. Hausoel, M. Karolak, E. Şaşoğlu et al., Nat. Commun. **8**, 16062 (2017).
108. J. Kuneš, I. Leonov, P. Augustinský et al., Eur. Phys. J. Spec. Topics **226**, 2641 (2017).
109. Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, A. L. Sutton, Proc. Roy. Soc. A **229**, 459 (1955).
110. R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Vol. 1, Interscience, New York (1963).
111. J. Neuhaus, W. Petry, A. Krimmel, Physica B **234-236**, 897 (1997).
112. J. Neuhaus, M. Leitner, K. Nicolaus et al., Phys. Rev. B **89**, 184302 (2014).
113. J. Zarestky, C. Stassis, Phys. Rev. B **35**, 4500 (1987).
114. S. Klotz, M. Braden, Phys. Rev. Lett. **85**, 3209 (2000).
115. W. Luo, B. Johansson, O. Eriksson et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **107**, 9962 (2010).
116. W. Petry, J. Phys. IV **5**, 2 (1995).
117. Y. Chen, C. L. Fu, K. M. Ho, B. N. Harmon, Phys. Rev. B **31**, 6775 (1985).
118. C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, University of Chicago Press, Chicago (1952).
119. X. Dai, S. Y. Savrasov, G. Kotliar et al., Science **300**, 953 (2003).
120. P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, S. P. Rudin, Phys. Rev. Lett. **100**, 095901 (2008).
121. N. D. Drummond, G. J. Ackland, Phys. Rev. B **65**, 184104 (2002).
122. N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
123. D. B. McWhan, J. P. Remeika, Phys. Rev. B **2**, 3734 (1970).
124. D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika et al., Phys. Rev. B **7**, 1920 (1973).
125. D. B. McWhan, T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **22**, 887 (1969).
126. D. B. McWhan, T. M. Rice, J. P. Remeika, Phys. Rev. Lett. **23**, 1384 (1969).
127. G. Keller, K. Held, V. Eyert et al., Phys. Rev. B **70**, 205116 (2004).
128. K. Held, G. Keller, V. Eyert et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 5345 (2001).
129. P. Hansmann, A. Toschi, G. Sangiovanni et al., phys. status solidi (b) **250**, 1251 (2013).
130. S. Lupi, L. Baldassarre, B. Mansart et al., Nat. Commun. **1**, 105 (2010).

131. A. I. Poteryaev, J. M. Tomczak, S. Biermann et al., Phys. Rev. B **76**, 085127 (2007).
132. D. Grieger, C. Piefke, O. E. Peil, F. Lechermann, Phys. Rev. B **86**, 155121 (2012).
133. D. Grieger, F. Lechermann, Phys. Rev. B **90**, 115115 (2014).
134. M. Schramme, Ph. D. Thesis, Universität Augsburg (2000).
135. S. K. Mo, J. D. Denlinger, H. D. Kim et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 186403 (2003).
136. O. Müller, J. P. Urbach, E. Goering et al., Phys. Rev. B **56**, 15056 (1997).
137. A. Jayaraman, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Phys. Rev. B **2**, 3751 (1970).
138. G. Kotliar, S. Murthy, M. J. Rozenberg, Phys. Rev. Lett. **89**, 046401 (2002).
139. S. R. Hassan, A. Georges, H. R. Krishnamurthy, Phys. Rev. Lett. **94**, 036402 (2005).
140. J. H. Park, L. H. Tjeng, A. Tanaka et al., Phys. Rev. B **61**, 11506 (2000).
141. D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice et al., Phys. Rev. Lett. **27**, 941 (1971).
142. S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, P. Metcalf et al., Phys. Rev. B **48**, 16841 (1993).
143. W. F. Brinkman, T. M. Rice, Phys. Rev. B **2**, 4302 (1970).
144. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
145. A. Fujimori, F. Minami, S. Sugano, Phys. Rev. B **29**, 5225 (1984).
146. G. K. Rozenberg, W. Xu, M. P. Pasternak, Z. Kristallogr. **229**, 210 (2014).
147. C. S. Yoo, B. Maddox, J. H. P. Klepeis et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 115502 (2005).
148. J. Kuneš, A. V. Lukoyanov, V. I. Anisimov et al., Nat. Mater. **7**, 198 (2008).
149. R. A. Fischer, A. J. Campbell, O. T. Lord et al., Geophys. Res. Lett. **38**, L24301 (2011).
150. M. P. Pasternak, R. D. Taylor, R. Jeanloz et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 5046 (1997).
151. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, V. V. Struzhkin, Phys. Rev. Lett. **109**, 086402 (2012).
152. V. Potapkin, L. Dubrovinsky, I. Sergueev et al., Phys. Rev. B **93**, 201110 (2016).
153. A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, Science **312**, 1205 (2006).
154. J. F. Lin, G. Vankó, S. D. Jacobsen et al., Science **317**, 1740 (2007).
155. H. Ozawa, F. Takahashi, K. Hirose et al., Science **334**, 792 (2011).
156. Z. X. Shen, D. S. Dessau, Phys. Rep. **253**, 1 (1995).
157. A. Fujimori, F. Minami, Phys. Rev. B **30**, 957 (1984).
158. G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
159. J. Kuneš, V. I. Anisimov, A. V. Lukoyanov, D. Vollhardt, Phys. Rev. B **75**, 165115 (2007).
160. I. Leonov, Phys. Rev. B **92**, 085142 (2015).
161. I. Leonov, L. Pourovskii, A. Georges, I. A. Abrikosov, Phys. Rev. B **94**, 155135 (2016).
162. I. Leonov, E. Greenberg, M. P. Belov et al., High Press. Res. **37**, 96 (2017).
163. F. C. Zhang, T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
164. Z. X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau et al., Phys. Rev. B **44**, 3604 (1991).

Глава 8

Трехмерные магнитные солитоны

А. Б. Борисов

Наука не отвечает на все вопросы
даже в кабинете следователя.

Хенрик Ягодзиньский, польский сатирик

Введение

Изучение различных магнитных структур началось в середине 70 годов прошлого столетия. Вначале аналитическими методами были исследованы одномерные доменные границы в ферромагнетике. В известном учебнике теоретической физики [1] приведено полученное С. В. Вонсовским и Л. Неелем в 1944 году решение для структуры доменной границы в кубическом кристалле, намагниченном в определенных направлениях. Исследование магнитных вихрей в ферромагнетиках и некоторых типов трехмерных магнитных солитонов было впервые проведено харьковской группой теоретиков во главе с А. М. Косевичем [2, 3]. С конца 60 годов XX века интенсивно исследовали двумерные цилиндрические магнитные домены [4] для энергонезависимой памяти, разработанной в Лаборатории Белла (Bell Laboratories) в 1967 году Э. Бобеком. Цилиндрические магнитные домены диаметром в десятые доли микрона, образуются в монокристаллических тонких пленках ферритов и гранатов, когда достаточно сильное магнитное поле направлено перпендикулярно поверхности пленки. За истекшее время теоретическое и экспериментальное исследование разнообразных одномерных, двумерных и трехмерных магнитных структур и их практическое применение является одной из актуальных проблем физики конденсированного состояния. В последние годы магнитные вихри в кристаллах без центра инверсии (киральные ферромагнетики), активно исследуются в области твердотельного магнетизма. В таких системах конкуренция между обменным взаимодействием и взаимодействием Дзялошинского—Мория, обусловленным спин-орбитальным взаимодействием, приводит к возникновению неколлинеарных или некомпланарных спиновых структур, таких как магнитные вихри, доменные стенки и спирали. Теоретически магнитные вихри с конечной энергией были предсказаны в нецентросимметричных магнитных кристаллах еще в 1989 году [5] и позднее были названы магнитными скирмионами [6]. По аналогии с вихревой решеткой Абрикосова в сверхпроводниках второго рода, А. Богданов с со-

авторами указали на возможность образования решетки скирмионов в определенном интервале магнитных полей в ряде нецентросимметричных кристаллов [7–10]. В 2010 году в экспериментах, выполненных группой Токуры на тонкой пленке $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ методами просвечивающей электронной микроскопии, обнаружена стабильная двумерная скирмионная решетка в широком диапазоне температур, вплоть до почти нулевой температуры [11]. После этой работы начались интенсивные исследования скирмионов и других текстур в объемных и тонкопленочных киральных магнетиках. Скирмионы характеризуются квантованным топологическим числом и привлекают значительное внимание исследователей, поскольку их своеобразная динамика во внешних полях содержит многообещающие свойства для приложений в спинтронике.

Глава спланирована следующим образом. В первых двух разделах, которые основаны на работах [12–16], в обменном приближении описаны различные типы трехмерных структур в магнитоупорядоченных средах, включая спиральные и кноидальные «ежи» (раздел 8.1). Как известно, спиральные структуры составляют важнейший и наиболее богатый класс пространственных структур в активных средах. Спиральные галактики, моллюски, спиральные волны в реакции Белоусова–Жаботинского являются типичными примерами. Активные среды характеризуются непрерывным притоком энергии от источника каждому физически малому элементу и ее диссипацией. Когда элементы локально связываются между собой в непрерывной среде, в ней при определенных условиях наблюдается образование различных стационарных или зависящих от времени пространственных структур, лежащих в основе самоорганизации в активных средах. В отсутствие притока энергии элементы физической системы являются пассивными, для каждого из них, как и для системы в целом, существует равновесное состояние с минимумом энергии. Поэтому сложные стационарные структуры в пассивных средах являются одновременно дефектами равновесного состояния. Это позволяет рассматривать стационарные трехмерные магнитные структуры как магнитные дефекты, возбуждаемые накачкой энергии в магнитоупорядоченные среды и релаксирующие к термодинамически равновесному состоянию за достаточно длительное время.

В разделе 8.2 на основе нелинейных уравнений теории Андреева–Волкова–Желтухина–Марченко исследованы пространственные структуры в многоподрешеточных антиферромагнетиках. Используемые подстановки не охватывают многообразия всех решений этих уравнений, но редуцируют их в тригональную систему для гармонических координат с простой геометрической интерпретацией. Для ее решения использован дифференциально-геометрический метод интегрирования. Вначале выполнено преобразование годографа, т. е. изменена роль зависимых и независимых переменных. Однако далее, в отличие от стандартного преобразования годографа, мы не заменяем производные полей, а определяем как их новые переменные, связанные с компонентами метрического тензора, индуцированного таким преобразованием. Тогда искомое уравнение переписывается в терминах компонент метрического тензора. Поскольку независимые переменные вначале были евклидовы, то тензор кривизны в терминах введенной метрики равен нулю. В итоге мы получаем самосогласованную систему уравнений для определения компонент метрического тензора. При этом уравнение нулевой кривизны оказывается главным уравнением, а искомая система уравнений ее редукциями. Их решение позволяет далее по формулам классической геометрии

найти решение искомого дифференциального уравнения в виде неявных функций. Такой дифференциально-геометрический подход, основанный на вложении нелинейного уравнения в частных производных в определенную дифференциальную связь в евклидовом пространстве, дает широкий класс пространственных структур, получение которых другими методами крайне затруднено. В итоге в многоподрешеточных магнетиках предсказаны новые пространственные текстуры, включающие вихри, солитоны, пространственные источники, нелокализованные структуры и структуры со степенью отображения, равной единице, сходные по некоторым своим свойствам с топологическими солитонами. Многие из этих решений определяются произвольными функциями.

В заключении раздела обсуждается возможная экспериментальная реализация найденных структур в антиферромагнетиках.

Остальная часть главы посвящена скирмионным структурам. В разделе 8.3 дано краткое введение в геликоидальные структуры в киральных магнетиках, включая их теоретическое описание на основе функционала Гинзбурга—Ландау, и результаты первых экспериментов обнаружения одномерных спиральных структур. В разделе 8.4 дано теоретическое описание [5—10] двумерной структуры скирмиона и скирмионной решетки в объемных кристаллах. В конце раздела приведены результаты наблюдения группой Токуры скирмионной решетки в реальном пространстве в тонкой пленке $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$. Полученная ими экспериментальная фазовая диаграмма магнитных структур в тонкой пленке указывает на существенные отличия от фазовых диаграмм в объемном кристалле. Результаты первых трехмерных расчетов киральных модулированных состояний в тонких пленках кубических гелимагнетиков изложены в разделе 8.5. Показано, что конические модуляции скирмионов и скирмионных решеток по толщине пленки обеспечивают конкретный механизм стабилизации этих структур в широком диапазоне магнитных полей и низких температур.

В разделе 8.6 изложены результаты работы [17], где с помощью компьютерного моделирования была изучена фазовая диаграмма пленки изотропного гелимагнетика и предсказано существование новой фазы (стопка спиновых спиралей) в определенной области магнитных полей и толщины пленки изотропного гелимагнетика. Структура и свойства нового частицеподобного состояния (кирального боббера) обсуждаются в разделе 8.7. В отличие от известных ранее магнитных локализованных структур (доменных границ, спиралей, скирмионов, вихрей) термодинамически стабильный киральный боббер формируется на границе раздела фаз или на поверхностях киральных магнетиков. В разделе 8.8 изложены результаты экспериментального обнаружения кирального боббера в тонких пластинах гелимагнетика FeGe методом внеосевой электронной голографии. Предложена новая концепция магнитной твердотельной памяти, основанная на кодировании потока данных цепью чередующихся магнитных скирмионов и киральных бобберов, которые играют роль битов «1» и «0». Результаты экспериментальных и теоретических исследований характера взаимодействия скирмионов между собой и с границами образца в нанополосках кирального магнетика FeGe описаны в разделе 8.9. Экспериментально показано, что выше некоторого критического магнитного поля характер взаимодействия скирмионов изменяется от притяжения к отталкиванию, что количественно согласуется с результатами микромагнитного моделирования.

8.1. Трехмерные спиральные структуры в ферромагнетике (обменное приближение). Точные решения

Трехмерные точечные дефекты — «ежи» (точки Блоха) экспериментально обнаружены и подробно теоретически исследованы в нематических жидких кристаллах [18, 19] и ферромагнетиках, где они разделяют два участка линии Блоха с различной магнитной полярностью или разным направлением поворота намагниченности [4].

В материалах с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД) точки Блоха образуются термической активацией или внешним магнитным полем на линии Блоха в областях, где приложенное поле компенсирует поле рассеяния. Зарождение «ежей» приводит к аннигиляции линий Блоха, необходимых для устойчивости ЦМД в больших полях смещений. Наличие (влияние) точек Блоха наиболее существенно в областях порядка магнитной длины, где обменная энергия значительно превышает энергию анизотропии и магнитостатическую энергию. В этих областях стационарные трехмерные магнитные структуры в обменном приближении определяются как решения уравнения

$$[\vec{m}, \Delta \vec{m}] = 0, \quad \vec{m}^2 = 1, \quad (8.1)$$

где \vec{m} — нормированный вектор намагниченности $\vec{M} = \vec{m}M_0$, M_0 — спонтанная намагниченность. Удобно параметризовать вектор \vec{m} в терминах полей $\Phi(x, y, z)$, $\theta(x, y, z)$:

$$\vec{m}(x, y, z) = \{\cos \Phi \sin \theta, \sin \theta \sin \Phi, \cos \theta\}.$$

Уравнение (8.1) инвариантно относительно группы $SO(3) \times SO(3)$ спиновых и пространственных вращений. Такая симметрия позволяет найти широкий класс точных решений. Конфигурации типа «ежей» отвечает (с точностью до поворотов и отражений) частное решение (рис. 8.1) этих уравнений:

$$\vec{m} = \frac{\vec{R}}{R}, \quad \vec{R} = \{x, y, z\}, \quad R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (8.2)$$

Топологическая классификация «ежей» основана на отображении замкнутой окружающей центр «ежа» поверхности σ (с координатами θ, φ) в пространство

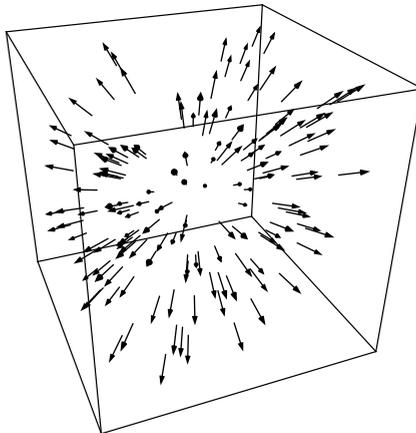


Рис. 8.1. Распределение вектора намагниченности в трехмерной структуре типа «ежа»

параметра порядка \mathbb{S}^2 [18]. Топологический заряд «ежа» (8.2) (степень отображения) Q :

$$Q = \frac{1}{4\pi} \iint (m[m_\theta, m_\varphi]) d\theta d\varphi \quad (8.3)$$

равен единице.

Аналитическое решение уравнения (8.1) возможно лишь в определенных классах решений. Для выделения одного из них нужно обобщить процедуру, предложенную в [13], и положить поле θ локально зависящим от вспомогательного поля $\theta(a)$, $a(x, y, z)$. Тогда непосредственными вычислениями нетрудно убедиться, что из уравнений

$$\theta''(a) = \frac{\sin 2\theta(a)}{2}, \quad (8.4)$$

$$\Delta a = 0, \quad \Delta \Phi = 0, \quad (\nabla a)^2 = (\nabla \Phi)^2, \quad \nabla a \nabla \Phi = 0 \quad (8.5)$$

для полей $\theta(a)$, a , Φ следуют уравнения (8.1). Уравнения (8.5) являются прямым обобщением условия аналитичности на трехмерный случай, т. к. при $D = 2$ они эквивалентны условию аналитичности функции $a+i\Phi$ относительно переменной $x+iy$. С геометрической точки зрения решение этих уравнений определяет две ортогональные гармонические ($\Delta a = \Delta \Phi = 0$) координатные поверхности с равными длинами нормалей. Системы типа (8.5) обсуждали в [20] для введения сопряженных гармонических функций в трехмерном пространстве.

Удобно ввести комплексные переменные $X = x+iy$, $Y = x-iy$ и записать систему (8.5) в виде двух уравнений

$$4\Omega_{,XY} + \Omega_{,zz} = 0, \quad 4\Omega_{,X}\Omega_{,Y} + \Omega_{,z}^2 = 0 \quad (8.6)$$

для комплексной функции $\Omega = a + i\Phi$. Исключение $\Omega_{,z}$ из этой системы приводит к уравнению второго порядка

$$\Omega_{,XX}\Omega_{,Y}^2 + \Omega_{,YY}\Omega_{,X}^2 - 2\Omega_{,XY}\Omega_{,Y}\Omega_{,X} = 0. \quad (8.7)$$

Это уравнение инвариантно к преобразованиям $\Omega \rightarrow f(\Omega)$ с произвольной функцией f . Поэтому для его решения удобно ввести новое поле Γ заменой $\Omega_{,Y} = \Gamma\Omega_{,X}$. Тогда (8.6)–(8.7) редуцируется в систему уравнений

$$\Omega_{,Y} = \Gamma\Omega_{,X}, \quad \Omega_{,z} = 2i\sqrt{\Gamma}\Omega_{,X}. \quad (8.8)$$

Поле Γ удовлетворяет замкнутой системе уравнений

$$\Gamma_{,Y} = \Gamma\Gamma_{,X}, \quad \Gamma_{,z} = 2i\sqrt{\Gamma}\Gamma_{,X}, \quad (8.9)$$

из которых сразу следует, что поле Ω является аналитической функцией поля Γ :

$$\Omega = F(\Gamma). \quad (8.10)$$

Система (8.9) есть система нелинейных уравнений первого порядка с разделенными переменными, поэтому поле $\Gamma(X, Y, z)$ определяется решением неявного уравнения

$$G(\Gamma, X + Y\Gamma + 2i\sqrt{\Gamma}z) = 0 \quad (8.11)$$

с произвольной функцией G . Отметим, что прообразу точки ($\theta = \text{const}$, $\Phi = \text{const}$), на сфере вектора намагниченности отвечает постоянное комплексное число Γ и,

следовательно, прямая линия в трехмерном пространстве. Поэтому для найденных решений инвариант Хопфа, определяемый коэффициентом зацепления прообразов двух точек на сфере, равен нулю. В общем случае решения (8.11) неоднозначны. Проанализируем многообразие однозначных решений, когда поле $\Gamma(X, Y, z)$ определяется уравнением $X + Y\Gamma + 2iz\sqrt{\Gamma} = 0$. В этом случае Ω есть произвольная аналитическая функция

$$\Omega = a + i\Phi = F(\omega), \quad \omega = \operatorname{tg}(\Theta/2) \exp(i\varphi) \quad (8.12)$$

комплексной переменной ω — стереографической проекции сферы единичного радиуса в трехмерном пространстве ($x = r \sin \Theta \cos \varphi$, $y = r \sin \Theta \sin \varphi$, $z = r \cos \Theta$) на комплексную плоскость ω .

Обсудим магнитные структуры при выборе решения $\theta(a)$ для уравнения маятника (8.4) в виде решетки солитонов

$$\cos \Theta = \operatorname{sn}\left(\frac{a}{k}, k\right) \quad (0 < k < 1), \quad (8.13)$$

где использована эллиптическая функция Якоби (эллиптический синус) с модулем k .

В случае $k \neq 1$ зададим Ω потенциалом вихресточника: $\Omega = a + i\Phi = (\alpha + i\beta) \ln \omega$ ($\alpha, \beta \in \mathbb{R}$). Тогда решение представляет линейный дефект с сингулярными значениями m_x, m_y вдоль оси Oz . При обходе вокруг линии сингулярностей, из требования однозначности намагниченности следует, что изменение поля Φ должно быть равно $2\pi Q$ ($Q \in \mathbb{Z}$), а изменение δa поля a : $\delta a = 4kKS$ ($S \in \mathbb{Z}$) определено периодом $4K$ ($K = K(k)$ — полный эллиптический интеграл первого рода) эллиптической функции $\operatorname{sn}(u, k)$. Это условие определяет вид коэффициентов α, β . В итоге дефект характеризуется целочисленными значениями S, Q и выражение для его z -компоненты намагниченности и азимутального угла имеет следующий вид:

$$\cos \theta = \operatorname{sn}\left[\frac{Q}{k} \ln\left(\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}\right) - \frac{2SK\varphi}{\pi}\right], \quad (8.14)$$

$$\Phi = Q\varphi + \frac{2kKS}{\pi} \ln\left(\operatorname{tg}\frac{\Theta}{2}\right). \quad (8.15)$$

Случаю $S = 0$ соответствует магнитная структура «кноидальный ёж», который состоит из бесконечной совокупности доменов. В шаровых слоях $\Theta \in (\Theta_p, \Theta_{p+1/2})$, $\varphi \in [0, 2\pi]$, ($p \in \mathbb{Z}$, $\operatorname{tg}(\Theta_p/2) = \exp(4pkK/Q)$) величина m_z принимает положительные значения, и в слоях $\Theta \in (\Theta_{p-1/2}, \Theta_p)$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ — отрицательные. В экваториальной плоскости $z = 0$ распределение намагниченности совпадает с планарным вихрем. В плоскостях $z = h = \operatorname{const}$ распределение намагниченности соответствует системе кольцевых доменов — двумерной магнитной мишени с

$$\cos \theta = \operatorname{sn}\left[\frac{Q}{k} \ln \frac{r}{h + \sqrt{r^2 + h^2}}, k\right]$$

и вихревым характером полей m_x, m_y . График для m_z компоненты намагниченности в плоскости $z = 8$ приведен на рисунке 8.2.

В предельном случае, когда $k \rightarrow 1$, $\operatorname{sn} u \rightarrow \operatorname{tg} u$, шаровой слой $\theta \in (\theta_{-1/4}, \theta_{1/4})$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ около экватора увеличивается и покрывает всю сферу. Тогда решения

$$\Theta = 2 \operatorname{arctg}\left[\operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right)^Q\right], \quad \Phi = Q\varphi \quad (8.16)$$

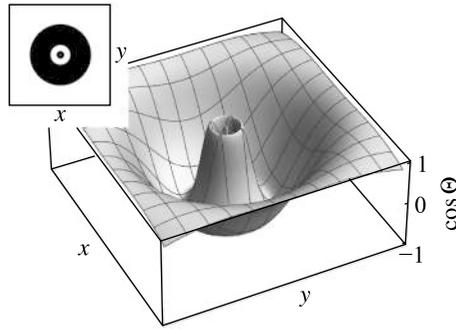


Рис. 8.2. Распределение $\cos \theta$ в «кноидальном еже» в плоскости $z = 8$ ($k = 1/3$, $Q = 1$). На вставке показаны домены с отрицательными (темные области) или положительными (светлые области) значениями $\cos \theta$

описывают «ежи» с топологическим зарядом Q , и были получены ранее из соответствующих уравнений дуальности в [21].

Энергия

$$H = \int \nabla \vec{m} \nabla \vec{m} d^3 x$$

«кноидального ежа» расходится при $\Theta \rightarrow 0$, и интеграл (как и в случае вихревого кольца в сверхтекучей жидкости) должен быть обрезан на значениях Θ порядка d/L , отвечающим атомным расстояниям d . С логарифмической точностью

$$H = \pi \frac{1 - k^2}{k^2} Q^2 L \ln \frac{L}{d},$$

где L — размер системы.

Структуры (8.14) и (8.15) при $S \neq 0$ уместно назвать «спиральными ежами». В них z -компонента намагниченности принимает постоянное значение $\cos \theta = \text{sn } C$ на геликоидальных поверхностях:

$$z = \pm r \text{ sh} \left[\frac{2\varphi K k S}{\pi Q} + \frac{Ck}{Q} \right]$$

(рис. 8.3), проходящих через начало координат, на спиралях

$$r = \pm h / \text{sh} \left[\frac{2\varphi K k S}{\pi Q} + \frac{Ck}{Q} \right]$$

в плоскости $z = h$.

Ширина доменов увеличивается с увеличением k . Вдали от сингулярной нити, где $z = h \ll r = \sqrt{x^2 + y^2}$, поле m_z приближенно равно

$$\text{sn} \left(-\frac{Qh}{kr} - \frac{2K\varphi S}{\pi}, k \right)$$

и представляет гиперболическую спираль. Параметр S характеризует число заходов спирали, а направление ее закручивания определяется знаком произведения Q на S . График m_z для однозаходной и двухзаходной спирали при конечных значениях z приведен соответственно на рисунках 8.4 и 8.5. Видно, что при $S = 1$ «спиральный ёж» представляет собой два спиральных домена с противоположным направлениям намагниченности, разделенных двумя спиралями.

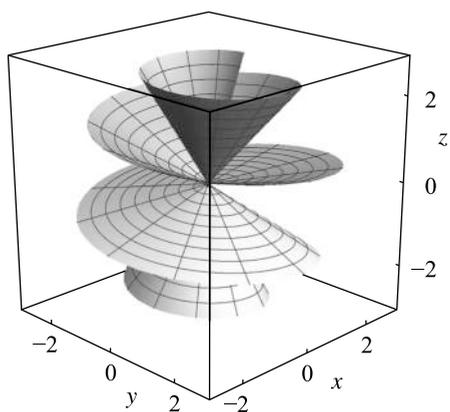


Рис. 8.3. Геликоидальная поверхность постоянных значений m_z компоненты для «спирального ежа» при $k = 0.125$, $S = 1$, $Q = 1$

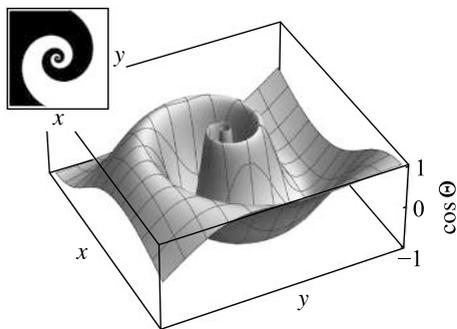


Рис. 8.4. Структура «спирального ежа» ($k = 1/4$, $S = 1$, $Q = 1$) при $z = 5$

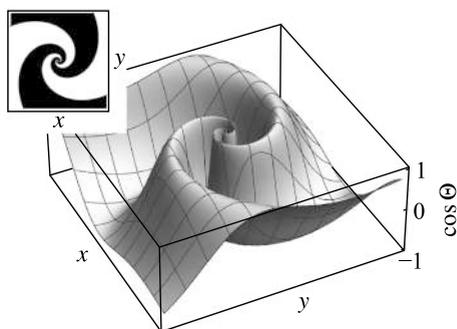


Рис. 8.5. Структура «спирального ежа» ($k = 1/4$, $S = 2$, $Q = 1$) при $z = 5$

При $k \rightarrow 1$ ширина доменных границ стремится к нулю, спираль — к прямой линии, и в плоскости $z = h$ «спиральный ёж» приближается к двум доменам (с постоянными значениями намагниченности в них) $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$. Структура (8.14), (8.15) при $Q = 0$ имеет интересную особенность: распределение m_z в ней зависит только от полярного угла φ , распределение Φ — от угла Θ (рис. 8.6).

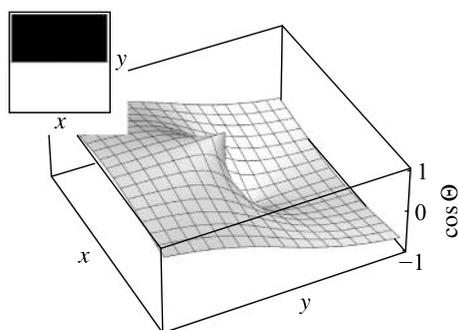


Рис. 8.6. Магнитная структура с $k = 1/4$, $S = 1$, $Q = 0$ при $z = 5$

Такая структура, названная Q -спиралью, будет встречаться далее при обсуждении дипольных конфигураций. Для системы взаимодействующих «спиральных ежей» функцию Ω выберем в виде

$$\Omega = \sum_{j=1}^n A_j \ln \left(\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \exp(i\varphi) - c_j \right).$$

Полагая комплексные постоянные c_j равными $\operatorname{tg} \Theta_j/2 \exp(i\varphi_j)$ и определяя A_j из условий однозначности, мы получаем общее однозначное решение для системы взаимодействующих «спиральных ежей» в виде

$$\Omega = a + i\Phi = \sum_{j=1}^n \left(\frac{2ikK}{\pi} S_j + Q_j \right) \ln \left(\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \exp(i\varphi) - \operatorname{tg} \frac{\Theta_j}{2} \exp(i\varphi_j) \right) + w(\omega). \quad (8.17)$$

Оно характеризуется произвольной мероморфной функцией $w(\omega)$, параметром k , целочисленными значениями S_j , Q_j , произвольными вещественными постоянными θ_j , φ_j и содержит набор сингулярных лучей, исходящих из начала координат, под углами θ_j , φ_j ($j = 1, \dots, n$). Обсудим структуру диполей с

$$a + i\Phi = \left(\frac{2ikK}{\pi} S_1 + Q_1 \right) \ln \left[\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \exp(i\varphi) \right] + \left(\frac{2ikK}{\pi} S_2 + Q_2 \right) \ln \left[\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \exp(i\varphi) - \operatorname{tg} \frac{\Theta_2}{2} \exp(i\varphi_2) \right]. \quad (8.18)$$

Поскольку «спиральный ёж» характеризуется двумя целыми числами (S , Q), структура диполей из них имеет более разнообразный характер, чем для вихревых структур. Рассмотрим в качестве примера некоторые типы диполей. В отличие от многоинстантонных решений, энергия многоспиральных конфигураций зависит от расстояний между центрами «спиральных ежей», что приводит к их взаимодействию. Рассмотрим в качестве примера некоторые типы диполей, состоящих из «спиральных ежей» с числами (S_1 , Q_1) и (S_2 , Q_2). В плоскости $z = \operatorname{const}$ на больших расстояниях такой диполь трансформируются в определенную спиральную конфигурацию с числами ($S_1 + S_2$, $Q_1 + Q_2$). Диполь, состоящий из двух «спиральных

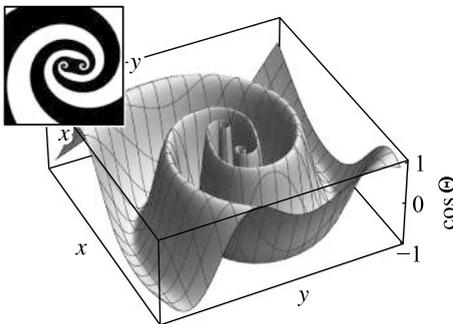


Рис. 8.7. Диполь, состоящий из двух однозаконных «спиральных ежей» и образующий на больших расстояниях двухзаконную спираль, $\Theta_2 = \pi/16$, $\varphi_2 = 0$, $z = 5$, $k = 1/4$, $S_1 = S_2 = 1$, $Q_1 = Q_2 = 1$

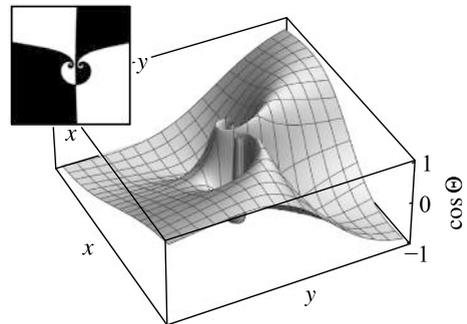


Рис. 8.8. Диполь, состоящий из двух однозаконных «спиральных ежей» и образующий на больших расстояниях Q -спираль, $\Theta_2 = \pi/16$, $\varphi_2 = 0$, $z = 5$, $k = 1/4$, $S_1 = S_2 = 1$, $Q_1 = -Q_2 = 1$

ежей» с числами $(1, 1)$, образует на больших расстояниях двухзаходную спираль (рис. 8.7).

Диполь с $(1, 1)$ и $(1, -1)$ на больших расстояниях есть структура $(2, 0)$ Q -спирали (рис. 8.8) и т. д.

Описанные выше спиральные трехмерные структуры могут зарождаться на линейных дефектах немагнитной природы и наблюдаться в тонких магнитных пленках с большим фактором качества и малым значением константы одноосной анизотропии. Влияние последней изменит конфигурацию «ежей» на расстояниях порядка магнитной длины от сингулярной нити.

8.2. Пространственные структуры в многоподрешеточных антиферромагнетиках

В обычно используемой феноменологической теории сложные магнитные структуры рассматриваются как совокупность вставленных друг в друга магнитных подрешеток. При континуальном описании каждая магнитная подрешетка характеризуется средней плотностью магнитного момента \vec{M}_j , где j -номер подрешетки. В длинноволновом приближении для анализа динамики и магнитных пространственных структур такой подход является малоэффективным. Когда в магнитной системе основную роль играют обменные взаимодействия, можно избежать использования большого числа магнитных подрешеток и найти более простые эффективные уравнения динамики [22–26]. Макроскопическая динамика магнетиков может быть описана на основе следующего общего свойства магнитоупорядоченных состояний. Возникновение таких состояний всегда сопровождается явлением спонтанного нарушения симметрии обменных взаимодействий — гамильтониан обменных взаимодействий инвариантен относительно любого поворота всех спинов на один и тот же угол, но никакая магнитная структура не является инвариантной относительно всех таких поворотов: существуют макропараметры (макроскопические мультипольные моменты), которые не инвариантны относительно поворота всех спинов на один и тот же угол. Зависящие от координат и времени локальные повороты спинов, изменяющие равновесные значения макровеличин, представляют элементарные магнитные возбуждения системы. Вследствие близкого характера обменных сил, энергия этих элементарных возбуждений (магнонов) обращается в нуль при импульсе, стремящемся к нулю. Поскольку в обменном приближении спиновые волны являются голдстоуновскими возбуждениями, к ним применим общий теоретико-групповой метод описания голдстоуновских возбуждений — метод феноменологических лагранжианов [24]. Он исходит из предположения, что голдстоуновские частицы полностью восстанавливают симметрию, обусловленную вырождением основного состояния. Математически это формулируется как требование точной инвариантности феноменологического лагранжиана, описывающего взаимодействия голдстоуновских частиц, относительно группы нарушенной симметрии (в данном случае относительно вращений всех спинов на один и тот же угол). Требование инвариантности определяет лагранжиан голдстоуновских возбуждений с точностью до небольшого числа феноменологических констант. Согласно теории Андреева—Марченко [22, 27] и Волкова—Желтухина [23], наиболее общее выражение для длинноволнового феноменологического лагранжи-

ана, инвариантное относительно группы SO(3) спиновых вращений имеет вид

$$L = \frac{-c_{ik,lm}\omega_{i,l}\omega_{k,m} + a_{ik}\omega_{i,t}\omega_{k,t}}{2}. \quad (8.19)$$

Здесь

$$\omega_{i,l} = -i \operatorname{Sp} \left(G^{-1} \frac{\partial G}{\partial x_l} \sigma_i \right), \quad \omega_{i,t} = -i \operatorname{Sp} \left(G^{-1} \frac{\partial G}{\partial t} \sigma_i \right)$$

и зависящая от координат и времени $x_\mu = (t, x, y, z)$ матрица G является элементом группы SU(2). Этот Лагранжиан совпадает с

$$L = \frac{1}{2} \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial G^{-1}}{\partial x_\mu} \frac{\partial G}{\partial x^\mu} \right) \quad (8.20)$$

при $c_{ik,lm} = \delta_{ik}\delta_{lm}$, $a_{ik} = \delta_{ik}$. Этому условию удовлетворяет, например, магнитная структура антиферромагнетика UO₂ [25, 26], где обменная структура описывается тремя взаимно ортогональными антиферромагнитными векторами $\vec{l}_v^{(0)}$ ($v = 1, 2, 3$), направленными вдоль ребер куба:

$$\vec{l}_1^{(0)} = (1, 0, 0), \quad \vec{l}_2^{(0)} = (0, 1, 0), \quad \vec{l}_3^{(0)} = (0, 0, 1). \quad (8.21)$$

В возбужденных состояниях антиферромагнетика, характеризующихся углами Эйлера, антиферромагнитные вектора \vec{l}_v имеют компоненты

$$l_{sv} = D_{sk} l_{kv}^0, \quad (8.22)$$

где D — зависящая от координат и времени трехмерная матрица вращений.

Модель (8.20) является конформно-инвариантной и интегрируемой методом обратной задачи рассеяния в пространстве $(2, 0)$ и $(1, 1)$ [28, 29]. В трехмерном случае выявление пространственных структур крайне затруднено из-за нелинейности уравнений с триплетом полей. В этом разделе мы находим широкий класс решений модели (8.20) с помощью специальных подстановок, которые показывают глубокую связь этой модели с задачами классической дифференциальной геометрии. В параметризации Эйлера матрицы G :

$$G = \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{b+c}{2}i\right)\cos\frac{\theta}{2} & \exp\left(-\frac{-b+c}{2}i\right)i\sin\frac{\theta}{2} \\ \exp\left(\frac{-b+c}{2}i\right)i\sin\frac{\theta}{2} & \exp\left(-\frac{b+c}{2}i\right)\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (8.23)$$

углами θ ($0 \leq \theta \leq \pi$), b ($0 \leq b \leq 2\pi$), c ($0 \leq c \leq 2\pi$) получаем уравнения

$$\begin{aligned} \Delta b + \cos\theta\Delta c - \sin\theta\vec{\nabla}c\vec{\nabla}\theta &= 0, \\ \Delta c + \cos\theta\Delta b - \sin\theta\vec{\nabla}b\vec{\nabla}\theta &= 0, \\ \Delta\theta + \sin\theta\vec{\nabla}b\vec{\nabla}c &= 0. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Широкие классы решений модели (8.24) в стационарном случае могут быть получены посредством следующих подстановок:

1) Эти уравнения выполняются, если поля (θ, b, c) удовлетворяют простой и компактной системе уравнений:

$$\Delta b = \Delta c = \Delta\theta = 0, \quad (8.25)$$

$$\vec{\nabla}_c \vec{\nabla} \theta = \vec{\nabla} b \vec{\nabla} \theta = \vec{\nabla} b \vec{\nabla} c = 0, \quad (8.26)$$

инвариантной к перестановкам θ , b , c и координат x , y , z . Векторные поля $\vec{\nabla} c$, $\vec{\nabla} b$ и $\vec{\nabla} \theta$ являются нормальными к поверхностям $b = \text{const}$, $c = \text{const}$ и $\theta = \text{const}$, пересекающимися друг с другом под прямым углом. С геометрической точки зрения решение системы (8.25) и (8.26) определяет триортогональные гармонические координатные поверхности. Начиная с фундаментальной монографии [30], триортогональную систему координат обсуждали во многих монографиях по дифференциальной геометрии. Проблема построения всех триортогональных систем координат имеет длительную историю и была решена недавно В. Е. Захаровым в рамках обратной задачи рассеяния [31]. Условие гармоничности (8.25) является нетривиальной редукцией уравнений Ляме и соответствующей ей $U - V$ пары.

2) Для второй подстановки положим поле θ локально зависящим $\theta = \theta(a)$ от вспомогательного поля $a(\vec{r})$. Тогда непосредственными вычислениями нетрудно убедиться, что из уравнений

$$\theta''(a) = \sin \theta(a), \quad (8.27)$$

$$\Delta b = \Delta a = \Delta c = 0, \quad (8.28)$$

$$\vec{\nabla}_c \vec{\nabla} a = 0, \quad \vec{\nabla} b \vec{\nabla} a = 0, \quad (\vec{\nabla} a)^2 = \vec{\nabla} b \vec{\nabla} c \quad (8.29)$$

для полей $\theta(a)$, a , b , c , следуют уравнения (8.24).

3) Наконец, используем обобщение анзаца, предложенного ранее. Разложение матрицы $G = n_j \sigma_j + n_0 \sigma_0$ по матрицам Паули σ_j ($j = 1, 2, 3$) и единичной матрице (σ_0) позволяет представить (8.20) как модель n -поля ($n \in \mathbb{S}^3$), $n_\mu = (n_0, \vec{n})$ со связью $\vec{n}^2 + n_0^2 = 1$ в виде

$$L = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{n}}{\partial x_\mu} \frac{\partial \vec{n}}{\partial x^\mu} + \frac{\partial n_0}{\partial x_\mu} \frac{\partial n_0}{\partial x^\mu} \right). \quad (8.30)$$

В стационарном случае уравнения, которые следуют из (8.30) имеют простой вид

$$\Delta n_\mu = 0 \quad (\mu = 0, 1, 2, 3). \quad (8.31)$$

Пусть поля n_μ локально зависят от вспомогательных полей $\alpha(\vec{r})$, $\beta(\vec{r})$: $n_\mu = n_\mu(\alpha, \beta)$. Нетрудно убедиться, что поле $n_\mu(\alpha, \beta)$ будет удовлетворять снова уравнению n -поля в двумерном пространстве (α, β) :

$$n_{\mu, \alpha\alpha} + n_{\mu, \beta\beta} = 0, \quad (8.32)$$

если (α, β) поля удовлетворяют уравнениям

$$\Delta \beta = \Delta \alpha = 0, \quad (8.33)$$

$$\vec{\nabla} \beta \vec{\nabla} \alpha = 0, \quad (\vec{\nabla} \alpha)^2 = (\vec{\nabla} \beta)^2. \quad (8.34)$$

Таким образом, предложенные подстановки приводят к новым задачам дифференциальной геометрии — введению новых систем координат с условиями (8.26), (8.29), (8.34). Хотя общее решение уравнений (8.25), (8.27)–(8.28), (8.33) нетрудно записать, учет остальных условий после этого встречает непреодолимые трудности. Их можно избежать, если использовать дифференциально-геометрический метод интегрирования, который редуцирует искомые задачи к уравнениям от меньшего количества новых независимых переменных.

Для применения этого метода используем вначале преобразование годографа. Обозначим $y_1 = x$, $y_2 = y$, $y_3 = z$ и $x_1 = \theta$, $x_2 = b$, $x_3 = c$. Поменяем роль зависимых и независимых переменных и будем искать

$$y_i = y_i(x_1, x_2, x_3) \quad (i = 1, 2, 3)$$

как функции x_1, x_2, x_3 . На геометрическом языке такая зависимость означает введение криволинейной системы координат с элементом длины

$$ds^2 = dy_i dy_i = g_{ik} dx_i dx_k$$

в евклидовое пространство с координатами y_1, y_2, y_3 (здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам). Метрический тензор g_{ik} и ему обратный g^{ik} равны соответственно

$$g_{ik} = \frac{\partial y_p}{\partial x_i} \frac{\partial y_p}{\partial x_k}, \quad g^{ik} = \frac{\partial x_i}{\partial y_p} \frac{\partial x_k}{\partial y_p}. \quad (8.35)$$

Приведем для удобства и полноты изложения необходимые сведения из дифференциальной геометрии. В криволинейной системе координат в каждой точке $\vec{r} = (y_1, y_2, y_3) = \vec{r}(x)$ определен локальный базис $\vec{e}_i = \vec{r}_{,i}$ ($\vec{r}_{,i} = \partial \vec{r} / \partial x_i$), изменение которого в пространстве в векторном

$$\vec{e}_{i,j} = \Gamma_{ij}^k \vec{e}_k \quad (8.36)$$

и координатном виде

$$y_{n,i,j} = \Gamma_{ij}^k y_{n,k} \quad (8.37)$$

определяется символами Кристоффеля

$$\Gamma_{ij}^k = \frac{1}{2} g^{kn} (g_{in,j} + g_{jn,i} - g_{ij,n}). \quad (8.38)$$

Условие интегрируемости системы (8.36) (условие евклидовости пространства) приводит к обращению в нуль тензора Римана R_{prsi} :

$$R_{prsi} = 0, \quad (8.39)$$

$$R_{prsi} = \frac{\partial \Gamma_{p,ri}}{\partial x_s} - \frac{\partial \Gamma_{p,rs}}{\partial x_i} + \Gamma_{rs}^m \Gamma_{m,pi} - \Gamma_{ri}^m \Gamma_{m,ps}, \quad (8.40)$$

где $\Gamma_{m,ps} = g_{mn} \Gamma_{ps}^n$. Отметим важное соотношение

$$\frac{\partial^2 x_p}{\partial y_i \partial y_j} = -\Gamma_{ks}^p \frac{\partial x_k}{\partial y_i} \frac{\partial x_s}{\partial y_j}, \quad (8.41)$$

которое нетрудно вывести дифференцированием тождества

$$\frac{\partial y_p}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial y_n} = \delta_{pn}$$

по переменной x_j и используя уравнение (8.37).

Применим методы классической геометрии для решения уравнений (8.25) и (8.26). Из (8.26) следует, что дважды контравариантный метрический тензор $g^{ik} = (g^{-1})_{ik}$, зависящий от x_1, x_2, x_3 , имеет диагональный вид ($g^{12} = g^{13} = g^{23} = 0$):

$$g^{-1} = \begin{pmatrix} 1/H_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/H_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/H_3^2 \end{pmatrix}, \quad (8.42)$$

где H_i^2 ($i = 1, 2, 3$) — диагональные компоненты метрического тензора g_{ik} . Далее, в отличие от стандартного преобразования годографа, будем рассматривать H_i как новые независимые поля и запишем для них соответствующие уравнения. Условие (8.39) дает шесть уравнений Ляме для определения функций H_i . Чтобы записать их кратко, введем символы Дарбу

$$\beta_{ij} = \frac{1}{H_i} \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \quad (i \neq j).$$

Тогда уравнения Ляме примут следующий вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta_{ij}}{\partial x_i} + \frac{\partial \beta_{ij}}{\partial x_i} + \beta_{ik} \beta_{jk} &= 0, \\ \frac{\partial \beta_{ij}}{\partial x_k} + \beta_{ik} \beta_{kj} &= 0, \end{aligned} \quad (8.43)$$

где индексы i, j, k различны и равны одному из чисел 1, 2, 3. Эти уравнения учитывают условие ортогональности (8.26) и евклидовость независимых переменных x, y, z , зависящих от полей θ, b, c . Требование гармоничности этих полей является редукцией уравнений Ляме. Из (8.41) сразу следует, что уравнения (8.25) записываются как нелинейные уравнение первого порядка:

$$g^{jk} \Gamma_{i,jk} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8.44)$$

для полей H_i , где $\Gamma_{i,jk}$ — символы Кристоффеля для метрики (8.42). Таким образом, решение уравнений (8.25) и (8.26) сведено к геометрической задаче: определению системы координат с метрикой (8.42) в евклидовом пространстве с дополнительными условиями, т. е. решению уравнения (8.43) для H_1, H_2, H_3 с редукциями (8.44). Если метрический тензор известен, то зависимость $y_i = y_i(x_1, x_2, x_3)$ ($i = 1, 2, 3$) и, следовательно, полей θ, b, c от x, y, z можно найти интегрированием переопределенной, но линейной системы (8.37). Полное решение этой задачи приведено в статье [16].

Из системы (8.44) сразу следует, что величины $(H_1 H_2 H_3 / H_i^2)$ не зависят от переменной x_i ($i = 1, 2, 3$). В итоге диагональные компоненты метрического тензора факторизуются

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{\sqrt{F_2(x_1, x_3)} \sqrt{F_3(x_1, x_2)}}, & H_2 &= \frac{1}{\sqrt{F_1(x_2, x_3)} \sqrt{F_3(x_1, x_2)}}, \\ H_3 &= \frac{1}{\sqrt{F_1(x_2, x_3)} \sqrt{F_2(x_1, x_3)}} \end{aligned} \quad (8.45)$$

функциями F_i ($i = 1, 2, 3$) уже от двух переменных. Подставляя эти соотношения в уравнения Ляме (8.43), получаем шесть уравнений для определения полей F_i . Первые три уравнения имеют вид

$$-F_1 F_{2,x_1} F_{3,x_2} + F_{1,x_2} (F_3 F_{2,x_1} - F_2 F_{3,x_1}) = 0, \quad (8.46)$$

и циклическая перестановка индексов 1, 2, 3. Вторая группа уравнений содержит частные производные второго порядка:

$$\begin{aligned} -2(F_3 F_{1,x_2}^2 + F_2 F_{1,x_3}^2) + F_1 (2F_3 F_{1,x_2,x_2} + \\ + 2F_2 F_{1,x_3,x_3} + F_{1,x_3} F_{2,x_3} - F_{2,x_1} F_{3,x_1} + F_{1,x_2} F_{3,x_2}) = 0, \end{aligned} \quad (8.47)$$

и циклическая перестановка индексов 1, 2, 3. Полное решение уравнений (8.46), (8.47), приведено в статье [18]. Здесь мы приведем только одно решение, когда поля F_i зависят от полей μ, ν, λ

$$\lambda = \frac{\operatorname{cn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right)^2}{\operatorname{sn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right)^2}, \quad \mu = -\left(\frac{\operatorname{cn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right)^2 k_1^2}{\operatorname{dn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right)^2}\right), \quad \nu = -\operatorname{dn}\left(\frac{c}{c_3}, k\right)^2 \quad (8.48)$$

следующим образом:

$$F_1 = \frac{c_2 c_3}{(\mu - \nu) c_1}, \quad F_2 = \frac{c_1 c_3}{(-\lambda + \nu) c_2}, \quad F_3 = \frac{c_1 c_2}{(-\lambda + \mu) c_3}. \quad (8.49)$$

Здесь $k_1 = \sqrt{1 - k^2}$, k — модуль эллиптических функций Якоби, c_i ($i = 1, 2, 3$) — постоянные. Из уравнений (8.37) получаем решение для θ, b, c в неявном виде:

$$x = \frac{k \operatorname{sn}\left(\frac{c}{c_3}, k\right)}{\operatorname{dn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right) \operatorname{sn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right)}, \quad y = -\frac{k \operatorname{cn}\left(\frac{c}{c_3}, k\right) \operatorname{dn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right) \operatorname{sn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right)}{\operatorname{dn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right) \operatorname{sn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right)},$$

$$z = \frac{\operatorname{cn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right) \operatorname{cn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right) \operatorname{dn}\left(\frac{c}{c_3}, k\right)}{\operatorname{dn}\left(\frac{b}{c_2}, k_1\right) \operatorname{sn}\left(\frac{\theta}{c_1}, k\right)}. \quad (8.50)$$

Отсюда следует, что поля μ, ν, λ являются общими эллипсоидальными координатами (эллиптическими координатами в пространстве) [32–34], если они изменяются в интервалах

$$\{-1 < \nu < -1 + k^2 < \mu < 0 < \lambda < \infty\}. \quad (8.51)$$

Положим

$$\left\{ c_1 = \frac{\pi}{K(k)}, \quad c_2 = \frac{\pi}{K(k_1)}, \quad c_3 = \frac{\pi}{2K(k)} \right\}, \quad (8.52)$$

где $K(k)$ — полный эллиптический интеграл первого рода. Тогда отображение (8.63)–(8.65) группового многообразия $SU(2)$ в \mathbb{R}^3 взаимно однозначно и имеет степень отображения, равную единице [35]. Из (8.63) мы получаем соотношения симметрии

$$b(x, y, z) = -b(x, y, -z) + 2\pi, \quad c(x, y, z) = -c(x, -y, z) + \pi = c(-x, -y, z) + \pi,$$

которые сразу определяют области значений и определений полей b, c :

$$0 < b < \pi \quad (z > 0), \quad \pi < b < 2\pi \quad (z < 0), \quad 0 < c < \pi/2 \quad (x > 0, y < 0),$$

$$\pi/2 < c < \pi \quad (x > 0, y > 0), \quad \pi < c < 3\pi/2 \quad (x < 0, y > 0),$$

$$3\pi/2 < c < 2\pi \quad (x < 0, y < 0). \quad (8.53)$$

Отсюда следует, что поле b равно π при $z = 0$, поле c имеет нетривиальную структуру вихревой нити, расположенной по оси Oz , со скачком поля 2π в полуплоскости $x = 0, y < 0$. Заметим, что при $z = 0$ и $k = 0$ поле c совпадает с полярным углом $\varphi + 1/2\pi$, поскольку в этом случае

$$x = \frac{\sin c}{\sin(\theta/2)}, \quad y = -\frac{\cos c}{\sin(\theta/2)}.$$

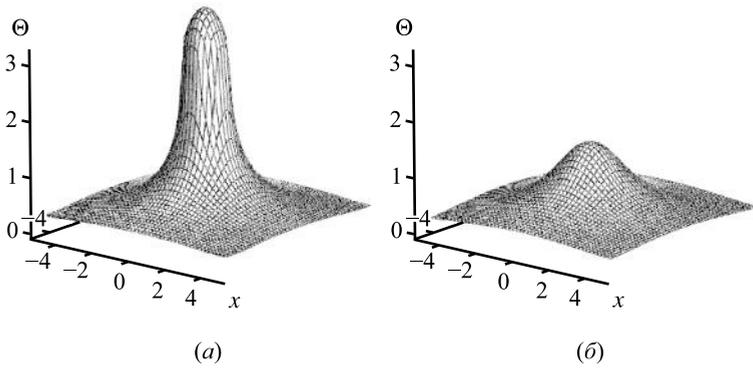


Рис. 8.9. Локализованная структура поля $\theta(x, y, z)$ в текстуре, связанной с триортогональной гармонической системой координат ($k = 0.3$). Показаны солитоны при $z = 0$ (а) и $z = 1$ (б)

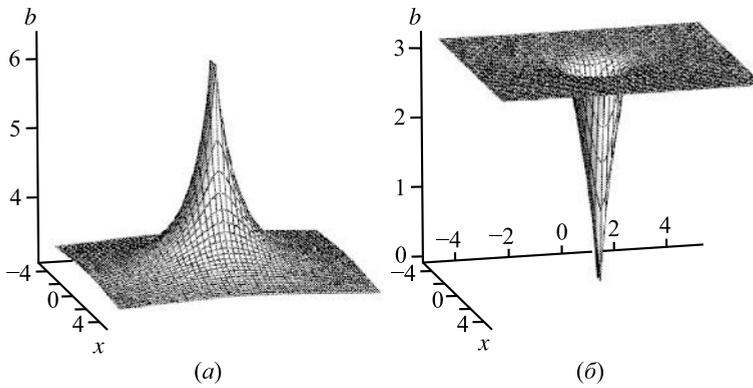


Рис. 8.10. Структура поля $b(x, y, z)$ в текстуре, связанной с триортогональной гармонической системой координат ($k = 0.3$). Показана локализация поля при $z = -1$ (а) и $z = 0.1$ (б)

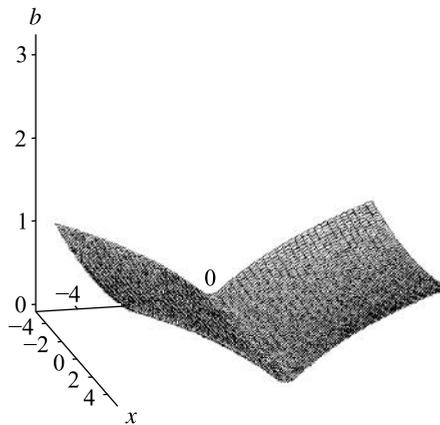


Рис. 8.11. Структура поля $b(x, y, z)$ в текстуре, связанной с триортогональной гармонической системой координат ($k = 0.3$). Показана делокализация при $z = 100$

Явное выражение для сложной трехмерной структуры (8.63)—(8.65) может быть получено следующим образом. Уравнение

$$\frac{x^2}{1+t} + \frac{y^2}{1-k^2+t} + \frac{z^2}{t} = 1 \quad (8.54)$$

определяет поверхность второго порядка. Корни этого уравнения t_1, t_2, t_3 , выбранные в интервалах $-1 < t_1 < -1+k^2 < t_2 < 0 < t_3 < \infty$, и совпадающие, как известно, соответственно с ν, μ, λ , и дают выражение последних через x, y, z . Локализованное распределение поля θ для разных значений z представлено на рисунке 8.9.

Из (8.63) следует асимптотическое поведение поля θ :

$$\theta \rightarrow \frac{1}{x^2 + y^2 + z^2} \quad (x^2 + y^2 + z^2 \rightarrow \infty).$$

Поле b локализовано для малых значениях z (рис. 8.10) и делокализовано при больших значениях (рис. 8.11).

Вихревой характер поля c изображен на рисунке 8.12 для двух значений z , где ясно виден скачок на 2π .

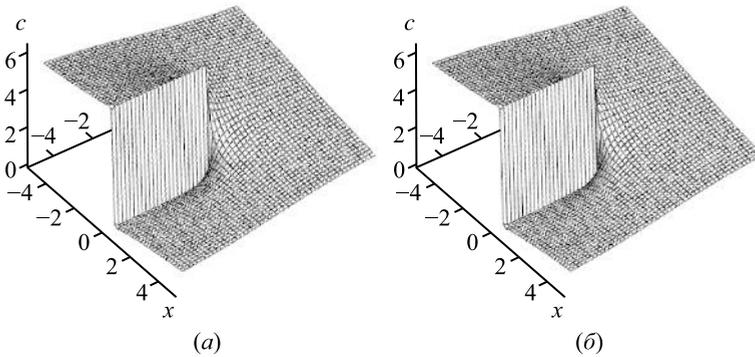


Рис. 8.12. Вихревая структура поля $c(x, y, z)$ в текстуре, связанной с триортогональной гармонической системой координат ($k = 0.3$). Показано распределение поля при $z = -0.1$ (а) и $z = 1$ (б) со скачком 2π в полуплоскости $x = 0, y < 0$

Структуры (8.63)—(8.65) не являются топологическими, поскольку отсутствие постоянных пределов полей b, c (при $x^2 + y^2 + z^2 \rightarrow \infty$) (подобно сферическим координатам Θ, φ) не позволяет компактифицировать пространство \mathbb{R}^3 в сферу \mathbb{S}^3 и ввести топологический инвариант из $\pi_3(\text{SU}(2))$ [36], совпадающий со степенью отображения.

Решение уравнений (8.27)—(8.29) для второй подстановки дифференциально-геометрическим методом интегрирования изложено в [16]. Они определяют сложную структуру спиральных вихрей, антиферромагнитных мишеней, многозаходных логарифмических спиралей и диполей из них.

Обсудим экспериментальную реализацию найденных структур в антиферромагнетиках. Масштабно инвариантные уравнения (8.24) записаны только в обменном приближении без учета магнитоэлектростатических полей, которые малы в антиферромагнетиках, и полей анизотропии. Поэтому форма найденных текстур справедлива только на расстояниях $r < l_0 = \sqrt{\alpha/\beta}$ (α — постоянная обменного взаимодействия, β — постоянная анизотропии). Описанные выше двумерные и трехмерные вихревые и спиральные трехмерные структуры могут зарождаться на линейных дефектах немагнитной природы и наблюдаться в тонких антиферромагнитных пленках

с большим фактором качества и малым значением константы одноосной анизотропии. В антиферромагнитных наноматериалах вихревые и спиральные структуры могут быть обнаружены методами спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии (SPSTM). В многоподрешеточных антиферромагнетиках (как и в одноподрешеточных [36]), локальная намагниченность пропорциональна вторым производным от поля вектора антиферромагнетизма и сильно возрастает вблизи вихревых нитей и центров сингулярных структур.

8.3. Геликоидальные структуры в кубических киральных магнетиках

Рассмотрим вначале магнитные локализованные структуры в кристаллах без центра симметрии. Типичными примерами являются силицид марганца MnSi [37], FeGe и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Напомним, что центром симметрии элементарной ячейки называется математическая точка, и прямая, проведенная через центр симметрии, встречает атомы одного сорта по обе стороны от центра на одинаковых расстояниях. Соединение MnSi — это ферромагнитный 3d-металл с кубической кристаллической структурой B20 без центра симметрии (пространственная группа $P2_13$, рис. 8.13). Это соединение существует в двух модификациях (правая и левая), являющихся зеркальными отражениями друг друга. Такие кристаллы называют энантиоморфными.

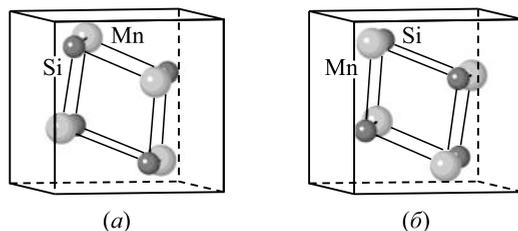


Рис. 8.13. Кристаллическая структура правой (а) и левой (б) модификаций MnSi

Координаты атомов правой модификации MnSi равны

$$(x, x, x), \quad (1/2 + x, 1/2 - x, -x), \quad (-x, 1/2 + x, -x), \quad (1/2 - x, -x, 1/2 + x),$$

где x измеряется в единицах постоянной решетки: $x_{\text{Mn}} = 0.137$ и $x_{\text{Si}} = 0.845$. Левая модификация соответствует замене x на $1 - x$. Магнетики без центра симметрии часто называют киральными или геликоидальными. Для теоретического описания магнитных структур соединения MnSi используется микроскопическая модель Гейзенберговского ферромагнетика с энергией вида

$$E = \sum_i \sum_{j(j \neq i)} (-J_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j + \vec{D}_{ij} [\vec{s}_i \times \vec{s}_j]) - g \mu_B \vec{H} \sum_i \vec{s}_i. \quad (8.55)$$

В типичных магнетиках без центра симметрии обменное взаимодействие Гейзенберга между соседними спинами имеет вид

$$-J \vec{s}_i \vec{s}_j, \quad |\vec{s}_i| = 1, \quad J > 0$$

и в основном состоянии выстраивает спины в одном направлении (см. рис. 8.14а).

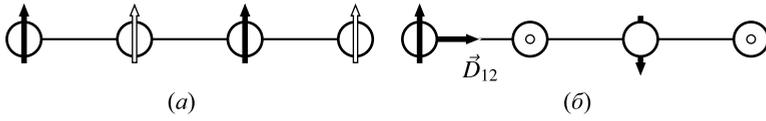


Рис. 8.14. Основные взаимодействия в киральных магнетиках: (а) ферромагнитным обмен и (б) неколлинеарное ДМ взаимодействие

В кубических кристаллах с кристаллической структурой типа В20 из-за потери симметрии инверсии возникает нетривиальное взаимодействие Дзялошинского—Мория (ДМ) [38, 39], обусловленное спин-орбитальным взаимодействием соседних атомов: $H = \lambda(\vec{S}_1\vec{L}_1 + \vec{S}_2\vec{L}_2)$. Для двух ближайших спинов оно имеет простой вид $\vec{D}_{12}[s_1 \times s_2]$ [40]. Постоянный вектор \vec{D}_{12} выражается через матричные элементы операторов орбитальных моментов электронов (\vec{L}_1, \vec{L}_2) в базисе атомных орбиталей и зависит от разности энергий атомов в возбужденном и основном орбитальных состояниях. Это взаимодействие минимизируется при перпендикулярном расположении соседних спинов (рис. 8.14б). В конечном счете, из-за конкуренции взаимодействий Гейзенберга и ДМ, в структурах типа В20 устанавливается неоднородное основное состояние — спиральная (винтовая) структура [41] (см. рис. 8.15а).

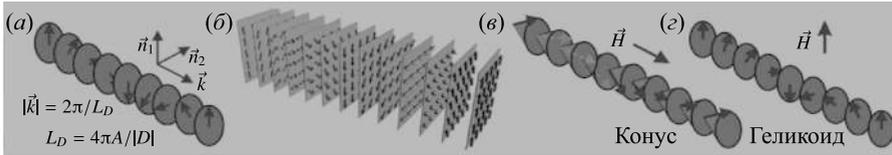


Рис. 8.15. Схематическое представление различных модулированных состояний в киральных магнетиках. (а) — спиновая спираль в отсутствие магнитного поле с волновым вектором \vec{k} вдоль оси Oz . (б) — расположение спирали в плоскостях. Под влиянием магнитного поля спираль (а) преобразуется или в конусную спираль (е) с наклонной намагниченностью и волновым вектором вдоль магнитного поля, или в продольный геликоид (з)

Спиновая структура в элементарной ячейке MnSi описывается суперпозицией четырех спиралей

$$\vec{s}_i = \vec{a}_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \vec{b}_i \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

где \vec{r} — положение атома в ячейке, \vec{a}_i, \vec{b}_i — единичные векторы и $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = 0$. Видно, что спины в каждой магнитной подрешетке вращаются в плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{c}_i = \vec{a}_i \times \vec{b}_i$. Волновой вектор \vec{k} задает не только направление модуляции, но и изменение фазы вращения спинов при переходе от начальной ячейки к соседним. Период модуляции зависит от температуры и несоизмерим с периодом решетки. Поэтому спиральные структуры часто называют длиннопериодическими или несоизмеримыми. Обзор [40] и книга [42] были одними из первых обзоров и монографий, где изложена теория длиннопериодических структур. Микроскопическая теория спиральных структур MnSi с энергией вида (8.1) предложена в [43], где в частности показано, что в приближении ближайших соседей модуль вектора \vec{k} выражается через компоненты вектора Дзялошинского—Мория $\vec{D} = \vec{D}_{12}$

$$|\vec{k}| = \frac{2(D_x - 2D_y + D_z)}{3J}, \quad \vec{D}_{12} \equiv \vec{D} = (D_x, D_y, D_z).$$

В этой работе установлена связь микроскопической и феноменологической теорий. Показано, что в континуальном приближении энергия (8.55) спиральной структуры принимает вид

$$E = \int d\vec{r} \left[J_1 \frac{\partial \vec{s}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{s}}{\partial x_i} + D_1 \vec{s} \cdot \text{rot } \vec{s} + E_{\text{ск}} \right]. \quad (8.56)$$

Первые два слагаемых совпадают с энергией феноменологической теории типа Гинзбурга—Ландау с параметрами

$$J_1 = \frac{3J}{4}, \quad D_1 = D_x - 2D_y + D_z.$$

Энергия скоса $E_{\text{ск}}$ пропорциональна $J(12 + 2((D_x + D_z)/J)^2)$ и связана со скосами соседних спинов (или с разориентациями осей вращения \vec{c}_i ($i = 1, 2, 3, 4$) четырех спиралей с разными позициями Mn в элементарной ячейке).

Для макроскопического описания магнитных структур в соединениях В20 используется модель с плотностью энергии:

$$E = A \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_i} + D \vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} - M \vec{H} \cdot \vec{n}, \quad (8.57)$$

где $\vec{n} = (\sin \theta \cos \Phi, \sin \theta \sin \Phi, \cos \theta)$ — единичный вектор вдоль направления намагниченности, M — спонтанная намагниченность материала.

Теоретическое исследование одномерных киральных структур проведено в работах [7, 8, 38, 41]. В отсутствие поля основным состоянием является спираль (рис. 8.15а—8.15б) с вектором $\vec{k} = (0, 0, k)$ и периодом L_D :

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \quad \Phi = kz, \quad k = \frac{|D|}{2A}, \quad L_D = \frac{2\pi}{k} \quad (8.58)$$

с распределением намагниченности:

$$\vec{n} = (\cos(kz), \sin(kz), 0) \quad (8.59)$$

и плотностью энергии:

$$E_{\text{hel}} = -H_D M / 2, \quad H_D = \frac{D^2}{2AM}.$$

Стрелки на этом рисунке 8.15 указывают направления вектора \vec{n} (8.6) в плоскостях $z = \text{const}$, где магнитные моменты параллельны. Изменение их ориентации происходит при переходе от слоя к слою, образуя спиральную волну с периодом L_D , который задается постоянными обменного и спин-орбитального взаимодействий. При уменьшении последней L_D стремится к бесконечности, что соответствует переходу к однородному ферромагнитному состоянию. В различных магнетиках типа В20 период структуры L_D меняется от единиц до сотен нанометров. В кубических гелимагнетиках в отсутствие поля основными состояниями будут также все геликоидальные структуры, которые получаются из (8.6) одновременными поворотами спинового и координатного пространств.

В магнитном поле существуют два основных состояния кирального магнетика, которые различаются направлениями магнитного поля и намагниченности. В параллельном вектору спирали магнитном поле $\vec{H} = (0, 0, H)$ спины отклоняются

к направлению поля и простая спираль преобразуется в конусную спираль (образующую конусную фазу). В этой фазе (рис. 8.15б) распределение намагниченности имеет вид

$$\cos \theta = \frac{H}{H_D}, \quad \Phi = \frac{2\pi}{L_D} z, \quad (8.60)$$

с плотностью энергии:

$$E_{\text{кон}} = -\frac{H^2 + H_D^2}{2H_D} M. \quad (8.61)$$

В критическом поле $H = H_D$ коническая фаза переходит в ферромагнитное состояние, в котором все спины направлены полю и плотность энергии $E_{\text{sat}} = -HM$ ($H \geq H_D$). Из сравнения плотностей энергий следует, что переход по полю коническая фаза—ферромагнетик — это фазовый переход второго рода.

Если магнитное поле $\vec{H} = (0, 0, H)$ перпендикулярно вектору спирали $\vec{k} = (k, 0, 0)$ и $\Phi = \pi/2$ (как в блоховской доменной границе), то вектор \vec{n} лежит в плоскости yz , где угол $\theta(x)$

$$\vec{n} = \vec{e}_y \sin \theta(x) + \vec{e}_z \cos \theta(x), \quad (8.62)$$

$\theta(x)$ определяет *модулированную геликоидальную* структуру (рис. 8.15з). Ее явный вид

$$\cos \frac{\theta}{2} = \text{sn} \left(\frac{2\sqrt{H}x}{mL_D \sqrt{H_D}}, m \right), \quad \sin \frac{\theta}{2} = \text{cn} \left(\frac{2\sqrt{H}x}{mL_D \sqrt{H_D}}, m \right) \quad (8.63)$$

вычисляется интегрированием уравнений Эйлера:

$$2A \frac{d^2 \theta}{dx^2} - HM \sin \theta = 0$$

для функционала (8.57). Здесь $\text{sn}(x, m)$, $\text{cn}(x, m)$ — эллиптические функции Якоби с модулем m ($0 \leq m \leq 1$). Параметр m определяется минимизацией средней энергии \bar{E} , приходящейся на один период L структуры:

$$\bar{E} = \frac{1}{L} \int_0^L E dz = MH \left(1 - \frac{2}{m^2} + \frac{4E(m)}{K(m)} \right) - \frac{D\pi}{mK(m)} \sqrt{\frac{HM}{2A}}, \quad (8.64)$$

где $K(m)$ и $E(m)$ — полные эллиптические интегралы первого и второго рода, соответственно. Непосредственные вычисления показывают, что средняя энергия минимальна, если m удовлетворяет неявному уравнению

$$m\pi \sqrt{H_D} - 4\sqrt{HE(m)} = 0. \quad (8.65)$$

Тогда равновесная средняя энергия и период геликоида равны

$$\bar{E} = \frac{1}{m^2} H(m^2 - 2)M, \quad L = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{H_D}{H}} mL_D K(m) = \frac{4}{\pi^2} L_D K(m) E(m). \quad (8.66)$$

Уравнение (8.65) имеет решения при условии

$$\sqrt{\frac{H_D}{H}} > \frac{4}{\pi}.$$

Формулы (8.64)—(8.66) дают полное описание геликоидальной структуры в аналитическом виде. Период геликоида непрерывно увеличивается от $L = L_D$ при

$H = 0$ (т. к. $E(0) = K(0) = \pi/2$ при $m = 0$) до бесконечности в критическом поле H_c (при $m = 1$):

$$H_c = \frac{H_D \pi^2}{16}. \quad (8.67)$$

При этом явный вид геликоидальной структуры изменяется от тригонометрической

$$\cos \theta = \cos \frac{2\pi}{L_D} x \quad (H = 0) \quad (8.68)$$

до солитона

$$\cos \theta = 1 - \frac{2}{\operatorname{ch}(\pi^2 x / 2L_D)^2} \quad (H = H_D). \quad (8.69)$$

В магнитных полях $H > H_D$ уравнение (8.13) не имеет решений. Основным состоянием является $\theta = 0$ (ферромагнитное упорядочение).

В ряде экспериментальных работ (см. например [44–51] и цитированную там литературу) методом рассеяния нейтронов исследованы спиральные структуры в соединениях $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ и MnSi . Позднее в изотропном гелимагнетике $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наблюдали спиральную структуру с вектором $\vec{k} = (k, 0, 0)$ вдоль направления [100] и намагниченностью $\vec{M} = |\vec{M}|(0, \sin(kx), \cos(kx))$ [52]. В сравнении с рассеянием нейтронов, которое дает информацию о магнитной структуре в импульсном пространстве, метод ПЭМ позволяет визуализировать магнитную структуру в реальном пространстве и обладает тем преимуществом, что одиночные спиновые текстуры, дислокации скирмионного кристалла и т. д. можно наблюдать при изменениях температуры и магнитного поля. Просвечивающая электронная микроскопия предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов. Когда поток электронов облучает ферромагнетик, сила Лоренца, индуцированная компонентой намагниченности, ортогональной падающему пучку электронов, отклоняет пучок, после чего он фокусируется на устройстве формирования изображения. Для обработки результатов ПЭМ используется уравнение транспортной интенсивности (УТИ) [53].

На рисунке 8.16 приведено изображение и схема спиральной структуры $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ (при температуре ниже неелевской $T_N = 38$ К), полученная в [52] методом ПЭМ с электронным пучком перпендикулярным плоскости пленки. Рисунок 8.16а ясно показывает распределение намагниченности в периодической полосовой структуре (полосы ортогональны оси [100]). Направление и амплитуда намагниченности представлены изменением цвета и яркости. Темно- и светлосерые пары полосок на рисунке изображают области с противоположной магнитной ориентацией; более темные области соответствуют меньшей амплитуде локальной намагниченности. Синусоидальная модуляция на рисунке 8.16б (профиль амплитуды намагниченности вдоль светлой линии на рисунке 8.16б) указывает на спиральное спиновое упорядочение с периодом 90 нм вдоль оси [100], в хорошем согласии с нейтронографическими результатами [50].

Еще одной важной особенностью магнитной структуры $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, согласно [52], является наличие топологических магнитных дефектов. Экспериментальные результаты выявили дефекты спиральной структуры, которые аналогичны зернам и дислокациям в кристаллической решетке [54]. На рисунке 8.16в показано распределение намагниченности в образце, которое состоит из нескольких областей, разделенных волнистыми линиями с темным контрастом. Внутри каждой области (магнитного домена) существует периодический порядок спинов с заданным на-

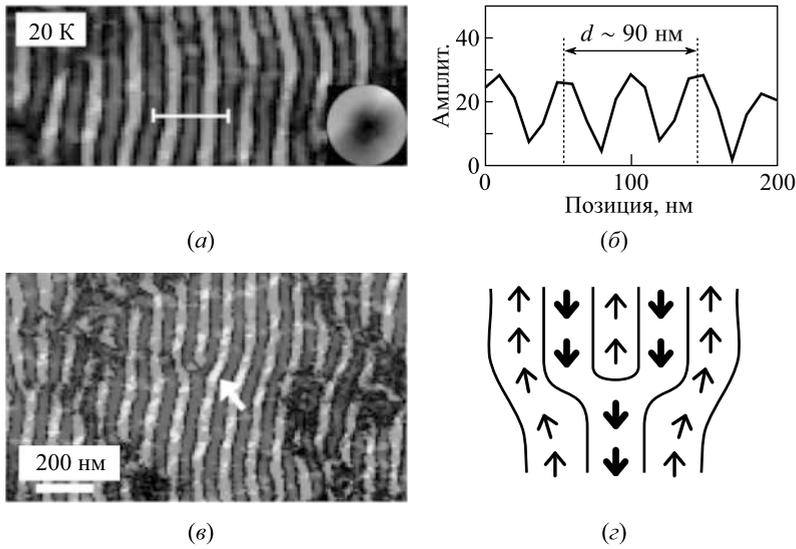


Рис. 8.16. Спиральный спиновый порядок в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$

правлением оси спирали. Большинство соседних областей характеризуется небольшой разориентацией спиральной оси, но не изменением периода спирали. Спиновые полосы можно увидеть даже внутри темноконтрастных областей, где спиральный порядок спинов менее регулярен. Поэтому волнистую темно-контрастную область можно назвать спиральной границей магнитного домена. После нагревания образца выше T_N с последующим охлаждением до исходной температуры (20 К), возникают новые доменные структуры, которые отличаются от прежних по форме и размерам. Доменные структуры чувствительны также к воздействию магнитных полей. На рисунке 8.16г дано схематическое изображение магнитной краевой дислокации, которая находится в области, указанной стрелкой.

8.4. Решетки скирмионов

Двумерные магнитные вихри — скирмионы (СК) в кристаллах без центра инверсии впервые предсказаны в 1989–1990 годах по аналогии с вихрями в сверхпроводниках второго рода. В таких магнетиках могут существовать локализованные структуры с конечной энергией, которые стабилизируются отрицательным взаимодействием ДМ. В работах [7,9] посредством численного интегрирования уравнений Эйлера—Лагранжа для функционала энергии (8.57) исследована структура изолированных скирмионов при разных значениях магнитного поля и параметра легкоосной анизотропии в киральных магнетиках кристаллических классов D_n и C_{nv} ($n = 3, 4, 6$). Профили скирмионов задавали подстановками

$$\theta = \theta(\rho), \quad \Phi = \varphi + \frac{\pi}{2},$$

$$\theta = \theta(\rho), \quad \Phi = \varphi$$

и асимптотическими условиями $\theta(\infty) = 0$, $\theta(0) = \pi$ в цилиндрической системе координат (ρ, φ) . Такие структуры получили название скирмионов типа Блоха и Нееля, соответственно. Из асимптотических условий $\vec{n} \rightarrow (0, 0, -1)$ (при $\rho \rightarrow \infty$)

следует, что мы можем рассматривать это поле на расширенной плоскости \mathbb{R}^2 , к которой присоединена бесконечно удаленная точка $\{\infty\}$. Такая плоскость изоморфна двумерной сфере, в символической записи $\mathbb{S}_R^2 = \mathbb{R}^2 \cup \{\infty\}$. С другой стороны, поле $\vec{n}(x, y)$ принимает значения на единичной сфере \mathbb{S}_n^2 ($\vec{n}^2 = 1$). Иными словами, функция $\vec{n}(x, y)$ отображает сферу \mathbb{S}_R^2 на сферу \mathbb{S}_n^2 . В топологии множества отображений сферы на сферу разбиваются на классы эквивалентности (гомотопические классы), и непрерывной деформацией можно перевести отображения только внутри одного класса. Каждому гомотопическому классу можно приписать целое число Q , называемое топологическим зарядом, которое не меняется при непрерывной деформации поля. Для поля единичного вектора топологический заряд определяется выражением

$$Q = \frac{1}{4\pi} \int \sin \theta (\theta_{,x} \Phi_{,y} - \theta_{,y} \Phi_{,x}) dx dy.$$

Простые вычисления показывают, что топологический заряд для скирмиона равен

$$Q = \frac{1}{4\pi} \int \sin \theta d\theta d\Phi = -\frac{1}{2} (\cos \theta(\infty) - \cos \theta(0)) = -1.$$

Здесь и далее приняты сокращенные обозначения $\theta_{,x} = \partial\theta/\partial x$ и т. д.

В работах [7, 8] была предсказана двумерная решетка скирмионов, аналогичная решетке вихрей Абрикосова в сверхпроводниках второго рода. Шестиугольные ячейки решетки были аппроксимированы круговыми ячейками, и в этом приближении численно исследована энергия единицы площади спиновой текстуры:

$$w = \frac{2}{R^2} \int_0^R E(\theta(r), r) dr$$

при граничных условиях

$$\theta(0) = \pi, \quad \theta(R) = 0.$$

Здесь $E(\theta(r), r)$ — плотность энергии магнетика, R — радиус ячейки. Результаты вычислений дают равновесный радиус R вихревой ячейки, который зависит от внешнего магнитного поля и параметра анизотропии. Наконец, в работе [10] в рамках модели, допускающей изменения спонтанной намагниченности (характерный пример — металлические магнетики), показано, что скирмионные текстуры, как основные состояния, могут существовать во многих киральных магнетиках, в том числе на поверхностях тонких пленок и объемных образцов.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в соединениях MnSi [55] и Fe_{1-x}Co_xSi ($x = 0.2$) [56] показали, что в некоторой ограниченной области параметров температура — магнитное поле для всех ориентаций магнитного поля относительно решетки атомов наблюдается шесть пиков брэгговских отражений от гексагональной решетки, строго перпендикулярной магнитному полю. Было высказано предположение, что они отвечают новой магнитной фазе, названной А-фазой. Намагниченность в этой фазе можно аппроксимировать суперпозицией намагниченностей трех геликоидальных структур, перпендикулярных внешнему полю и повернутых друг относительно друга на 120°. Спиновую текстуру с наименьшей энергией можно рассматривать как двумерную решетку магнитных вихрей, для которых намагниченность в центре антипараллельна приложенному полю. Авторы статей [55, 56] в результате анализа теоретических и экспериментальных данных

пришли к выводу, что в А-фазе решетка скирмионов стабилизирована тепловыми флуктуациями.

Впервые двумерную скирмионную решетку в реальном пространстве наблюдали в тонкой пленке $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ методами просвечивающей электронной микроскопии [11] (см. также [57, 58]).

Моделирование методом Монте-Карло для дискретной версии гамильтониана во внешнем магнитном поле предсказывает, что спиральная структура преобразуется в двумерную решетку скирмионов, когда толщина пленки близка к периоду спиральной структуры. Наблюдения ПЭМ в нулевом поле ниже температуры магнитного перехода (38 К) ясно показывает полосовую структуру (рис. 8.17а) с поперечной составляющей намагниченности и периодом 90 нм. Спиральная структура образуется вдоль направлений [100] или [010]. Если магнитное поле (50 мТл) приложено по нормали к пластине, то, как и предсказывает моделирование, наблюдается двумерная гексагональная решетка скирмионов (рис. 8.17б). Схема спиновой конфигурации скирмиона в увеличенном масштабе приведено на рисунке 8.17в.

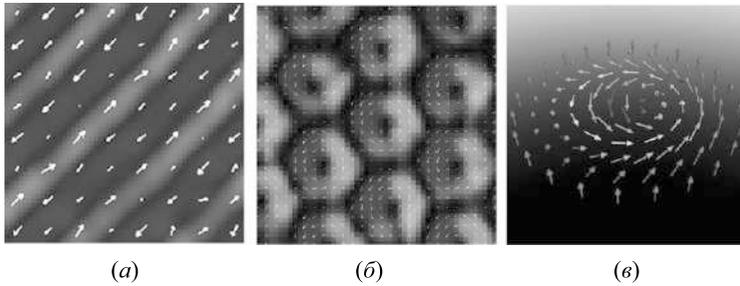


Рис. 8.17. Топологические спиновые текстуры в пленке $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$. Геликоидальная (а) и скирмионная (б) структуры, предсказанные с помощью моделирования методом Монте-Карло; (в) — схема спиновой конфигурации скирмиона, увеличенный вид отдельного скирмиона

Период решетки того же порядка величины, что и период исходной полосовой структуры (90 нм). Каждый скирмион имеет выигрыш в энергии взаимодействия Дзялошинского—Мория. Области между скирмионами дают выигрыш в энергии магнитного поля. Таким образом, плотноупакованная гексагональная решетка скирмионов имеет выгоды от обеих энергий. Закрутка спинов против часовой стрелки в области каждого скирмиона отражает знак взаимодействия Дзялошинского—Мория кирального магнетика. Из моделирования следует, что спины в черных центрах скирмионов направлены вниз.

В работе [11] также исследованы полевые и температурные зависимости спиновых текстур. Во-первых, было изучено изотермическое изменение спиновой текстуры в магнитном поле, приложенном по нормали (8.1) к поверхности пленки. Конфигурация магнитной структуры в отсутствие поля совпадает со спиральной структурой вдоль направления [100]. При увеличении магнитного поля до 20 мТл в полосовой структуре зарождается фрагмент гексагональной решетки скирмионов. При дальнейшем увеличении магнитного поля до 50 мТл полосовые домены полностью преобразуются в гексагональную решетку скирмионов. Такая решетка занимает всю поверхность (8.1) образца, за исключением области, содержащей дис-

локацию. Решетку скирмионов сменяет однородное ферромагнитное упорядочение спинов в магнитном полях порядка 80 мТл.

Аналогичная картина зарождения скирмионов наблюдается при изменении температуры в постоянном магнитном поле (50 мТл), направленном по нормали к поверхности пленки. Полосовая спиновая текстура, наблюдаемая при 5 К, при 15 К переходит в смешанную структуру из полос и скирмионов, далее при 25 К образуется гексагональная решетка скирмионов, при 40 К неоднородная спиновое упорядочение исчезает.

Экспериментальная фазовая диаграмма спиновых текстур тонкой пленки $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ (рис. 8.18) хорошо согласуется с результатами моделирования методом Монте-Карло. Магнитное поле и температура нормированы с использованием произвольных постоянных B_C и T_C . Цветные полосы справа на фазовой диаграмме показывают плотность скирмионов в единицах 10^{-12} м^2 на d^2 , где d — длина волны геликоида. Штриховые линии служат границами фаз между РС (скирмионным кристаллом), ГЛ (геликоидальной структурой) и ФМ (ферромагнетиком). Наблюдается хорошее согласие не только границ между геликоидальной фазой ГЛ и скирмионным кристаллом РС, но также областей сосуществования ГЛ, ФМ и РС состояний. Видно, что переход в скирмионную фазу даже в слабом магнитном поле зависит от температуры.

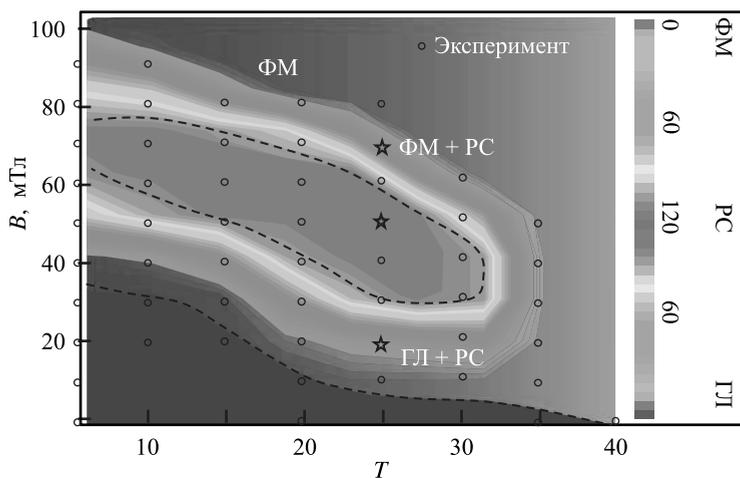


Рис. 8.18. Экспериментальная фазовая диаграмма магнитной структуры в тонкой пленке $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ в переменных магнитная индукция–температура ($B - T$) [56]

Кроме того, в [11] отмечены существенные отличия фазовых диаграмм тонкой пленки и объемного кристалла. Скирмионная фаза пленки на фазовой $T - B$ -плоскости занимает сравнительно большую область. В объемном кристалле скирмионная фаза существует только в узком окне $T - B$ -плоскости: при магнитной индукции порядка 10 мТл и температурах в интервале 35 – 40 К [47]. По сравнению с трехмерным случаем, критическое поле в ферромагнитной области пленки усиливается (до 100 мТл при 5 К). Интересно и важно, что фаза СК в пленке может быть получена с помощью магнитного поля, перпендикулярного пленке, даже при низких температурах, когда малы тепловые флуктуации.

8.5. Трехмерные скирмионы в тонких пленках киральных магнетиков

Согласно теории, развитой Богдановым с коллегами [5, 8–10, 59], квазидвумерные скирмионы в объемных киральных магнетиках с относительно слабой кристаллографической анизотропией могут существовать только в метастабильном состоянии. Энергии скирмионов всегда выше энергии конической фазы, которая доминирует в объемных образцах почти во всем диапазоне магнитных полей и температур. Этот вывод согласуется со многими экспериментальными исследованиями киральных магнетиков, где не наблюдали скирмионы. Единственным исключением является А-фаза — область высоких температур на фазовой диаграмме (чуть ниже температуры однородного упорядочения), где предполагается, что скирмионы стабилизируются тепловыми флуктуациями. Теоретические модели 90 годов XX века предсказывали, что в объемных магнетиках скирмионы можно стабилизировать также сильной кубической или одноосной анизотропией (в том числе анизотропией типа «легкая плоскость», наведенной магнитоупругим взаимодействием), либо другой специальной симметрией кристалла, которая подавляет образование конической фазы. Экспериментальные наблюдения скирмионов в тонких пленках кубических гелимагнетиков [11, 57, 58] при отсутствии наведенной анизотропии, были в явном отличии от магнитных свойств объемных кубических гелимагнетиков, где скирмионы могут существовать только как метастабильные состояния. Поэтому в работе [60] были выполнены первые трехмерные расчеты киральных модулированных состояний в тонких пленках кубических гелимагнетиков. Они раскрыли физический механизм, лежащий в основе формирования скирмионов в магнетиках без центра инверсии.

В численных расчетах использовали выражение (8.57) для плотности энергии кубического ферромагнетика без центра инверсии. В ней не учитываются собственная и индуцированная внешним воздействием энергия магнитной анизотропии Kn_z^2 , а также магнитодипольное взаимодействие, которые оказываются слабыми из-за стабилизирующего влияния взаимодействия ДМ [61].

Рассмотрена пленка толщиной L , бесконечная в направлениях x и y и ограниченная параллельными плоскостями $z = \pm L/2$. Численные решения получены прямой минимизацией функционала энергии со свободными граничными условиями вдоль оси Oz ($\theta_{,z} = 0$, $\Phi_{,z} = 2\pi/L_D$) на поверхности пленки и периодическими граничными условиями в (x, y) плоскости. Это приводит к равновесному неоднородному распределению намагниченности в пленке, которое зависит от трех пространственных переменных и двух параметров: безразмерного магнитного поля H/H_D и параметра конфаймента L/L_D . В работе [60] разработан специальный алгоритм вычислений в архитектуре CUDA для NVIDIA графических карт и использован нелинейный метод сопряженных градиентов при минимизации функционала энергии. Результаты минимизации проверяли на совместимость с уравнениями Эйлера—Лагранжа.

Здесь и далее для указания направления вектора \vec{l} на рисунках используется карта, определенная на рисунке 8.19. Результаты численного моделирования представлены далее на рисунках 8.20 и 8.21.

Равновесная конфигурация 3D решетки скирмионов существенно отличается от 2D решетки скирмионов в объемных гелимагнетиках. Распределение намагниченности \vec{l} в цилиндрической системе координат зависит от трех переменных (ρ , φ , z)

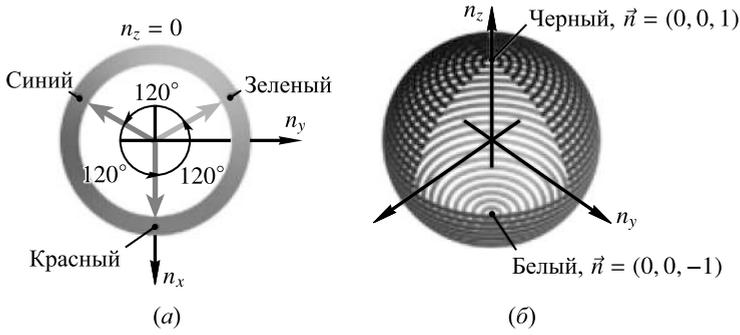


Рис. 8.19. Набор цветов, указывающий направление вектора \vec{n} в сечении $n_z = 0$ (а) и на сфере (б)

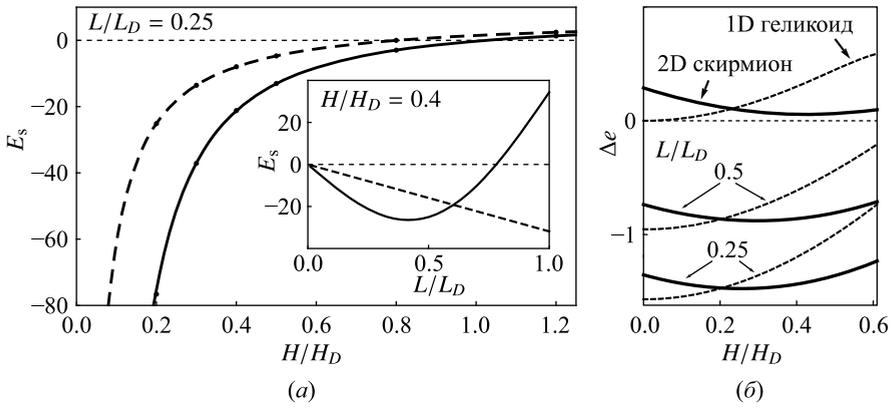


Рис. 8.20. (а) Зависимость от поля H/H_D равновесной энергии изолированных 3D скирмионов (8.22) (сплошная линия) и однородных вдоль оси Oz 2D скирмионов (8.19) (штриховая линия). (б) Зависимость от приложенного поля разности энергий ΔE скирмионной решетки и конусной фазы (сплошная жирная линия), а также геликоидальной и конусной фаз (штриховая линия)

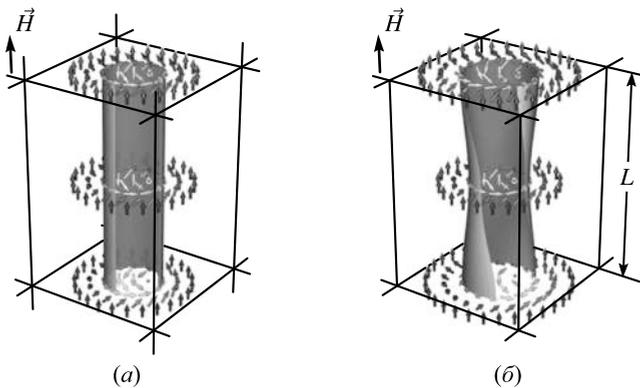


Рис. 8.21. Схематические изображения скирмионных трубок. Векторные поля и изоповерхности $n_z = 0$ для скирмионной трубки с однородной намагниченностью вдоль оси симметрии (а). Скирмионная трубка с неоднородной в трех направлениях намагниченностью и поворотами магнитных моментов, индуцированными поверхностью пленки (б). Отметим, что $n_z > 0$, $n_x < 0$ в сечениях $z = \text{const}$

и демонстрирует сложные трехмерные модуляции (рис. 8.20) плоскости z (см. также видео [63], иллюстрирующее коническую и геликоидальную магнитные структуры, а также строение скирмиона в пленке). При численном моделировании пробные функции

$$\theta = \theta(\rho), \quad \Phi = \varphi + \frac{\pi}{2} + \frac{2\pi}{L_D}z, \quad (8.70)$$

обеспечивают хорошее приближение решений для изолированных и решеточных 3D скирмионов. В формулах (8.70) пренебрегается зависимостью поля Φ от ρ , угла θ от z , а слагаемое $(2\pi/L_D)z$ берется таким же, как в конической фазе (8.8).

Энергию скирмиона (8.70) вычисляли по формуле

$$E_s = \frac{1}{AL_D} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-L/2}^{L/2} dz \int_0^{\infty} (E - E_0)\rho d\rho, \quad (8.71)$$

где $E_0 = -HM$ — плотность энергии насыщенного состояния. Результаты, приведенные на рисунке 8.20а, показывают, что в широком диапазоне параметров $0.2 < H/H_D < 1$ энергия изолированных 3D скирмионов меньше, чем энергия однородных вдоль оси Oz 2D скирмионов. Толщина пленки $L/L_D = 0.25$. На вставке этого рисунка приведена зависимость равновесной энергии скирмиона от толщины пленки в фиксированном поле $H/H_D = 0.4$.

Численное моделирование показывает, что геликоиды также становятся неоднородными по толщине пленки (см. видео в [63]). Конусные состояния, оси которых перпендикулярны пленке, совместимы с геометрией пленки, а свободные граничные условия не накладывают ограничений на такие модуляции. Для численных расчетов модулированных структур удобно ввести безразмерную плотность энергии

$$e = \frac{2\langle E \rangle}{MH_D},$$

где $\langle E \rangle$ — плотность энергии, усредненная по периоду модуляции. Тогда согласно (8.61), в конусной фазе объемного образца

$$e_{\text{кон}} = - \left(1 + \frac{H^2}{H_D^2} \right).$$

Расчеты показывают, что конусные фазы пленки и объемного образца почти совпадают и дают одинаковые значения равновесной плотности энергии. Конические состояния (8.60) существуют даже в пленках с толщиной, меньшей периода спирали.

Были рассчитаны равновесные плотности энергии геликоидальной структуры ($e_{\text{ГЛ}}$) и 3D скирмионной решетки ($e_{\text{РС}}$). Проведено их сравнение с плотностью энергии конусной фазы ($e_{\text{кон}}$). На рисунке 8.20б представлены зависимости разностей $\Delta e_{\text{ГЛ}} = e_{\text{ГЛ}} - e_{\text{кон}}$ и $\Delta e_{\text{РС}} = e_{\text{РС}} - e_{\text{кон}}$ от магнитного поля вместе с соответствующими результатами для 1D геликоида и решетки 2D скирмионов в объемных кубических гелимагнетиках. Функции Δe построены для двух значений нормированной толщины пленки $L/L_D = 0.25$ и 0.5 .

В объемных образцах конусная фаза имеет самую низкую энергию во всей области ниже поля насыщения H_D . Эта ситуация сохраняется в достаточно толстых пленках (см. вставку на рис. 8.20а). Тем не менее энергетический баланс между

фазами резко меняется, когда толщина пленки меньше некоторого критического значения. Тогда 3D модулированные геликоиды и скирмионные решетки становятся энергетически более выгодными, чем конусная фаза (рис. 8.20б). Это означает, что в достаточно тонких пленках кубического гелимагнетика 3D конические модуляции геликоидов и скирмионных решеток обеспечивают конкретный механизм стабилизации этих структур в широком диапазоне магнитных полей.

На рисунке 8.21а приведена структура однородной нескрученной скирмионной трубки в толстых пленках или объемных образцах. На рисунке 8.21б представлен результат численных расчетов структуры скирмионной трубки в тонкой пленке. Этот случай характеризуется неоднородной по толщине пленки закруткой намагниченности. Магнитные моменты в верхнем поверхностном слое слегка повернуты к центру скирмиона, в то время как в нижней части пленки они слегка повернуты от центра. Закрутки спинов на верхней и нижней гранях пленки соответствуют промежуточным конфигурациям между чисто блоховскими ($\Phi = \pi/2 + \varphi$) и неелевскими ($\Phi = \varphi$) типами скирмионов. Отметим, что наибольшие повороты совершают спины вблизи поверхностей пленки, где они слабо связаны друг с другом из-за меньшего числа соседей. Энергетический выигрыш по вкладу взаимодействия ДМ накапливается вдоль толщины пленки и снижает общую энергию состояния так, что в определенном диапазоне магнитных полей и толщины пленки неоднородная скирмионная трубка становится энергетически более выгодна, чем конусная фаза.

В первых прямых наблюдениях киральных скирмионов в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ толщина пленки составляла $L = 20$ нм и $L_D = 90$ нм. Это заметно меньше критической толщины. Таким образом, неоднородная по толщине пленки закрутка намагниченности является ключом к пониманию механизма стабилизации 3D скирмионов при низких температурах. Эффект закрутки скирмионных трубок впервые экспериментально обнаружен в работах [62] и подтвержден последующими исследованиями.

8.6. Фазовая диаграмма для пленки изотропного гелимагнетика

В предыдущем разделе отмечали, что существует критическая толщина пленки, больше которой выигрыш в энергии от закручивания намагниченности вблизи поверхности пленки становится недостаточным для стабилизации решетки скирмионов. Для определения диапазонов толщин и магнитных полей, определяющих области устойчивости решетки скирмионов и других состояний, в работе [17] рассчитана фазовая диаграмма пленки изотропного гелимагнетика. Сравнение плотностей энергии каждого из равновесных состояний, полученных минимизацией функционала энергии

$$E = A \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_i} \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_i} + D \vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} + MH(1 - n_z) + E_0, \quad (8.72)$$

где E_0 — энергия насыщенного ферромагнитного состояния, позволяет определить геометрические и материальные параметры пленки, соответствующие разным фазам.

На фазовой диаграмме, представленной на рисунке 8.22а, толщина пленки и магнитное поле, направленное по нормали к поверхности пленки, даны в безразмерных единицах: L/L_D и H/H_D . Зависимость энергии геликоида, стопки спира-

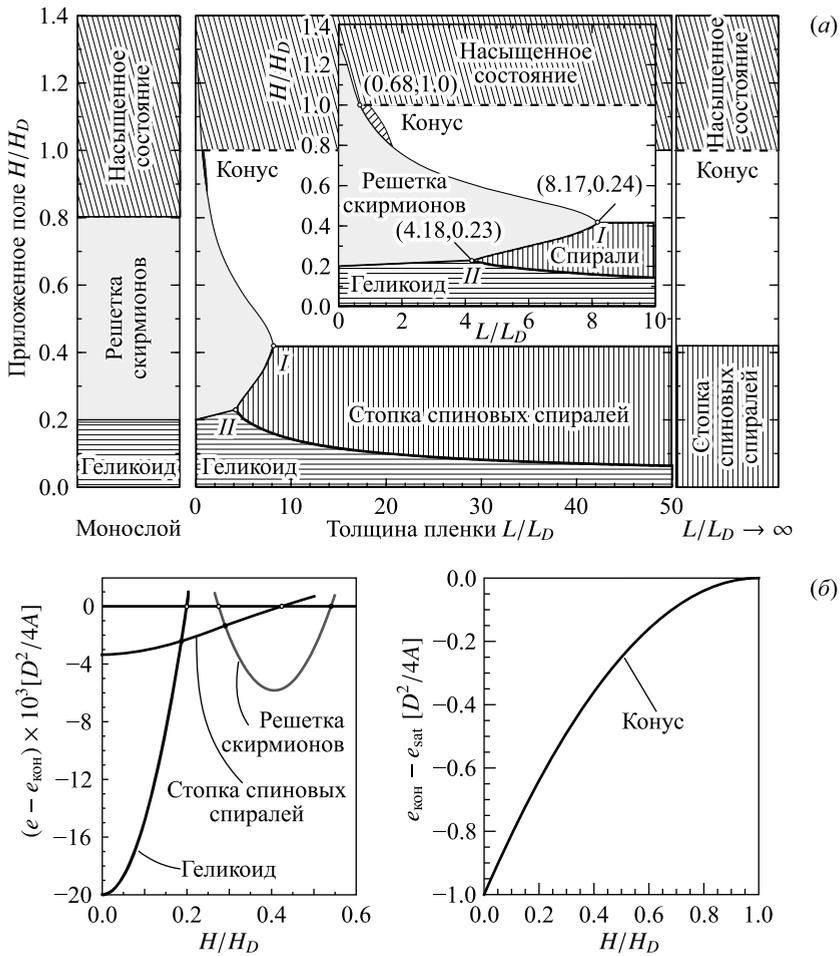


Рис. 8.22. (а) Фазовая диаграмма магнитных состояний пленки изотропного кирального магнетика. (б) Средняя плотность энергии разных фаз в зависимости от приложенного поля для пленки толщиной $L = 6L_D$

лей и скирмионной решетки в пленке толщиной $L = L_D$ (L_D — период геликоида при $H = 0$) от величины магнитного поля представлена на рисунке 8.22б.

На центральной панели рисунка 8.22а толщина пленки изменяется в интервале от 0 до $50L_D$. Вставка показывает детали фазовой диаграммы для пленок толщиной $0 < L \leq 10L_D$. В небольшой заштрихованной области конической фазы изолированные метастабильные скирмионы имеют наименьшую энергию. Левая панель соответствует монослою (двумерному гелимагнетику). Правая панель — случаю чрезвычайно толстой пленки (объемному кристаллу). Маленькие открытые кружочки I и II с координатами L/L_D и H/H_D , указанными в скобках, соответствуют тройным точкам. Величины L_D и H_D выражаются через материальные параметры A , D , M , которые могут быть измерены экспериментально. Сплошные линии на рисунке 8.22а соответствуют фазовым переходам первого рода между геликоидальной спиновой спиралью (область с горизонтальной штриховкой), скирмионной решеткой (серая область), конической фазой (белая область) и новой фазой (область с вертикальной штриховкой), которая получила название стопка спиновых спиралей (stacked spin spirals, CCC). Горизонтальная штриховая линия указывает на фазовый

переход второго рода между конической фазой и насыщенным ферромагнитным состоянием (область с наклонной штриховкой). В отличие от фазовой диаграммы, предложенной в [64], рисунок 8.22а содержит пять фаз и две тройные точки. Тройная точка I определяет критическую толщину пленки $L^* = 8.17L_D$, больше которой скирмионы могут существовать только в метастабильном состоянии. Например, для MnSi ($L_D = 18$ нм) и FeGe ($L_D = 70$ нм) критические значения суть $L^* = 150$ нм и $L^* = 570$ нм соответственно. С уменьшением толщины пленки увеличивается интервал магнитных полей, в которых формируется решетка скирмионов. Этот факт отражает относительный вклад поверхностных закруток, который увеличивается с уменьшением толщины. Существует еще одна критическая точка, где при $L < 0.68L_D$ конусная фаза полностью подавляется и становится энергетически невыгодной во всем диапазоне полей.

Важно отметить, что киральные поверхностные твисты, которые обсуждали в предыдущем разделе, также вносят дополнительную модуляцию в геликоидальное спиральное состояние. Вектор \vec{k} такой спирали лежит в плоскости пленки, которая ортогональна приложенному полю. Индуцированные поверхностью модуляции способствуют уменьшению энергии спирали и в определенном диапазоне полей делают ее энергетически более выгодной, чем коническое состояние. Распределение намагниченности в тонкой пленке полностью отличается от такового в объемных кубических киральных кристаллах, где любое малое магнитное поле приводит к преобразованию спирали в коническую фазу, а точнее, в ССС, в соответствии с результатами, представленными на правой панели рисунка 8.22а. Отметим, что эффект поверхностного твиста не ограничивается поверхностью пленки, но проявляется также и на боковых гранях образца. Стоит также подчеркнуть, что континуальная 3D модель изотропного кирального магнетика не сводится к простой 2D модели и в другом предельном случае, когда $L/L_D \rightarrow 0$. Это иллюстрирует левая панель рисунка 8.22а, на которой приведена фазовая диаграмма 2D — для одиночного изотропного монослоя или многослойной структуры с интерфейсом, индуцированных ДМ взаимодействием некоторых кристаллических симметрий, например, C_{nv} , D_{2d} и S_4 .

Широкий диапазон фазовой диаграммы занят ССС. Тройная точка II определяет предельную толщину пленки, больше которой ССС может появиться в качестве глобального минимума энергии системы. Рисунок 8.23 иллюстрирует сложную спиновую структуру ССС.

На рисунке 8.23а показано распределение намагниченности в пленке толщиной $L = 4L_D$. Вектор \vec{k}_c указывает направление распространения конической спирали в объеме пленки, векторы \vec{k}_t и \vec{k}_b указывают направления распространения сложных спиновых спиралей на верхней и нижней поверхностях пленки, соответственно. При этой толщине пленки векторы \vec{k}_t и \vec{k}_b антипараллельны и ортогональны вектору \vec{k}_c . На рисунках 8.23б и 8.23в показаны распределения намагниченности в сечениях пленки плоскостями yz и xz (эти сечения выделены штриховыми прямоугольниками на рис. 8.23а). Рисунки 8.23г–8.23е иллюстрируют распределение намагниченности в пленке толщиной $L = 4.25L_D$. Для такой пленки равновесная стопка спиралей характеризуется взаимно ортогональными векторами \vec{k}_t , \vec{k}_b , и \vec{k}_c . Черные штриховые кривые на рисунках 8.23б, 8.23в, 8.23д, 8.23е выделяют небольшие объемы вблизи поверхности пленки с отрицательной проекцией намагниченности $n_z < 0$.

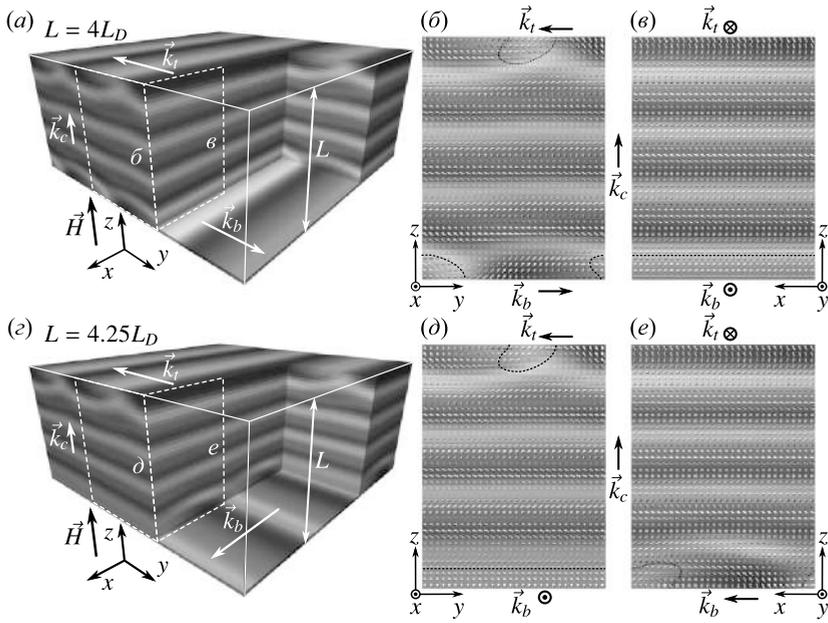


Рис. 8.23. Стопки спиновых спиралей. Локальные направления намагниченности в пленке обозначены цветом в соответствии со шкалой рисунка 8.19

Спиновая структура ССС представляет интерференцию конической фазы в объеме образца с квазиспиральной модуляцией намагниченности, локализованной вблизи поверхности образца. Такие модуляции поверхности имеют конечную глубину проникновения и появляются на верхней и нижней поверхностях. Они обладают смешанным спиральным ($\theta = \theta(y)$, $\Phi = \pi/2$) и циклоидальном ($\theta = \theta(y)$, $\Phi = 0$) типом модуляции. Период поверхностных спиральных модуляций (ПСМ) всегда больше, чем у обычных геликоидов (8.66) и растет с увеличением поля.

Относительная ориентация векторов спиновых спиралей на верхней и нижней поверхностях, k_t и k_b соответственно, зависит от толщины пленки. Угол β_{tb} между k_t и k_b для равновесной фазы ССС изменяется в зависимости от толщины пленки. В частности, при выполнении условия $L = (n + 1/2)L_D$ где n — целое число, равновесные значения $\beta_{tb} = 0$ и постепенно изменяются в зависимости от толщины: $L = (n + 3/4)L_D$, $\beta_{tb} = 90^\circ$, для $L = (n + 1)L_D$, $\beta_{tb} = 180^\circ$ и $L = (n + 5/4)L_D$, $\beta_{tb} = 90^\circ$.

Из-за относительно слабой зависимости энергии толстых пленок от угла β_{tb} в таких образцах следует ожидать сильное влияние кристаллографической анизотропии на взаимную ориентацию векторов k_t и k_b .

Модель (8.57) не учитывает поверхностные свойства реальных образцов, которые зависят от поверхностного легирования, модификаций кристаллической структуры, формирования террас и т. п. Все это изменяет электронный спектр поверхностных слоев среды, а значит, и параметры модели. Из-за изменения констант обменного и спин-орбитального взаимодействия можно ожидать небольшой модификации абсолютных значений наблюдаемых величин, линий фазовых переходов и критических точек на фазовой диаграмме. В то же время вклад поверхностных эффектов в первом приближении должен быть пропорционален отношению λ/L_D между толщиной λ такого поверхностного слоя и глубиной проникновения ПСМ.

Обычно λ порядка нескольких межатомных расстояний a , в то время как для гелимагнетиков L_D порядка нескольких десятков или сотен a . Поэтому в киральных магнетиках с длиннопериодическими структурами вклад поверхностных атомных слоев с измененными параметрами пренебрежимо мал по сравнению с вкладом ПСМ.

8.7. Киральный боббер (поплавок)

Богатое разнообразие метастабильных состояний является предметом исследования многих разделов современной физики. Особое внимание привлекают метастабильные состояния, характеризующиеся высоким энергетическим барьером, способные сохраняться длительное время. Такие состояния представляют особый интерес для оптических, магнитных и электронных технологий хранения информации. В принципе, вся современная электроника и спинтроника основаны на управлении и работе с такими метастабильными состояниями. Например, магнитные домены в магнитных устройствах хранения данных являются лучшими примерами метастабильных состояний, разделенных высокоэнергетическими барьерами. Высокоэнергетические барьеры в жестких дисках созданы сильной кристаллографической анизотропией материала, которая закрепляет магнитные домены в определенном месте. Недостаток такого хранения данных в том, что детектор должен быть перемещен к месту, где содержится бит данных, или весь носитель данных должен быть перемещен в направлении детектора. Современная спинтроника предлагает множество альтернативных идей для нового поколения магнитных устройств хранения данных, которые основаны на использовании подвижных метастабильных состояний. Наиболее интересными кандидатами являются доменные стенки в нанопроволоках и киральные магнитные скирмионы (КС) [61, 65, 66]. Из-за своих необычных транспортных свойств, а также компактных размеров, которые при определенных условиях могут быть снижены до нескольких нанометров [67] или даже несколько атомных расстояний [68], такие типы киральных вихрей рассматриваются как перспективные частицы в области информационных технологий. Кроме того, это интересная и важная тема фундаментальных исследований для нелинейной физики.

В работе [69] был предсказан новый тип частицеподобного состояния в киральных магнетиках, которому авторы статьи дали название киральный боббер (КБ). Такая квазичастица в широком диапазоне параметров оказывается более компактной, чем киральный магнитный скирмион, и является энергетически более выгодной. КБ представляет трехмерно локализованный солитон нелинейных уравнений поля с конечной энергией, состоящий из гладкого векторного поля намагниченности и магнитной особенности типа «ежа» (см. рис. 8.20). В отличие от известных ранее магнитных локализованных структур: доменных границ, спиралей, скирмионов, вихрей, термодинамически стабильный КБ формируется на границе раздела фаз или на поверхностях киральных магнетиков.

Изложим основные результаты статьи [69]. Для численных расчетов кирального боббера была использована плотность энергии на дискретной решетке, которая включает обменное взаимодействие Гейзенберга, взаимодействие Дзялошинского—Мория и взаимодействие Зеемана:

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{n}_i \cdot \vec{n}_j - \sum_{\langle ij \rangle} \vec{D}_{ij} [\vec{n}_i \times \vec{n}_j] - \mu_s \vec{H} \cdot \sum_i \vec{n}_i. \quad (8.73)$$

Здесь символ $\langle ij \rangle$ обозначает суммирование по парам ближайших соседей; $\vec{n}_i = \vec{M}_i/\mu_s$ — нормированный единичный вектор магнитного момента на i -ом узле решетки; J — константа обменной связи, вектор Дзялошинского—Мория $\vec{D}_{ij} = D\vec{r}_{ij}$, где D — скаляр, единичный вектор \vec{r}_{ij} направлен от узла i к узлу j ; \vec{H} — внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси Oz , перпендикулярной плоскости пленки. Для сохранения общности результатов дискретной модели и возможности их сравнения с выводами континуальной модели используем прежние обозначения для параметров L_D, H_D :

$$L_D = 4\pi \frac{A}{D} = 2\pi a \frac{J}{D}, \quad H_D = \frac{D^2}{2MA} = \frac{D^2}{\mu_s J}, \quad (8.74)$$

где a — постоянная решетки.

Прямая минимизация гамильтониана (8.73) осуществлена нелинейным методом сопряженных градиентов с адаптивными стереографическими проекциями, реализованными на основе архитектуры NVIDIA CUDA [70].

Везде внутри конической фазы на рисунке 8.22а (кроме заштрихованной области), метастабильному состоянию с наименьшей энергией соответствует КБ структура, которая показана на рисунке 8.24а и представляет оборванный 3D скирмион. Векторное поле такой структуры характеризуется почти параболической изоповерхностью $n_z = 0$ и топологической особенностью в точке P, которая находится внутри пленки на конечном расстоянии от поверхности. Этот тип особенности известен в ферромагнетиках как блоховская точка или «ёж» [4] (см. рис. 8.24б). В других конденсированных средах, например, ультрахолодном газе [71] и спиновом льде [72] ее называют магнитным монополем. Отметим, что возможность существования подобных топологических дефектов обсуждали в контексте топологии (без численных вычислений) в разных физических задачах. «Вихрь с концом — явление неожиданное» [73]. Впервые аналог боббера в неограниченной среде ${}^3\text{He}$ -A-«ёж» в конечной точке солитона поля \vec{d} обсуждали С. Блаха [74] и В. П. Минеев с Г. Е. Воловиком [75, 76] при классификации частицеподобных структур и подробно описан в [77]. В этих статьях рассматривали структуру вихревой нити со свободными концами в А-фазе ${}^3\text{He}$. Такие структуры, названные монополями Дирака, наблюдали в конденсате Бозе—Энштейна [71, 78]. В работе [71] показано, что неоднородное вращение спинов ультрахолодных атомов Rb в магнитном поле вызывает течение

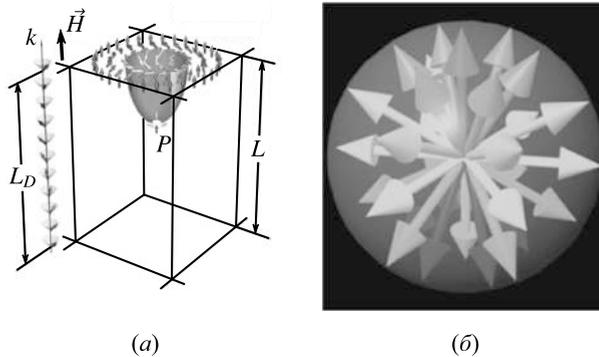


Рис. 8.24. Схематическое изображение векторного поля \vec{n} кирального боббера в конической фазе (а) и блоховской точки (б)

сверхтекучей жидкости со скоростью \vec{v} . Завихренность $\vec{\omega} = \text{rot } \vec{v}$ поля скоростей \vec{v} отвечало полубесконечной вихревой линии (струна Дирака). Конечная точка этой линии дает магнитное поле монополя \vec{B} , пропорциональное \vec{r}/r^3 . Наконец в работе [79] численными методами изучали образование 2D вихрей из 1D оборванных доменных границ, а образование солитона из вихря с полуцелым квантом в $^3\text{He-A}$ подробно описано в монографии [77].

Структура «ежа» находится в явном виде из уравнений гамильтониана (8.73) в нулевом магнитном поле:

$$\vec{n} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}. \quad (8.75)$$

Магнитное поле деформирует поле намагниченности, и структура «ежа» трансформируется в киральную блоховскую точку. В сечении плоскостью $z = \text{const}$ спиновая структура КБ имитирует поле 2D скирмиона, диаметр которого уменьшается с увеличением расстояния от поверхности пленки. Глубина проникновения внутрь пленки удовлетворяет условию $P = L_D/2$ с точностью до $a/2$. Из-за существенной киральности состояния и его локализации вблизи поверхности пленки подобно поплавку на поверхности воды, рассматриваемая структура и получила название киральный боббер (поплавок) (КБ). Визуализация спиновой структуры КС и КБ приведена в [70] (фильмы 1 и 2). Зависимость энергии КС и КБ от внешнего магнитного поля и толщины образца изображена на рисунке 8.25. Энергии КС и КБ отсчитывается от энергии конической фазы. Рисунки 8.25а–8.25д соответствуют изотропному случаю $K_c = K_u = 0$. В расчетах использованы значения параметров: $J = 1$, $D = 0.15$ ($L_D = 41.89a$). Моделируемая область содержала $256 \times 256 \times Ln$

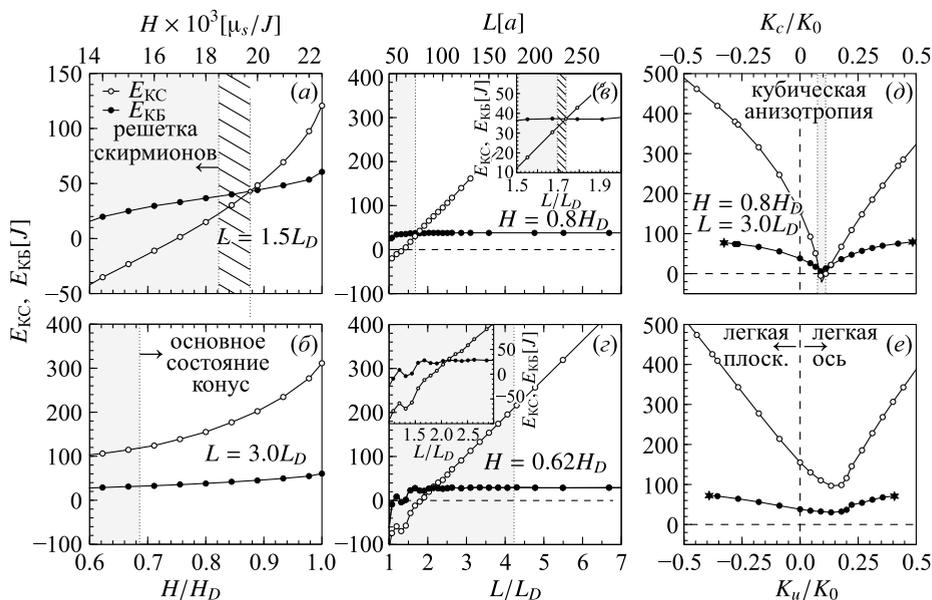


Рис. 8.25. Зависимость энергии изолированного КС (светлые кружки) и КБ (сплошные черные кружки) от магнитного поля при фиксированной толщине пленки (а, б), и от толщины пленки при фиксированном поле (в, г), а также в зависимости энергий КС и КБ от параметров кубической (д) и одноосной анизотропии (е) при фиксированных значениях толщины пленки и поля

спинов, где $Ll = 40 - 280$. Здесь для обозначения фаз использованы цвета как на рисунке 8.19: белые и серые участки соответствуют областям устойчивости конической фазы и скирмионной решетки соответственно, штриховая область — конической фазе. Из этих рисунков следует, что почти всюду внутри конической фазы КБ имеет энергию намного ниже, чем КС. Разность энергий между КС и КБ становится более ярко выраженной при изменении толщины пленки (рис. 8.25*б* и 8.25*з*). Энергия КС линейно возрастает с увеличением толщины пленки. В то же время, из-за локализации КБ вблизи поверхности, его энергия практически не зависит от толщины. Эта закономерность меняется только в малых полях и для очень тонких пленок вне области стабильности конической фазы (см. врезки на рис. 8.25*б* и 8.25*з*).

В работе [69] для оценки стабильности КБ в анизотропных кристаллах к энергии (8.73) была добавлена энергия анизотропии E_a :

$$E_a = - \sum_i \{K_u n_{i,z}^2 + K_c [n_{i,x}^4 + n_{i,y}^4 + n_{i,z}^4]\},$$

где $n_{i,\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) — α -ая компонента единичного вектора \vec{n} на узле i , K_u и K_c постоянные одноосной и кубической анизотропии, которые могут быть индуцированы интерфейсами или внешними напряжениями.

На рисунках 8.25*д* и 8.25*е* представлены зависимости энергий КС и КБ от констант анизотропии при фиксированных внешнем поле $H = 0.8H_D$ и толщине пленки. На графиках постоянные анизотропии приведены в единицах $K_0 = D^2/2J$. Согласно этим результатам, внутри конической фазы КБ всегда энергетически более выгоден, чем КС. Звездочки на графиках рисунков 8.25*д* и 8.25*е* соответствуют точкам распада КБ. Из-за наличия свободных границ топологию КБ следует описывать в терминах относительных гомотопических групп [77]. Соответствующая группа $\pi_2(S^2, S^2) = 0$ тривиальна. Это означает, что геометрическая особенность поля КБ может быть вытеснена на поверхность, а затем сглажена. Несмотря на это, киральный боббер имеет высокий энергетический барьер. Для его оценки был вычислен путь минимальной энергии геодезическим методом подталкивания упругой лентой (Geodesic Nudged Elastic Band, GNEB) [80]. Показано, что энергетические барьеры для КС и КБ имеют сравнимую высоту. Из этого можно заключить, что тепловой диапазон устойчивости КБ будет того же порядка величины, что и для изолированного КС. Кроме того, из-за большой энергии активации можно ожидать, что вероятность спонтанного зарождения КС тепловыми флуктуациями будет значительно меньше таковой для КБ. Этот вывод подтверждается результатами моделирования методом Монте-Карло. При параметрах $L = 2.36L_D$ и $H = 0.8H_D$ наблюдается спонтанное зарождение КБ при имитации отжига, в то время как в этом режиме не происходит зарождения КС.

8.8. Экспериментальное наблюдение кирального боббера

Киральный боббер был экспериментально обнаружен [81] в тонких пленках гелимагнетика FeGe с помощью внеосевой электронной голографии (ЭГ) [82]. Метод основан на эффекте Ааронова—Бома [83]: в квантовой механике взаимодействие заряженной частицы с электромагнитным полем не сводится к локальному влиянию на нее силы Лоренца. ЭГ обеспечивает количественное измерение с высоким пространственным разрешением фазы φ_M падающего электронного луча, взаимо-

действующего с компонентами магнитной индукции внутри и вне образца [84]. Волновая функция падающего электронного пучка интерферирует с опорной электронной волной, фаза φ_0 которой известна. В интерференционной картине распределение интенсивности I имеет вид

$$I = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos \delta\varphi,$$

где A_i ($i = 1, 2$) — интенсивности волн, $\delta\varphi = \varphi_M - \varphi_0$ — разность их фаз.

При квантово-механическом описании электрона векторный потенциал \vec{A} , а не магнитное поле $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$, входит в уравнение Шредингера. В частности, волновая функция пучка электронов, движущихся вдоль оси Oz , в поле векторного потенциала \vec{A} приобретает фазу:

$$\varphi(x, y) = -\frac{2\pi e}{h} \int A_z(x, y, z) dz.$$

В методе ЭГ изменение фазы $\delta\varphi$ волновой функции падающих электронов пропорционально магнитному потоку Φ_M через контур D , который образован замкнутыми на бесконечности параллельными траекториями электронов падающего и опорного пучков:

$$\delta\varphi = -\frac{2\pi e}{h} \oint_D \vec{A} \cdot d\vec{l} = -\frac{2\pi e}{h} \Phi_M(S). \quad (8.76)$$

Здесь S площадь, ограниченная контуром, $2\pi e/h$ — квант магнитного потока. Связь (8.76) изменения фазы волновой функции пучка электронов со значениями векторного потенциала в областях пространства, где нет магнитного поля, выражает эффект Ааронова—Бома.

Векторный потенциал определяется диполь-дипольным взаимодействием и зависит от распределения намагниченности в объеме образца V_0 :

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{V_0} \vec{M}(\vec{r}') \times \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d\vec{r}'. \quad (8.77)$$

Согласно (8.76)–(8.77), вклад намагниченности в фазовый сдвиг имеет вид

$$\varphi_M = -\frac{\mu_0 e}{h} \int \frac{(y - y')M_x(x', y') - (x - x')M_y(x', y')}{(x - x')^2 + (y - y')^2} dx' dy', \quad (8.78)$$

где $M_i(x', y') = \int M_i(\vec{r}') dz'$ ($i = 1, 2$) — компоненты намагниченности, усредненные по толщине пленки.

В статье [81] экспериментальные наблюдения были дополнены микромагнитными расчетами в рамках модели гелимагнетика с плотностью энергии

$$W = A \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \vec{n}}{\partial x_i} + D \vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} - M \vec{B}_{\text{ext}} \cdot \vec{n} - \frac{1}{2} M \vec{B}_d \cdot \vec{n}. \quad (8.79)$$

Здесь \vec{B}_{ext} — внешнее магнитное поле, \vec{B}_d — магнитостатическое поле образца. Поскольку КБ, в отличие от КС, имеет конечную глубину проникновения и занимает гораздо меньший объем, фазовый сдвиг (8.78), вызванный КБ, должен быть слабее такового от КС. Это предположение подтверждается микромагнитным моделированием.

Количественное сравнение экспериментально измеренного и теоретически вычисленного фазового сдвига позволяет идентифицировать и различить КБ и КС.

Следуя теоретическим предсказаниям спонтанного зарождения КБ в условиях отжига пленки в магнитном поле [69], были проведены ЭГ эксперименты с охлаждением образцов от высокой температуры до низкой в постоянном магнитном поле \vec{B}_{ext} , перпендикулярном плоскости пленки. Измерения ЭГ проводили на трех образцах FeGe различной формы. Приведем здесь экспериментальные данные только для образца S1 — нанополоски различной толщины (рис. 8.26а). На рисунке 8.26б приведены типичные изображения сдвига фазы и соответствующие профили, полученные для образца после охлаждения от температуры $T_{\text{max}} = 240$ К до 95 К при $\vec{B}_{\text{ext}} = 200$ мТл с последующим увеличением поля \vec{B}_{ext} до 300 мТл. Снимок 8.26б соответствует части образца, выделенной штриховой линией на рисунке 8.26а. Фазовый сдвиг изображений в основном показывает контраст, характерный для магнитных скирмионов — ярких пятен с колоколообразным профилем почти одинаковой интенсивности и размеров (рис. 8.26б). Изменение фазового сдвига вдоль полоски для скирмионов (кривая мелкого пунктира) и бобберов (штрихпунктирная кривая) показаны на рисунке 8.26в. При этом наблюдается линейное увеличение сдвига фазы сигнала от цепочки КС вдоль градиента толщины пленки (прямая штриховая линия на рис. 8.26в). Однако количественный анализ профилей фазового сдвига обнаружил наличие двух разных объектов с разными интенсивностями и значениями $\delta\phi$. Объекты более слабого контраста, отмеченные на рисунке 8.26б белыми стрелками, соответствуют КБ, которые наблюдали при микромагнитном моделировании. В клиновидном образце такие объекты появляются только в пленках с толщинами выше критического значения (при $L \geq 110$ нм $\approx 1.6L_D$). Их положе-

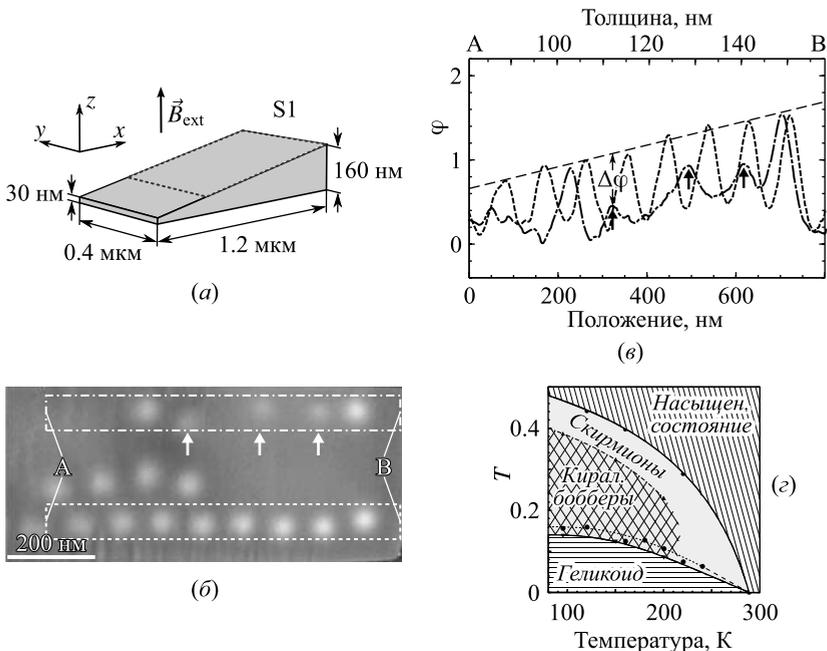


Рис. 8.26. Экспериментальное доказательство зарождения магнитных бобберов в условиях отжига образцов в магнитном поле

ние, размер и интенсивность зависит от величины магнитного поля. Теоретическая зависимость $\delta\varphi$ от магнитного поля согласуются с экспериментальными данными.

Объекты слабой интенсивности отождествляются с КБ, поскольку их свойства согласуются с теоретическими предсказаниями. Однако спонтанное зарождение КБ при отжиге в поле соответствует метастабильному состоянию и является редким событием. В большинстве случаев эта процедура приводит к чистому многоскирмионному состоянию. Для систематического изучения КБ удалось найти надежный способ их генерирования. В ходе микромагнитного моделирования выявлено зарождение КБ из дефекта геликоидальной структуры типа краевой дислокации при небольшом наклоне внешнего магнитного поля. С увеличением поля изоповерхности геликоидальной спирали демонстрируют наклон \vec{k} -вектора спирали к направлению вектора \vec{B}_{ext} . При определенном значении поля происходит образование складки на изоповерхности, что в свою очередь приводит к возникновению точки Блоха вблизи поверхности образца, которая затем проникает с поверхности в объем образца на определенную глубину. Такое состояние остается стабильным только в пределах узкого диапазона полей и превращается в КБ при дальнейшем увеличении магнитного поля. По схожему механизму возникают точки Блоха в решетке скирмионов и в спиральной фазе [82, 85].

В экспериментальной установке направление приложенного поля всегда фиксировано и совпадает с направлением падающего пучка электронов. Наклон поля достигается поворотом образца вокруг двух взаимно ортогональных осей так, чтобы вектор \vec{B}_{ext} образовывал угол 10 градусов с нормалью к пластине. Полученные многочисленные изображения фазового сдвига на всех образцах иллюстрируют: 1) более слабый контраст КБ по сравнению с КС; 2) воспроизводимость КБ в наклонном поле; 3) появление КБ в различных позициях в образце; 4) подвижность КБ в приложенном поле и 5) количественное согласие экспериментально измеренного значения фазового сдвига с теоретическим расчетом.

Надежный метод генерирования КБ позволил также изучить их устойчивость с ростом температуры. На рисунке 8.26г приведена фазовая диаграмма в переменных магнитное поле — температура, которая построена на основе большого числа экспериментальных данных. Серая область соответствует диапазону устойчивости магнитных скирмионов. Она ограничена полем коллапса (верхняя черная линия) и полем эллиптической неустойчивости (нижняя черная линия). Штриховая линия соответствует зарождению КС (переход от геликоидальной структуры к изолированным скирмионам с ростом поля). Отметим, что поля эллиптической неустойчивости имеют меньшее значение, чем поля зарождения КС. Заштрихованный участок внутри серой области соответствует области существования КБ. Этот участок ограничен снизу с таким же полем эллиптической неустойчивости, но имеет гораздо более низкие поля коллапса, чем для КС. Штрихпунктирная линия дает температурную зависимость поля коллапса КБ.

Равновесное расстояние между КБ (КС) и краем образца увеличивается с увеличением поля и показывает один и тот же характер взаимодействия типа Леннарда—Джонса, найденной для КС [86].

Экспериментальные доказательства формирования киральных бобберов были представлены независимо в работе [87] измерением восприимчивости в тонких пленках FeGe/Si (111). Показано, что КБ, предсказанный в работе [69] как ме-

тастабильное состояние, является стабильным состоянием в присутствии дополнительного межфазного взаимодействия Дзялошинского—Мория—Рашбы. Результаты измерений намагниченности, представленные в этой статье, интерпретируются как доказательство формирования слоя киральных бобберов на границе раздела FeGe/Si.

Как уже отмечали, киральный скирмион, помимо академического интереса, имеет перспективу практического применения. В течение более чем полувека накопители информации на жестких магнитных дисках были главными хранилищами цифровых данных. В настоящее время они имеют высокую надежность и широко используются. Однако плотность записи информации на магнитных дисках и скорость работы ограничены тепловыми эффектами. Кроме того, сложность и хрупкость их механических частей мотивируют необходимость поиска новых твердотельных устройств с сопоставимыми или более высокими битовыми плотностями. В последние годы предложены альтернативные устройства твердотельной магнитной памяти без подвижных механических частей. Наиболее перспективные из них основаны на концепции трековой памяти (памяти «на беговой дорожке» — racetrack memory) [65]. Однако использование только КС для кодирования данных предполагает «квантование» расстояний между скирмионами на беговой дорожке. Однако КС — это высоко подвижные и взаимодействующие объекты, тепловые флуктуации вызывают их дрейф [88]. Перечисленные факторы затрудняют сохранение расстояний между КС вдоль дорожки. Для решения этой проблемы в [89] предложена специальная конструкция, в которой скирмионы могут двигаться вдоль параллельных нанополосок. При тепловых флуктуациях КС не меняют своей полосы, т. к. разные полосы отделены друг от друга высокими энергетическими барьерами.

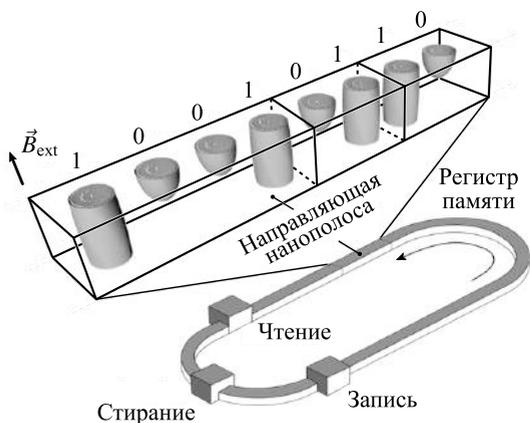


Рис. 8.27. Альтернативная концепция магнитной твердотельной памяти на основе кодирования потока данных в нанополоске

и КС, как ожидается, будет стабильным из-за силы сцепления за счет межчастичных взаимодействий. Концептуальная схема одного регистра в таком запоминающем устройстве приведена на рисунке 8.27.

Нанополоска имеет форму замкнутой дорожки и содержит цепь чередующихся магнитных скирмионов и киральный бобберов, которые играют роль битов «1»

В предыдущем разделе было показано, что энергетические барьеры, которые защищают скирмионы и КБ, имеют одинаковый порядок величины, и эти два объекта являются потенциальными кандидатами для использования в качестве «1» и «0» бит носителей. В работе [81] предложено поток двоичных данных — последовательность единиц и нулей, кодировать с помощью последовательности двух типов подвижных скирмионов и бобберов. При таком подходе нет необходимости поддерживать определенное расстояние между носителями. Когерентное движение КБ

и «0». Действия записи, чтения и удаления информации выполняются на разных участках направляющей дорожки. Спиновые структуры для КС и КБ на рисунке 8.27 схематически представлены их изоповерхностями.

8.9. Взаимодействие скирмионов

Исследования механизмов формирования скирмионов, сценариев их эволюции в кристаллах ограниченной геометрии (в нанопроволоках и нанополосках), взаимодействие скирмионов между собой и с краями образцов имеют важное значение не только для возможных технологически приложений, но и дальнейшего развития фундаментальных исследований.

Трансформацию в магнитном поле геликоидального основного состояния нанополоски FeGe в отдельные скирмионы и цепочки скирмионов наблюдали в [90]. В этой работе систематически исследована динамика намагниченности в полосках шириной $w = 396$ нм при температуре $T = 100$ К. Рисунки 8.28a–8.28u иллюстрируют эволюцию спиновых текстур с ростом магнитного поля. Соответствующие увеличенные изображения выборочно приведены на рисунках 8.28к–8.28н. В отсутствие поля в полоске с шириной $w = 130$ нм наблюдали почти геликоидальную структуру. Из рисунков 8.28a, 8.28к видно, что при ширине $w = 396$ нм в полоске возникает геликоидальное состояние с сосуществованием двух спиралей: 1) с параллельным краю волновым вектором \vec{Q}_{\parallel} (идеальная спиральная структура) и 2) с ортогональным краю волновым вектором \vec{Q}_{\perp} (искаженная краевая спиральная структура). При включении магнитного поля \vec{B} перпендикулярно плоскости нанополоски эти спирали изменяются по-разному. В поле $B \sim 1.6$ кЭ (рис. 8.28б и 8.28л) спирали с \vec{Q}_{\perp} становятся менее заметными, тогда как спирали с \vec{Q}_{\parallel} начинают деформироваться. Когда магнитное поле достигает величины $B = 1.9$ кЭ,

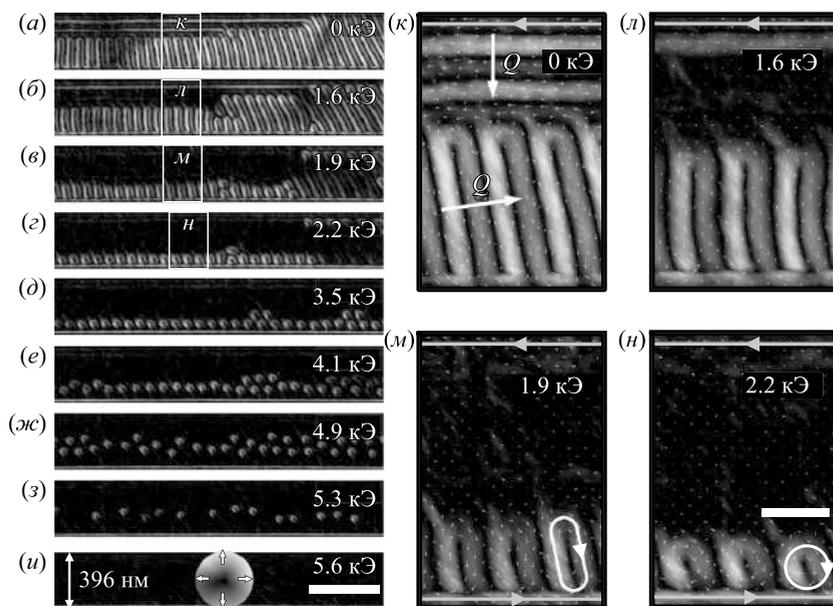


Рис. 8.28. Эволюция спиновых геликоидов при изменении магнитного поля в нанополоске FeGe шириной 396 нм при $T = 100$ К

спирали с \vec{Q}_\perp полностью исчезают, а спирали с \vec{Q}_\parallel переходят в полосовую структуру конечной длины (бимероны [91]) (рис. 8.28в). При дальнейшем росте поля полосовая структура трансформируется в цепочку скирмионов, вытянутую вдоль одного из краев нанополоски (рис. 8.28м и 8.28н). Это обстоятельство указывает на то, что скирмионы могут быть созданы только из спиралей с искаженной структурой вдоль края нанополоски. Высокая подвижность скирмионов в магнитном поле проявляется в их незафиксированных позициях. Например, наблюдающаяся на рисунке 8.28г в поле $B = 2.2$ кЭ цепочка скирмионов вблизи верхнего правого края полоски при увеличении поля до $B = 3.5$ кЭ сливается с цепочкой скирмионов около нижнего края полосы (рис. 8.28д) без рождения новых и уничтожения прежних скирмионов. Подобные явления установлены в нанополосках и другой ширины. Несмотря на высокую мобильность скирмионов, всегда сохраняется равенство числа периодов спирали и числа образовавшихся из нее скирмионов. После того, как вдоль края нанополоски сформировалась цепочка скирмионов (рис. 8.28г), дальнейший рост магнитного поля ведет к ее перемещению во внутреннюю часть полосы (рис. 8.28д–8.28г). При этом в широком интервале магнитных полей ($2.2 < B < 4.9$ кЭ) количество скирмионов остается неизменным. Сохранение числа скирмионов связано с их топологической устойчивостью. Коллективное движение скирмионов объясняется *отталкиванием на малых расстояниях краевых спинов и скирмионов*. При дальнейшем росте поля скирмионная цепочка искажается (рис. 8.28ж), скирмионы в ней постепенно исчезают (рис. 8.28з) и в полях $B > 5.3$ кЭ наблюдается переход системы в однородное ферромагнитное состояние (рис. 8.28и). Серые стрелки указывают на ориентацию намагниченности около краев полоски.

Нетривиальное взаимодействие скирмионов в конусной фазе впервые обнаружено при численном моделировании в статье [86] в стандартной модели гелимагнетика. Были проведены численные расчеты структуры скирмионов в поле $H = 0.57H_d$ и анализ их взаимодействия в тонких пленках толщиной L_D . В цилиндрической системе координат $\vec{r} = (\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi, z)$ радиальная плотность энергии

$$e(\rho) = \int_0^{L_D} dz \int_0^{2\pi} d\varphi w(\rho, \varphi, z)$$

трехмерного скирмиона с экспоненциально убывающими асимптотиками отрицательна в периферийной области в конусной фазе. Зависимость энергии взаимодействия двух асимметричных скирмионов $E_{вз}(r)$ от расстояния между ними для различных значений приложенного магнитного поля имеет вид потенциала типа Леннарда–Джонса $E_{вз}/E_s(r/L_D)$ (E_s — полная энергия двух скирмионов) и указывает на *притягивающее* межскирмионное взаимодействие. Оно характеризуется низким потенциальным барьером и довольно глубокой потенциальной ямой для перехода скирмионов в связанное состояние (бискирмион). Эти результаты отличаются от характера взаимодействия скирмионов в ферромагнитной фазе где однородные вдоль оси Oz КС (8.18) и (8.19) всегда отталкиваются друг от друга.

Детальные экспериментальные и теоретические исследования характера взаимодействия скирмионов между собой и с границами образца в нанополосках кривого магнетика FeGe были выполнены в статье [92]. Показано, что выше некоторого критического магнитного поля характер взаимодействия скирмионов изме-

няется от притяжения к отталкиванию. Экспериментально найденные полевые зависимости равновесных расстояний между двумя скирмионами, а также расстояний между отдельным скирмионом и краем полоски количественно согласуются с результатами микромагнитного моделирования.

Авторам работы [92] для выявления подлинного характера взаимодействия скирмионов удалось выйти за пределы коллективных явлений и изучить изолированные пары скирмионов. Кроме того, адекватная теоретическая модель взаимодействий скирмионов, которая должна находиться в количественном согласии с экспериментальными данными, требует корректного учета диполь-дипольного взаимодействия, которое всегда присутствует в нанополоске.

Приведем некоторые результаты работы [92], раскрывающие детали межскирмионного и скирмион-краевого взаимодействий. На рисунке 8.29 показана эволюция двух пар скирмионов в нанополоске FeGe (ширина 430 нм, длина 1590 нм, толщина 120 нм) при увеличении (а)—(ж) и уменьшении (з)—(п) магнитного поля $B_{ext} = \mu H$. В эксперименте измеряли зависимости равновесных скирмион-скирмионных и скирмион-краевых расстояний от поля и находили критическое поле B_{ext} , выше которого скирмионы начинают слабо отталкиваться друг от друга. Начальное состояние с малым числом КС создавалось из геликоидов в нанополоске.

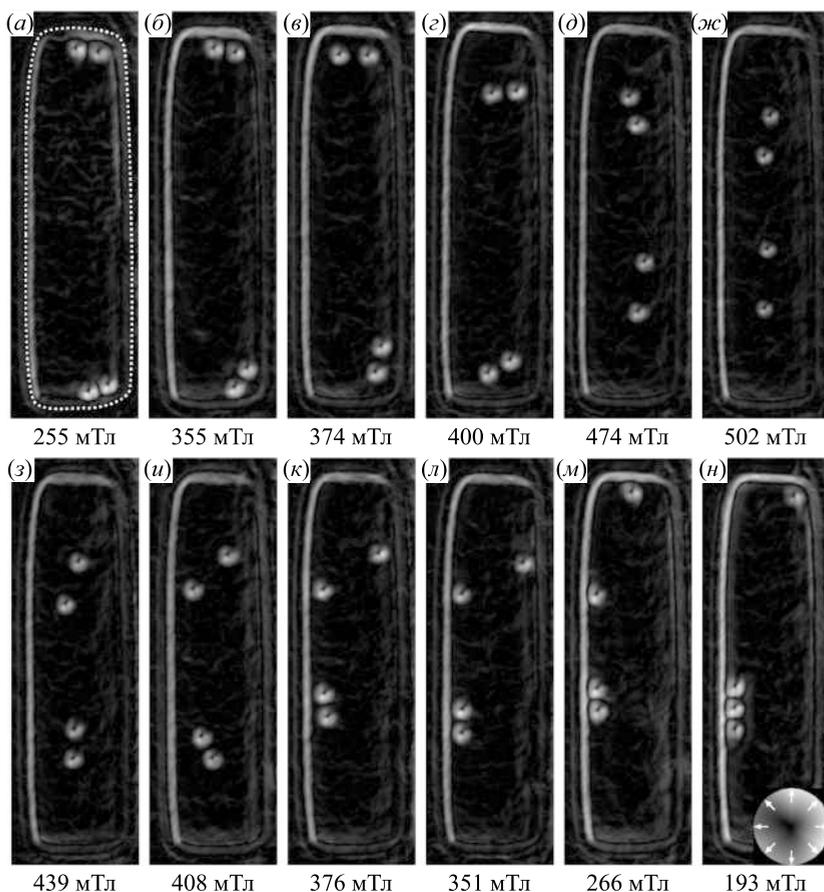


Рис. 8.29. Эволюция пары скирмионов при изменении магнитного поля в пластине FeGe. Направления намагниченности в плоскости обозначены цветом

лоске. На рисунке 8.29а видно, что в поле $B_{\text{ext}} = 255$ мТл две пары скирмионов расположены вблизи противоположных краев образца на большом удалении друг от друга, поэтому взаимодействием между ними можно пренебречь. При увеличении поля до 400 мТл наименьшее скирмион-скирмионное расстояние d_{ss} остается почти неизменным ($a-z$), затем в диапазоне от 400 до 500 мТл оно резко возрастает ($\partial, ж$). В отличие от d_{ss} , в малых полях B_{ext} расстояния от скирмионов до краев полосы d_{se} постепенно увеличиваются ($a-e$). В полях выше 350 мТл они начинают резко возрастать. В более сильных полях $B_{\text{ext}} \sim 500$ мТл скирмионы сосредоточены в средней части образца. При дальнейшем росте поля скирмионы слабо меняют свои положения вплоть до коллапса. Наблюдаемое поведение ясно показывает, что с ростом поля взаимодействие между скирмионами изменяется от сильного притяжения до слабого отталкивания. Подробную картину движения скирмионов в магнитном поле дает видеофильм [93].

Важной особенностью взаимодействия скирмионов в магнитном поле является полная обратимость состояний. С уменьшением B_{ext} до 408 мТл (рис. 8.29з) межскирмионное расстояние d_{ss} нижней пары значительно уменьшается, что свидетельствует о восстановлении притяжения между скирмионами. Интересно, что при этом расстояние между скирмионами в верхней паре остается неизменным из-за притяжения скирмионов к краю образца. При дальнейшем уменьшении поля все скирмионы движутся к краям полосы, где образуют пары или остаются изолированными ($u-l$). Отметим относительно большое расстояние между одиночным КС и парой КС на левой стороне образца при 266 мТл (рис. 8.29к). Несмотря на чрезвычайно большое расстояние между ними, эти три скирмиона образуют цепочку, когда магнитное поле дополнительно снижается до 193 мТл (рис. 8.29м). Следовательно, КС способны притягиваться друг к другу на расстояниях, значительно превышающих размер L_D каждого из них.

Микромагнитное моделирование выявило нетривиальную трехмерную структуру связанной пары КС и изолированного скирмиона. Изоповерхности $\theta = 90^\circ$ и $\theta = 5^\circ$ для них, представленные замкнутыми кривыми, изображены на рисунках 8.30а и 8.30б, а распределения намагниченности в плоскости $z = \text{const}$ на рисунках 8.30в и 8.30г. Стандартная цветовая карта (рис. 8.19) определяет направления магнитных моментов на единичной сфере, в частности, черная и белая области соответствуют значениям $n_z = 1$ ($\theta = 0$) и $n_z = -1$ ($\theta = 180^\circ$) (рис. 8.30б).

Притяжение можно качественно пояснить на языке магнитных полюсов. Скирмион в конусной фазе состоит из ядра — область черного цвета (рис. 8.30в) с отрицательной энергией, где 180° (южный полюс), и оболочки — область белого цвета с положительной энергией, где $\theta \approx 0^\circ$ (северный полюс). В ферромагнитной фазе структура скирмионов квазидвумерна и они всегда отталкиваются при сближении из-за отталкивания одноименных (северных) полюсов. В конусной фазе структура взаимодействующих скирмионов сложнее. Как видно из рисунка 8.30г между южными полюсами всегда находится один северный полюс, что и приводит к притяжению скирмионов. Кроме того, объем пары оказывается меньше, чем общий объем двух изолированных КС. В результате общая энергия связанного двухскирмионного состояния будет ниже соответствующей энергии конусной фазы. Однако слишком малое расстояние между двумя КС приводит к энергетически невыгодному искажению их спиновых конфигураций. Поэтому к равновесному расстоянию между скирмионами ведет конкуренция

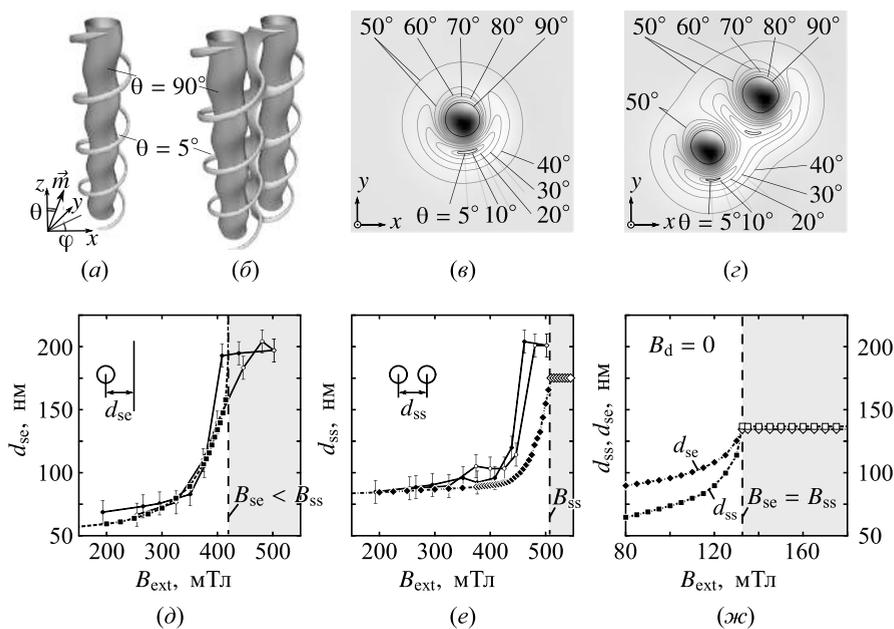


Рис. 8.30. Микромагнитное моделирование структуры и взаимодействия скирмионов в конусной фазе. Зависимости от магнитного поля скирмион-краевого (д) и скирмион-скирмионного (е) расстояний. Черные квадраты и ромбы представляют результаты численного моделирования. (жс) — полевые зависимости d_{ss} и d_{sc} , вычисленные в пренебрежении магнитостатическими полями

двух эффектов: 1) уменьшение общего объема пары КС и 2) искажение каждого КС.

В работе [92] с помощью программы MuMax проведено также микромагнитное моделирование поведения скирмионов при реальной геометрии образца. Использован гамильтониан (8.32) и учтены поля размагничивания \vec{B}_d на границах и внутри образца. Теоретические кривые на рисунках 8.30д и 8.30е (черные квадраты и ромбы) находятся в хорошем качественном и количественном согласии с экспериментальными данными (квадраты и ромбы). Для критических полей $B_{sc} \sim 420$ мТл и $B_{ss} \sim 510$ мТл теоретические зависимости для d_{sc} и d_{ss} стремятся к бесконечности, что отражает изменение в характере взаимодействий от притяжения к отталкивания. Это происходит потому, что в сильном внешнем поле коническая фаза достигает насыщения и «вакуум», окружающий скирмионы, становится однородным и ферромагнитным. В итоге измеренное значение критического поля B_{ss} можно также считать полем насыщения конической фазы.

Важно отметить, что скирмион-краевое взаимодействие меняет характер в полях значительно меньших по сравнению с таковыми для скирмион-скирмионного взаимодействия. В интервале полей $B_{sc} < B_{ext} < B_{ss}$ скирмионы образуют кластеры, которые сосредоточены вдали от границ в центре образца.

Вычисления d_{sc} и d_{ss} в пренебрежении полями размагничивания $B_d = 0$, (рис. 8.30д) приводят не только к уменьшению критических полей B_{sc} и B_{ss} , но и их равенству $B_{sc} = B_{ss}$. Последнее означает, что эффект кластеризации скирмионов в центре образца сильно зависит от размагничивающего поля, генерируемого самим образцом. Все вышеупомянутые эффекты наблюдаются также в образцах

больших размеров (см. дополнение к статье [92]). В этой работе была вычислена потенциальная энергия взаимодействия между скирмионами и скирмиона с краем, как функция d_{ss} и d_{se} , соответственно, рассчитанная для различных значений приложенного магнитного поля. Эти потенциалы типа Леннарда—Джонса ясно указывают на уменьшение потенциальной ямы с ростом магнитного поля.

К сожалению, объем главы не позволяет описать другие типы локализованных трехмерных структур в магнетиках. Упомянем здесь кратко о них. Заинтересованный читатель может подробно ознакомиться с ними по ссылкам на статьи. ДМ взаимодействие существенно изменяет структуру спиралей. Экспериментально такие спирали, названные *swiss-roll-like vortex*, впервые наблюдали в гелимагнетике FeGe ПЭМ постепенным нагреванием образца от 85 до 200 К [94]. Такие спиновые структуры воспроизводились при нагревании образца FeGe выше температуры Нееля $T_N = 280$ К и последующем охлаждении. В работе [95] аналитическими и численными методами в рамках стандартной модели была исследована структура этих спиральных текстур. Аналитическая формула для структуры спиралей вне корна согласуется с численными расчетами и позволяет исследовать свойства спиралей, включая их поведение в магнитном поле. Методом минимизации средней плотности энергии с периодическими граничными условиями была предсказана новая равновесная фаза — гексагональная решетка архимедовых спиралей (РАС) с различным числом витков. Такие структуры остаются стабильными при малых возмущениях и не трансформируются в геликоидальную фазу.

Другой нетривиальный тип локализованных трехмерных структур в магнетиках описывается решениями

$$\theta = \theta(r, z), \quad \Phi = \omega t + Q\varphi + \varphi(r, z), \quad (8.80)$$

где $Q \in \mathbb{Z}$, φ — полярный угол цилиндрической системы координат (r, φ, z) , $\theta \rightarrow 0$ при $|r| \rightarrow \infty$. Такие решения описывают трехмерные прецессионные солитоны стационарного профиля при $\omega \neq 0$. Искомое векторное поле \vec{M} задает отображение $\mathbb{R}^3 \cup \{\infty\} \rightarrow \mathbb{S}^2$ и характеризуется целочисленным топологическим индексом Хопфа H . Решению типа (8.80) соответствует солитон (хопфион) [2, 3] с индексом Хопфа H

$$H = QT, \quad T = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \vec{n} \cdot [\partial_r \vec{n} \times \partial_z \vec{n}] dr dz. \quad (8.81)$$

Если $Q = 0$, то решению типа (8.80) соответствует нетопологический ($H = 0$) аксиально-симметричный солитон. Такая конфигурация поля путем непрерывной деформации может быть сведена к однородному состоянию. Структуры (8.80) при $\omega \neq 0$ с различным индексом Хопфа были исследованы в работах [96, 97]. Стабильный хопфион с $Q = 1$ в магнетиках с обменными конкурирующими взаимодействиями был впервые получен Боголюбским [98]. В последние годы хопфионы с различным типом обменными конкурирующими взаимодействиями интенсивно исследовали в работах [99–107].

Заключение

В заключение отметим, что описанные здесь структуры не претендуют на полноту и красоту всех структур в магнетиках. Теория локализованных структур в маг-

нетиках зародившаяся более полувека назад, подкрепленная уникальными экспериментами на современной экспериментальной технике, оказалась одним из важнейших направлений в физике конденсированных сред. В тесном сочетании с экспериментом и компьютерным моделированием ее ждет дальнейшее развитие. Ее результаты важны для изучения нелинейных явлений в других средах и вносят важный вклад в теорию солитонов. Найдут ли она многообещающие технические приложения покажут будущие исследования.

Авторы глубоко признательны В. В. Киселеву за обсуждения и полезные замечания, Д. Б. Долгих за неоценимую помощь при подготовке рукописи.

Литература к главе 8

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
2. А. М. Косевич, Б. А. Иванов, А. С. Ковалев, *Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны*, Наукова думка, Киев (1983).
3. А. М. Kosevich, В. А. Ivanov, A. S. Kovalev, Phys. Rep. **194**, 117 (1990).
4. А. Малоземов, Дж. Слонзуски, *Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами*, Мир, Москва (1979).
5. А. Н. Богданов, Д. А. Яблонский, ЖЭТФ **95**, 178 (1989); В. А. Ivanov, V. A. Stephanovich, A. A. Zhmudskii, J. Magn. Magn. Mater. **88**, 116 (1990).
6. U. K. Röbller, A. A. Leonov, A. N. Bogdanov, J. Phys. Conf. Ser. **303**, 012105 (2011).
7. A. Bogdanov, A. Hubert, J. Magn. Magn. Mater. **138**, 255 (1994).
8. U. K. Röbller, A. N. Bogdanov, C. Pfeleiderer, Nature **442**, 797 (2006).
9. A. Bogdanov, A. Hubert, J. Magn. Magn. Mater. **195**, 182 (1999).
10. A. N. Bogdanov, U. K. Röbller, C. Pfeleiderer, Physica B **359**, 1162 (2005).
11. X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa et al., Nature **465**, 901 (2010).
12. А. Б. Борисов, Письма в ЖЭТФ **73**, 279 (2001).
13. А. Б. Борисов, Письма в ЖЭТФ **76**, 95 (2002).
14. А. Б. Борисов, ДАН **389**, 603 (2003).
15. А. Б. Борисов, Математическая физика, анализ, геометрия **10**, 326 (2004).
16. А. Б. Борисов, ЖЭТФ, **128**, 508 (2005)
17. F. N. Rybakov, A. V. Borisov, S. Blügel, N. S. Kiselev, New J. Phys. **18**, 045002 (2016).
18. М. В. Курик, О. Д. Лаврентович, УФН **154**, 381 (1988)
19. Г. Е. Воловик, В. П. Минеев, ЖЭТФ **72**, 2256 (1977).
20. М. А. Лаврентьев, Б. А. Шабат, *Проблемы гидродинамики и их математические модели*, Наука, Москва (1973).
21. L. M. Pismen, *Vortices in nonlinear fields*, Clarendon Press, Oxford (1999).
22. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, УФН **130**, 37 (1980).
23. Д. В. Волков, А. А. Желтухин, ЖЭТФ **78**, 1867 (1980).
24. М. К. Волков, В. Н. Первушин, *Существенно нелинейные квантовые теории, динамические симметрии и физика мезонов*, Атомиздат, Москва (1979).
25. И. Е. Дзялошинский, В. И. Манько, ЖЭТФ **46**, 1352 (1966).
26. И. Е. Дзялошинский, Б. И. Кухаренко, ЖЭТФ **75**, 2290 (1978).
27. А. Ф. Андреев, ЖЭТФ **74**, 786 (1978).
28. В. Е. Захаров, С. В. Манаков, С. П. Новиков, Л. П. Питаевский, *Теория солитонов: метод обратной задачи*, Наука, Москва (1980).
29. В. Е. Захаров, А. В. Михайлов, ЖЭТФ **74**, 1953 (1978).

30. G. Darboux, *Lecons sur le systemes orthogonaux et les coordonnees curvilignes*, Gauthier-Villars, Paris (1910).
31. V. E. Zakharov, *Duke Math. J.* **94**, 103 (1998).
32. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики*, Т. 1, ИЛ, Москва (1958).
33. Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике*, Наука, Москва (1968).
34. Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции. Эллиптические и автоморфные функции. Функции Ляме и Матье*, Наука, Москва (1973).
35. Б. А. Дубровин, С. П. Новиков, А. Т. Фоменко, *Современная геометрия*, Наука, Москва (1979).
36. Б. А. Иванов, А. К. Колежук, *ФНТ* **21**, 355 (1995).
37. С. М. Стишов, А. Е. Петрова, *УФН* **187**, 1365 (2017).
38. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **47**, 992 (1964).
39. Т. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
40. Ю. А. Изюмов, *УФН* **144**, 439(1984).
41. P. Bak, M. H. Jensen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, L881 (1980).
42. Ю. А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
43. V. A. Chizhikov, V. E. Dmitrienko, *Phys. Rev. B* **85**, 014421 (2012).
44. S. V. Maleyev, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4682 (1995).
45. S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, A. I. Okorokov et al., *Phys. Rev. B* **73**, 224440 (2006).
46. S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, V. A. Dyadkin et al., *Phys. Rev. B* **76**, 092407 (2007).
47. S. V. Grigoriev, V. A. Dyadkin, D. Menzel et al., *Phys. Rev. B* **76**, 224424 (2007).
48. S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, A. I. Okorokov et al., *Phys. Rev. B* **74**, 214414 (2006).
49. S. V. Grigoriev, D. Chernyshov, V. A. Dyadkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 037204 (2009).
50. Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, M. Roth, *Solid State Commun.* **19**, 525 (1976).
51. J. Beille, J. Voiron, M. Roth, *Solid State Commun.* **47**, 399 (1983).
52. M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, Y. Tokura, *Science* **311** 359 (2006).
53. S. Bajt, A. Barty, K. A. Nugent et al., *Ultramicroscopy* **83**, 67 (2000).
54. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
55. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz et al., *Science* **323**, 915 (2009).
56. W. Münzer, A. Neubauer, T. Adams et al., *Phys. Rev. B* **81**, 041203(R) (2010).
57. S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, Y. Tokura, *Science* **336**, 198 (2012).
58. S. X. Huang, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 267201 (2012).
59. A. B. Butenko, A. A. Leonov, U. K. Röbber, A. N. Bogdanov, *Phys. Rev. B* **82**, 052403 (2010).
60. F. N. Rybakov, A. B. Borisov, A. N. Bogdanov, *Phys. Rev. B* **87**, 094424 (2013).
61. N. S. Kiselev, A. N. Bogdanov, R. Schäfer, U. K. Röbber, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 392001 (2011).
62. M. N. Wilson, E. A. Karhu, D. P. Lake et al., *Phys. Rev. B* **88**, 214420 (2013).
63. См. видео <http://www.youtube.com/user/helimagnets> микромагнитных вычислений структуры геликоида, решетки скирмионов и конусной фазы в тонкой пленке.
64. A. O. Leonov, Y. Togawa, T. L. Monchesky et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 087202 (2016).
65. A. Fert, V. Cros, J. Sampaio, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 152 (2013).
66. S. Parkin, S. H. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 195 (2015).
67. K. Shibata, X. Z. Yu, T. Hara et al., *Nat. Nanotechnol.* **8**, 723 (2013).
68. N. Romming, Ch. Hanneken, M. Menzel et al., *Science* **341**, 636 (2013).

69. F. N. Rybakov, A. B. Borisov, S. Blügel, N. S. Kiselev, Phys. Rev. Lett. **115**, 117201 (2015).
70. См. видео <https://www.youtube.com/channel/UCN4mgZGR4Yv3T9Yc-94RDAА> микромагнитных вычислений точной спиновой структуры скирмиона, кирального боббера и термоактивированного зарождения боббера моделированием Монте-Карло.
71. M. W. Ray, E. Ruokokoski, S. Kandel et al., Nature **505**, 657 (2014).
72. C. R. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi, Nature, **451**, 42 (2008).
73. Г. Е. Воловик, В. П. Минеев, *Физика и топология*, Знание, Москва (1980).
74. S. Blaha, Phys. Rev. Lett. **36**, 874 (1976).
75. V. P. Mineyev, G. E. Volovik, Phys. Rev. B **18**, 3197 (1978).
76. Г. Е. Воловик, В. П. Минеев, Письма в ЖЭТФ **23**, 11 647 (1976).
77. G. E. Volovik, *The Universe in a helium droplet*, Clarendon Press, Oxford (2003).
78. T. Ollikainen, K. Tiurev, A. Blinova et al., Phys. Rev. X **7**, 021023 (2017).
79. А. Б. Борисов, А. П. Танкеев, А. Г. Шагалов, ФТТ **31**, 5 140 (1989).
80. P. F. Bessarab, V. M. Uzdin, H. Jónsson, Comput. Phys. Comm. **196**, 335(2015).
81. F. Zheng , F. N. Rybakov, A. B. Borisov et al., Nat. Nanotechnol., **13**, 451 (2018)
82. P. Milde, D. Köhler, J. Seidel et al., Science **340**, 1076 (2013).
83. Е. Л. Фейнберг, УФН **78**, 53 (1962).
84. P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski, Nat. Mater. **4**, 271 (2009).
85. C. Schutte, A. Rosch, Phys. Rev. B **90**, 174432 (2014).
86. А. О. Leonov, T. L. Monchesky, J. C. Loudon, A. N. Bogdanov, J. Phys. Condens. Matter **28**, 35LT01 (2016).
87. A. S. Ahmed, J. Rowland, B. D. Esser et al., Phys. Rev. Materials **2**, 041401(R) (2018).
88. D. Weller, A. Moser, IEEE Trans. Mag. **35**, 4423 (1999).
89. J. Müller, New J. Phys. **19**, 025002 (2017).
90. H. Du, R. Che, L. Kong et al., Nat. Commun. **6**, 8504 (2015).
91. M. Ezawa, Phys. Rev. B **83**, 100408 (2011).
92. H. Du, X. Zhao, F. N. Rybakov et al., Phys. Rev. Lett. **120**, 197203 (2018).
93. См. видео <http://www.youtube.com/channel/UCmdEV7vxE-zAhWXYs4-o5RA> для прыжков скирмиона (Видео 1) и движение скирмиона в магнитном поле (Видео 1).
94. M. Uchida, N. Nagaosa, J. P. He et al., Phys. Rev. B **77**, 184402 (2008).
95. А. Б. Борисов, Ф. Н. Рыбаков, Письма в ЖЭТФ **96**, 8 572(2012).
96. А. Б. Борисов, Ф. Н. Рыбаков, Письма в ЖЭТФ **88**, 303 (2008).
97. А. Б. Борисов, Ф. Н. Рыбаков, ФНТ, **36**, 964(2010)
98. I. L. Bogolubsky, Phys. Lett. **A126**, 511 (1988).
99. P. Sutcliffe, Phys. Rev. Lett. **118**, 247203 (2017).
100. D. S. Hall, M. W. Ray, K. Tiurev et al., Nat. Phys. **12**, 478 (2016).
101. P. J. Ackerman, I. I. Smalyukh, Nat. Mater. **16**, 426 (2017).
102. Y. Liu, R. K. Lake, J. Zang, Phys. Rev. B **98**, 174437 (2018).
103. J.-S. B. Tai, I. I. Smalyukh, Phys. Rev. Lett. **121**, 187201 (2018).
104. P. Sutcliffe, J. Phys. A **51**, 375401 (2018).
105. F. Rybakov, N. S. Kiselev, A. B. Borisov et al., arXiv:1904.00250.
106. J. B. Tai, I. I. Smalyukh, Science **365**, 1449 (2019).
107. R. Voinescu, J.-Sh. B. Tai, I. I. Smalyukh, Phys. Rev. Lett. **125**, 057201 (2020).

Глава 9

Локализованный магнетизм в низкоразмерных системах

А. А. Катанин и В. Ю. Ирхин

Введение

Исследование низкоразмерного магнетизма — важная задача современной физики твердого тела. Экспериментальный интерес к этой проблеме связан с возможностью практических применений, например в области спинтроники и квантовых вычислений. В настоящей главе мы ограничимся обсуждением неметаллических систем, которые хорошо описываются обычной моделью локализованных спинов Гейзенберга.

Примеры таких систем с необычными магнитными свойствами — слоистые перовскиты, в том числе Rb_2MnF_4 , K_2NiF_4 [1], K_2MnF_4 [2] (анизотропия «легкая ось»), K_2CuF_4 , NiCl_2 , $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [3] (анизотропия «легкая плоскость»), органические соединения [4, 5], ферромагнитные пленки, мультислои и поверхности [6]. В конце прошлого столетия интерес к низкоразмерным соединениям возрос в связи с исследованиями магнитных свойств медь-кислородных плоскостей в высокотемпературных сверхпроводниках, в том числе на основе La_2CuO_4 [7].

В последнее время активно исследуются так называемые ван-дер-ваальсовы слоистые и двумерные (монослойные) системы, наиболее известными представителями которых являются CrI_3 и CrBr_3 [8]. Магнитные свойства в таких материалах существенно зависят от структуры и количества слоев, а также чувствительны к внешним воздействиям, что обуславливает их практическую перспективность. Например, объемный кристаллический CrI_3 является ферромагнитным с температурой Кюри 61 К и ромбоэдрической упаковкой слоев, в то время как при малом числе слоев возникает слоистая антиферромагнитная фаза с более низкой температурой упорядочения 45 К и моноклинной упаковкой [9].

Еще один класс низкоразмерных магнитных систем с локальными моментами — квазиодномерные соединения, содержащие цепочки магнитных атомов с маленьким межцепочечным обменом. К ним может быть отнесено, в частности, такое хорошо экспериментально исследованное соединение как KCuF_3 [10], а также ряд систем на основе стронция, например Sr_2CuO_3 ($S = 1/2$) [11, 12] и цезия: CsNiCl_3 ($S = 1$) [13], CsVCl_3 ($S = 3/2$) [14]. Родственный класс соединений представляет собой системы

со «спиновыми лестницами» — ограниченным числом цепочек магнитных атомов, связанных обменным взаимодействием [15].

В отличие от трехмерных систем, возможность магнитного упорядочения в низкоразмерных системах значительно ограничена из-за сильных флуктуаций магнитного параметра порядка. Как известно, магнитный порядок в чисто одно- и двумерных изотропных системах отсутствует при конечных температурах. Согласно теореме Мермина—Вагнера, двумерные изотропные магнетики обладают дальним порядком только в основном состоянии, а точные результаты для одномерных изотропных антиферромагнетиков свидетельствуют об отсутствии дальнего магнитного порядка даже при $T = 0$. Реальные соединения обладают конечной величиной температуры магнитного перехода $T_M \ll |J|$ (J — величина обменного взаимодействия в цепочках или в плоскости), обусловленной слабым межцепочечным (межплоскостным) обменом и (или) анизотропией. Малость температуры перехода приводит к ряду специфических особенностей этих систем. В частности, выше точки магнитного перехода ближний магнитный порядок полностью не разрушается (в двумерной ситуации он сохраняется до $T \sim |J|$), так что существует широкая область выше T_M с сильным ближним порядком [2, 7].

Существенный прогресс в понимании свойств основного состояния и термодинамики одно- и двумерных систем был достигнут благодаря численным методам (квантовый метод Монте-Карло и метод ренормгруппы). В то же время такие методы не заменяют аналитических подходов, позволяющих описать термодинамические свойства слоистых систем в широком интервале температур и полезных как для теоретического понимания физических свойств этих систем, не очевидных из результатов численных расчетов, так и для практических целей описания реальных соединений.

Стандартная теория спиновых волн [16–18] применима к низкоразмерным магнетикам лишь при низких температурах $T \ll T_M$. Эта теория пренебрегает взаимодействием спиновых волн, что приводит, в частности к резкому завышению температур фазового перехода низкоразмерных соединений. Проблема магномагнетонного взаимодействия в ферромагнетиках впервые детально исследовалась в классических работах Дайсона [17], построившего последовательную теорию термодинамических свойств при низких температурах. Позже эти результаты были воспроизведены Малеевым с помощью нелинейного бозонного представления спиновых операторов [18]. В этом формализме проблема взаимодействия спиновых волн сводится к динамическому взаимодействию магнонов. Формализм Дайсона—Малеева был применен к проблеме взаимодействия спиновых волн в трехмерных [19] и двумерных [20] антиферромагнетиках; особое внимание в этих работах уделялось вычислению спин-волнового затухания, которое оказалось малым в широкой области импульсного пространства при достаточно низких температурах. Неаналитические поправки к спектру спиновых волн и теплоемкости низкоразмерных систем, возникающие за счет динамического взаимодействия магнонов, были исследованы в работах [21].

При температурах, не малых по сравнению с температурой магнитного перехода, существенную роль начинает играть кинематическое взаимодействие спиновых волн, возникающее вследствие ограничения числа бозонов на узле. Бозонфермионное представление, позволяющее в явном виде учесть кинематическое взаимодействие спиновых волн, было предложено Барьяхтаром, Криворучко и Яблон-

ским [22, 23]. Введение вспомогательных фермионов в этом представлении позволяет избежать дополнительного условия для числа бозонов на узле. При не слишком низких температурах, однако, спин-волновая картина возбуждений становится полностью неадекватной и для правильного описания термодинамики необходим учет неспинволновых возбуждений. В некоторой степени эта ситуация аналогична теории зонного магнетизма, где теория Стонера (среднего поля) неспособна адекватно описать термодинамические свойства, что стимулировало развитие спин-флуктуационных теорий [24]. Последние оказались особенно успешными в случае слабых зонных магнетиков, аналогичных, в некоторой степени, низкоразмерным магнитным системам с малыми значениями точки перехода. В то время как вклад неспинволновых возбуждений в термодинамические свойства локализованных магнетиков обсуждался много лет назад в рамках феноменологической теории [25, 26], соответствующая микроскопический подход начал развиваться лишь в последнее время в рамках так называемого $1/N$ -разложения [27], где N — число спиновых компонент ($N = 3$ для модели Гейзенберга). Это разложение оказалось удивительно успешным при описании термодинамических свойств двумерных [27] и квазидвумерных [28] магнетиков.

В одномерных антиферромагнетиках картина спектра возбуждений сильно зависит от спина S . Начиная с работ Бете, построившего точную волновую функцию («Бете-анзац») для одномерной антиферромагнитной цепочки, известно, что эти системы не обладают дальним магнитным порядком даже в основном состоянии. Современные теоретические подходы к одномерным системам основаны на идее Халдейна [30, 31], выполнившего преобразование проблемы цепочки к нелинейной сигма-модели. Согласно результатам Халдейна, случаи целого и полуцелого спина качественно различны. Для полуцелого спина появляется так называемый топологический член в эффективном действии, приводящий к необычному магнитному поведению таких цепочек.

Для одной цепочки с $S = 1/2$ (та же самая ситуация имеет место при любом полуцелом значении спина), основное состояние обладает «квазидальным порядком», когда спиновые корреляции на больших расстояниях спадают по степенному, а не экспоненциальному закону. Спектр возбуждений при этом является бесщелевым, хотя намагниченность равна нулю (что напоминает двумерную классическую XY модель ниже точки Березинского—Костерлица—Таулеса $T_{\text{ВКТ}}$). В то же время для целых значений спина S спектр возбуждений содержит так называемую халдейновскую щель порядка $\exp(-\rho S)$ и структура спектра возбуждений близка к предсказаниям спин-волновой теории.

В связи с «экзотическим» поведением цепочек с полуцелым спином они не могут быть исследованы в рамках спин-волновой теории и их рассмотрение требует принципиально новых физическим подходов. Для предельно квантового случая $S = 1/2$ (который также наиболее важен с практической точки зрения) был развит метод бозонизации, использующий представление Йордана—Вигнера спиновых операторов через фермионные. Далее выполняется переход от фермионных операторов к бозонным, описывающим коллективные (не спин-волновые) магнитные возбуждения. Этот подход оказался также успешен при исследовании спиновых лестниц [15, 32, 33].

Для исследования квазиодномерных систем были развиты комбинация бозонизации (и (или) Бете-анзаца) с методом ренормгруппы [34–36] и межцепочечным

приближением среднего поля [37]. Эти методы предсказывают конечную величину температуры магнитного перехода $T_N \propto |J'|$ при сколь угодно малой величине межцепочечного взаимодействия J' . В то время как первый подход не позволяет получить каких-либо количественных оценок величины T_N , второй пренебрегает спиновыми корреляциями на разных цепочках, что приводит к резкому завышению температур Нееля по сравнению с их экспериментальными значениями. Таким образом, теория межцепочечного среднего поля приводит к тем же трудностям при описании квазиодномерных магнетиков, что и спин-волновая теория в квазидвумерных магнетиках. Эта ситуация опять же аналогична проблемам теории Стонера при описании зонных магнетиков.

Итак, описание квазидвумерных и квазиодномерных магнетиков требует существенно новых подходов к этим системам, рассмотрение которых и является предметом настоящей главы.

9.1. Квазидвумерные магнетики с анизотропией типа «легкая ось»

Для рассмотрения квазиодномерных и двумерных магнетиков с локализованными моментами используем модель Гейзенберга

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2} \sum_{i\delta_{\parallel}} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta_{\parallel}} + \mathcal{H}_{3D} + \mathcal{H}_{\text{anis}}, \quad (9.1)$$

$$\mathcal{H}_{3D} = -\frac{J'}{2} \sum_{i\delta_{\perp}} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta_{\perp}},$$

$$\mathcal{H}_{\text{anis}} = -\frac{J\eta}{2} \sum_{i\delta_{\parallel}} S_i^z S_{i+\delta_{\parallel}}^z - |J|\zeta \sum_i (S_i^z)^2, \quad (9.2)$$

где $J > 0$ для ферромагнетика, $J < 0$ для антиферромагнетика — обменный интеграл в плоскости, \mathcal{H}_{3D} соответствует гамильтониану межцепочечного (межслоевого) взаимодействия, $J' = 2\alpha J$ является параметром обмена между цепочками (слоями), для определенности ниже рассматривается случай $\alpha > 0$, δ_{\parallel} и δ_{\perp} обозначают ближайших соседей в пределах цепочки (слоя) и для различных цепочек (слоев). $\mathcal{H}_{\text{anis}}$ — анизотропная часть взаимодействия, возникающая в результате влияния кристаллического поля окружающих ионов; $\eta, \zeta > 0$ — параметры обменной и одноионной анизотропии соответственно.

9.1.1. Нелинейные бозонные представления в теории квазидвумерных ферро- и антиферромагнетиков и ССВТ квазидвумерных магнетиков

При достаточно низких температурах $T \ll T_M$ элементарными возбуждениями в магнетиках являются спиновые волны. Для описания этих возбуждений удобно перейти от спиновых операторов к бозонным. В настоящее время используются различные представления такого вида, в частности представление Дайсона–Малеева [17, 18, 23]

$$S_i^+ = \sqrt{2S} b_i, \quad S_i^z = S - b_i^\dagger b_i, \quad (9.3)$$

$$S_i^- = \sqrt{2S} \left(b_i^\dagger - \frac{1}{2S} b_i^\dagger b_i^\dagger b_i \right),$$

(b_i^\dagger, b_i — магنونные бозе-операторы), которое удобно для описания магнитоупорядоченной фазы. Бозонные операторы в этом представлении должны удовлетворять условию на числа заполнения на узле $N_{bi} = \langle b_i^\dagger b_i \rangle < 2S$, что приводит к так называемому кинематическому взаимодействию спиновых волн. Чтобы обойти эту трудность, Барьяхтар, Криворучко и Яблонский ввели представление [22, 23]

$$\begin{aligned} S_i^+ &= \sqrt{2S} b_i, & S_i^z &= S - b_i^\dagger b_i - (2S + 1) c_i^\dagger c_i, \\ S_i^- &= \sqrt{2S} \left(b_i^\dagger - \frac{1}{2S} b_i^\dagger b_i^\dagger b_i \right) - \frac{2(2S + 1)}{\sqrt{2S}} b_i^\dagger c_i^\dagger c_i, \end{aligned} \quad (9.4)$$

содержащее помимо бозонных операторов вспомогательные псевдофермионные операторы c_i^\dagger, c_i , учитывающие кинематическое взаимодействие спиновых волн. В случае антиферромагнетика с двумя подрешетками используется разбиение исходной решетки на две подрешетки, в каждой из которых используется представление (9.4) и сопряженное ему. При низких температурах соответствующая энергия псевдофермионов порядка $|J|$, так что их вклад в термодинамические величины экспоненциально мал и им можно пренебречь. В то же время, кинематическое взаимодействие спиновых волн становится существенным при $T \sim |J|$.

Другое полезное представление спиновых операторов — представление швингеровских бозонов [38–40]

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} s_{i\sigma}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} s_{i\sigma'}, \quad (9.5)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули, $\sigma, \sigma' = (\uparrow, \downarrow)$, так что

$$S_i^z = \frac{1}{2} (s_{i\uparrow}^\dagger s_{i\uparrow} - s_{i\downarrow}^\dagger s_{i\downarrow}), \quad S_i^+ = s_{i\uparrow}^\dagger s_{i\downarrow}, \quad S_i^- = s_{i\downarrow}^\dagger s_{i\uparrow}. \quad (9.6)$$

Условие

$$s_{i\uparrow}^\dagger s_{i\uparrow} + s_{i\downarrow}^\dagger s_{i\downarrow} = 2S \quad (9.7)$$

ограничивает число спиновых состояний и должно выполняться на каждом узле решетки. Так как одновременное изменение фаз $s_{i\uparrow}$ и $s_{i\downarrow}$ бозонов, $s_{i\sigma} \rightarrow s_{i\sigma} \exp(i\phi_i)$ не меняет физических результатов, это представление обладает калибровочной симметрией. Этот факт может быть использован для нахождения связи представления швингеровских бозонов с известным представлением Гольштейна—Примакова [41]. Действительно, если фиксировать калибровку условием эрмитовости одного из операторов $s_{i\sigma}$, например $s_{i\uparrow}$, имеем из (9.7)

$$s_{i\uparrow} = \sqrt{2S - s_{i\downarrow}^\dagger s_{i\downarrow}}. \quad (9.8)$$

Подставляя в (9.6), получаем представление Гольштейна—Примакова. Таким образом, представления швингеровских бозонов и Гольштейна—Примакова эквивалентны. Эта эквивалентность, однако, может быть нарушена в приближенных подходах. В отличие от представления Гольштейна—Примакова (или Дайсона—Малева), представление швингеровских бозонов может быть легко обобщено на произвольное число сортов бозонов $N \geq 2$, что приводит к модели с $SU(N)/SU(N-1)$ симметрией и позволяет построение $1/N$ -разложения [39].

Взаимодействие магнов в наини́зшем (борновском) приближении рассматриваются в так называемой самосогласованной спин-волновой теории (ССВТ). Впервые эта теория была применена много лет назад к трехмерной модели Гейзенберга [42]; те же самые результаты были получены позднее в рамках вариационного подхода для изотропной [43] и анизотропной [44] модели Гейзенберга. Близкие идеи использовались недавно для описания двумерных магнетиков в теории

«среднего поля» для бозонных операторов [39, 40, 45], основанной на представлении операторов спина через швингеровские бозоны, и «модифицированной спин-волновой теории» [46], основанной на представлении Дайсона—Малеева. Результаты этих теорий находятся в хорошем согласии с ренормгрупповыми вычислениями [47, 48] и экспериментальными данными для спектра возбуждений низкоразмерных систем [3]. ССВТ также применялась к квазидвумерным [49–52], фрустрированным двумерным [53–57] и трехмерным [54] антиферромагнетикам.

Для вывода уравнений ССВТ используем представление Дайсона—Малеева (9.3). После подстановки в гамильтониан представления спиновых операторов через бозонные, возникают члены второй и четвертой степени по бозонным операторам. В то время как квадратичные вклады описывают распространение свободных спиновых волн, вторые соответствуют их взаимодействию. Учитывая взаимодействие спиновых волн в наинизшем приближении, т. е. расцепляя четверные формы бозонных операторов по теореме Вика, получаем квадратичный гамильтониан ССВТ

$$\mathcal{H} = \sum_{i\delta} J_{\delta} \gamma_{\delta} (b_i^{\dagger} b_i - b_{i+\delta}^{\dagger} b_i) - \mu \sum_i b_i^{\dagger} b_i, \quad (9.9)$$

где

$$\gamma_{\delta_{\perp}} = \gamma = \bar{S} + \langle b_i^{\dagger} b_{i+\delta_{\perp}} \rangle, \quad \gamma_{\delta_{\parallel}} = \gamma' = \bar{S} + \langle b_i^{\dagger} b_{i+\delta_{\parallel}} \rangle \quad (9.10)$$

— параметры ближнего порядка, определяющие спиновые корреляционные функции на соседних узлах и

$$|\langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+\delta} \rangle| = \gamma_{\delta}^2, \quad (9.11)$$

удовлетворяющие уравнениям

$$\gamma = \bar{S} + \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}} \cos k_x, \quad \gamma' = \bar{S} + \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}} \cos k_z. \quad (9.12)$$

Намагниченность ферромагнетика $\bar{S} = \langle S^z \rangle$ определяется полным числом бозонов:

$$\bar{S} = S - \sum_{\mathbf{k}} N_{\mathbf{k}}, \quad (9.13)$$

где $N_{\mathbf{k}} = N(E_{\mathbf{k}})$ — функция Бозе, причем спектр спиновых волн имеет вид

$$E_{\mathbf{q}}^{\text{SSWT}} = \Gamma_0 - \Gamma_{\mathbf{q}} + \Delta - \mu, \quad (9.14)$$

$$\Gamma_{\mathbf{q}} = 2S [\gamma |J| (\cos q_x + \cos q_y) + \gamma' |J'| \cos q_z],$$

$$\Delta = |J| \left[(2S - 1) \zeta + 4\eta \frac{S^2}{\gamma} \right] \left(\frac{\bar{S}}{S} \right)^2.$$

Хотя ССВТ может быть обоснована лишь при температурах $T \ll T_M$ (при которых существует развитый дальний порядок и взаимодействие спиновых волн мало), представляет интерес экстраполяция результатов ССВТ на более высокие температуры $T \sim T_M$, что позволяет сравнить результаты ССВТ с результатами более сложных теорий, рассматриваемых в разделе 9.1.2. Для продолжения теории в разупорядоченную фазу в (9.14) введен химический потенциал бозонов μ , дающий возможность удовлетворить условию ограниченности общего числа бозонов при $T > T_C$, где $\bar{S} = 0$ [23, 30, 46]. При $T < T_C$ имеем $\mu = 0$, так что число бозонов не ограничено. Вычисление спиновых корреляционных функций показывает [46],

что химический потенциал непосредственно определяет корреляционную длину ξ_δ в направлении δ согласно соотношению

$$\xi_\delta^{-1} = \sqrt{\frac{\mu}{|J_\delta \gamma_\delta|}}. \quad (9.15)$$

Для антиферромагнетика уравнения ССВТ имеют вид [51, 52]

$$\gamma = \bar{S} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \cos k_x \operatorname{cth} \frac{E_{\mathbf{k}}}{2T}, \quad (9.16)$$

$$\gamma' = \bar{S} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \cos k_z \operatorname{cth} \frac{E_{\mathbf{k}}}{2T},$$

$$\bar{S} = S + \frac{1}{2} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_0 + \Delta - \mu}{2E_{\mathbf{k}}} \operatorname{cth} \frac{E_{\mathbf{k}}}{2T},$$

где

$$\gamma = \bar{S} + \langle a_i b_{i+\delta_\perp} \rangle, \quad \gamma' = \bar{S} + \langle a_i b_{i+\delta_\parallel} \rangle \quad (9.17)$$

и энергия спиновых волн равна

$$E_{\mathbf{q}}^{\text{SSWT}} = \sqrt{(\Gamma_0 + \Delta - \mu)^2 - \Gamma_{\mathbf{q}}^2}. \quad (9.18)$$

Как и для ферромагнетиков, химический потенциал бозонов μ , отличный от нуля выше температуры магнитного перехода, определяет корреляционную длину согласно соотношению (9.15).

В основном состоянии ферромагнетика $\bar{S}_0 = S$ и $\gamma_0 = \gamma(T = 0) = 1$, подрешеточная же намагниченность и параметр ближнего порядка двумерного антиферромагнетика отличается от этих значений из-за квантовых нулевых колебаний спинов:

$$\bar{S}_0 = S - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \phi_{\mathbf{k}}^2}} - 1 \right] \approx S - 0.1966, \quad (9.19)$$

$$\gamma_0 = 1 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{k}} \left[1 - \sqrt{1 - \phi_{\mathbf{k}}^2} \right] \approx 1 + \frac{0.0790}{S}, \quad (9.20)$$

где $\phi_{\mathbf{k}} = (\cos k_x + \cos k_y)/2$. При этом подрешеточная намагниченность составляет 40% от ее величины в ферромагнитном случае и совпадает с ее значением в спин-волновой теории [16], перенормировка же параметра обмена в плоскости достигает 15%. Как и в стандартной теории спиновых волн, в отсутствие анизотропии ($\delta = 0$) спектр спиновых волн в упорядоченной фазе является бесщелевым и при малых q имеет вид $E_{\mathbf{q}} = Dq^2$ в ФМ случае и $E_{\mathbf{q}} = cq$ в АФМ случае, где D — константа жесткости спиновых волн, c — скорость спиновых волн. В ССВТ эти параметры выражаются через параметры (9.19), (9.20) согласно соотношениям

$$D = JS, \quad c = \sqrt{8}|J|\gamma S. \quad (9.21)$$

Выражение для спиновой жесткости ферро- и антиферромагнетика, определенной из анализа поперечной восприимчивости, имеет вид

$$\rho_s = JS^2 \text{ (ФМ)}, \quad \rho_s = |J|\gamma S \bar{S}_0 \text{ (АФМ)}. \quad (9.22)$$

Перенормированные (наблюдаемые) параметры межплоскостного обмена и анизотропии, определенные из спектра возбуждений равны

$$f_r = \frac{\Delta}{\gamma|J|S} = \frac{1}{\gamma S} \left[(2S - 1)\zeta + 4\eta \frac{S}{\gamma} \right] \left(\frac{\bar{S}}{S} \right)^2, \quad (9.23)$$

$$\alpha_r = \frac{2\gamma'}{\gamma} = \alpha \frac{\bar{S}}{S}. \quad (9.24)$$

Отметим, что в отличие от параметра внутривоскостного обмена, перенормировка параметров α , η , ζ пропорциональна намагниченности, и, таким образом, обладает сильной температурной зависимостью.

При конечных температурах в отсутствии межплоскостного обмена и анизотропии ($J' = 0$, $\delta = 0$) дальний порядок отсутствует в соответствии с теоремой Мермина–Вагнера, так что $\bar{S} = 0$, $\mu < 0$. Этот факт является следствием расходимости интегралов в уравнениях (9.12) и (9.16) при $T > 0$ и $\mu = 0$, приводящей к отсутствию решений с ненулевой намагниченностью. При низких температурах $T \ll |J|S^2$ абсолютная величина химического потенциала бозонов экспоненциально мала, так что корреляционная длина $\xi = \sqrt{-|J\gamma|/\mu}$ экспоненциально велика (так называемый перенормированный классический режим),

$$\xi = C_{\xi}^F \sqrt{\frac{J}{T}} \exp\left(\frac{2\pi\rho_s}{T}\right) \quad (\text{ФМ}), \quad (9.25)$$

$$\xi = C_{\xi}^{\text{AF}} \frac{J}{T} \exp\left(\frac{2\pi\rho_s}{T}\right) \quad (\text{АФМ}), \quad (9.26)$$

где $C_{\xi}^{\text{F,AF}}$ — зависящие от спина константы. Результаты (9.25), (9.26) согласуются с результатами однопетлевого ренормгруппового (РГ) подхода [47, 48]. Двухпетлевой РГ анализ изменяет только предэкспоненциальный множитель: в АФМ случае он становится температурно-независимой постоянной [47], в то время как в ФМ случае пропорционален $\sqrt{T/J}$ (см. [48]).

В присутствии межплоскостного обмена при не слишком высоких температурах $T < T_M$ (температура магнитного упорядочения T_M будет рассчитана ниже) появляется дальний магнитный порядок, при этом уравнения (9.12) и (9.16) имеют решения с $\bar{S} > 0$.

При низких температурах ($T \ll |J|S$) и произвольном J'/J поправки к намагниченности основного состояния ферромагнетика пропорциональны $T^{3/2}$, в то время как параметры ближнего порядка имеют более слабую $T^{5/2}$ — зависимость, для антиферромагнетика соответствующие зависимости — T^2 и T^4 [52]. При $T > T_M$ снова имеем $\bar{S} = 0$ и $\mu < 0$, так же как в двумерном случае при конечных T .

Для численного исследования температурной зависимости намагниченности и параметров ближнего порядка при не слишком малых значениях межслоевого обмена удобно использовать приближение эффективного параметра ближнего порядка, производя замену [52]

$$\sum_{\delta} J_{i,i+\delta} \gamma_{\delta} (b_i^{\dagger} b_i - b_i^{\dagger} b_{i+\delta}) \rightarrow \gamma_{\text{eff}} \sum_{\delta} J_{i,i+\delta} (b_i^{\dagger} b_i - b_i^{\dagger} b_{i+\delta}). \quad (9.27)$$

Температурная зависимость намагниченности и параметра ближнего порядка ферромагнетика для различных J'/J показаны на рисунках 9.1–9.3. При малых $T - T_M$

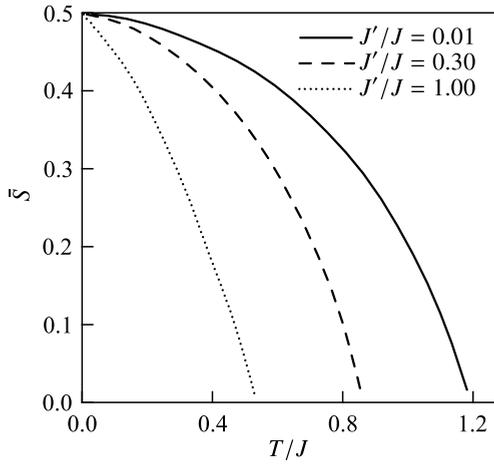


Рис. 9.1. Температурная зависимость намагниченности квазидвумерных ферромагнетиков при разных значениях отношения обменных интегралов между плоскостями и в плоскости J'/J ($S = 1/2$)

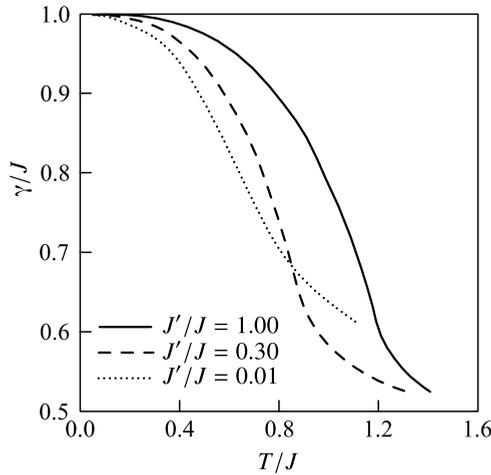


Рис. 9.2. Зависимость параметра ближнего порядка g от температуры при тех же значениях параметров, что и на рисунке 9.1

имеем $-\mu \propto (T - T_M)^2$ (см. рис. 9.3 для ферромагнитного случая, та же самая ситуация имеет место в АФМ случае), так что согласно (9.15) критический индекс для корреляционной длины $\nu = 1$. Так как намагниченность изменяется линейно около T_M , критический индекс намагниченности $\beta = 1$. Влияние поправок более высокого порядка по $1/S$ на значение критических индексов обсуждается ниже. В классическом пределе $S \rightarrow \infty$ уравнения ССВТ упрощаются и при $T < T_M$ ($\mu = 0$) усредненный (по ближайшим соседям) параметр ближнего порядка

$$\gamma_{\text{eff}}(T) = \frac{4J\gamma + 2J'\gamma'}{J_0} \quad (9.28)$$

(но не намагниченность!) удовлетворяет стандартному уравнению среднего поля

$$\frac{\gamma_{\text{eff}}}{S} = B_{\infty} \frac{J_0 \gamma_{\text{eff}} S}{T}, \quad (9.29)$$

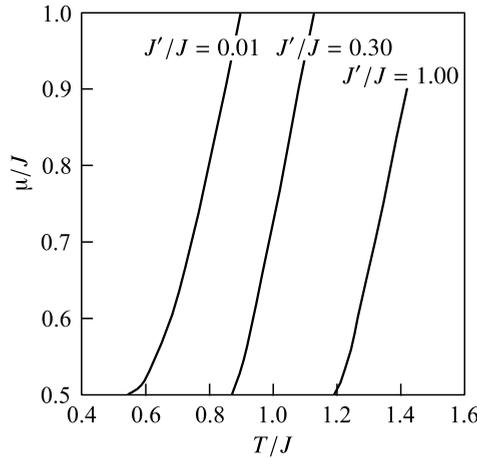


Рис. 9.3. Зависимость щели в спектре бозонов от температуры при тех же значениях параметров, что и на рисунке 9.1

где $B_\infty(x) = \text{cth } x - 1/x$ — функция Ланжевена (функция Бриллюэна в классическом пределе). Температура T^* , при которой $\gamma_{\text{eff}}(T^*) = 0$, оказывается выше чем температура магнитного фазового перехода T_M , так что $\gamma_{\text{eff}}(T_M) > 0$, а поведение γ_{eff} при $T > T_M$ более сложно, чем (9.29).

При малых значениях межплоскостного обмена $J'/J \ll 1$ и анизотропии $\eta, \zeta \ll 1$ возможно получение аналитических результатов для температурной зависимости намагниченности в широком диапазоне температур [49, 52]. При этом ССВТ приводит к различным результатам для намагниченности в «квантовом» и «классическом» температурных режимах. Оказывается, что эти режимы не связаны однозначно со случаем квантовых ($S \sim 1$) и классических ($S \gg 1$) спинов (хотя классический режим реализуется лишь при $S \gg 1$), поскольку реальные критерии зависят от температуры (см. ниже).

В квантовом режиме, который имеет место при не слишком низких температурах

$$\begin{aligned} J'S \ll T \ll JS & \quad (\Phi\text{М}), \\ (JJ')^{1/2}S \ll T \ll |J|S & \quad (\text{АФМ}) \end{aligned} \quad (9.30)$$

(подрешеточная) намагниченность равна

$$\bar{S} = \begin{cases} S - \frac{T}{4\pi JS} \ln \frac{T}{J'\gamma'S} & (\Phi\text{М}), \\ \bar{S}_0 - \frac{T}{4\pi |J|\gamma S} \ln \frac{T^2}{8JJ'\gamma\gamma'S^2} & (\text{АФМ}). \end{cases} \quad (9.31)$$

Параметры ближнего порядка определяются соотношениями $\gamma \simeq \gamma_0$ и

$$\gamma' = \begin{cases} S - \frac{T}{4\pi JS} \left(\ln \frac{T}{J'\gamma'S} - 1 \right) & (\Phi\text{М}), \\ \bar{S}_0 - \frac{T}{4\pi |J|\gamma S} \left(\ln \frac{T^2}{8JJ'\gamma\gamma'S^2} - 1 \right) & (\text{АФМ}), \end{cases} \quad (9.32)$$

так что $\gamma'_0 = \bar{S}_0$. Отметим, что в квантовом режиме (9.30) интегралы по квазиим-

пульсам в уравнениях ССВТ определяются вкладом квазипульсов $q < q_0$, где

$$q_0 = \begin{cases} \sqrt{T/JS} & (\Phi\text{М}), \\ T/c & (\text{А}\Phi\text{М}), \end{cases} \quad (9.33)$$

а не всей зоной Бриллюэна. Для критических температур в режиме (9.30) получаем результаты

$$T_C = \frac{4\pi JS^2}{\ln(T/J'\gamma'_c S)}, \quad (9.34)$$

$$T_N = \frac{4\pi |J|\gamma_c \bar{S}_0}{\ln(T^2/8JJ'\gamma_c \gamma'_c S^2)},$$

где $\gamma_c \approx \gamma_0$ и γ'_c — перенормированные обменные параметры в $T_M = T_C$ (T_N); значение γ'_c , определенное из (9.32), есть

$$\gamma'_c = (T_M/4\pi |J|\gamma_c S^2)J'. \quad (9.35)$$

Перенормировка межплоскостного обмена в (9.34) приводит к существенному понижению температуры Кюри (Нееля) по сравнению с ее значением в спин-волновой теории, поскольку $\gamma_c \gamma'_c / JJ' = T_M/4\pi JS^2 \ll 1$.

В случае больших S (классический предел) получаем для ферро- и антиферромагнетиков при $T \gg |J|S$

$$\bar{S} = S - \frac{T}{4\pi |J|S} \ln \frac{q_0^2 J}{J'\gamma'}, \quad (9.36)$$

$$\gamma' = S - \frac{T}{4\pi |J|S} \left(\ln \frac{q_0^2 J}{J'\gamma'} - 1 \right). \quad (9.37)$$

В отличие от квантового случая, результаты для намагниченности в этом пределе не универсальны, т. к. зависят от типа решетки через параметр обрезки q_0^2 (для квадратной решетки $q_0^2 = 32$). Соответствующее выражение для критической температуры классического магнетика с $1 \ll \ln(q_0^2 J/J') \ll 2\pi S$ имеет вид

$$T_M = \frac{4\pi |J|S^2}{\ln(q_0^2 J/J'\gamma'_c)}, \quad (9.38)$$

где $\gamma'_c = T_M/4\pi |J|S$. Как и должно быть, критическая температура одинакова для классических ферро- и антиферромагнетиков. С логарифмической точностью в этом случае воспроизводятся результаты спин-волновой теории, где $\gamma'_c/S \rightarrow 1$. Аналогичные результаты могут быть получены в случае малой анизотропии «легкая ось» [29, 66]

$$T_C = \frac{4\pi JS^2}{\ln(T/\Delta_c)}, \quad (9.39)$$

$$T_N = \frac{4\pi |J|S \bar{S}_0 \gamma_c}{\ln(T^2/8J\gamma_c S \Delta_c)}.$$

где величина щели в спектре спиновых волн $\Delta_c = \Delta(T_M)$ не может быть определена в рамках спин-волновой теории. В пределе больших S находим как для ферро-, так и для антиферромагнетиков

$$T_M = \frac{4\pi |J|S^2}{\ln(|J|S q_0^2/\Delta_c)}. \quad (9.40)$$

Результаты (9.34) и (9.38) могут быть сопоставлены с результатом приближения Тябликова. В этом приближении (в случае ферромагнетика) интерполяционные выражения для запаздывающей коммутаторной спиновой функции Грина и перенормированного спектра спиновых волн имеют вид

$$\langle\langle S_{\mathbf{q}}^+ | S_{-\mathbf{q}}^- \rangle\rangle_{\omega} = \frac{2\langle S^z \rangle}{\omega - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad \omega_{\mathbf{q}} = 2\langle S^z \rangle (J_0 - J_{\mathbf{q}}) + h \quad (9.41)$$

(h — магнитное поле). Метод Тябликова грубо описывает термодинамику обычно трехмерной модели Гейзенберга как при высоких, так и при низких температурах, хотя члены более высокого порядка в низкотемпературном разложении не вполне согласуются с результатами Дайсона [15] из-за неправильного учета взаимодействия спиновых волн (в частности, появляются «лишние» T^3 -члены в намагниченности). Многочисленные попытки улучшить область спин-волнового описания, используя более сложные процедуры расщепления (см. [58]), привели к ухудшению интерполяции. Вблизи T_M теория Тябликова дает такое же поведение намагниченности (подрешетки), как и теория среднего поля.

Значение температуры Кюри в приближении Тябликова для произвольного значения S равно

$$T_C = \frac{S(S+1)}{3} \left(\sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{J_0 - J_{\mathbf{q}}} \right)^{-1}. \quad (9.42)$$

Соответствующее выражение для антиферромагнетика получается заменой $J_0 \rightarrow -J_Q$. Для температуры магнитного перехода слоистых соединений интегрирование дает [28]

$$T_M \approx \frac{4\pi |J| S(S+1)}{3 \ln(|J| q_0^2 / J')} \quad (9.43)$$

с $q_0^2 = 32$. Результат (9.43) для спина $1/2$ численно меньше, чем значение ССВТ (9.34), а потому лучше описывает экспериментальные данные (см. раздел 9.1.5). С другой стороны, в классическом пределе $S \rightarrow \infty$, (9.42) совпадает с результатом для сферической модели [67], что подтверждает его интерполяционный характер. В связи со сложностью улучшения приближения Тябликова, оно может быть частично удовлетворительно с практической, но не с теоретической точки зрения.

Хотя с логарифмической точностью все обсуждавшиеся подходы приводят в квантовом пределе $S = 1/2$ к одному и тому же значению температуры Нееля, эта точность недостаточна для количественного описания экспериментальных данных, критическое поведение описывается спин-волновыми теориями также неправильно. Формально ССВТ соответствует пределу $N \rightarrow \infty$ в $SU(N)/SU(N-1)$ обобщении модели Гейзенберга [39]. Чтобы улучшить описание критической области и вычисление температур Кюри (Нееля), необходимо рассмотреть флуктуационные поправки к результатам теории спиновых волн более аккуратно, чем в ССВТ. Вычисление поправок первого порядка по $1/N$ в $SU(N)/SU(N-1)$ модели может позволить описать область низких и промежуточных температур $T \lesssim T_M$, но неспособно правильно описать критическое поведение [59]. Проблемы этого подхода в критической области связаны с тем, что в указанном обобщении модели Гейзенберга возбуждения неспинволнового характера представляются как связанные состояния спиновых волн [60] и их рассмотрение весьма затруднительно в рамках $1/N$ -разложения. В связи с этим, необходимо развитие подходов, позволяющих описать как область

промежуточных температур, так и критическую область. Такие подходы рассматриваются ниже.

9.1.2. Перенормировка вершины взаимодействия и подрешеточной намагниченности в лестничном приближении

В данном подразделе рассмотрим поправки к ССВТ, определяемые диаграммами второго и более высокого порядка по $1/S$. Указанные поправки можно разделить на собственно-энергетические (приводящие к перенормировке энергии одночастичных возбуждений и возникновению их затухания) и поправки к вершине магнон-магнонного взаимодействия. Как обсуждалось выше, ССВТ удовлетворительно описывает спектр возбуждений (этот спектр уже перенормирован в соответствии с диаграммами первого порядка, см. рис. 9.4*a*). Вычисление затухания спиновых волн, возникающего во втором и более высоких порядках теории возмущений, показывает, что оно относительно мало в широкой температурной области [20, 61].

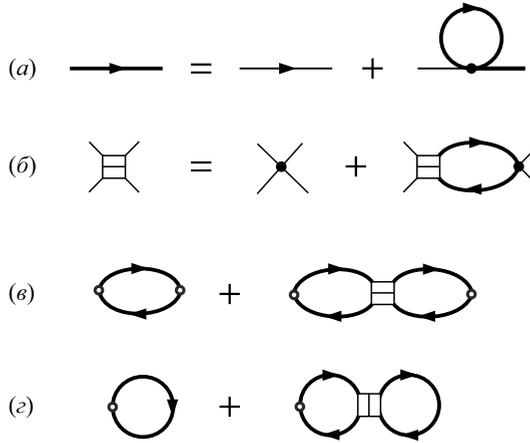


Рис. 9.4. Диаграммное изображение: (а) хартриевских поправок к спектру магнонов, рассматриваемых в самосогласованной спин-волновой теории; (б) лестничного уравнения для вершины взаимодействия магнонов; (в) поправок к (подрешеточной) восприимчивости; (г) поправок к (подрешеточной) намагниченности

Таким образом, вершинные поправки представляются наиболее существенными в двумерных системах. Для их вычисления рассмотрим сначала суммирование лестничных диаграмм для вершины на примере двумерных магнетиков с анизотропией типа «легкая ось». Как следует из РГ рассмотрения следующего подраздела, лестничное приближение дает правильный ответ для ведущей поправки к намагниченности ССВТ, полученной суммированием ведущих и субведущих сингулярных вкладов во всех порядках теории возмущений. Это связано с сокращением нелестничных вкладов в более общем паркетном приближении, см. подробное обсуждение в [62].

Для формулировки лестничного приближения запишем гамильтониан ферромагнетика в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{q}}^{\text{SSWT}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_4} \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) (b_{\mathbf{q}_1}^{\dagger} b_{\mathbf{q}_2}^{\dagger} b_{\mathbf{q}_3} b_{\mathbf{q}_4})_{1\Gamma} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4}, \quad (9.44)$$

где

$$\Phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) = J_{\mathbf{q}_3} + J_{\mathbf{q}_4} - (1 + \eta)(J_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3} - J_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_4}) - 4J\zeta \approx -2J(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 + f) \quad (9.45)$$

— вершина магнного взаимодействия,

$$J_{\mathbf{q}} = J[2(\cos q_x + \cos q_y) + \alpha \cos q_z] \quad (9.46)$$

— фурье-образ обменного взаимодействия, $f = 2\zeta + 4\eta$, символ PI означает, что из четверной формы в (9.44) исключены все парные свертки, уже учтенные самоогла-сованной спин-волновой теорией. Интегральное уравнение для перенормированной вершины $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{p} - \mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}; \mathbf{p})$ в лестничном приближении имеет вид [52]

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{p} - \mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{q}; \mathbf{p}) = \phi(\mathbf{k}, \mathbf{p} - \mathbf{q}; \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{p}) - \frac{T}{(JS)^2} \sum_{\mathbf{s}} \frac{\phi(\mathbf{k}, \mathbf{s} - \mathbf{q}; \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{s})}{(s^2 + f)[(s - \mathbf{q})^2 + f]} \Phi(\mathbf{s}, \mathbf{p} - \mathbf{q}; \mathbf{s} - \mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (9.47)$$

(мы сохраняем здесь только вклад членов с нулевой мацубаровской частотой $\omega_n = 0$, приводящих к логарифмически расходящимся вкладам, с одновременным обрезанием интегралов по квазиимпульсам на волновом векторе q_0 , определенным в (9.33)). Результат решения уравнения (9.47) имеет вид

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{p} - \mathbf{q}; \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{2J\mathbf{k}(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{1 - (T/2\pi JS^2) \ln(q_0 / \max(f^{1/2}, q))} + O(Jf) \approx \frac{2J\mathbf{k}(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\bar{S}/S + (Jq^2/2)\chi_{\mathbf{q}0}^{zz}} + O(Jf), \quad (9.48)$$

где

$$\chi_{\mathbf{q}0}^{zz} = \frac{T}{(JS)^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{(p^2 + f)[(\mathbf{p} - \mathbf{q})^2 + f]} \approx \begin{cases} T/[2\pi(JqS)^2] \ln(q^2/f), & q^2 \gg f, \\ T/[4\pi(JS)^2 f], & q^2 \ll f \end{cases} \quad (9.49)$$

есть продольная восприимчивость в спин-волновой теории. Как следует из результата (9.48), рассматриваемая вершина магнн-магнного взаимодействия усиливается флуктуациями, как и в стандартном приближении случайных фаз для зонных магнетиков. Результат, аналогичный (9.48) с заменами $\bar{S}/S \rightarrow \bar{S}/\bar{S}_0$, $J \rightarrow |J|\gamma$, $f \rightarrow f_r$ может быть также получен для антиферромагнетиков.

Для статической (подрешеточной) неоднородной продольной восприимчивости (со сдвигом $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q} + \mathbf{Q}$ в АФМ случае) получаем с учетом диаграмм рисунка 9.4в результат

$$\chi_{\mathbf{q}}^{zz} = \frac{(\bar{S}/S)\chi_{\mathbf{q}0}^{zz}}{\bar{S}/S + (T/2\pi JS) \ln[\max(f^{1/2}, q)/f^{1/2}]} = \frac{\chi_{\mathbf{q}0}^{zz}}{1 + (|J|\gamma/2\bar{S})q^2\chi_{\mathbf{q}0}^{zz}}. \quad (9.50)$$

Как следует из результата (9.50), продольная восприимчивость имеет различную импульсную зависимость на малых и достаточно больших импульсах:

$$\chi_{\mathbf{q}}^{zz} \approx \begin{cases} \chi_{\mathbf{q}0}^{zz}, & Jq^2\chi_{\mathbf{q}0}^{zz} \ll 2\bar{S}, \\ 2\bar{S}/(Jq^2), & Jq^2\chi_{\mathbf{q}0}^{zz} \gg 2\bar{S}. \end{cases} \quad (9.51)$$

Первая строка соответствует стандартному спин-волновому результату (9.49), в то время как вторая описывает вклад неспинволновых степеней свободы: пренебрегая

анизотропией при $q^2 \gg f$, находим $\chi_{\mathbf{q}}^{zz} \propto 1/q^2$, что отвечает критическим спиновым флуктуациям и согласуется с результатом сферической модели [11].

Рассмотрим теперь поправки к намагниченности, обусловленные рассмотренными выше продольными возбуждениями. Вычисление поправок к (подрешеточной) намагниченности $\bar{\sigma} \equiv \bar{S}/\bar{S}_0$ (см. диаграммы рис. 9.4z) дает

$$\bar{\sigma} = 1 - \frac{T}{JS^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{k^2 + f} + \frac{T^2}{J^3 S^4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \frac{\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}; \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k})}{(k^2 + f)^2 [(k - \mathbf{q})^2 + f]}. \quad (9.52)$$

Интегрирование в (9.52) приводит к результату

$$\bar{\sigma} = 1 - \frac{t}{2} \left[\ln \frac{q_0^2}{f_i(T)} + 2 \ln \frac{1}{\max(\bar{\sigma}, t)} + \Phi_a(t/\bar{\sigma}) \right] \quad (9.53)$$

где $t = T/(2\pi JS)$. Функция Φ_a учитывает вклад несингулярных членов. Температурная перенормировка $f_i(T) \propto f\bar{\sigma}^2$, определяемая уравнением (9.23), увеличивает в два раза множитель перед вторым слагаемым в квадратных скобках в промежуточной температурной области.

Как видно из результата (9.53), флуктуационные поправки к намагниченности уменьшают ее значение. В зависимости от величины температуры возможны три случая:

(а) низкие температуры, $T \ll T_M \sim 2\pi|JS^2/\ln(q_0^2/f)$. Тогда второе условие в (9.51) не может быть удовлетворено, и таким образом возбуждения во всей зоне Бриллюэна имеют спин-волновой характер. При этом важен только первый член в квадратных скобках (9.53) и температурная зависимость намагниченности описывается спин-волновой теорией;

(б) промежуточные температуры $T \sim T_M$, для которых выполнено условие $(\bar{S}/S)/\ln(q_0^2/f) \ll T/2\pi|JS^2 \ll \bar{S}/S$. Тогда при достаточно малых q имеем $\chi_{\mathbf{q}}^{zz} \approx \chi_{\mathbf{q}_0}^{zz}$, но второе условие в (9.51) выполнено для достаточно больших q , так что возбуждения на соответствующих волновых векторах являются неспинволновыми (т. е. соответствуют критическим флуктуациям). Температурная зависимость намагниченности $\bar{S}(T)$ существенно модифицируется поправками к спин-волновой теории;

(в) критическая область, $T/2\pi|JS^2 \gg \bar{S}/S$ ($1 - T/T_M \ll 1$). В этом режиме первое условие в (9.51) удовлетворено только для $q^2 \ll f$, тогда как для всех остальных q возбуждения имеют неспинволновой характер. При этом вклады Φ_a имеют тот же самый порядок, что и другие члены в квадратных скобках, и температурная зависимость намагниченности должна рассматриваться в рамках более сложных подходов (см. разделы 9.1.3–9.1.5).

Для более детального анализа указанных результатов в последующих подразделах рассматривается теоретико-полевой подход к низкоразмерным магнетикам.

9.1.3. Теоретико-полевое описание квазидвумерных магнетиков с локализованными моментами

Для правильного описания термодинамических свойств в широком интервале температур необходимо суммирование ведущих вкладов в термодинамические величины во всех порядках теории возмущений по магнон-магнонному взаимодействию. Такой учет может быть произведен в рамках нелинейной сигма-модели. Для вывода выражений для производящего функционала используется представление когерентных состояний $|\mathbf{n}_i\rangle = \exp(-i\varphi_i S_i^z) \exp(-i\theta_i S_i^y)|0\rangle$ [68, 69], параметризуемых

векторами \mathbf{n}_i единичной длины с полярными координатами (q_i, j_i) , определенных для каждого узла решетки i , $|0\rangle$ — собственное состояние оператора S_i^z с максимальной проекцией спина: $S_i^z|0\rangle = S|0\rangle$. Преимущество использования состояний $|\mathbf{n}_i\rangle$ состоит в том, что среднее значение операторов спина по ним имеет простой вид:

$$\langle \mathbf{n}_i | S_i^m | \mathbf{n}_i \rangle = S n_i^m \quad (9.54)$$

т. е. когерентные состояния являются «квазиклассическими» спиновыми состояниями. Можно показать, что с помощью когерентных состояний (9.54) производящий функционал может быть записан в виде

$$Z = \int D\mathbf{n} \exp \left\{ \int_0^{1/T} d\tau \left[\mathbf{A}(\mathbf{n}_i) \frac{\partial \mathbf{n}_i}{\partial \tau} - \langle \mathbf{n}_i | \mathcal{H} | \mathbf{n}_i \rangle \right] \right\}, \quad (9.55)$$

где первый член в показателе экспоненты учитывает динамику спинов, связанную с их квантовым характером (так называемая фаза Берри [30]), а второй член описывает взаимодействие спинов; интегрирование в (9.55) производится по угловым переменным вектора \mathbf{n}_i на каждом узле и для каждого мнимого времени τ , $\mathbf{A}(\mathbf{n})$ — векторный потенциал единичного магнитного монополя, удовлетворяющий соотношению $\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{n}) \cdot \mathbf{n} = 1$.

Среднее по когерентным состояниям гамильтониана (9.1) может быть легко вычислено с учетом соотношений (9.54) и приводит к выражению для производящего функционала в виде

$$Z[h] = \int D\mathbf{n} D\lambda \exp \left\{ \frac{JS^2}{2} \int_0^{1/T} d\tau \sum_{i, \delta_{\parallel}, \delta_{\perp}} \left[\frac{2i}{JS} \mathbf{A}(\mathbf{n}_i) \frac{\partial \mathbf{n}_i}{\partial \tau} + \mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+\delta_{\parallel}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\alpha}{2} \mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+\delta_{\perp}} + \eta n_i^z n_{i+\delta_{\parallel}}^z + \text{sgn}(J) \tilde{\xi} (n_i^z)^2 + h n_i^z + i \lambda_i (n_i^2 - 1) \right] \right\}, \quad (9.56)$$

где члены в экспоненте, следующие за фазой Берри последовательно отвечают обмену в плоскости, между плоскостями, двухионной и одноионной магнитной анизотропии и неоднородному внешнему полю. Последний член в экспоненте возникает вследствие ограничения $\mathbf{n}^2 = 1$. Функционал (9.56) содержит две переменные с размерностью длины:

$$\xi_{J'} = a / \max(\alpha, \tilde{\xi}, \eta)^{1/2} \gg a \quad (9.57)$$

и

$$L_{\tau} = \begin{cases} a \sqrt{JS/T} & (\text{ФМ}), \\ c/T & (\text{АФМ}). \end{cases} \quad (9.58)$$

На масштабе $\xi_{J'}$ характер флуктуаций изменяется с двумерных гейзенберговского типа на трехмерные гейзенберговские или двумерные изинговские флуктуации в зависимости от того, какой из параметров доминирует в знаменателе (9.57) — анизотропия или межплоскостной обмен. С другой стороны, на масштабе L_{τ} тип флуктуаций меняется с квантовых на классические.

Представление производящего функционала (9.56) позволяет произвести учет магнон-магнного взаимодействия за пределами спин-волновой теории. Возможным способом учета этого взаимодействия, выходящим за рамки низшего порядка теории возмущений, является ренормгрупповой (РГ) анализ. Этот подход ранее

успешно применялся для описания классических и квантовых изотропных магнетиков в пространствах размерности $d = 2$ [47, 63] и $d = 2 + \varepsilon$ [64, 65]. В указанных случаях картина спектра возбуждений слабо отличается от спин-волновой. Так, при $d = 2 + \varepsilon$ поправки к спектру спиновых волн $\delta E_q \sim |J|\varepsilon \ln q$, температура магнитного перехода $T_M/|J|S^2 \sim \varepsilon$ и может быть применена стандартная техника ε -разложения. При этом результаты РГ анализа совпадают с результатами $1/N$ -разложения в $SU(N)/SU(N - 1)$ обобщении модели Гейзенберга [59].

В случае квазидвумерных магнетиков со слабым межплоскостным обменом и (или) слабой анизотропией типа «легкая ось» температура магнитного перехода также мала в сравнении с $|J|S^2$, однако спектр возбуждений может существенно отличаться от спин-волнового. Вне критической области, однако, спиновые флуктуации носят двумерный изотропный характер (по этой причине этот режим далее именуется «двумерный гейзенберговский режим»); в этом режиме спектр спиновых возбуждений сохраняет спин-волновой характер и для описания магнитных свойств в этом режиме может быть применен метод РГ. Лишь в узкой критической области вблизи T_M происходит переход от вышеупомянутого двумерного гейзенберговского режима к трехмерному гейзенберговскому (или двумерному изинговскому) критическому режиму, в котором картина спиновых волн становится полностью неадекватной. Таким образом, эта область должна рассматриваться с учетом существенно неспинволновых возбуждений.

Для применения теоретико-полевых методов производящий функционал (9.56) может быть далее преобразован к виду, удобному для конкретных вычислений; при этом результат определяется температурным режимом, в котором производятся вычисления. В классическом режиме $T \gg JS$ имеем $L_\tau \ll a$ и динамикой поля \mathbf{n} (т. е. его зависимостью от мнимого времени) можно пренебречь, что приводит к функционалу

$$Z_{cl}[h] = \int D\mathbf{n} D\lambda \exp \left\{ \frac{\rho_s^0}{2T} \sum_i \left[\mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+\delta_{\parallel}} + \frac{\alpha}{2} \mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+\delta_{\perp}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \eta_i^z n_{i+\delta_{\parallel}}^z + \xi_i (n_i^z)^2 + h n_i^z + i\lambda (\mathbf{n}_i^2 - 1) \right] \right\} \quad (9.59)$$

с «затравочной» спиновой жесткостью $\rho_s^0 = |J|S^2$. Чтобы получить (9.59) в антиферромагнитном случае, необходимо произвести замену $\mathbf{n}_i \rightarrow -\mathbf{n}_i$, $\lambda_i \rightarrow -\lambda_i$ для одной из двух подрешеток. Таким образом, в классическом случае результаты для Z идентичны для ферро- и антиферромагнетиков. В континуальном пределе действие (9.59) совпадает с действием для классической нелинейной сигма-модели [69]. Однако, если интересоваться термодинамикой в широком интервале температур (не только в критической области), континуальный предел не может быть использован, т. к. при этом вклад в термодинамические свойства дают не только длинноволновые, но и коротковолновые возбуждения.

В квантовом случае в силу условия $\xi_j \gg a$ можно перейти к континуальному пределу для каждого слоя. Для ферромагнетика удобно использовать представление

$$\mathbf{A}(\mathbf{n}) = \frac{\mathbf{z} \times \mathbf{n}}{1 + (\mathbf{z}\mathbf{n})} \quad (9.60)$$

(\mathbf{z} — единичный вектор вдоль оси z) и ввести двухкомпонентное векторное поле $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{n} - (\mathbf{n}\mathbf{z})\mathbf{z}$ описывающее флуктуации параметра порядка. Для квантового

антиферромагнетика необходимо использовать процедуру Халдейна [30] (см. также [69]), чтобы проинтегрировать по «быстрым» компонентам поля \mathbf{n} . При этом параметр $\xi_J \gg a$ используется для отделения «быстрых» и «медленных» переменных вместо обычно используемой корреляционной длины, равной бесконечности ниже точки перехода. С помощью указанной процедуры приходим к производящему функционалу квантовой нелинейной сигма-модели

$$Z_{\text{AF}}[h] = \int D\sigma D\lambda \exp \left\{ -\frac{\rho_s^0}{2} \int_0^{1/T} d\tau \int d^2\mathbf{r} \sum_{i_z} \left[\frac{1}{c_0^2} (\partial_\tau \sigma_{i_z})^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (\nabla \sigma_{i_z})^2 + \frac{\alpha}{2} (\sigma_{i_z+1} - \sigma_{i_z})^2 - f(\sigma_{i_z}^z)^2 + h\sigma_{i_z}^z + i\lambda(\sigma_{i_z}^2 - 1) \right] \right\}, \quad (9.61)$$

где σ_{i_z} — трехкомпонентное поле единичной длины и $c_0 = \sqrt{8JS}$ — затравочная скорость спиновых волн. Модель (9.61) обладает $O(3)/O(2)$ группой симметрии. В отличие от случая квантового ферромагнетика, эта модель может быть обобщена на $O(N)/O(N-1)$ симметрию с произвольным N путем введения N -компонентного векторного поля $\sigma_i = \{\sigma_1 \dots \sigma_N\}$ и замены σ^z на σ_N .

9.1.4. Описание различных температурных режимов в рамках ренормгруппового подхода и $1/N$ -разложения

В двумерном гейзенберговском режиме взаимодействие спиновых волн является существенным, но сами спин-волновые возбуждения являются хорошо определенными. Наличие этого режима является специфической особенностью квазидвумерных систем с малыми значениями межплоскостного обмена и анизотропии. Как можно видеть уже из результатов спин-волновых подходов (разделы 9.1.1 и 9.1.2, в этом режиме имеются логарифмические расходимости в (подрешеточной) намагниченности, определяемые параметрами $\ln(\xi_J/L_\tau)$ в квантовом и $\ln(\xi_J/a)$ в классическом случае. Для суммирования этих расходимостей, представляющих влияние динамического взаимодействия спиновых волн на намагниченность и температуры магнитного перехода, удобно использовать РГ подход [47, 63–66].

Для применения РГ подхода вводится формальный параметр инфракрасного обрезания μ , так что указанные расходимости заменяются на $\ln[1/(\mu L_\tau)]$. Далее рассматриваются температурно-зависящие перенормировочные параметры \tilde{Z}_i , введенные согласно теоретико-полевой формулировке РГ [64, 70]

$$t = t_R Z_1, \quad \pi = \pi_R Z, \quad h = h_R Z_1 / \sqrt{Z}, \\ f = f_R Z_2, \quad \alpha = \alpha_R Z_3, \quad (9.62)$$

являющиеся функциями μ и определенными из условия отсутствия логарифмических расходимостей в перенормированной теории; индекс R соответствует квантово- и температурно-перенормированным величинам. Аналогично классической нелинейной сигма-модели [64], введение пяти перенормировочных параметров для пяти независимых параметров модели оказывается достаточным для того, чтобы устранить все имеющиеся расходимости (см. также [70]).

Бесконечно малое изменение μ генерирует преобразование ренормгруппы. В двухпетлевом приближении результат для температуры и намагниченности эф-

фактивной модели имеет вид

$$\mu \frac{dt_r}{d\mu} = -(N-2)t_r^2 - (N-2)t_r^3 + O(t_r^4), \quad (9.63)$$

$$\mu \frac{d \ln Z}{d\mu} = (N-1)t_r + O(t_r^3). \quad (9.64)$$

Перенормировка параметров межплоскостного обмена и анизотропии описывается в однопетлевом приближении (достаточном для рассматриваемого ниже двухпетлевого анализа) функциями

$$\mu \frac{d \ln Z_2}{d\mu} = -2t_r + O(t_r^2), \quad (9.65)$$

$$\mu \frac{d \ln Z_3}{d\mu} = -t_r + O(t_r^2). \quad (9.66)$$

Уравнения (9.63)–(9.66) определяют эволюцию параметров модели при РГ преобразовании.

Для относительной намагниченности $\bar{\sigma} \equiv \bar{S}/S$ получаем уравнение [66]

$$\bar{\sigma}^{1/\beta_2} = 1 - \frac{t}{2} \left[\ln \frac{2}{u\Delta(f_t, \alpha_t)} + 2 \ln(1/\bar{\sigma}^{1/\beta_2}) + 2(1 - \bar{\sigma}^{1/\beta_2}) + O(t/\bar{\sigma}^{1/\beta_2}) \right]. \quad (9.67)$$

где

$$\Delta(f, \alpha) = f + \alpha + \sqrt{f^2 + 2\alpha f}, \quad (9.68)$$

f_t и α_t — температурно-зависящие параметры межплоскостного обмена и анизотропии:

$$f_t/f_r = \bar{\sigma}_r^{4/(N-1)} \left[1 + O(t_r/\bar{\sigma}_r^{1/\beta_2}) \right], \quad (9.69)$$

$$\alpha_t/\alpha_r = \bar{\sigma}_r^{2/(N-1)} \left[1 + O(t_r/\bar{\sigma}_r^{1/\beta_2}) \right]. \quad (9.70)$$

Величина

$$\beta_2 = \frac{N-1}{2(N-2)} \quad (9.71)$$

есть «критический индекс» подрешеточной намагниченности в рассматриваемом температурном интервале. Она совпадает с пределом критического индекса $\beta_{2+\varepsilon}$ в пространстве размерности $d = 2 + \varepsilon$ [64] при $\varepsilon \rightarrow 0$; в физически важном случае $N = 3$ имеем $\beta_2 = 1$. Ведущий логарифмический член в квадратных скобках (9.67) соответствует результату ССВТ (9.31), в то время как другие два члена описывают поправки к этой теории, при этом наиболее важный субведущий логарифмический вклад совпадает с результатами лестничного приближения, рассмотренного в подразделе 9.1.2. Результаты (9.69)–(9.71) при $N = 3$ совпадают с результатами ССВТ (9.23) и (9.24).

Аналогичное рассмотрение может быть произведено для квантовых антиферромагнетиков. В этом случае подрешеточную намагниченность и температуру фазового перехода удобно выражать через наблюдаемые параметры основного состояния: намагниченность \bar{S}_0 , спиновую жесткость ρ_s , скорость спиновых волн c , межплоскостной обмен α_r и анизотропию $f_r = (\Delta/\rho_s)\bar{S}_0$, где Δ — щель в энергетическом спектре. Поэтому на первом шаге ренормгруппового преобразования удобно ввести параметры квантовой перенормировки \tilde{Z}_i согласно соотношениям

$$\bar{S}_0 = \tilde{Z}S, \quad g_0 = g\tilde{Z}_1, \quad c_0 = c\tilde{Z}_c,$$

$$f = f_r \tilde{Z}_2, \quad \alpha = \alpha_r \tilde{Z}_3,$$

связывающим наблюдаемые параметры основного состояния g, c, α_r, f_r с (затравочными) параметрами исходной модели g_0, c_0, α, f , где $g = \rho_s/c$ и $g_0 = \rho_s^0/c_0$ — безразмерные перенормированная и затравочная константа связи модели (9.61).

В силу неуниверсальности перенормировочных констант \tilde{Z}_i , т. е. их зависимости от деталей структуры решетки, они могут быть определены лишь из рассмотрения исходной решеточной (неконтинуальной) версии производящего функционала (9.56). Поскольку указанные параметры не содержат логарифмических расходимостей, они могут быть вычислены в спин-волновой теории, являющейся фактически разложением в ряд по g ($g \sim 1/S$ для больших S). Для антиферромагнетиков с квадратной решеткой результаты раздела 9.1.2 приводят к выражениям

$$\tilde{Z} = 1/\tilde{Z}_1 = \tilde{Z}_2 = \tilde{Z}_3^{1/2} = 1 - 0.197/S, \quad (9.72)$$

$$\tilde{Z}_c = 1 + 0.079/S$$

с точностью до членов первого порядка по $1/S$ [16, 39–46]. Для учета квантовых перенормировок удобно иметь эквивалент результатов (9.72), определенный в рамках континуальной модели (9.61). В первом порядке по g находим

$$\tilde{Z} = 1 - (N-1) \frac{g\Lambda}{4\pi} + O(g^2), \quad (9.73)$$

$$\tilde{Z}_1 = 1 - (N-2) \frac{g\Lambda}{4\pi} + O(g^2), \quad \tilde{Z}_c = 1 + O(g^2),$$

$$\tilde{Z}_2 = 1 + \frac{g\Lambda}{2\pi} + O(g^2), \quad \tilde{Z}_3 = 1 + \frac{3g\Lambda}{4\pi} + O(g^2),$$

где Λ — параметр ультрафиолетового обрезания, необходимый для регуляризации расходимостей, возникающих при вычислении параметров основного состояния. После выполнения квантовой перенормировки (9.73) теория, как мы увидим ниже, становится полностью универсальной, так что термодинамические свойства не зависят от параметра обрезки Λ .

Второй шаг РГ преобразования состоит в суммировании логарифмических расходимостей $\ln(\xi_{J'}/L_\tau)$ и аналогичен ферромагнитному случаю. Относительная подрешеточная намагниченность $\bar{\sigma}_r = \bar{\sigma}/\bar{\sigma}_0$ квантового квазидвумерного антиферромагнетика может быть определена из (9.63)–(9.66) в виде [66]:

$$\bar{\sigma}_r^{1/\beta_2} = 1 - \left[\frac{t_r}{2} (N-2) \ln \frac{2}{u_r^2 \Delta(f_r, \alpha_r)} + \frac{2}{\beta_2} \ln(1/\bar{\sigma}_r) + 2(1 - \bar{\sigma}_r^{1/\beta_2}) + O(t_r/\bar{\sigma}_r^{1/\beta_2}) \right], \quad (9.74)$$

при этом результаты для температурной перенормировки параметров анизотропии и межплоскостного обмена имеют тот же вид (9.69), (9.70), что и для ферромагнетика.

Уравнение для намагниченности в двухпетлевом РГ подходе для классического магнетика может быть получено таким же образом, как и для квантового случая. Имеем [66]

$$\bar{\sigma}^{1/\beta_2} = 1 - \frac{t_L}{2} \left[(N-2) \ln \frac{64}{\Delta(f_L, \alpha_L)} + \frac{2}{\beta_2} \ln(1/\bar{\sigma}) + 2(1 - \bar{\sigma}^{1/\beta_2}) + O(t_L/\bar{\sigma}^{1/\beta_2}) \right], \quad (9.75)$$

где $t_L = t Z_{L1}^{-1}$, $Z_{L1} = 1 - \pi t/2 + O(t^2)$.

Таким образом, РГ подход достаточен для вычисления намагниченности при температурах, не слишком близких к температуре магнитного перехода, при которых спин-волновые возбуждения играют решающую роль, а также позволяет вычислить температуры Кюри (Нееля) с точностью до некоторой постоянной, являющейся универсальной в квантовом случае. Общие скейлинговые результаты для температур Кюри и Нееля могут быть также получены экстраполяцией результатов РГ подхода в критическую область, что для квантовых магнетиков приводит к результатам [28]

$$t_C = 2 \left[\ln \frac{2}{u\Delta(f_c, \alpha_c)} + 2 \ln(2/t_C) + \Phi_F(\alpha/f) \right]^{-1}, \quad (9.76)$$

$$t_N = 2 \left[(N-2) \ln \frac{2}{u_T^2 \Delta(f_c, \alpha_c)} + 2 \ln(2/t_N) + \Phi_{AF}(\alpha_T/f_T) \right]^{-1}, \quad (9.77)$$

где $\Phi_{F,AF}(\alpha_T/f_T) \sim 1$ — некоторые функции. Второй член в знаменателе (9.76), (9.77) представляющий собой поправку к ССВТ, имеет порядок $\ln \ln(2T_N^2/\alpha)$ и приводит к существенному понижению температуры Нееля по сравнению с ее значением в ССВТ. Функция Φ определяется неспинволновыми возбуждениями и не может быть вычислена в рамках РГ подхода. В квазидвумерном изотропном случае Φ может быть вычислена с помощью $1/N$ -разложения (см. ниже); более общий случай требует численного анализа (например, квантовым методом Монте-Карло).

Описание температурной зависимости (подрешеточной) намагниченности в критической области, а также более строгое определение температур магнитного фазового перехода, требует выхода за рамки спин-волновой картины спектра магнитных возбуждений, в частности явного учета вклада продольных спиновых флуктуаций (неявно учитываемых также рассмотренными лестничным приближением и РГ анализом).

Учет продольных спиновых флуктуаций, необходимых для правильного описания критической области и полного вычисления температуры Нееля, возможен в рамках $1/N$ -разложения [27, 28], учитывающего все компоненты спина на равных основаниях и накладывающее условие сохранения спина на узле. Благодаря этому, указанный подход позволяет лучше описать область температур, близкую к температуре магнитного фазового перехода и, в частности, критическую область, хотя он не воспроизводит полностью низкотемпературное поведение намагниченности. Для температуры Нееля $1/N$ -разложение воспроизводит РГ результат (9.77), но при этом позволяет вычислить постоянную $\Phi_{AF}(0)$, которая не может быть определена в рамках РГ подхода.

Построение $1/N$ -разложения для квантового квазидвумерного антиферромагнетика производится аналогично двумерному случаю [27], при этом используется обобщение модели Гейзенберга на модель с $O(N)/O(N-1)$ симметрией (9.61). При $N = \infty$ указанная модель эквивалентна сферической модели [67], однако при конечных значениях N она правильно учитывает поправки связанные со спин-спиновым взаимодействием, поскольку не основана на спин-волновой картине спектра. Это обстоятельство приводит к важным преимуществам при температурах, сравнимых с температурой фазового перехода, но ведет к некоторым трудностям при описании низких и промежуточных температур, где возбуждения имеют чисто спин-волновой характер. Таким образом, подходы РГ и $1/N$ -разложения

в $O(N)/O(N-1)$ модели имеют преимущества в различных температурных областях и взаимно дополняют друг друга.

Рассмотрим вначале изотропный случай. В связи с наличием дальнего порядка ниже температуры Нееля, произведем сдвиг поля $\sigma = \tilde{\sigma} + \bar{\sigma}$ где $\bar{\sigma}$ — относительная подрешеточная намагниченность \bar{S}/S . После интегрирования по $\tilde{\sigma}$ производящий функционал (9.61) принимает вид

$$Z[h] = \int D\lambda \exp(NS_{\text{eff}}[\lambda, h]), \quad (9.78)$$

$$S_{\text{eff}}[\lambda, h] = \frac{1}{2} \ln \det \hat{G}_0 + \frac{1}{2g} (1 - \bar{\sigma}^2) \text{Sp}(i\lambda) + \frac{1}{2g} \text{Sp}[(i\lambda \bar{\sigma} - h/\rho_s^0) \hat{G}_0 (i\lambda \bar{\sigma} - h/\rho_s^0)], \quad (9.79)$$

где

$$\hat{G}_0 = [\partial_\tau^2/c_0^2 + \nabla^2 + \alpha \Delta_z]^{-1}, \quad (9.80)$$

$$\Delta_z \sigma_{i_z}(\mathbf{r}, \tau) = \sigma_{i_z+1}(\mathbf{r}, \tau) - \sigma_{i_z}(\mathbf{r}, \tau).$$

Поскольку N входит в действие (9.79) лишь как множитель в показателе экспоненты, предел $N \rightarrow \infty$ соответствует приближению седловой точки функционала $S_{\text{eff}}[\lambda, h]$, в котором пренебрегается флуктуациями поля l . Этот предел совпадает с так называемой сферической моделью [67], пренебрегающей связью различных спиновых компонент. При этом физическое условие $\mathbf{S}_i^2 = S(S+1)$ заменяется условием на среднее по узлам значение:

$$\sum_i \mathbf{S}_i^2 = NS(S+1). \quad (9.81)$$

Такое приближение приводит к резкому упрощению модели, позволяя решить ее точно. Дальнейшие поправки, вычисляемые путем разложения в окрестности седловой точки, дают последовательное улучшение приближения (9.81) по параметру $1/N$.

При $T < T_N$ седловая точка имеет координаты $i\lambda = 0$ и $\bar{\sigma}^2 \neq 0$. Для определенности далее полагаем, что подрешеточная намагниченность направлена в N -ом направлении, т. е. $\bar{\sigma}^m = \bar{\sigma} \delta_{mN}$. Тогда G^{NN} соответствует продольной функции Грина G_1 , в то время как другие диагональные компоненты — поперечной функции Грина G_r . Условие (9.81) в указанных обозначениях принимает вид

$$1 - \bar{\sigma}^2 = \frac{T}{\rho_s^0} \sum_{\omega_n} \sum_m \int \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^2} \int \frac{dk_z}{2\pi} G^{mm}(k, k_z, \omega_n), \quad (9.82)$$

где

$$G^{mn}(\mathbf{q}, q_z, \omega_n) = \rho_s^0 \int d\tau \langle T[\tilde{\sigma}_{\mathbf{q}, q_z}^m(\tau) \tilde{\sigma}_{-\mathbf{q}, -q_z}^n(0)] \rangle.$$

В пределе $N \rightarrow \infty$ имеем для спиновой функции Грина

$$G_0(k, k_z, \omega_n) = [\omega_n^2 + k^2 + \alpha(1 - \cos k_z)]^{-1}. \quad (9.83)$$

Температура Нееля, определенная из (9.82), равна

$$T_N^0 = \frac{4\pi\rho_s^{N=\infty}}{N \ln(2T_N^2/\alpha c^2)}, \quad (9.84)$$

где $\rho_s^{N=\infty} = N(1/g - 1/g_c)$ — жесткость спиновых волн в нулевом порядке по $1/N$, $g_c = 2\pi^2/\Lambda$ — формальный параметр теории. Значение (9.84) в $N/(N-2)$ раз ниже

результата ССВТ (9.34) и РГ подхода (9.77). Это отличие обусловлено недостатком приближения сферической модели, рассматривающей различные спиновые компоненты независимо друг от друга.

В первом порядке по $1/N$ учитываются наименьшие поправки к условию (9.81), обусловленные однократным обменом возбуждением поля l , учитывающем связь между различными компонентами спина на узле. Уравнение для намагниченности при $T \gg \alpha^{1/2}$ и $\ln(2T_N^2/\alpha c^2) \gg 1$ в первом порядке по $1/N$ имеет вид

$$1 - \frac{NT}{4\pi\rho_s} \left[\left(1 - \frac{2}{N}\right) \ln \frac{2T^2}{\alpha_r} + \frac{3}{N} \ln \frac{4\pi\rho_s}{NTx_{\bar{\sigma}}} - \frac{2}{N} \frac{\ln(2T^2/\alpha_r)}{\ln(2T^2/\alpha_r) + x_{\bar{\sigma}}} - I_1(x_{\bar{\sigma}}) \right] = \\ = \frac{\bar{\sigma}^2}{\bar{\sigma}_0^2} \left[1 + \frac{1}{N} \ln \frac{4\pi\rho_s}{NTx_{\bar{\sigma}}} - I_2(x_{\bar{\sigma}}) \right], \quad (9.85)$$

где $I_{1,2}(x_{\bar{\sigma}})$ — некоторые функции (см. [28]), $\bar{\sigma}_0 = \bar{\sigma}(T = 0) = \bar{S}_0/S$ и ρ_s — подрешеточная намагниченность и спиновая жесткость основного состояния, в нелинейной сигма-модели квантового двумерного антиферромагнетика [27]. Как и в ренормгрупповом подходе, намагниченность подрешетки, выраженная в терминах квантово-перенормированных величин ρ_s , $\bar{\sigma}_0$ и α , не зависит от параметра обрезания Λ , т. е. является универсальной величиной.

В области температур

$$NT/4\pi\rho_s \ll \bar{\sigma}^2/\bar{\sigma}_0^2, \quad (9.86)$$

не слишком близких к точке магнитного перехода $x_{\bar{\sigma}} \gg 1$, так что функции $I_1(x_{\bar{\sigma}})$ и $I_2(x_{\bar{\sigma}})$ порядка $1/x_{\bar{\sigma}}$, т. е. малы по сравнению с остальными вкладками. Уравнение для намагниченности при температурах, определяемых условием (9.86), имеет вид

$$(\bar{\sigma}/\bar{\sigma}_0)^{1/\beta_2} [1 - I_2(x_{\bar{\sigma}})] = \\ = 1 - \frac{NT}{4\pi\rho_s} \left[\left(1 - \frac{2}{N}\right) \ln \frac{2T^2}{\alpha_r} + \frac{3}{N} \ln \frac{\bar{\sigma}_0^2}{\bar{\sigma}^2} - \frac{2}{N} \frac{\ln(2T^2/\alpha_r)}{\ln(2T^2/\alpha_r) + x_{\bar{\sigma}}} - I_1(x_{\bar{\sigma}}) \right], \quad (9.87)$$

где

$$x_{\bar{\sigma}} = \frac{4\pi\rho_s}{(N-2)T} \frac{\bar{\sigma}^2}{\bar{\sigma}_0^2}. \quad (9.88)$$

Результат (9.87) имеет вид, сходный с результатом ренормгруппы (9.74), в то же время отличаясь от него коэффициентом при субведущем члене $\ln(\bar{\sigma}_0/\bar{\sigma})$ ($6/N$ вместо $3/b_2$). Это отличие связано с тем, что $1/N$ -разложение не способно вполне корректно описать двумерный гейзенберговский режим. Указанное различие проявляется, однако, лишь в членах в намагниченности порядка $1/N^2$, лежащих за пределами точности первого порядка по $1/N$ и не приводит к существенному отклонению результатов $1/N$ -разложения от РГ результатов в области низких и промежуточных температур (см. обсуждение экспериментальных результатов в разделе 9.1.5). В то же время, давая качественно правильное описание двумерного режима, уравнение (9.87) позволяет правильно описать и подрешеточную намагниченность в режиме, переходном к критическому.

Для исследования критического режима рассмотрим температуры, близкие к T_N , так что $\bar{\sigma}$ достаточно мало, чтобы удовлетворить условию

$$\bar{\sigma}^2/\bar{\sigma}_0^2 \ll (N-2)T/4\pi\rho_s, \quad (9.89)$$

при котором $x_{\bar{0}} \ll 1$. После разложения (9.87) вблизи $T = T_N$, $x_{\bar{0}} = 0$, имеем

$$1 - \frac{T}{T_N} = \frac{\bar{\sigma}^2}{\bar{\sigma}_0^2} \left[1 + \frac{1}{N} \ln \frac{4\pi\rho_s}{(N-2)T_N} + \frac{8}{\pi^2 N} \ln x_{\bar{0}} - A_0 \right], \quad (9.90)$$

где $A_0 = 2.8906/N$. Преобразуя логарифмические члены в степени, находим результат для подрешеточной намагниченности в критической области,

$$\frac{\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}_0} = \left[\frac{4\pi\rho_s}{(N-2)T_N} \right]^{(\beta_3/\beta_2-1)/2} \left[\frac{1}{1-A_0} \left(1 - \frac{T}{T_N} \right) \right]^{\beta_3}, \quad (9.91)$$

где

$$\beta_3 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{8}{\pi^2 N} \right) \quad (9.92)$$

— критический индекс намагниченности. При $N = 3$ имеем $\beta_3 \approx 0.36$, что совпадает с результатом $1/N$ -разложения в ϕ^4 -модели [71] при $d = 3$, в согласии с гипотезой универсальности. Уравнение для температуры Нееля T_N имеет вид

$$T_N = 4\pi\rho_s \left[(N-2) \ln \frac{2T_N^2}{\alpha_r} + 3 \ln \frac{4\pi\rho_s}{(N-2)T_N} - 0.0660 \right]^{-1}. \quad (9.93)$$

Исследование спектра магнитных возбуждений в точке магнитного фазового перехода, определяющегося собственно-энергетической частью $\Sigma(k, k_z, 0)$ при $T = T_N$, позволяет определить температурно-перенормированный параметр межплоскостной анизотропии

$$\alpha_c = \alpha_r \left(1 + \frac{1.0686}{N} \right) \left[\frac{(N-2)T_N}{4\pi\rho_s} \right]^{1/(N-2)}. \quad (9.94)$$

Так же как в ССВТ (см. раздел 9.1.2 перенормированное значение параметра межплоскостного обмена в T_N ниже, чем его низкотемпературное значение, но конкретное выражение при $N = 3$ отличается от результата ССВТ численным множителем, примерно равным 1.3. Критический индекс для асимптотики корреляционной функции в точке перехода определяется выражением

$$\eta = 8/(3\pi^2 N) \quad (9.95)$$

При $N = 3$ имеем $\eta \approx 0.09$. Значения остальных индексов могут быть определены из (9.92) и (9.95) с помощью скейлинговых соотношений.

9.1.5. Теоретическое описание экспериментальных данных намагниченности и температур Нееля слоистых систем

Суммируем результаты в практически важном случае $N = 3$. В спин-волновой и двумерной областях, т. е. при

$$\bar{\sigma}_r \gg \frac{T}{4\pi\rho_s}, \quad \Gamma \gg \Delta \quad (9.96)$$

результат РГ для относительной (подрешеточной) намагниченности имеет вид

$$\bar{\sigma}_r = 1 - \frac{T}{4\pi\rho_s} \left[\ln \frac{2\Gamma(T)}{\Delta(f_t, \alpha_t)} + 2 \ln(1/\bar{\sigma}_r) + 2(1 - \bar{\sigma}_r) \right], \quad (9.97)$$

где функция $\Delta(f, \alpha)$ определена в (9.68), температурно-перенормированные значения межплоскостного обмена и параметра анизотропии

$$\frac{f_t}{f_r} = \left(\frac{\alpha_t}{\alpha_r} \right)^2 = \bar{\alpha}_r^2 \quad (9.98)$$

и величины $\Gamma(T)$, $\bar{\sigma}_r$, f_r , α_r , ρ_s определены в таблице 9.1. Уравнение для T_M имеет вид

$$T_M = 4\pi\rho_s \left[\ln \frac{2\Gamma(T_M)}{\Delta(f_c, \alpha_c)} + 2 \ln \frac{4\pi\rho_s}{T_M} + \Phi(f/\alpha) \right]^{-1}, \quad (9.99)$$

где $\Phi(x)$ — некоторая (универсальная в квантовом случае) функция порядка единицы, f_c и α_c — параметры межплоскостного обмена и анизотропии при $T = T_M$, причем

$$\frac{f_c}{f_r} = \left(\frac{\alpha_c}{\alpha_r} \right)^2 = \left(\frac{T_M}{4\pi\rho_s} \right)^2. \quad (9.100)$$

Так как $T_M/4\pi\rho_s \sim 1/\ln(1/\Delta) \ll 1$, температурные перенормировки важны для правильного описания экспериментальных данных. В частности, параметры межплоскостного обмена и анизотропии, измеренные при различных температурах, могут значительно отличаться.

При $\alpha = 0$ имеем

$$\bar{\sigma}_r = 1 - \frac{T}{4\pi\rho_s} \left[\ln \frac{\Gamma(T)}{f_r} + 4 \ln(1/\bar{\sigma}_r) + 2(1 - \bar{\sigma}_r) \right], \quad (9.101)$$

$$T_M = 4\pi\rho_s \left[\ln \frac{\Gamma(T_M)}{f_r} + 4 \ln \frac{4\pi\rho_s}{T_M} + \Phi(0) \right]. \quad (9.102)$$

При $f = 0$

$$\bar{\sigma}_r = 1 - \frac{T}{4\pi\rho_s} \left[\ln \frac{2\Gamma(T)}{\alpha_r} + 3 \ln(1/\bar{\sigma}_r) + 2(1 - \bar{\sigma}_r) \right], \quad (9.103)$$

$$T_M = 4\pi\rho_s \left[\ln \frac{2\Gamma(T_M)}{\alpha_r} + 3 \ln \frac{4\pi\rho_s}{T_M} + \Phi(\infty) \right]. \quad (9.104)$$

Результаты ССВТ (9.31)—(9.39) отличаются от соответствующих ренормгрупповых результатов (9.101)—(9.104) заменой $4(3) \rightarrow 2(1)$ для коэффициента во втором члене в квадратных скобках соответственно в анизотропном двумерном (изотропном квазидвумерном) случаях. Таким образом, роль поправок к ССВТ более важна в изотропном квазидвумерном магнетике, чем в двумерном анизотропном.

Результат $1/N$ -разложения в $O(N)$ модели вне критической области, точнее при

$$\bar{\sigma}_r^2 > \frac{T}{4\pi\rho_s}, \quad \Gamma \gg \Delta \quad (9.105)$$

Таблица 9.1

Параметры уравнений для подрешеточной намагниченности (9.97) и температуры магнитного перехода (9.99) для различных случаев, $Z_{L1} = Z_{L2} = Z_{L3} = 1 - T/8\pi\rho_s^0$

	$\Gamma(T)$	$\bar{\sigma}_r$	ρ_s	f_r	α_r
квантовый АФМ	T^2/c^2	\bar{S}/\bar{S}_0	$\gamma S \bar{S}_0$	$f \bar{S}_0^2/S^2$	$\alpha \bar{S}_0/S$
квантовый ФМ	T/JS	\bar{S}/S	ρ_s^0	f	α
классический ФМ, АФМ	32	\bar{S}/S	$\rho_s^0 Z_{L1}$	$f Z_{L2}^{-1}$	αZ_{L3}^{-1}

в первом порядке по $1/N$ имеет вид

$$[1 - I_2(x_{\bar{\sigma}})]\bar{\sigma}_r = 1 - \frac{T}{4\pi\rho_s} \left[\ln \frac{2\Gamma(T)}{\Delta(f_r, \alpha_r)} + 2B_2 \ln(1/\bar{\sigma}_r) + 2(1 - \bar{\sigma}_r^2) + I_1(x_{\bar{\sigma}}) \right], \quad (9.106)$$

где $x_{\bar{\sigma}} = 4\pi\rho_s\bar{\sigma}_r^2/T$, $B_2 = 3 + f_r/\sqrt{f_r^2 + 2\alpha_r f_r}$, Δ определено в (9.68), $I_{1,2}(x)$ — некоторые функции с асимптотикой $1/x$ при больших x , другие величины приведены в таблице 9.1. В частных случаях $\alpha = 0$ и $f = 0$ коэффициент при втором члене в квадратных скобках в (9.106) вдвое больше чем для РГ результатов (9.101), (9.103). В спин-волновой и двумерной температурных областях это различие является недостатком приближения первого порядка по $1/N$. В то же время $1/N$ -разложение обеспечивает более правильное описание температурной области, переходной к критическому поведению, и критической области. Из-за различия условий на переходную область (9.96) и (9.105) уравнения для T_M имеют вид, одинаковый в обоих подходах. В изотропном случае ($f = 0$) результат $1/N$ -разложения для подрешеточной намагниченности в критической области

$$\bar{\sigma}_r = \left(\frac{4\pi\rho_s}{T_N} \right)^{(\beta_3-1)/2} \left[\frac{1}{1 - A_0} \left(1 - \frac{T}{T_N} \right) \right]^{\beta_3}, \quad (9.107)$$

где $A_0 = 0.9635$ и $\beta_3 \approx 0.36$.

Рассмотрим теперь применение полученных результатов для анализа экспериментальных данных. Одним из хорошо изученных слоистых соединений является La_2CuO_4 [7, 83]. Значение перенормированного параметра обмена для этого соединения, $\gamma|J| \approx 1850$ К может быть определено из экспериментальных данных для спин-волнового спектра при низких температурах [84], в то время как значение межплоскостного обмена $\alpha_r = 1 \cdot 10^{-3}$ может быть найдено из сравнения намагниченности в ССВТ с экспериментальной зависимостью $\bar{\sigma}_r(T)$ при низких температурах [28, 66]. На рисунке 9.5 представлены экспериментальная температурная зависимость намагниченности подрешетки в La_2CuO_4 [83], результаты спин-волновых приближений (СВТ, ССВТ и теории Тябликова) для этого соединения, РГ подхода и $1/N$ -разложения. Результат для температуры Нееля $1/N$ -разложения первого порядка $T_N = 345$ К, что значительно ниже всех спин-волновых приближений и находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $T_N^{\text{exp}} = 325$ К.

РГ подход правильно описывает зависимость $\bar{\sigma}_r(T)$ в спин-волновой области ($T < 300\text{K}$) и области двумерных флуктуаций (которая очень узка при вышеприведенном малом значении α), в то время как при более высоких температурах этот подход переоценивает $\bar{\sigma}$. С другой стороны, кривая $1/N$ -разложения расположена ближе всего к экспериментальным данным и правильно описывает критическое поведение. Результаты численного решения уравнения (9.106) в температурной области (9.105) и зависимости (9.107) в критической области, совпадают в точке $T = 330$ К, отмеченной крестиком. Различие между теоретической и экспериментальной кривыми в температурной области $320\text{K} < T < 340\text{K}$ может быть обусловлено влиянием анизотропии. При фиксированном Δ и B_2 , определенном из наилучшего совпадения с экспериментальными данными при промежуточных температурах (см. рис. 9.5), находим значения $\alpha_r = 1 \cdot 10^{-4}$, $f_r = 5 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, рассматриваемый подход дает возможность оценить относительную роль межплоскостного обмена и магнитной анизотропии в слоистых соединениях. Отметим, что альтернативное объяснение различия между теоретическим и экспериментальным

результатами, основанное на рассмотрении циклического 4-х спинового взаимодействия, было предложено в работе [85].

В слоистых перовскитах K_2NiF_4 , Rb_2NiF_4 и K_2MnF_4 магнитная анизотропия, как известно, является более важной, чем межплоскостной обмен. Соединение K_2NiF_4 имеет спин $S = 1$, из данных нейтронного рассеяния следует $|J| = 102$ К и $T_N^{exp} = 97.1$ К [3]. На рисунке 9.6 показана экспериментальная зависимость $\bar{\sigma}(T)$ [1] и результаты спин-волновых подходов, РГ подхода и $1/N$ -разложения. Значение $f_r = 0.0088$ было получено из сравнения результата намагниченности ССВТ с экспериментальными данными при низких температурах (это значение хорошо согласуется с экспериментальным $f_r = 0.0084$ [3]). В спин-волновом и двумерном флуктуационном температурных интервалах ($T < 80$ К) кривые, соответствующие $1/N$ -разложению и РГ подходу, располагаются несколько выше, чем экспериментальные точки, поскольку $T^2/f_r c^2$ в этой области не велико. В то же время кривая $1/N$ -разложения находится в хорошем численном согласии с экспериментальными данными. Процедура экстраполяции к изинговскому критическому поведению дает $T_N = 91.4$ К, причем ширина критической изинговской области составляет 1 К. Отметим, что учет членов порядка $1/x_0^6$ в (9.106) приводит к значению $T_N = 92.7$ К. В переходной к критическому поведению области $80 < T < 90$ К теоретическая $O(3)$ кривая для K_2NiF_4 , в отличие от случая La_2CuO_4 лежит слегка ниже экспериментальной. Этот факт может быть приписан влиянию межплоскостного обмена. Определение соответствующих параметров в переходной области приводит к значениям $\alpha_r = 0.0017$, $f_r = 0.0069$, которые соответствуют $T_N = 97$ К и затравочным параметрам $\alpha|J| = 0.1$ К, $\zeta|J| = 0.76$ К. Соответствующие экспериментальные данные для α отсутствуют, поэтому сравнение с экспериментом в данном случае затруднительно.

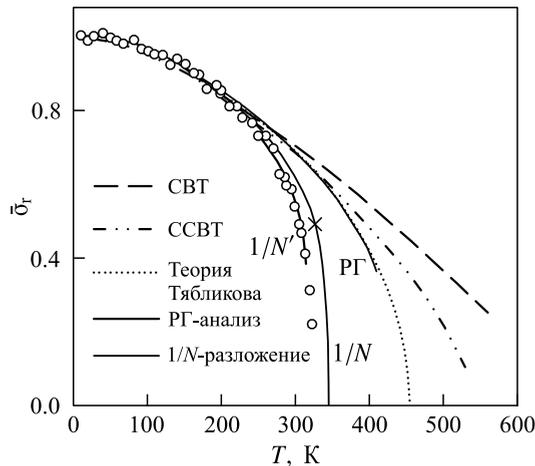


Рис. 9.5. Теоретические температурные зависимости относительной намагниченности подрешетки $\bar{\sigma}_r$ в различных приближениях: спин-волновых теориях, РГ подходе (9.97) и $1/N$ -разложении в $O(N)$ модели (уравнения (9.106) и (9.107)) и экспериментальные точки для La_2CuO_4 [2]. Кривая РГ приведена вплоть до температуры, где производная $d\bar{\sigma}_r/dT$ расходится. Кривая, обозначенная как $1/N'$, ближе к экспериментальным данным в переходной температурной области благодаря включению анизотропии, определенной из условия равенства T_M его экспериментальному значению (см. обсуждение в тексте)

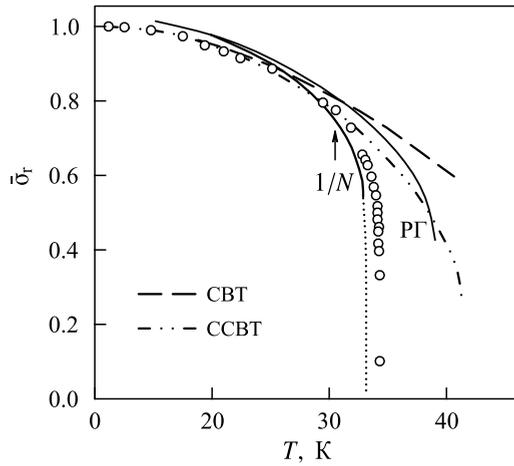


Рис. 9.6. Относительная намагниченность подрешетки $\bar{m}_r(T)$ для K_2NiF_4 (точки) по сравнению со стандартной спин-волновой теорией (пунктир), ССВТ (штрих-пунктир), РГ подходом и результатом решения уравнения (9.106) в промежуточной температурной области (сплошная линия). Короткий пунктир показывает экстраполяцию результата $1/N$ -разложения на изинговскую критическую область. Граница между областью с флуктуациями двумерного типа и поведением переходного к критическому отмечена стрелкой

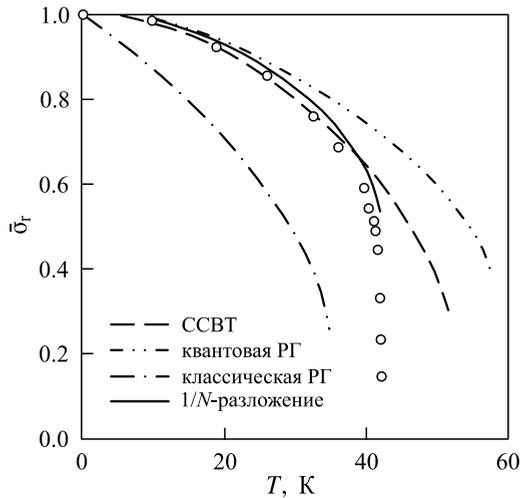


Рис. 9.7. Экспериментальная зависимость $\bar{m}_r(T)$ для K_2MnF_4 (точки) по сравнению с результатами ССВТ (пунктирная линия), квантовым РГ анализом (две точки-пунктир), классическим РГ анализом (штрих-пунктир) и решением (9.106) (сплошная линия)

Соединение Rb_2NiF_4 обладает сильной магнитной анизотропией: согласно [3] $|J| = 82$ К, $|J|f_r = 3.45$ К, $T_N^{exp} = 94.5$ К. Сравнение экспериментальной зависимости $\bar{m}_r(T)$ с результатами ССВТ при низких температурах приводит к значению параметра анизотропии $f_r = 0.046$, в хорошем согласии с вышеприведенным экспериментальным значением. Из (9.102) следует $T_N = 95.5$ К, что также находится близко к экспериментальным данным для температуры Нееля.

Соединение K_2MnF_4 имеет спин $S = 5/2$ и поэтому представляет собой промежуточную ситуацию между квантовым и классическим случаями. Параметры

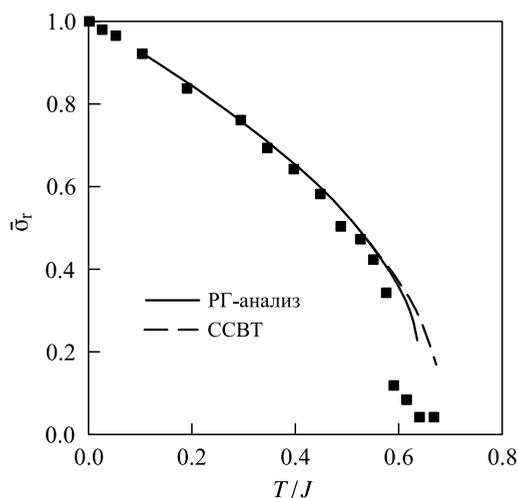


Рис. 9.8. Результаты ренормгруппового подхода (сплошная линия) и ССВТ (пунктирная линия) для относительной намагниченности \bar{m} классического анизотропного двумерного магнетика ($\zeta = 0, \eta = 0.001$) в сравнении с результатами вычисления методом Монте-Карло [86].

РГ и ССВТ кривые показаны до температуры, где $\partial\bar{m}/\partial T = \infty$

Таблица 9.2

Экспериментальные параметры и температуры магнитного перехода слоистых магнетиков и соответствующие теоретические значения T_M в стандартной спин-волновой теории (СВТ), самосогласованной спин-волновой теории (ССВТ) и $1/N$ -разложении

Соединение	S	J, K	J', K	η	$T_{СВТ}, K$	$T_{ССВТ}, K$	$T_{1/N}, K$	$T_{эксп}, K$
La_2CuO_4	1/2	1600	0.8	0	672	537	343	325
K_2NiF_4	1	102	0	0.0088	160	125	90.0	97.1
Rb_2NiF_4	1	82	0	0.046	180	118	88.4	94.5
K_2MnF_4	5/2	8.4	0	0.015	74.8	52.1	42.7	42.1
$CrBr_3$	3/2	12.38	1	0.024	79.2	51.2	39.0	40.0

обмена и анизотропии $|J| = 8.4 K, |J|f_r = 0.13 K$ могут быть найдены из данных нейтронного рассеяния [3]. Рисунок 9.7 показывает сравнение результатов различных подходов с экспериментальными данными для этого соединения. Можно видеть, что $1/N$ -разложение приводит к результатам, хорошо описывающим экспериментальную ситуацию во всем интервале температур. В то же время экспериментальные точки расположены между квантовой и классической РГ кривыми, причем квантовое приближение является более удовлетворительным. Это подтверждает квантовый характер поправок к намагниченности даже при относительно большой величине спина. В рассматриваемом случае ССВТ, правильно учитывающая возбуждения на масштабе постоянной решетки, приводит к лучшим результатам по сравнению с РГ подходом. Таким образом, аккуратное рассмотрение систем с большим спином в рамках континуальных моделей требует численного расчета интегралов по импульсам и суммирования по мацубаровским частотам.

Рисунок 9.8 показывает сравнение результатов ССВТ и РГ подхода для намагниченности классического магнетика с вычислениями методом Монте-Карло [86].

Можно видеть, что за исключением узкой критической области, кривая РГ довольно точна, хотя при этом пренебрегается топологическими возбуждениями. Область применимости РГ подхода в классическом случае более широка, чем в квантовом случае, так что нет необходимости использовать $1/N$ -разложение для описания переходной и критической области.

Описанные результаты сравнения теоретических и экспериментальных данных по слоистым перовскитам суммированы в таблице 9.2 и показывают, что РГ подход и $1/N$ -разложение в $O(N)$ модели приводят к количественно правильным результатам температур магнитного перехода и намагниченности этих систем, находящихся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

9.2. Квазидвумерные магнетики с анизотропией типа «легкая плоскость»

Другой важный класс низкоразмерных систем — двумерные системы с анизотропией типа «легкая плоскость», обсуждавшиеся во Введении. Классическая двумерная XU модель, соответствующая предельному случаю сильной легкоплоскостной анизотропии, была подробно изучена в ранних работах [87—89]. В указанных работах было продемонстрировано, что элементарными возбуждениями в этой модели являются топологические вихревые структуры и существует переход Березинско-го—Костерлица—Таулеса, связанный с диссоциацией вихревых пар при температуре

$$T_{\text{ВКТ}} = \frac{\pi}{2} |J| S^2. \quad (9.108)$$

При этой же температуре степенная зависимость корреляционной функции спинов от расстояния изменяется на экспоненциальную (в квантовой XU модели ситуация более сложная, поскольку должны быть учтены не только поперечные, но и продольные компоненты спина).

Более физически реальная ситуация, однако, описывается двумерной моделью Гейзенберга (9.1) со слабой анизотропией типа «легкая плоскость», т. е. $\eta, \zeta < 0$ и $|\eta|, |\zeta|, \alpha \ll 1$ (для удобства в дальнейшем сделаем замену $\eta \rightarrow -\eta, \zeta \rightarrow -\zeta$). В этом случае спин-волновые возбуждения при низких температурах играют определяющую роль в температурной зависимости (подрешеточной) намагниченности. Как и в случае «легкая ось», при температурах, не слишком низких по сравнению с температурой магнитного фазового перехода, необходим правильный учет динамического взаимодействия спиновых волн.

При слабой анизотропии «легкая плоскость», однако, переход Березинско-го—Костерлица—Таулеса предшествует магнитному фазовому переходу. При этом благодаря существованию «квазидальнего» порядка при $T < T_{\text{ВКТ}}$ включение сколь угодно слабого межплоскостного обмена приводит к появлению магнитного перехода выше $T_{\text{ВКТ}}$. Простое выражение для температуры Березинско-го—Костерлица—Таулеса, полученное в пределе малой анизотропии, имеет вид [90]

$$T_{\text{ВКТ}} = \frac{4\pi |J| S^2}{\ln(\pi^2/\eta)}. \quad (9.109)$$

Как и для изотропных и легкоосных магнетиков, формула (9.109) недостаточна для количественного описания экспериментальных данных.

Аналогично магнетикам с анизотропией типа «легкая ось», можно ожидать, что термодинамические свойства этих систем, за исключением узкой окрестности $T_{\text{ВКТ}}$,

определяются возбуждениями спин-волнового типа и для учета влияния взаимодействия спиновых волн при температурах вне критической области вновь может быть применен метод ренормгруппы [91].

РГ анализ снова выполняется на основе функционала (9.56). В классическом случае (т. е. в пренебрежении динамической частью действия, содержащей производную по времени), имеется два типа возбуждений: поле n_y описывает бесцелые возбуждения в плоскости, а поле n_z — возбуждения с поворотом спина поперек плоскости, обладающие щелью в энергетическом спектре. Разложение (9.56) по $n_{y,z}$ (ось квантования (подрешеточной) намагниченности предполагается вдоль x) приводит в ведущем порядке по $1/S$ к действию

$$L_{st} = \frac{1}{2} S^2 \int_0^{1/T} dt \sum_{\mathbf{k}} [(J_0 - J_{\mathbf{k}}) \pi_{y\mathbf{k}} \pi_{y,-\mathbf{k}} + (J_0 - J_{\mathbf{k}} - \eta J_{\mathbf{k}}) \pi_{z\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \pi_{z,-\mathbf{k}-\mathbf{Q}}], \quad (9.110)$$

где \mathbf{Q} — волновой вектор магнитной структуры и вектор \mathbf{n} был представлен в виде $n = \{\sigma, \pi_y, \pi_z\}$. Температура Костерлица—Таулеса может быть вычислена методом, аналогичным вычислению температуры магнитного перехода в случае анизотропии типа «легкая ось». Уравнения ренормгруппы в двумерном гейзенберговском режиме остаются теми же, что и для анизотропии «легкая ось» с заменой $\eta \rightarrow -\eta$, $\zeta \rightarrow -\zeta$. Вычисление температуры Костерлица—Таулеса приводит к результату [91]

$$t_{\text{ВКТ}} = [\ln(\mu_0 / \sqrt{\eta}) + 2 \ln(2/t_{\text{ВКТ}}) + C]^{-1}, \quad (9.111)$$

где C — универсальная постоянная.

Для вычисления корреляционной длины при температурах, больших температуры Костерлица—Таулеса и определения температуры магнитного фазового перехода в присутствии межплоскостного обмена, произведем «сшивку» результатов, полученных в $O(3)$ режиме с известными результатами для эффективной классической XU модели. Действительно, даже если исходная модель — квантовая, на масштабах $\mu \ll \sqrt{\eta} \ll L_{\tau}^{-1}$ эффективная XU модель является классической, поскольку L_{τ} определяет характерный масштаб, отделяющий квантовые флуктуации от классических (см. раздел 9.1.3 и рис. 9.9). Таким образом, все квантовые эффекты уже учтены на масштабах $\mu \gg \sqrt{\eta}$, где поведение РГ траекторий — гейзенберговское.

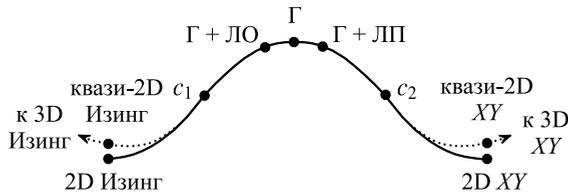


Рис. 9.9. Схематическая картина РГ траекторий в слоистых магнетиках. Левая сторона: преобразование от двумерной модели Гейзенберга с анизотропией «легкая ось» ($\Gamma + \text{ЛО}$) к двумерной модели Изинга. Правая сторона: преобразование от двумерной модели Гейзенберга с анизотропией «легкая плоскость» ($\Gamma + \text{ЛП}$) к двумерной XU модели. Точки перегиба c_1, c_2 отмечают переходные области. Пунктирные линии — для соответствующих квазидвумерных моделей

Стандартная система РГ уравнений [88, 89] двумерной классической XU модели может быть записана в используемых обозначениях в виде

$$\mu \frac{d(1/t_{\mu})}{d\mu} = 32\pi^2 y_{\mu}^2,$$

$$\mu \frac{dy_\mu}{d\mu} = -y_\mu \left(2 - \frac{1}{2t_\mu} \right). \quad (9.112)$$

Необходимо отметить, что константой связи для системы вихрей является не t (как для спиновых волн), а $y = \exp(-E_0/T)$ где E_0 — энергия вихря. Пусть $\mu_1 \ll \sqrt{\eta}$ — масштаб, где осуществляется переход от уравнений (9.63)—(9.66) к уравнениям (9.112). Обозначим соответствующую эффективную температуру $t_1 \equiv t_{\mu_1}$, константу связи вихрей $y_1 \equiv y_{\mu_1}$ так что

$$\frac{1}{t_1} = \frac{1}{t} - \ln \frac{\mu_0}{\sqrt{\eta}} + 2 \ln \frac{t}{t_1} + \Phi(\mu_1), \quad (9.113)$$

$$y_1 = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\mu}{2} \frac{d\Phi(\mu)}{d\mu} \right]_{\mu=\mu_1}^{1/2}.$$

Тогда решение уравнений (9.112) для $t \geq t_{\text{ВКТ}}$ имеет вид

$$\frac{1}{t_\mu} = 4 + 2C_1 \operatorname{tg} \left(C_1 \ln \frac{\mu}{\mu_1} + C_2 \right), \quad (9.114)$$

где

$$C_1 = \frac{\sqrt{(8\pi y_1 t_1)^2 - (4t_1 - 1)^2}}{2t_1},$$

$$\operatorname{tg} C_2 = \frac{1 - 4t_1}{\sqrt{(8\pi y_1 t_1)^2 - (4t_1 - 1)^2}}. \quad (9.115)$$

Температура Костерлица—Таулеса $T_{\text{ВКТ}}$ определяется уравнением сепаратрисы

$$8\pi y_1 = \frac{1}{t_1} - 4, \quad t = t_{\text{ВКТ}} \quad (9.116)$$

отделяющей низко- и высокотемпературные фазы. Для достаточно малых μ имеем $\Phi(\mu) \rightarrow \text{const}$, $d\Phi(\mu)/d\mu \rightarrow 0$, и для $t_{\text{ВКТ}} = T_{\text{ВКТ}}/(2\pi JS^2)$ (или $T_{\text{ВКТ}}/(2\pi \rho_s)$ в АФМ-случае) воспроизводим результат (9.111) с $C = 4 - 6 \ln 2 - \Phi(\mu \rightarrow 0)$.

В критической области выше $t_{\text{ВКТ}}$,

$$\frac{t_{\text{ВКТ}}^{-1} - t^{-1}}{8\pi} \ll 1, \quad (9.117)$$

выражение для корреляционной длины, полученное из (9.114), имеет вид

$$\xi = \frac{1}{\mu_1} \exp \left(-\frac{C_2}{C_1} \right) \approx \frac{1}{\sqrt{\eta}} \exp \left(\frac{A}{2\sqrt{t_{\text{ВКТ}}^{-1} - t^{-1}}} \right) \quad (9.118)$$

сходный с результатом для классической XY модели (A — некоторая константа). При условии, обратном (9.117), имеем стандартное гейзенберговское поведение [47]

$$\xi = \frac{C_\xi}{\mu_0} t \exp \frac{1}{t}. \quad (9.119)$$

В присутствии межплоскостного обмена, при достаточно низких температурах возникает магнитный порядок. Из-за топологических эффектов, температура перехода при малом межплоскостном обмене стремится к $T_{\text{ВКТ}}$, а не к нулю. В случае $\alpha \ll \eta$ выберем μ_1 таким, что $\alpha^{1/2} \ll \mu_1 \ll \eta^{1/2}$. В терминах РГ преобразования,

при $\mu = \mu_1$ необходимо рассматривать квазидвумерную эффективную XU модель с постоянной решетки μ_0/μ_1 и межплоскостным обменом $(\mu_0/\mu_1)^2\alpha_1$, где

$$\alpha_1 \equiv \alpha_{\mu_1} = \alpha \frac{t}{t_1}. \quad (9.120)$$

При РГ преобразовании эта модель преобразуется к трехмерной XU модели. Описание этой части РГ преобразования затруднительно вследствие сложной геометрии вихревых петель в трехмерном пространстве. Вместо прямого вычисления РГ траекторий, используем те же самые аргументы как в разделе 9.1.4 для квазидвумерного случая с анизотропией «легкая ось». Температура перехода может быть определена из требования, чтобы корреляционная длина модели без межплоскостного обмена ($\alpha = 0$) совпадала с характерным масштабом перехода от двумерной к трехмерной XU модели, $1/\alpha_1^{1/2}$ (в единицах постоянной решетки). Тогда находим для критической температуры $t_c = T_C/(2\pi JS^2)$ (или $T_N/(2\pi\rho_s)$) в случае $\alpha \ll \eta$

$$t_c = \left[\ln \frac{\mu_0}{\sqrt{\eta}} + 2 \ln \frac{2}{t_{\text{ВКТ}}} + C - \frac{A^2}{\ln^2(\eta/\alpha)} \right]^{-1}. \quad (9.121)$$

Последний член в знаменателе определяет разницу между t_c и $t_{\text{ВКТ}}$. Так как этот член может быть не слишком мал, по нему не производится разложение результата (9.121).

Результат (9.121) качественно правилен вплоть до α порядка η (в этом случае, последний член в знаменателе приводит только к перенормировке константы C). В обратном случае $\alpha \gg \eta$ поправки к результату РГ для квазидвумерных магнетиков вследствие анизотропии типа «легкая плоскость» определяются как

$$t_c = \left[\ln \frac{\mu_0}{\sqrt{\alpha}} + 2 \ln \frac{2}{t_c} + C' + O\left(\frac{\eta^{1/\psi}}{\alpha^{1/\psi}}\right) \right]^{-1}, \quad (9.122)$$

где $\psi = \nu_3(2 - \gamma_\eta)$ — критический индекс перехода (кроссовера) между изотропным и анизотропным поведением, ν_3 — соответствующий критический индекс трехмерной модели Гейзенберга, и γ_η — аномальная размерность параметра анизотропии трехмерной модели Гейзенберга. Результат ϵ -разложения в анизотропной ϕ^4 -модели в размерности $4 - \epsilon$ при $\epsilon = 1$ есть $\psi \approx 0.83$ [70]. Для антиферромагнетика, согласно (9.93) постоянная $C' \approx -0.066$. В отличие от (9.121), последний член в знаменателе (9.122) имеет степенную зависимость от параметра анизотропии. Это есть следствие факта, что корреляционная длина в трехмерной модели Гейзенберга имеет степенное поведение с температурой (значение ν_3 конечно). По этой причине поправка в знаменателе (9.122) мала и для малой анизотропии ей можно пренебречь.

Обратимся теперь к экспериментальной ситуации. Наиболее экспериментально исследованная система с анизотропией типа «легкая плоскость» — соединение K_2CuF_4 является ферромагнетиком со спином $S = 1/2$, $T_{\text{ВКТ}} = 5.5$ К, $T_C = 6.25$ К и параметрами $J = 20$ К, $\eta = 0.04$, $\alpha = 6 \cdot 10^{-4}$ [3]. При подстановке этих значений в (9.111) и (9.121) можно определить $C \approx -0.5$ и $A \approx 3.5$. Эти значения констант могут быть проверены на других системах.

Другой пример квазидвумерного ФМ с анизотропией «легкая плоскость» — соединение NiCl_2 с $S = 1$. Согласно [3] его параметры — $J = 20$ К, $\eta = 8 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$. Используя значения A и C , определенные для K_2CuF_4 , находим $T_{\text{ВКТ}} = 17.4$ К и $T_C = 18.7$ К в согласии с экспериментальными данными (оба значения $T_{\text{ВКТ}}$ и T_C лежат в области 18 – 20 К). В то же время вычисления с ведущей

логарифмической точностью согласно (9.109) приводят к $T_{\text{ВКТ}} = 35.3$ К, что вдвое больше экспериментального значения.

Соединение $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ согласно [3] является антиферромагнетиком с $S = 1$, $|J| = 22.0$ К и анизотропией $\eta = 0.05$, $\alpha = 1 \cdot 10^{-4}$. Вычисление дает [100] $T_{\text{ВКТ}} = 23.0$ К, что совпадает с экспериментальным значением и $T_{\text{N}} = 24.3$ К, снова в хорошем согласии с $T_{\text{N}}^{\text{exp}} = 24.5 \pm 1$ К. Несмотря на то, что для этого соединения $T_{\text{ВКТ}} \sim |J|S$, этот случай также должен рассматриваться как квантовый в соответствии с критерием квантового режима $(T/JS)^2 \ll 32$ (см. раздел 9.1.2).

9.3. Слоистые изотропные антиферромагнетики с треугольной решеткой

Особый случай слоистых систем представляют собой квазидвумерные магнетики с треугольными слоями, в которых существенную роль играют фрустрации. Примерами таких систем являются антиферромагнетики VCl_2 [72] и VBr_2 с крайне малым обменом между слоями.

Основное состояние в модели Гейзенберга для треугольной решетки в приближении ближайших соседей — неколлинеарное антиферромагнитное, причем намагниченность подрешетки заметно подавлена квантовыми флуктуациями. При включении обмена между вторыми соседями может происходить фазовый переход в состояние спиновой жидкости. Нелинейная сигма-модель неколлинеарного антиферромагнетика [73]

$$S_n = \int_0^{1/T} d\tau \int d^2x \left[\frac{1}{2} (\chi_{\text{out}}^0 (|\partial_\tau \mathbf{e}_1|^2 + |\partial_\tau \mathbf{e}_2|^2) - [2\chi_{\text{out}}^0 - \chi_{\text{in}}^0] (\mathbf{e}_1 \partial_\tau \mathbf{e}_2)^2) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\rho_{\text{out}}^0 (|\nabla \mathbf{e}_1|^2 + |\nabla \mathbf{e}_2|^2) - [2\rho_{\text{out}}^0 - \rho_{\text{in}}^0] (\mathbf{e}_1 \nabla \mathbf{e}_2)^2) \right], \quad (9.123)$$

характеризуется двумя спиновыми жесткостями $\rho_{\text{in,out}}^0$ и восприимчивостями $\chi_{\text{in,out}}^0$ для спиновых возбуждений в плоскости упорядочения и с выходом из указанной плоскости. Первому типу возбуждений соответствует голдстоуновская (бесщелевая) точка спектра, соответствующая повороту всех спинов в плоскости на один и тот же угол, а второму — две голдстоуновских точки, соответствующие вращению плоскости в целом в двух возможных направлениях.

Ситуация в квазидвумерном случае также является специфичной. Ренормгрупповые уравнения могут быть записаны в виде, аналогичном коллинеарному случаю [74]:

$$\Lambda \frac{db}{d\Lambda} = \frac{(1+b)^2}{2y} \left[(N-1)b + 3 - N - \frac{1+b}{2y} [7(N-3) + b((N-1)b + 10 - 4N)] \right] + O(y^{-3}), \\ \Lambda \frac{dy}{d\Lambda} = (N-2)(1+b)^2 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{8} \frac{(1+b)^2}{y} \right] + O(y^{-2}), \\ \Lambda \frac{d \ln \alpha_{\text{out}}}{d\Lambda} = \frac{3 + b(2+b)}{2y} + O(y^{-2}), \quad \Lambda \frac{d \ln \alpha_{\text{in}}}{d\Lambda} = \frac{N - (N-2)b^2}{2y} + O(y^{-2}),$$

$$\Lambda \frac{d \ln \bar{\sigma}}{d\Lambda} = -\frac{1}{2} \frac{(N-2)(1+b)+1}{y} + O(y^{-3}), \quad (9.124)$$

где $y = \rho_{in}/T$, $b = \rho_{in}/\rho_{out} - 1$, $\alpha_{in,out}$ — параметры межслоистого обмена, соответствующие двум спиновым жесткостям, N — число спиновых компонент ($N = 3$ в физическом случае). Однако из рисунка 9.10 видно, что как спин-волновая теория, так и ренормгрупповое рассмотрение [74] являются недостаточными, поскольку не приводят к удовлетворительному согласию с экспериментальными данными. Причина этого расхождения состоит в наличии топологических Z_2 -вихрей в нелинейной сигма-модели (9.123). Являясь нетривиальными топологическими конфигурациями, они не могут быть учтены в ренормгруппе, которая учитывает только локальные свойства спиновых конфигураций на решетке.

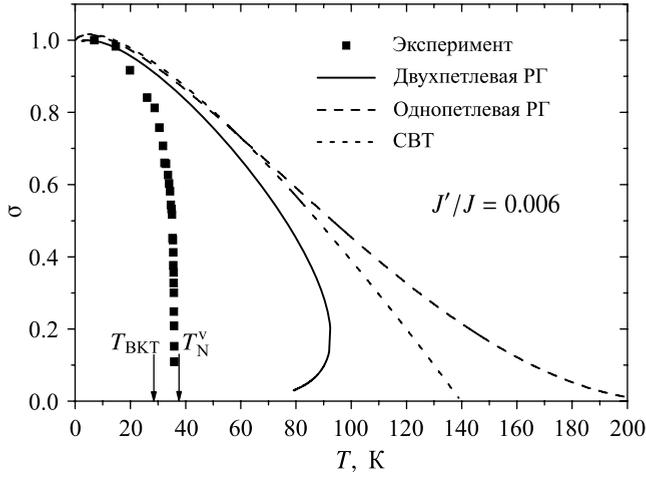


Рис. 9.10. Теоретические температурные зависимости относительной намагниченности подрешетки σ для слоистой треугольной структуры с $J'/J = 0.006$ в рамках спин-волновых и ренормгрупповых подходов. Квадратиками обозначены результаты по нейтронному рассеянию для VCl_2 [72]. T_{BKT} — температура активации вихрей, T_N^v — оценка точки Нееля с учетом вихрей

Топологические вихри в изотропной модели Гейзенберга на треугольной решетке до некоторой степени похожи на вихри в XY модели [75, 76]. Однако в нашем случае спиновые волны не являются свободными, и поэтому их нельзя точно исключить, проинтегрировав по соответствующим степеням свободы.

Таблица 9.3

Параметры и температуры Нееля слоистых антиферромагнетиков с треугольной решеткой

	J , К	J'/J	$\Delta T/T_N$	T_N^{exp} , К	T_N^v , К
VBr_2	32	0.06	0.6	29	56.6
VCl_2	44	0.006	0.3	36	39.8
$LiCrO_2$	80	0.0013	0.2	62	62.5

Учет вихрей может быть выполнен с помощью метода Монте-Карло [77–79]. Такие вычисления (как и теоретические предсказания [75]) показывают, что в двумерной модели на достаточно большом расстоянии вихри связаны друг с другом

логарифмическим кулоновским взаимодействием, так что при $T > T_{\text{ВКТ}}$ корреляционная длина $\xi(T)$ имеет вид Костерлица–Таулесса [76]

$$\xi(T) = A \exp \left[b / \sqrt{T - T_{\text{ВКТ}}} \right], \quad (9.125)$$

где $T_{\text{ВКТ}} = 0.28JS^2$ и $b = 0.77$ [78]. Температура Нееля в квазидвумерном случае может быть определена как температура кроссовера между 2D и квази-2D режимами, $\xi(T_N) \approx a \sqrt{J/J'}$. Таким образом, находим температуру Нееля с учетом вихрей [74]

$$T_N^v \approx T_{\text{ВКТ}} + 2.37JS^2 \ln^{-2} \left(\frac{2J'}{J} \right). \quad (9.126)$$

В таблице 9.3 приведены экспериментальные и вычисленные по этой формуле значения точки Нееля для слоистых антиферромагнетиков с треугольной решеткой ($S = 3/2$, $\Delta T = T_N^v - T_{\text{ВКТ}}$). Видно, что в случае малого межслоевого обмена согласие является очень хорошим.

9.4. Квазиодномерные изотропные антиферромагнетики

9.4.1. Модель и самосогласованный спин-волновой подход

Для описания квазиодномерных систем может быть также использована модель Гейзенберга (9.1). Ниже рассматривается простейший случай изотропных антиферромагнетиков ($\eta = \zeta = 0$) со спином $S = 1/2$ и малым межцепочечным обменом $|J'| \ll J$. При этом гамильтониан удобно записать в виде

$$\mathcal{H} = J \sum_{n,i} \mathbf{S}_{n,i} \mathbf{S}_{n+1,i} + \frac{1}{2} J' \sum_{n,(ij)} \mathbf{S}_{n,i} \mathbf{S}_{n,j}, \quad (9.127)$$

где n нумерует узлы в цепочке, i, j — индексы цепочек, $J > 0$ и J' — внутри- и межцепочечные обменные интегралы соответственно.

Чтобы применить самосогласованный спин-волновой подход, разделим решетку на подрешетки A и B и используем представление Дайсона–Малеева (9.3) для операторов спина в каждой подрешетке. Расщепление четырех-бозонных членов приводит к результату

$$\mathcal{H}_{\text{SSWT}} = \sum_{i,\delta} \gamma_\delta (B_i^\dagger B_i - B_{i+\delta}^\dagger B_i), \quad (9.128)$$

где

$$B_i = \begin{cases} a_i, & i \in A, \\ b_i^\dagger, & Ji \in B, \end{cases}$$

$\delta = x, y$ соответствуют ближайшим соседям в направлении x и y ,

$$\gamma_\delta = J_\delta (\bar{S} + \langle a_i b_{i+\delta} \rangle) \quad (9.129)$$

параметры ближнего порядка, $J_x = J$, $J_y = J'$ и \bar{S} — подрешеточная намагниченность. Диагонализуя гамильтониан (9.128), находим уравнения ССВТ при $T = 0$

$$\begin{aligned} \gamma_\delta &= \bar{S} + \sum_k \frac{\Gamma_k}{2E_k} \cos k_\delta, \\ \bar{S} &= S + \frac{1}{2} - \sum_k \frac{\Gamma_0}{2E_k}, \end{aligned} \quad (9.130)$$

где спектр спиновых волн имеет вид

$$E_k = \sqrt{\Gamma_0^2 - \Gamma_k^2}, \quad (9.131)$$

с

$$\Gamma_k = 2(\gamma_x \cos k_x + \gamma_y \cos k_y) \quad (9.132)$$

и $\Gamma_0 \equiv \Gamma_{k=0}$ (мы предполагаем, что основное состояние — антиферромагнитно упорядочено). Аналогично рассмотрению раздела 9.1.1 параметры γ_δ просто связаны с функцией корреляции вращения на само-соседних участках $\gamma_\delta/J_\delta = |\langle S_i S_{i+\delta} \rangle|^{1/2}$. Константа спиновой жесткости вдоль направлений x и y выражается через эти параметры как

$$\rho_{s\delta} = S \bar{S} \gamma_\delta. \quad (9.133)$$

Результаты вычислений согласно уравнениям (9.130)–(9.133) показаны на рисунке 9.11, где также произведено их сравнение с результатами численного анализа модели (9.127), проведенного на основе построения разложения по параметру анизотропии типа «легкая ось» с последующим переходом к изотропному пределу [80].

Для спина $S = 1$ спин-волновые результаты близки к численным во всем диапазоне $0 < J'/J < 1$. Дальний антиферромагнитный порядок исчезает при значении

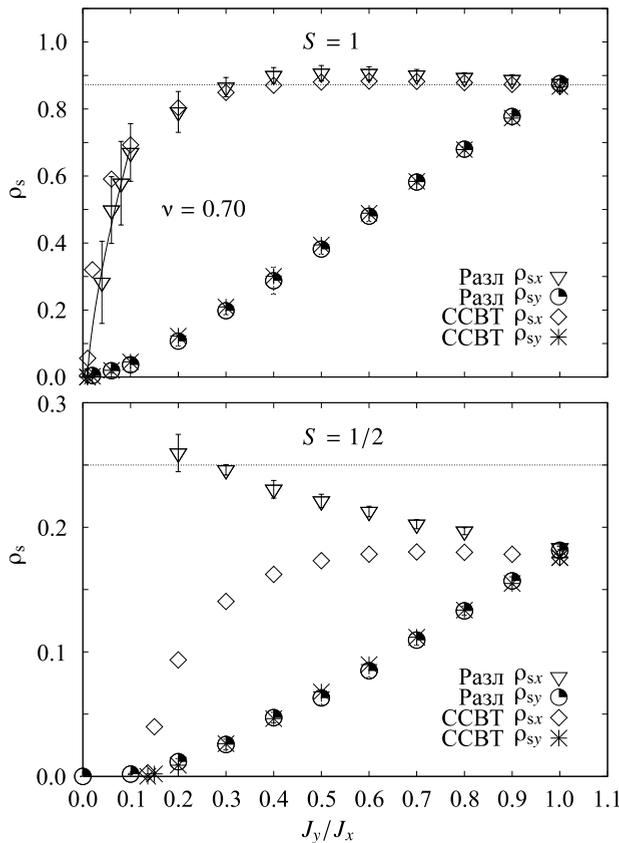


Рис. 9.11. Результаты численных разложений (Разл) и самосогласованной спин-волновой теории (ССВТ) для спиновой жесткости вдоль x и y направлений квазиодномерной модели Гейзенберга с $S = 1$ (верхний рисунок) и $S = 1/2$ (нижний рисунок) как функция J'/J . Тонкая линия показывает значение спиновой жесткости в одномерной модели

анизотропии $J'/J = 0.01$ в согласии с результатами других подходов (см. например [81]). Спиновая жесткость исчезает в точке магнитного квантового фазового перехода с критическим индексом $n = 0.7$ в согласии с результатами масштабного анализа [82]; спин-волновая теория предсказывает несколько большее значение критического индекса $n = 1$.

В то же время, при $S = 1/2$ два рассмотренных метода дают качественно различные результаты для спиновой жесткости вдоль цепочек ρ_{sx} : в то время как спиновая жесткость в спин-волновой теории уменьшается с уменьшением J'/J (аналогично случаю $S = 1$), численный анализ приводит к увеличению ρ_{sx} . При этом качественное несоответствие между теорией спиновых волн и численным анализом видно уже при маленьких анизотропиях, с увеличением анизотропии различие становится качественным. Расхождение между результатами спин-волновой теории и численными данными демонстрирует недостаточность спин-волновой теории для описания квазиодномерных систем со спином и возникает в связи с наличием топологических возбуждений, не учитываемым в рамках этой теории.

9.4.2. Процедура бозонизации

Для учета топологических возбуждений в случае спина $S = 1/2$ необходим выход за рамки спин-волновой теории. Наиболее удобной процедурой, позволяющей это сделать, является процедура «бозонизации». С этой целью, спиновые операторы представляются как функции ферми-операторов, которые затем выражаются существенно нелинейным образом через бозонные операторы (см., например, [92]). Полученные соотношения между спиновыми и бозевскими операторами содержат информацию как о спин-волновых, так и топологических возбуждениях, и имеют вид

$$\mathbf{S}_{n,i} = \mathbf{J}_i(x) + (-1)^n \mathbf{n}_i(x), \quad (9.134)$$

где

$$\begin{aligned} J_i^z(x) &= \frac{\beta}{2\pi} \partial_x \varphi_i(x), \\ J_i^\pm(x) &= \frac{\lambda}{\pi} \exp[\pm i\beta\theta_i(x)] \cos \beta\varphi_i(x), \end{aligned} \quad (9.135)$$

и

$$\begin{aligned} n_i^z(x) &= \frac{\lambda}{\pi} \cos \beta\varphi_i(x), \\ n_i^\pm(x) &= \frac{\lambda}{\pi} \exp[\pm i\beta\theta_i(x)], \end{aligned} \quad (9.136)$$

λ — постоянная масштаба обратной постоянной решетки, $\beta = \sqrt{2\pi}$.

Гамильтониан (9.127), записанный в терминах бозе-операторов $\varphi_i(x)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{v}{2} \sum_i \int dx [\Pi_i^2 + (\partial_x \varphi_i)^2] + g_u \sum_i \int dx \cos 2\beta\varphi_i - \\ &\quad - \frac{J'\lambda^2}{2\pi^2} \sum_{i,\delta_\perp} \int dx [\cos(\beta\varphi_i) \cos(\beta\varphi_{i+\delta_\perp}) + \cos \beta(\theta_{i+\delta_\perp} - \theta_i)], \end{aligned} \quad (9.137)$$

где $v = \pi J/2$, Π_i является импульсом, канонически сопряженным с φ_i , θ_i удовлетворяет соотношению $\partial_x \theta_i = -\Pi_i$. Первая строка в (9.137) соответствует системе отдельных цепочек и имеет форму гамильтониана стандартной модели синус-Гордона. Первый член в (9.137) описывает свободную бозе-систему, а второй со-

ответствует взаимодействию бозонов вдоль цепочек, возникающего из-за рассеяния с процессом переброса («umklapp» рассеяния) фермионов, осуществляющих преобразование Йордана–Вигнера; последний вклад является маргинальным с РГ точки зрения и дает логарифмические поправки к термодинамическим величинам [37, 93–97]. Численные оценки (см. [37, 93]) приводят к значению взаимодействия $g_u/(2\pi) \simeq 0.25$. Вторая строка в (9.137) описывает взаимодействие между цепочками.

9.4.3. Приближение межцепочечного среднего поля для бозонизированного гамильтониана и поправки первого порядка по $1/z_\perp$

Простейший способ рассмотрения межцепочечного обменного взаимодействия — так называемое межцепочечное приближение среднего поля [37]. Расцепляя член взаимодействия согласно

$$\cos(\beta\varphi_i) \cos(\beta\varphi_{i+\delta_\perp}) \rightarrow 2\langle \cos(\beta\varphi_{i+\delta_\perp}) \rangle \cos(\beta\varphi_i), \quad (9.138)$$

находим

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \frac{v}{2} \sum_i \int dx [\Pi_i^2 + (\partial_x \varphi_i)^2] + g_u \sum_i \int dx \cos 2\beta\varphi_i - \frac{\lambda}{\pi} h_{\text{MF}} \sum_i \int dx \cos(\beta\varphi_i) \quad (9.139)$$

где

$$h_{\text{MF}} = z_\perp J' \frac{\lambda}{\pi} \langle \cos(\beta\varphi_i) \rangle, \quad (9.140)$$

z_\perp — число ближайших соседей в поперечном к цепочке направлении ($z_\perp = 4$ для тетрагональной решетки). Приближение (9.138) дает возможность свести проблему многих цепочек к проблеме одной цепочки в эффективном подрешеточном магнитном поле. Вводя функцию

$$B(h; T) = \frac{\lambda}{\pi} \langle \cos(\beta\varphi_i) \rangle_h, \quad (9.141)$$

вычисляемую в присутствии магнитного поля (последний член в (9.139)), получаем самосогласованное уравнение для подрешеточной намагниченности \bar{S}

$$\bar{S}_{\text{MF}} = B(z_\perp J' \bar{S}_{\text{MF}}; T). \quad (9.142)$$

Несмотря на то, что гамильтониан \mathcal{H}_{MF} имеет одноцепочечную форму, вычисление функции $B(h; T)$ (являющейся аналогом функции Бриллюэна в обычной теории среднего поля гейзенберговских магнетиков) при произвольных температурах — достаточно сложная задача. Согласно размерной оценке, $B(h; T) = h^{1/3} f(h^{2/3}/T)$ с некоторой функцией $f(x)$, $f(x) \sim x$ при $x \rightarrow 0$ и $f(\infty) = \text{const}$. Для $g_u = 0$ (в этом случае имеем стандартную модель синус-Гордона или, что эквивалентно, массивную модель Тирринга) $B(h; T)$ была определена с помощью Бете-анзаца [98]. При $h \rightarrow 0$

$$B(h, T) = h\chi_0(T), \quad (9.143)$$

где $\chi_0(T)$ — подрешеточная восприимчивость системы в отсутствии поля h [37, 97],

$$\chi_0(T) = \frac{\tilde{\chi}_0}{T} L\left(\frac{\Lambda J}{T}\right), \quad \tilde{\chi}_0 = \frac{\Gamma^2(1/4)}{4\Gamma^2(3/4)} \simeq 2.1884, \quad (9.144)$$

$$L(\Lambda J/T) = C \left[\ln \frac{\Lambda J}{T} + \frac{1}{2} \ln \ln \frac{\Lambda J}{T} + O(1) \right]^{1/2}. \quad (9.145)$$

Константы C и Λ могут быть определены на основании численных расчетов [99]: $C \approx 0.137$, $\Lambda \approx 5.8$.

Результат (9.143) дает возможность вычислить значение T_N в теории среднего поля, поскольку $h_{MF} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_N$. Уравнение для температуры Нееля имеет вид [37]

$$T_N^{MF} = z_{\perp} J' \tilde{\chi}_0 L(\Lambda J/T_N^{MF}). \quad (9.146)$$

Таким образом, согласно межцепочечной теории среднего поля $T_N \propto |J'|$; подрешеточная намагниченность основного состояния $\bar{S}_0 \propto \sqrt{|J'|/J}$ также зависит степенным образом от J' , что означает возникновение дальнего порядка при произвольно малых $|J'|$. Эти результаты противоречат стандартной теории спиновых волн, которая не делает различия между целыми и полуцелыми значениями спинов и предсказывает конечное критическое значение $J'_c \sim J e^{-\pi S}$ [31, 54], так что при $|J'| < J'_c$ подрешеточная намагниченность \bar{S}_0 исчезает и

$$\bar{S}_0 \propto \ln |J'/J'_c|, \quad T_N \propto \bar{S}_0 \sqrt{|J'|} \quad (9.147)$$

при $|J'| > J'_c$. Указанное противоречие было разрешено с помощью метода ренорм-группы [34–36], показавшего, что на масштабе обратной длины $\mu \gg J'_c/J$ стандартная спин-волновая теория действительно применима, причем перенормировочный фактор намагниченности $Z_{\mu}^{-1/2} \propto \ln \mu$. С другой стороны, для полуцелых спинов при $\mu \ll J'_c/J$ имеет место зависимость $Z_{\mu}^{-1/2} \propto \mu^{1/2}$ [34, 35], означающая справедливость результатов теории межцепочечного среднего поля при $|J'| \ll J'_c$.

В то же время численные значения температуры Нееля в межцепочечной теории среднего поля оказываются сильно завышенными по сравнению с экспериментальными данными, поскольку эта теория не принимает во внимание эффекты корреляций между спинами, расположенными на разных цепочках. В частности, значение температуры Нееля (9.146) не чувствительно к пространственной размерности системы, хотя в случае $d = 1 + 1$ (оба измерения являются пространственными, второе соответствует направлению, поперечному по отношению к цепочкам) должно быть $T_N = 0$; для случая $d = 1 + 2$ значения T_N оказываются слишком высокими по сравнению с экспериментальными данными.

Корреляции между положениями спинов на разных цепочках выражаются в наличии коллективных возбуждений, вносящих вклад в термодинамические свойства. При этом ситуация в межцепочечной теории среднего поля аналогична недостаткам теории Стонера для зонных магнетиков, которая пренебрегает вкладом коллективных возбуждений, позже учтенных в теории Мории [24]. Как и в теории Мории, коллективные возбуждения в модели Гейзенберга могут быть рассмотрены в рамках приближения случайных фаз (ПСФ), в котором они определяются полюсами спиновых восприимчивостей [37, 94]

$$\chi^{+-}(q_z, \omega) = \frac{\chi_0^{+-}(q_z, \omega)}{1 - J'(q_x, q_y) \chi_0^{+-}(q_z, \omega)/2}, \quad (9.148)$$

$$\chi^{zz}(q_z, \omega) = \frac{\chi_0^{zz}(q_z, \omega)}{1 - J'(q_x, q_y) \chi_0^{zz}(q_z, \omega)}, \quad (9.149)$$

где для тетрагональной решетки

$$J'(q_x, q_y) = 2J'(\cos q_x + \cos q_y), \quad (9.150)$$

$\chi_0(q, \omega)$ — динамическая подрешеточная восприимчивость в модели (9.139). При $h \rightarrow 0$ восприимчивость $\chi_0(q, \omega)$ также определяется простыми аналитическими выражениями [96, 97]:

$$\chi_0(q_z, \omega) = \frac{1}{T} L\left(\frac{\Lambda}{T}\right) \tilde{\chi}_0(q_z/T, \omega/T),$$

$$\tilde{\chi}_0(k, \nu) = \frac{1}{4} \frac{\Gamma(1/4 + ik_+) \Gamma(1/4 + ik_-)}{\Gamma(3/4 + ik_+) \Gamma(3/4 + ik_-)}, \quad k_{\pm} = \frac{\nu \pm k}{4\pi}. \quad (9.151)$$

При этом $\chi_0(0, 0) = \chi_0(T)$.

Чтобы определить поправки к межцепочечной теории среднего поля, связанные с вкладом коллективных возбуждений, можно использовать $1/z_{\perp}$ -разложение (z_{\perp} — число ближайших соседей в направлениях поперечных к цепочкам) [100]. Этот подход подобен $1/z$ разложению (или разложению по обратному радиусу взаимодействия), использовавшемуся много лет назад для улучшения стандартной теории среднего поля гейзенберговских магнетиков [101, 102]; он позволяет определить температуру Нееля квазиодномерных систем с большей точностью, чем в межцепочечном приближении среднего поля. Для намагниченности подрешетки при этом получается результат

$$\bar{S} = \frac{1}{T} h_{\text{MF}} \tilde{\chi}_0 L\left(\frac{\Lambda}{T}\right) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{2T \tilde{\chi}_0} L\left(\frac{\Lambda}{T}\right) \int d^2r V(r) \left[\frac{1}{8} F(r) + \frac{1}{2} G(r) \right] \right\}, \quad (9.152)$$

где

$$V^{+-,zz}(x) = T \sum_{i\omega_n} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dq_z}{2\pi} \sum_{q_x, q_y} \frac{J'(q_x, q_y) \exp(iq_z x - i\omega_n \tau)}{1 + \delta - J'(q_x, q_y) \tilde{\chi}_0^{+-,zz}(q_z, \omega)}, \quad (9.153)$$

$$\tilde{\chi}_0 = \frac{\pi}{2} \int d^2z \frac{1}{|\bar{\zeta}(z)|} \simeq 2.1184 \quad (9.154)$$

и функции $F(r)$, $G(r)$ определены в [100]. С использованием связи между средним полем и подрешеточной намагниченностью (9.140) после собирания всех поправок в знаменатель результат для температуры Нееля в первом порядке по $1/z_{\perp}$ принимает вид

$$T_N = k J' z_{\perp} \tilde{\chi}_0 L(\Lambda/T_N). \quad (9.155)$$

Результат (9.155) отличается от результата теории среднего поля (9.146) множителем k , зависящем от структуры решетки в направлении, перпендикулярном к цепочкам. Численный расчет для случая $d = 1 + 2$ на тетрагональной решетке приводит к значению $k \simeq 0.70$. Таким образом, уменьшение T_N благодаря флуктуационным эффектам составляет 25% его средне-полевого значения, что находится в хорошем согласии с результатами численного анализа [103]. Для $d = 1 + 1$ имеем $k = 0$, так что $T_N = 0$.

Аналогичные вычисления подрешеточной намагниченности основного состояния приводят к результату [100]

$$\bar{S} = \bar{S}_0 - \frac{\Delta}{4\pi} \frac{\partial \Delta}{\partial h} I,$$

$$I = \sum_q \left[(1 - \Gamma'_q/2) \ln \frac{1}{1 - \Gamma'_q} + (3 - Z' \Gamma'_q/2Z) \ln \frac{1}{1 - Z' \Gamma'_q/(3Z)} \right], \quad (9.156)$$

где $\Gamma'_q = \cos q$ для $d = 1+1$ и $\Gamma'_q = (\cos q_x + \cos q_y)/2$ для $d = 1+2$. Для тетрагональной решетки

$$\bar{S}_0 = (0.677 - I)h_{MF}^{1/3}. \quad (9.157)$$

Последний член в скобках в (9.157) представляет собой $1/z_{\perp}$ -поправку к намагниченности основного состояния,

$$I = \begin{cases} 0.011, & d = 1 + 2, \\ 0.060, & d = 1 + 1. \end{cases} \quad (9.158)$$

Из (9.157) следует, что намагниченность основного состояния уменьшается почти на 10% по сравнению с ее значением в теории среднего поля для $d = 1 + 1$ и только на 2% в случае $d = 1 + 2$. Таким образом, флуктуационные поправки для подрешеточной намагниченности основного состояния гораздо менее важны, чем для температуры Нееля, и в трехмерном случае ими можно пренебречь.

9.4.4. Сравнение с экспериментальными данными

Рассмотрим применение полученных результатов к описанию экспериментальных данных магнитных квазиодномерных систем. Наиболее изученным квазиодномерным соединением является $KCuF_3$, имеющее спин $S = 1/2$. Эксперименты нейтронного рассеяния [10] приводят к параметру магнитного обмена вдоль цепочек для этого соединения $J = 406$ К и намагниченности основного состояния $\bar{S}_0/S = 0.25$. Как обсуждается в [37], это значение \bar{S}_0 соответствует $J'/J = 0.047$, так, что $J' = 19.1$ К. Межцепочечное приближение среднего поля (9.146) приводит к значению $T_N = 47$ К при этих параметрах, что несколько выше экспериментального результата $T_N = 39$ К [10]. В то же время, результат $1/z_{\perp}$ -разложения (9.155) $T_N = 37.7$ К находится гораздо ближе к экспериментальному значению. Таким образом, рассматриваемый подход слегка переоценивает флуктуационные эффекты, но значительно улучшает межцепочечное приближение среднего поля. Вклад двойного логарифмического члена в (9.145) составляет приблизительно 5% и улучшает согласие с экспериментальными данными.

Другое соединение с $S = 1/2$, широко обсуждаемое в литературе, — Sr_2CuO_3 — имеет следующие параметры [11, 12]: $J = 2600$ К, $T_N = 5$ К. Надежные экспериментальные данные для J' отсутствуют, но, используя (9.155) и экспериментальное значение T_N , находим $J' = 1.85$ К. Тогда из (9.157) следует $\bar{S}_0/S = 0.042$, что находится в согласии с экспериментальными данными ($\bar{S}_0/S \lesssim 0.05$).

Для Ca_2CuO_3 экспериментальные параметры имеют следующие значения [11, 12]: $S = 1/2$, $J = 2600$ К и $T_N = 11$ К. Из них находим $J' = 4.3$ К и $\bar{S}_0/S = 0.062$, что снова находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [12], которые дают $\bar{S}_0(Ca_2CuO_3)/\bar{S}_0(Sr_2CuO_3) = 1.5 \pm 0.1$. Таким образом, результат (9.155) достаточен для количественного описания реальных квазиодномерных магнитных систем.

Заключение

Квазиодномерные и слоистые магнетики представляют собой пример систем с сильными флуктуациями и нетривиальным поведением термодинамических и магнитных свойств. Исследование этих систем — весьма нетривиальная проблема с точки зрения теоретической физики. Обычная спин-волновая теория (и даже ее

усовершенствованный самосогласованный вариант — ССВТ), хотя и приводит к правильному результату для температуры перехода T_M в ведущем логарифмическом приближении, оказывается количественно применимой лишь при температурах $T \ll T_M$. В области более высоких температур необходим учет динамического взаимодействия спиновых волн, выходящий за рамки низшего (борновского) приближения, а также существенно не спин-волновых (в частности, продольных) возбуждений.

Проблема описания термодинамических свойств квазиодномерных и слоистых магнетиков получила существенное развитие в рамках теоретико-полевых методов, примененных к широко распространенной модели магнетизма этих систем — модели Гейзенберга. Использование этих подходов позволяет получить простые аналитические результаты для температурной зависимости намагниченности и величины T_M , которые могут быть использованы при практической обработке экспериментальных данных. В квазидвумерных магнетиках в широкой температурной области ниже T_M спин-волновая картина спектра возбуждений является адекватной и взаимодействие спиновых волн приводит к появлению поправочных слагаемых в выражениях для намагниченности и обратной температуры Нееля $1/T_M$, значительно улучшающих согласие с экспериментальными данными. Узкая критическая область вблизи T_M может быть описана с учетом неспинволновых возбуждений, в том числе в рамках $1/N$ -разложения. В квазиодномерных магнетиках переход к бозевским (не спин-волновым) возбуждениям позволяет построить систематическое разложение по обратному координационному числу решетки в направлениях, перпендикулярных к цепочкам.

Таким образом, с теоретической точки зрения в последнее время достигнуто хорошее понимание физической картины спектра и свойств низкоразмерных магнетиков в широком интервале температур. Оно дает основу для количественного описания свойств реальных систем, и мы ставили одной из своих задач привлечь внимание экспериментаторов к этому факту. В то же время при детальном анализе магнетизма конкретных соединений необходим учет дипольного взаимодействия, релятивистских взаимодействий типа Дзялошинского—Мории и т. д. Несмотря на то, что уже имеются первые попытки описания систем с такими взаимодействиями в рамках самосогласованного спин-волнового и теоретико-полевого подходов [104], они ждут своего дальнейшего развития. С другой стороны, широко исследуемые в последнее время комплексные соединения со сложной кристаллической структурой, а также системы типа пленок и мультислоев, рассматривавшиеся ранее в рамках спин-волновой теории [105], требуют более конкретного изучения в рамках описанных подходов.

Близкие проблемы возникают при описании систем, имеющих фрустрированные магнитные структуры — на двумерной квадратной решетке с учетом обменных взаимодействий между следующими за ближайшими соседями [106–110], двумерной треугольной решетке [111–116], решетках КагOME, пирохлора, [117, 118] и т. д. Наличие спиновых фрустраций в таких системах приводит, как и в низкоразмерных соединениях, к подавлению дальнего магнитного порядка (при сохранении ближнего) и, следовательно, к очень нетривиальным термодинамическим свойствам. Фрустрированные системы также рассматривались в рамках спин-волновых теорий [119–124].

Еще одна проблема, актуальная, например, в связи с высокотемпературной сверхпроводимостью и не затронутая нами, — взаимодействие носителей тока с магнитными моментами. Специфика низкоразмерных систем (сильный ближний магнитный порядок) приводит к соответствующим особенностям электронного спектра [125, 126]. Сильное электрон-электронное взаимодействие в этих условиях является дополнительным фактором, приводящим к формированию некогерентных электронных состояний и возможности перехода металл-изолятор. В связи с этим сейчас ведется интенсивное теоретическое и экспериментальное исследование проводящих низкоразмерных систем, находящихся вблизи такого перехода [127–129]. Оно требует развитие существенно новых подходов, в которых, однако, могут быть использованы теоретические методы описания подсистемы локализованных моментов.

Обсуждаемые низкоразмерные системы характеризуются малыми значениями точки магнитного перехода и в ряде случаев (особенно в квазиодномерной ситуации) малым моментом основного состояния, что сближает их со слабыми зонными магнетиками. Эта аналогия является достаточно глубокой и раскрывается в теоретико-полевых подходах, описывающих спектр возбуждений системы с помощью нестандартных представлений (например, метод бозонизации, андерсоновские спиноны и пр.). В последнее время рассматриваются подходы, которые позволяют построить единое описание низкоразмерных и фрустрированных гейзенберговских систем и решеток Кондо, также обладающих малыми моментами [130].

Литература к главе 9

1. R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **1**, 2211 (1970).
2. R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **8**, 304 (1973).
3. *Magnetic properties of layered transition metal compounds*, Ed. L. J. de Jongh, Kluwer, Dordrecht (1989).
4. P. M. Lahti, *Magnetic properties of organic materials*, Marcel Dekker, New York (1999).
5. S. J. Blundell, F. L. Pratt. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R771 (2004).
6. A. Allenspach, *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 160 (1994).
7. R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen et al., *Phys. Rev. B* **38**, 6614 (1988).
8. B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla et al., *Nature* **546**, 270 (2017); K. S. Burch, D. Mandrus, J.-G. Park, *Nature* **563**, 47 (2018); J.-H. Yang, H. Xiang, *Nat. Mater.* **18**, 1273 (2019); T. Song, Z. Fei, M. Yankowitz et al., *Nat. Mater.* **18**, 1298 (2019).
9. T. Li, Sh. Jiang, N. Sivadas et al., *Nat. Mater.* **18**, 1303 (2019); B. Niu, T. Su, B. A. Francisco et al., *Nano Lett.* **20**, 553 (2020).
10. S. K. Satija, J. D. Axe, G. Shirane et al., *Phys. Rev. B* **21**, 2001 (1980); D. A. Tennant, *Phys. Rev. B* **52**, 13381 (1995).
11. A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke et al., *Phys. Rev. B* **48**, 12926 (1993); T. K. Ami, M. L. Crawford, R. R. Harlow et al., *Phys. Rev. B* **51**, 5994 (1995).
12. K. M. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin et al., *Phys. Rev. Lett* **78**, 1787 (1997).
13. M. Kenzelmann, R. A. Cowley, W. J. L. Buyers et al., *Phys. Rev. Lett* **87**, 017201 (2001); M. Kenzelmann, R. A. Cowley, W. J. L. Buyers et al., *Phys. Rev. B* **66**, 024407 (2002).
14. H. Kadowaki, K. Hirakawa, K. Ubukoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1799 (1983); S. Itoh, K. Kakurai, M. Arai, Y. Endoh, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 6767 (1993).
15. E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
16. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **86**, 694 (1952).

17. F. Dyson, Phys. Rev. **102**, 1217 (1956); **102**, 230 (1956).
18. С. В. Малеев, ЖЭТФ **33**, 1010 (1957).
19. A. V. Harris, D. Kumar, B. I. Halperin, P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B **3**, 961 (1971).
20. S. Ty, B. I. Halperin, Phys. Rev. B **42**, 2096 (1990).
21. М. И. Каганов, А. В. Чубуков, УФН **153**, 537 (1987); Ю. А. Косевич, А. В. Чубуков, ЖЭТФ **91**, 1105 (1990).
22. В. Г. Барьяхтар, В. Н. Криворучко, Д. А. Яблонский, ЖЭТФ **85**, 602 (1983).
23. В. Г. Барьяхтар, В. Н. Криворучко, Д. А. Яблонский, *Функции Грина в теории магнетизма*, Наукова Думка, Киев (1984).
24. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1988).
25. А. З. Пагашинский, В. Л. Покровский, *Флуктационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва, (1982).
26. Л. Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
27. A. V. Chubukov, S. Sachdev, J. Ye, Phys. Rev. B **49**, 11919 (1994).
28. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Phys. Rev. B **55**, 12318 (1997).
29. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Phys. Lett. A. **232**, 143 (1997).
30. F. D. M. Haldane, Phys. Lett. A **93**, 464 (1983); Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
31. I. Affleck, J. Phys. Condens. Matter **1**, 3047 (1989).
32. D. G. Shelton, A. A. Nersesyan, A. M. Tsvelik, Phys. Rev. B **53**, 8521 (1996).
33. H. Hori, S. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3 (2004).
34. I. Affleck, M. P. Gelfand, R. R. P. Singh, J. Phys. A **27**, 7313 (1994).
35. I. Affleck, B. I. Halperin, J. Phys. A **29**, 2627 (1996).
36. Z. Wang, Phys. Rev. Lett. **78**, 126 (1997).
37. H. Schulz, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).
38. Д. Магтис, *Теория магнетизма*, Мир, Москва (1967).
39. D. P. Arovas, A. Auerbach, Phys. Rev. B **38**, 316 (1988).
40. D. J. Yoshioka, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3733 (1989).
41. T. Holstein, H. Primakoff, Phys. Rev. **58**, 1098 (1940).
42. P. D. Loly, J. Phys. C **1**, 1365 (1971).
43. M. Bloch, Phys. Rev. Lett **9**, 286 (1962).
44. E. Rastelli, A. Tassi, L. Reatto, J. Phys. C **7**, 1735 (1974).
45. S. Sarker, Phys. Rev. B **40**, 5028 (1989).
46. M. Takahashi, Phys. Rev. B **40**, 2494 (1989).
47. S. Chakravarty, B. I. Halperin, D. R. Nelson, Phys. Rev. B **39**, 2344 (1989).
48. P. Kopietz, S. Chakravarty, Phys. Rev. B **40**, 4858 (1989).
49. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, M. I. Katsnelson, Phys. Lett. A **157**, 295 (1991); ФММ **79** 1, 65 (1995).
50. P. Kopietz, Phys. Rev. Lett. **68**, 3480 (1992).
51. Liu Bang-Gui, J. Phys. Condens. Matter **4**, 8339 (1992).
52. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **60**, 1082 (1999).
53. А. Ф. Барабанов, О. А. Старых, Письма в ЖЭТФ **51**, 271 (1991).
54. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, M. I. Katsnelson, J. Phys. Condens. Matter **4**, 5227 (1992).
55. J. H. Xu, C. S. Ting, Phys. Rev. B **42**, 6861 (1990).
56. T. Oguchi, H.J. Kitatani, Phys. Soc. Jpn. **59**, 3322 (1990).
57. H. Nishimori, Y. Saika, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4454 (1990).

58. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975).
59. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **54**, 11953 (1996).
60. A. V. Chubukov, O. A. Starykh, Phys. Rev. B **52**, 440 (1995).
61. P. Kopietz, G. Castilla, Phys. Rev. B **43**, 11100 (1991).
62. A. Katanin, *в печати*.
63. A. M. Polyakov, Phys. Lett. B **59**, 79 (1975).
64. E. Brezin, J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B **14**, 3110 (1976).
65. D. R. Nelson, R. A. Pelkovitz, Phys. Rev. B **16**, 2191 (1977).
66. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Phys. Rev. B **57**, 379 (1998).
67. Э. Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988).
68. J. R. Klauder, Phys. Rev. D **19**, 2349 (1979).
69. A. Auerbach, *Interacting electrons and quantum magnetism*, Springer, New York (1994).
70. D. Amit, *Field theory, the renormalization group, and critical phenomena*, World Scientific, Singapore (1984).
71. Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, Мир, Москва (1980).
72. H. Kadowaki, K. Ubukoshi, K. Hirakawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 4027 (1987).
73. A. N. Ignatenko, V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Nucl. Phys. B **814**, 439 (2009).
74. A. N. Ignatenko, V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Solid State Phenomena, **152–153**, 257 (2009).
75. M. Wintel, H. U. Everts, W. Apel, Europhys. Lett. **25**, 711 (1994).
76. J. M. Kosterlitz, J. Phys. C **7**, 1046 (1974).
77. H. Kawamura, S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4138 (1984).
78. M. Wintel, H. U. Everts, W. Apel, Phys. Rev. B **52**, 13480 (1995).
79. I. S. Popov, P. V. Prudnikov, A. N. Ignatenko, A. A. Katanin, Phys. Rev. B **95**, 134437 (2017).
80. T. Pardini, R. R. P. Singh, A. Katanin, O. P. Sushkov, Phys. Rev. B **78**, 024439 (2008).
81. I. Affleck, Phys. Rev. Lett. **62**, 474 (1989).
82. S. Sachdev, *Low dimensional quantum field theories for condensed matter physicists*, World Scientific, Singapore (1995).
83. B. Keimer, A. Aharony, A. Auerbach et al., Phys. Rev. B **45**, 7430 (1992).
84. G. Aeppli, S. M. Hayden, H. A. Mook et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 2052 (1989); K. B. Lyons, P. A. Fleury, J. P. Remeika et al., Phys. Rev. B **37**, 2353 (1988).
85. A. A. Katanin, A. P. Kampf, Phys. Rev. B **66**, 100403 (2002).
86. A. Levanjuk, N. Garcia, J. Phys. Condens. Matter **4**, 10277 (1992); P. A. Serena, N. Garcia, A. Levanjuk, Phys. Rev. B **47**, 5027 (1993).
87. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **59**, 907 (1970).
88. J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, J. Phys. C **6**, 1181 (1973); J. M. Kosterlitz, J. Phys. C **7**, 1046 (1974).
89. J. V. Jose, L. P. Kadanoff, S. Kirpatrick, D. R. Nelson, Phys. Rev. B **16**, 1217 (1977).
90. S. Hikami, T. Tsuneto, Progr. Theor. Phys. **63**, 387 (1980).
91. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Phys. Rev. B **60**, 2990 (1999).
92. A. M. Tsvelik, *Quantum field theory in condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
93. I. Affleck, D. Gepner, H.J. Schulz, T.J. Ziman, J. Phys. A **22**, 511 (1989).
94. F. H. L. Essler, A. M. Tsvelik, G. Delfino, Phys. Rev. B **56**, 11001 (1997).
95. V. Barzykin, I. Affleck, J. Phys. A **32**, 867 (1999).

96. H. J. Schulz, Phys. Rev. B **34**, 6372 (1986).
97. V. Barzykin, cond-mat/9904250.
98. S. G. Chung, Y. C. Chang, J. Phys. A **20**, 2875 (1987).
99. O. A. Starykh, A. W. Sandvik, R. R. P. Singh, Phys. Rev. B **55**, 14953 (1997).
100. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, Phys. Rev. B **61**, 6757 (2000).
101. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ **53**, 281 (1967).
102. Ю. А. Изюмов, Ф. А. Кассан-Оглы, Ю. Н. Скрябин, *Полевые методы в теории ферро-магнетизма*, Наука, Москва (1974); Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, *Статистическая механика магнито-упорядоченных систем*, Наука, Москва (1987).
103. C. Yasuda, S. Todo, K. Hukushima et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 217201 (2005).
104. A. Grechnev, V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, O. Eriksson, Phys. Rev. B **71**, 024427 (2005).
105. V. Yu. Irkhin, A. A. Katanin, M. I. Katsnelson, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1695 (1995).
106. R. Ballou, C. Lacroix, M. D. Nunez, Phys. Rev. Lett. **66**, 1910 (1991).
107. T. Chattopadhyay, T. Bruchel, P. Burlet, Phys. Rev. B **44**, 7394 (1991).
108. A. V. Chubukov, J. Phys. Condens. Matter **2**, 4455 (1990).
109. E. Rastelli, A. Tassi, Phys. Rev. B **44**, 7135 (1991).
110. J. Ferrer, Phys. Rev. B **47**, 8769 (1993).
111. P. C. Гехт, УФН **159**, 261 (1989).
112. K. Hirota, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, Tech. Rep. ISSP A, 2286 (1990).
113. H. Yoshizawa, H. Mori, K. Hirota, M. Ishikawa, Tech. Rep. ISSP A, 2289 (1990).
114. A. V. Chubukov, Th. Jolicur, Phys. Rev. B **46**, 11137 (1992).
115. S. E. Korshunov, Phys. Rev. B **43**, 6165 (1993).
116. K. Yang, L. K. Warman, S. M. Girvin, Phys. Rev. Lett. **70**, 2641 (1993).
117. J. N. Reimers, J. E. Gredau, R. K. Kremer et al., Phys. Rev. B **43**, 3387 (1991); J. N. Reimers, J. E. Greedan, C. V. Stager et al., Phys. Rev. B **43**, 5692 (1991).
118. B. D. Gaulin, J. N. Reimers, T. E. Matson, J. E. Greedan, Z. Tun, Phys. Rev. Lett. **63**, 3244 (1992).
119. J. H. Xu, C. S. Ting, Phys. Rev. B **42**, 6861 (1990).
120. H. Nishimori, Y. Saika, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4454 (1990).
121. Th. Jolicur, J. Guillom, Phys. Rev. B **40**, 2727 (1989).
122. D. Yoshioka, Y. Miyazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 614 (1991).
123. U. Hizi, S. Prashant, C. L. Henley, Phys. Rev. Lett. **95**, 167203 (2005); U. Hizi, C. L. Henley, Phys. Rev. B **73**, 054403 (2006).
124. A. G. Del Maestro, M. J. P. Gingras, J. Phys. Condens. Matter **16**, 3339 (2004).
125. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, J. Phys. Condens. Matter **3**, 6439 (1991); Phys. Rev. B **62**, 5647 (2000).
126. V. Yu. Irkhin, M. I. Katsnelson, Phys. Rev. B **53**, 14008 (1996); Eur. Phys. J. B **19**, 401 (2001).
127. T. A. Maier, T. Pruschke, M. Jarell, Phys. Rev. B **66**, 075102 (2002).
128. D. Senechal, A. M. S. Tremblay, Phys. Rev. Lett. **92**, 126401 (2004).
129. M. Civelli, M. Capone, S. S. Kancharla et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 106402 (2005).
130. P. Coleman, Physica B **378–380**, 1160 (2006).

Глава 10

Дизайн оптимальных магнитных макросистем

С. В. Жаков

Введение

Современные магнитотвердые материалы типа Sm-Co и Nd-Fe-B характеризуются высокой коэрцитивной силой и высокой остаточной намагниченностью, обладают петлей магнитного гистерезиса, близкой к прямоугольной. Высокая остаточная намагниченность означает, что при отсутствии внешнего магнитного поля сохраняется намагниченность, близкая к намагниченности насыщения. Большая коэрцитивная сила и высокая прямоугольность петли гистерезиса означают, что намагниченность может сохранять свою величину и ориентацию при воздействии сильных магнитных полей, направленных против магнитного момента образца, вплоть до полей близких к коэрцитивной силе материала по намагниченности H_{cm} . На рисунке 10.1 приведен типичный вид петли гистерезиса для магнитотвердого сплава NdFeB.

Сочетание таких свойств позволяет использовать современные магнитотвердые материалы для получения сильных магнитных полей и в ряде случаев даже отказаться от электро- и сверхпроводящих магнитов. В результате, на практике естественным образом возникает задача определения максимально достижимых полей и задача оптимизации, т. е. получение некоторой оптимальной характеристики магнитного поля при минимуме объема магнитного материала. Поскольку магнитотвердый материал способен сохранять имеющуюся ориентацию вектора намагниченности даже при воздействии сильных размагничивающих магнитных полей, то практически задача оптимизации состоит в создании в объеме магнита такого пространственного распределения векторов намагниченности, при котором в заданной области создаются нужная величина и ориентация магнитного поля.

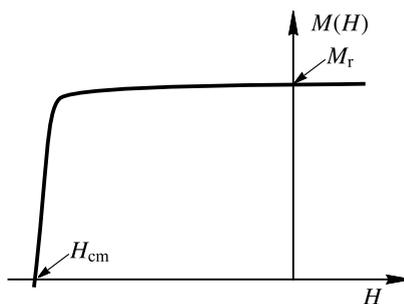


Рис. 10.1. Типичный вид спинки петли гистерезиса сплава NdFeB

Задачу оптимизации рассматривали еще в 60-е годы XX века [1,2]. Поскольку в то время не было постоянных магнитов с большой величиной энергетического произведения $(BH)_{\max}$, то максимальное магнитное поле в заданной области пространства достигали за счет создания оптимальной ориентации магнитных моментов в магнитно-мягком материале сердечника электромагнита.

Напомним кратко основные исходные идеи, лежащие в основе такой оптимизации. Из электродинамики известно, что магнитное поле над плоскостью xy , ограничивающей однородно намагниченное перпендикулярно плоскости бесконечное полупространство, равно $H_z = 2\pi M$, а максимальное поле в зазоре между двумя такими полупространствами составляет $4\pi M$, где M — намагниченность материала. Если однородно намагниченный вдоль оси z материал имеет конечные размеры в плоскости xy , например, ограниченные радиусом R_c , то величина H_z в некоторой точке $z = z_0$ на оси, проходящей через центр намагниченной области (рис. 10.2), определяется величиной R_c , а максимум H_z достигается при условии $\cos \alpha = 1/\sqrt{3}$ ($\alpha = 54^\circ 44'$) [2]. Критический угол возникает из-за того, что магнитные моменты, расположенные в области $r > R_c$, дают отрицательный вклад в компоненту H_z в точке $z = z_0$.

Для получения максимальной величины магнитного поля в точке z_0 необходимо отклонить магнитные моменты в сторону центральной оси z , т. е. осуществить концентрацию магнитного потока. Такой подход используется при изготовлении сердечников электромагнитов из магнитно-мягких материалов, где отклонение магнитных моментов достигается за счет изготовления полюсов конической формы. В этом случае магнитостатическое поле стремится ориентировать магнитные моменты параллельно поверхности конуса (рис. 10.3), и равновесная ориентация намагниченности в полюсе определяется минимумом суммарной энергии: энергии магнитного момента во внешнем магнитном поле и магнитостатической энергии. В результате за счет концентрации магнитного потока в зазоре электромагнита удастся достичь довольно высоких значений магнитных полей.

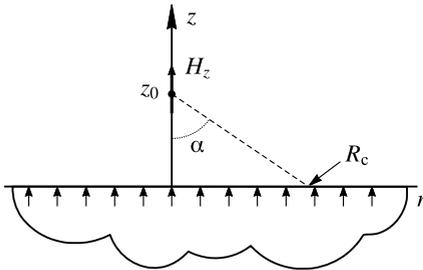


Рис. 10.2. Положение точки z_0 относительно однородно намагниченного полупространства

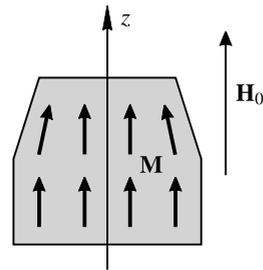


Рис. 10.3. Концентрация магнитного потока во внешнем поле H_0 , обусловленная формой магнитно-мягкого элемента

После начала использования редкоземельных постоянных магнитов появилось довольно много работ, посвященных созданию различных вариантов магнитных систем на основе этих магнитов. При этом выбор конструкции системы основывали на имеющемся опыте и некоторых общих соображениях, главное внимание уделяли системам для фокусировки электронных пучков и системам для создания однородного поля [3–5].

10.1. Формулировка задачи оптимизации

В общей постановке задача оптимизации для магнитных систем (МС) может быть сформулирована в следующем виде. Во-первых, необходимо найти оптимальное распределение намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в части системы, занятой постоянными магнитами, и оптимальную форму этих магнитов, а также форму и положение магнитно-мягких элементов (ММЭ), которые реализуют желаемое распределение или оптимум какой-либо характеристики магнитного поля при фиксированном объеме постоянных магнитов. Во-вторых, определить минимальный объем магнитов, необходимый для получения заданной характеристики магнитного поля. Оптимизируемая характеристика определяется назначением МС. Это может быть максимум компоненты магнитного поля в заданной точке, максимум градиента поля, максимум интеграла поля вдоль заданного отрезка $\int \mathbf{H} d\mathbf{l}$, минимум неоднородности поля в заданной области и т. д. [6].

В столь общей постановке задача оптимизации оказывается очень сложной, поэтому в качестве первого шага ее целесообразно разделить на два этапа. На первом — найти распределение $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ для оптимальной МС только из постоянных магнитов, без ММЭ, и выбрать некоторое приближение, которое можно реализовать на практике, т. е. выбрать соответствующую реальную конструкцию. На втором — провести оптимизацию выбранного варианта МС, определить форму и положение постоянных магнитов и ММЭ.

В первой части данной главы показаны возможности общего подхода к оптимизации магнитных систем, во второй — результаты практической реализации для МС различного назначения.

10.2. Оптимизация магнитных систем из постоянных магнитов

Задача оптимизации МС в математической постановке сводится к поиску экстремума функционала (минимума или максимума) при заданных ограничениях. Вид функционала определяется назначением МС, ограничения — объемом системы. Для ряда конкретных вариантов оптимизация может быть проведена в общем виде, при использовании только условий симметрии, в общих случаях оптимизацию необходимо проводить численно.

В качестве демонстрации возможностей сформулированного подхода рассмотрим несколько примеров, которые, несмотря на математическую простоту, позволяют получить полезные для практики результаты и дают основу для понимания при выборе схемы магнитной системы в различных конкретных ситуациях.

10.2.1. Получение максимального магнитного поля и максимального градиента магнитного поля в заданной области

В свободном пространстве, где отсутствует магнитный материал, магнитное поле удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta \mathbf{H} = 0$, из которого следует, что невозможно получить максимум поля по всем трем пространственным координатам, поскольку в точке максимума все вторые производные по координатам должны быть отрицательны. Можно лишь поставить задачу о максимуме какой-либо компоненты магнитного поля в заданной точке.

Магнитное поле, создаваемое в точке \mathbf{r} распределением намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, можно записать в виде:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = -\nabla \int_V (\mathbf{M}(\mathbf{r}') \nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (10.1)$$

где V — объем, занятый магнитным материалом. Будем считать, что намагниченность изменяется только по направлению, а ее модуль остается постоянным. Такое приближение соответствует магнитным материалам с высокой коэрцитивной силой и прямоугольной петлей гистерезиса.

Введем цилиндрическую систему координат r, φ, z и будем искать распределение намагниченности, дающее максимум H_z — компоненты магнитного поля в точке $z = z_0$ на оси z . Будем считать, что распределение \mathbf{M} обладает аксиальной симметрией, т. е. намагниченность не зависит от угла φ . Ориентацию намагниченности зададим углом θ между вектором \mathbf{M} и осью z . При выбранной симметрии $\theta = \theta(r, z)$, тогда из (10.1) получаем:

$$H_z(z_0) = M \int_V \{K_{zz} \cos \theta(r, z) + K_{rz} \sin \theta(r, z)\} dv, \quad (10.2)$$

где

$$K_{zz} = \frac{\partial^2 K}{\partial z^2}, \quad K_{rz} = \frac{\partial^2 K}{\partial r \partial z}, \quad K = \frac{1}{\sqrt{r^2 + (z - z_0)^2}}. \quad (10.3)$$

Варьируя (10.2) по θ , находим распределение $\theta = \theta(r, z)$, дающее максимум H_z в точке $z = z_0$

$$\operatorname{tg} \theta_m = \frac{K_{rz}}{K_{zz}} = \frac{3r(z - z_0)}{2(z - z_0)^2 - r^2}. \quad (10.4)$$

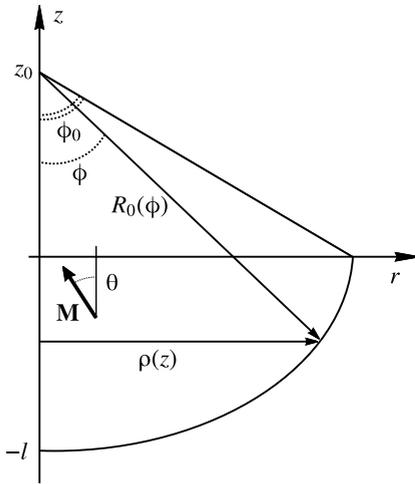


Рис. 10.4. Геометрия задачи для варианта 1

Выражение (10.4) при $z_0 = 0$ заменой переменных сводится к формуле, приведенной в [1]. Картина распределения намагниченности, даваемая (10.4), существенно зависит от положения точки $z = z_0$ относительно области, занятой магнитным материалом, и несмотря на ее простоту, формула (10.4) дает полезные результаты. Для наглядности рассмотрим два варианта: 1) точка z_0 расположена вне области, занятой магнитным материалом и 2) точка z_0 находится в центре канала внутри магнитного материала.

Рассмотрим вариант 1. Будем считать, что магнитный материал расположен в полупространстве $-l < z < 0$, точка максимума поля $z = z_0$ находится в области $z > 0$ (рис. 10.4).

Подставляя (10.4) в (10.2), запишем выражение для поля в точке z_0

$$\frac{H_z(z_0)}{4\pi M} = \frac{1}{2} \int_{-l}^0 dz \int_0^{\rho} r \frac{\sqrt{4(z - z_0)^2 + r^2}}{[(z - z_0)^2 + r^2]^2} dr \quad (10.5)$$

и объема области, занятой магнитным материалом,

$$\frac{V}{\pi} = \int_{-l}^0 \rho^2(z) dz. \quad (10.6)$$

Уравнения (10.5) и (10.6) представляют задачу на условный экстремум для нахождения функции $\rho(z)$, описывающей оптимальную форму области, занятой магнитным материалом. Варьируя (10.5) по ρ при условии $V = \text{const}$, находим уравнение для $\rho(z)$ в координатах r, z

$$4(z - z_0)^2 + \rho^2 = \frac{4[(z - z_0)^2 + \rho^2]^4}{(z_0 - l)^6}. \quad (10.7)$$

При выводе уравнения (10.7) граничное условие для функции $\rho(z)$ взято в виде $\rho(-l) = 0$. Такое условие позволяет описать широкий класс гладких кривых. Оптимальную форму области можно представить более наглядно, если сделать замену переменных:

$$\rho = R_0 \sin \phi, \quad (z - z_0) = R_0 \cos \phi, \quad (10.8)$$

где R_0 — радиус-вектор из точки $z = z_0$, как показано на рисунке 10.4. В этом случае получается простое уравнение кривой, описывающей оптимальную форму области,

$$R_0(\phi) = (z_0 + l) \left(\frac{3}{4} \cos^2 \phi + \frac{1}{4} \right)^{1/6}. \quad (10.9)$$

Как видно из рисунка 10.4, угол ϕ в (10.9) изменяется в интервале $0 < \phi < \phi_0$. Угол ϕ_0 находится из уравнения (10.7) при $z = 0$

$$3C_0^8 + C_0^6 - 4/(1 + l_0)^6 = 0. \quad (10.10)$$

В (10.10) введены обозначения $C_0 = \cos \phi_0$, $l_0 = l/z_0$.

С учетом (10.8) выражение для магнитного поля в точке z_0 можно привести к виду

$$\frac{H_z}{4\pi M} = -\frac{1}{2} \int_1^{\cos \phi_0} \sqrt{3x^2 + 1} \ln \left[(1 + l_0)x \left(\frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{4} \right)^{1/6} \right] dx \quad (10.11)$$

и вычислить оптимальный объем

$$V = \frac{\pi z_0^3}{3} \left[(1 + l_0)^3 \left(1 - \frac{C_0 \sqrt{3C_0^2 + 1}}{2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln \frac{\sqrt{3}C_0 + \sqrt{3C_0^2 + 1}}{2 + \sqrt{3}} \right) + 1 - \frac{1}{C_0} \right]. \quad (10.12)$$

Формулы (10.4), (10.9), (10.11) и (10.12) дают полное решение задачи: оптимальное распределение \mathbf{M} , оптимальную форму области, занятой магнитным материалом, и максимальное поле при данном объеме магнитного материала. Входящий в (10.11) и (10.12) размер области l не является оптимизируемым параметром, а введен для удобства расчета. Вычисляя из (10.11) и (10.12) поле и объем как функцию l , можно построить зависимость $H_z(z_0)$ от V , исключив l . В результате получим зависимость максимально достижимой величины H_z в точке z_0 в зависимости от объема магнитного материала.

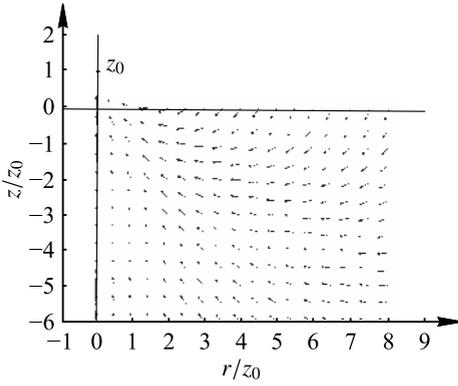


Рис. 10.5. Оптимальное распределение намагниченности, дающее максимум H_z -компоненты поля в точке $z = z_0$. Расчет для варианта 1

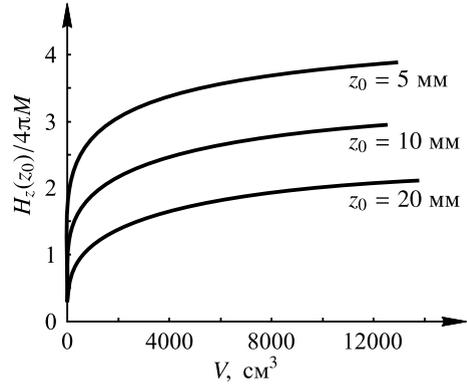


Рис. 10.6. Зависимость индукции магнитного поля в точке $z = z_0$ от объема магнитного материала для варианта 1

На рисунке 10.5 показано оптимальное распределение намагниченности, дающее максимум магнитного поля в точке $z = z_0$, рассчитанное по формуле (10.4), на рисунке 10.6 приведены зависимости максимального поля $H_z(z_0)$ от объема магнитного материала для значений $z_0 = 5$ мм, 10 мм и 20 мм.

Рассмотрим вариант 2. Будем считать, что магнитный материал расположен в области $-l < z < +l$, вдоль оси z имеется канал радиуса R_1 , максимум компоненты поля H_z создается в точке $z_0 = 0$ в центре канала. В этом случае вместо формул (10.5) и (10.6) получим

$$\frac{H_z(0)}{4\pi M} = \frac{1}{2} \int_{-l}^l dz \int_0^{\rho} r \frac{\sqrt{4z^2 + r^2}}{(z^2 + r^2)^2} dr, \quad (10.13)$$

$$\frac{V}{\pi} = \int_{-l}^l \rho^2(z) dz - 2lR_1^2. \quad (10.14)$$

Аналогично варианту 1, варьируя (10.13) по ρ , находим уравнение для оптимальной формы области, занятой магнитным материалом. После замены переменных $r = R \sin \varphi$, $z = R \cos \varphi$ получаем уравнение в простом виде

$$R(\varphi) = R_0 (3 \cos^2 \varphi + 1)^{1/6}, \quad (10.15)$$

где

$$R_0 = \frac{(l^2 + R_1^2)^{2/3}}{(4l^2 + R_1^2)^{1/6}}.$$

При выводе уравнения (10.15) граничное условие для функции $\rho(z)$ взято в виде $\rho(\pm l) = R_1$. Используя (10.15), можно вычислить напряженность поля $H_z(0)$ и оптимальный объем области, занятой магнитным материалом

$$\frac{H_z(0)}{4\pi M} = \int_0^{\sin \varphi_0} \sqrt{3x^2 + 1} \ln \left[\frac{\sqrt{1 - x^2} (3x^2 + 1)^{1/6}}{R_1/R_0} \right] dx, \quad (10.16)$$

$$V = \frac{4\pi R_1^3}{3} \left[\frac{1}{2} b(b^2 + 1) + \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{(b^2 + 1)^2}{\sqrt{4b^2 + 1}} \ln \left(\frac{\sqrt{4b^2 + 1} + \sqrt{3}b}{\sqrt{b^2 + 1}} \right) - b \right], \quad (10.17)$$

где $b = l/R_1$, $\sin \phi_0 = b/\sqrt{b^2 + 1}$.

Формулы (10.4), (10.15), (10.16) и (10.17) дают полное решение задачи для второго варианта.

На рисунке 10.7 показано распределение намагниченности, дающее максимальную величину H_z -компоненты магнитного поля в точке $z = 0$, для примера приведена кривая, описывающая оптимальную форму тела. На рисунке 10.8 приведена рассчитанная зависимость $H_z(0)/4\pi M$ от объема магнитного материала V/R_1^3 .

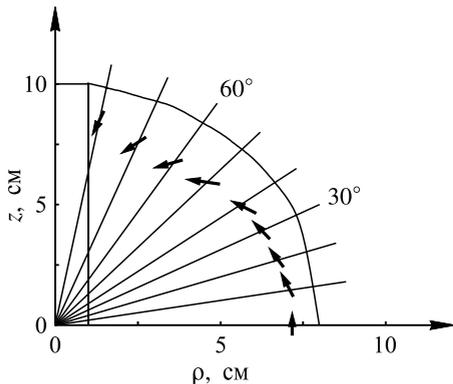


Рис. 10.7. Оптимальное распределение намагниченности, дающее максимум H_z в точке $z = 0$ и форма МС, расчет для варианта 2

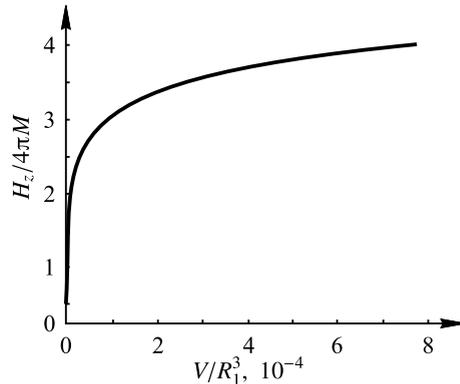


Рис. 10.8. Зависимость индукции магнитного поля в точке $z = 0$ от объема магнитного материала V/R_1^3 для варианта 2

Из графиков на рисунках 10.6 и 10.8 видно, что для обоих рассмотренных вариантов поле в точке максимума может в разы превышать величину индукции насыщения материала $4\pi M_s$, т. е. реализуется концентрация магнитного потока в заданной точке. При этом для первого варианта величина максимального поля существенно зависит от положения точки максимума относительно области, занятой магнитным материалом. С ростом объема области, занятой магнитным материалом, зависимости поля от объема магнитов стремятся к насыщению, поскольку падает относительный вклад магнитных моментов, расположенных на внешней границе области.

Расчет проведен для случая бесконечно большой коэрцитивной силы, когда можно не учитывать влияние собственного размагничивающего поля на величину и ориентацию \mathbf{M} . При создании реальной магнитной системы именно коэрцитивная сила материала будет являться определяющим параметром, ограничивающим максимально достижимую величину магнитного поля при заданном объеме. Но поскольку поле довольно быстро спадает при удалении от области максимума, а современные материалы типа Sm-Co и Nd-Fe-B имеют высокую прямоугольность петли гистерезиса, то получение высоких магнитных полей в практически значимых объемах является вполне реальной задачей. Так, например, основываясь на модели распределения намагниченности, предложенной в [11], была изготовлена магнитная система из магнитов Nd-Fe-B с магнитно-мягкими элементами, создающая в зазоре около 2 мм поле $H \sim 5$ Т [12].

Приведем теперь результаты расчета оптимальной МС, в которой реализуется максимум градиента компоненты магнитного поля $\partial H_z(z)/\partial z$ в заданной точке $z = 0$ [8]. Такого класса задачи возникают, например, при создании систем для фокусировки пучков заряженных частиц и систем магнитного подвеса.

В этом случае оптимизируемый функционал имеет вид:

$$\frac{\partial H_z}{\partial z} = M \int_V [K_{zzz} \cos \theta(\rho, z) + K_{\rho zz} \sin \theta(\rho, z)] dv, \quad (10.18)$$

где

$$K_{zzz} = \frac{\partial^3 K}{\partial z^3}, \quad K_{\rho zz} = \frac{\partial^3 K}{\partial \rho \partial z^2}$$

и K определяется формулой (10.3).

Дифференцируя (10.18) по θ и используя полярные координаты, можно записать

$$\operatorname{tg} \theta_m = \frac{\cos \phi (1/5 - \sin^2 \phi)}{(3/5 - \sin^2 \phi)}. \quad (10.19)$$

Оптимальная форма МС зависит от ее назначения. Например, для сверхпроводящего подвеса удобно иметь систему, состоящую из двух частей с зазором между ними, и функцию $\rho_0(z)$, определяющую оптимальную форму, можно найти из уравнений

$$\frac{\partial H_z}{\partial z} = -6\pi M \int_{z_0}^l dz \int_{R_1}^{\rho_0} \rho \frac{\sqrt{4z^4 + \rho^4}}{(z^2 + \rho^2)^3} d\rho, \quad (10.20)$$

$$V = \pi \int_{z_0}^l \rho_0^2(z) dz. \quad (10.21)$$

В (10.20) и (10.21) предполагается, что форма МС симметрична относительно плоскости $z = 0$ и область пространства $-z_0 < z < z_0$ свободна от магнитного материала. Тогда, аналогично (10.9), уравнение для оптимальной формы МС можно записать в виде:

$$R(\phi) = l f_2(\phi) / 2^{1/4}, \quad f_2(\phi) = (\cos^4 \phi + 4 \sin^4 \phi)^{1/8}. \quad (10.22)$$

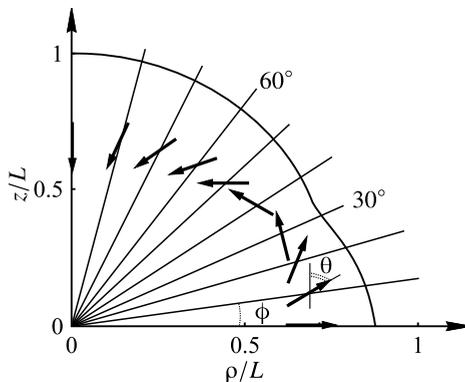


Рис. 10.9. Оптимальное распределение намагниченности, дающее максимум градиента dH_z/dz в точке $z = 0$ и форма МС

Распределение $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ имеет зеркальную симметрию относительно оси ρ . На рисунке 10.9 оптимальное распределение $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ и форма МС (функция $f_2(\varphi)$) показаны в первом квадранте. Размер системы $2l$ в (10.20)–(10.21) не является фиксированным параметром, а определяется формой МС и заданным объемом магнитного материала.

10.2.2. Оптимальные магнитные системы для изолятора Фарадея

Ячейки Фарадея (ЯФ) (фарадеевский вращатель, фарадеевский изолятор) являются одним из элементов лазерных систем и предназначены для поворота плоскости поляризации электромагнитной волны. Поворот плоскости поляризации происходит при прохождении волной магнитооптического элемента, помещенного в магнитное поле \mathbf{H} , параллельное направлению распространения волны. Магнитооптическим элементом может быть магнитооптическое стекло (МОС) или магнитооптический кристалл, например, TrGa — гранат. Угол поворота при этом равен $\alpha = V_0 \cdot J$, где V_0 — постоянная Верде, величина, определяемая свойствами магнитооптического элемента и длиной волны излучения. Параметр $J = \int \mathbf{H} d\mathbf{l}$ характеризует оптическую длину пути, проходимого волной в магнитооптическом элементе. Поскольку плоскости поляризации прямой и обратной волн должны быть взаимно перпендикулярны, то для обеспечения оптической изоляции угол α должен составлять 45° при прохождении волной магнитооптического элемента в одном направлении.

Применительно к системам для ЯФ задача оптимизации формулируется следующим образом. Необходимо определить распределение намагниченности $\mathbf{M}(r, z, \varphi)$ вокруг канала и форму МС, дающие максимальную величину J на заданной длине $2L$ ($2L$ — длина магнитооптического элемента) при заданном объеме магнитного материала.

Такая задача сводится к оптимизации функционала:

$$\max J(\rho, \varphi) = \max \int_{-L}^L H_z(\rho, \varphi, z) dz \quad (10.23)$$

при фиксированном объеме

$$V = \pi \int_{-L}^L \rho_0^2(z) dz - 2\pi R_1^2 L. \quad (10.24)$$

Поле H_z определяется формулой (10.1), параметр R_1 задает радиус рабочего канала. Функция $\rho_0(z)$, описывающая форму магнитной системы, подлежит определению. Необходимым условием для обеспечения однородности J по сечению канала (оптического луча) является аксиальная симметрия $\rho_0(z)$. Входящая в выражение (10.24) для объема длина системы $2L$ не является внешним задаваемым параметром, а определяется объемом магнитного материала и функцией $\rho_0(z)$.

Учитывая, что J и \mathbf{M} обладают аксиальной симметрией, вычислим J на оси системы. Будем считать, что модуль \mathbf{M} остается постоянным, а изменяется лишь ориентация вектора намагниченности. Тогда можно записать

$$J(l, L) = 2\pi M \int_{-l}^l dz \int_{R_1}^{\rho_0(z)} \rho(Q_z \cos \theta + Q_\rho \sin \theta) d\rho, \quad (10.25)$$

где

$$Q_z = \frac{\partial}{\partial z} [\rho^2 + (z - z')^2]^{-1/2} \Big|_{z'=-L}^{z'=L}, \quad Q_\rho = \frac{\partial}{\partial \rho} [\rho^2 + (z - z')^2]^{-1/2} \Big|_{z'=-L}^{z'=L}.$$

Варьируя функционал (10.25), найдем угол, определяющий оптимальную ориентацию вектора намагниченности θ_m :

$$\operatorname{tg} \theta_m = \frac{Q_\rho}{Q_z}. \quad (10.26)$$

Выражения (10.24) и (10.23) представляют задачу на условный экстремум для определения оптимальной формы МС. Граничные условия для функции $\rho_0(z)$ можно взять в виде $\rho_0(\pm l) = R_1$. В этом случае уравнение для функции $\rho_0(z)$ приводится к виду

$$F(\rho_0, z) - F(R_1, l) = 0, \quad (10.27)$$

где $F(\rho, z) = \sqrt{Q_\rho^2 + Q_z^2}$.

Объем магнитного материала V вычисляется, используя формулу (10.24) и уравнение (10.27). Таким образом, найдено полное решение задачи.

Распределение намагниченности, дающее максимальную величину J , показано на рисунке 10.10 в первом квадранте в относительных координатах z/L и ρ/L , чтобы представить универсальную картину для различных значений длины канала L . Ось z на рисунке совпадает с осью канала МС, начало координат — с серединой канала. Распределение намагниченности для ЯФ гораздо более сложное, чем в предыдущих задачах, поскольку угол θ_m оказывается зависящим уже от двух координат r и ϕ .

На рисунке 10.11 показаны кривые (в первом квадранте), дающие оптимальную форму МС для различных значений объема V и $L = 5$ см. Отметим, что кривые $\rho_0(z)$ геометрически подобны для различных L , но при уменьшении объема на кривой $\rho_0(z)$ возникает разрыв, т. е. оптимальной становится МС, состоящая из двух отдельных частей.

На рисунке 10.12 показана зависимость параметра J (10.23) от объема для тела с оптимальной намагниченностью при различных значениях L . Для сравнения

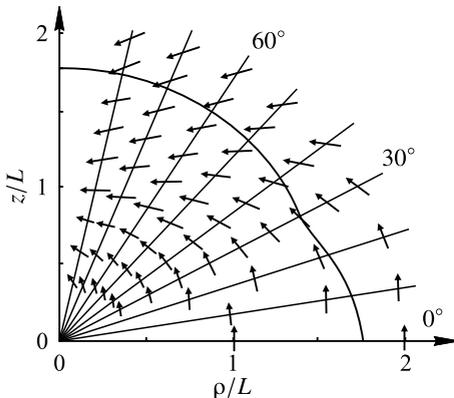


Рис. 10.10. Оптимальное распределение намагниченности для МС ячейки Фарадея

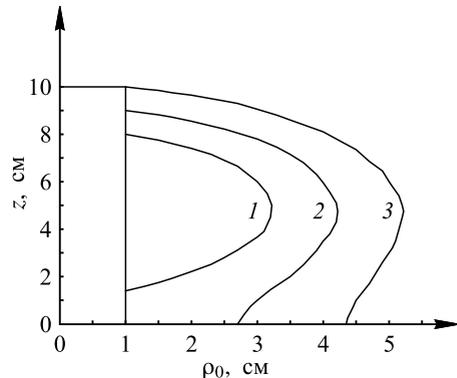


Рис. 10.11. Зависимость оптимальной формы МС ячейки Фарадея при $L = 5$ см от объема V : 1 — $V = 253 \text{ см}^3$; 2 — $V = 658 \text{ см}^3$; 3 — $V = 1243 \text{ см}^3$

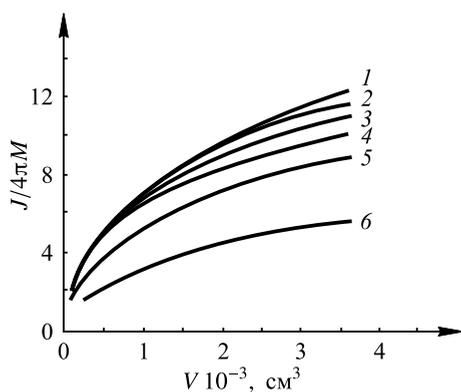


Рис. 10.12. Зависимость параметра $J/4\pi M$ от объема магнита. Кривые 1–4 — для оптимально намагниченного тела: $L = 6$ см (1), 5 см (2), 4 см (3), 3 см (4); для тела, дающего максимум H_z (5), для аксиально намагниченного цилиндра оптимальной формы (6)

приведены зависимости J от объема для тела, дающего $\max H_z(0)$ и для аксиально намагниченного цилиндра оптимальной формы. Для цилиндра оптимальной с точки зрения уменьшения объема магнитного материала является форма (соотношение длины и диаметра), дающая максимум J при заданном объеме — более длинный магнитооптический элемент. Объем, необходимый для получения необходимой величины J для тела с рассчитанной оптимальной намагниченностью и для аксиально намагниченного цилиндра оптимальной формы, отличается в 5 – 10 раз.

10.2.3. Оптимизация магнитных систем для создания однородного поля

Необходимость получения однородного магнитного поля в заданной области пространства возникает при решении многих научных и технических задач. Это приборы на основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и системы фокусировки пучков заряженных частиц. ЯМР-приборы можно разделить на два класса: спектрометры высокого разрешения и релаксометры. Приборы первого типа требуют высокой однородности магнитного поля. Неоднородность поля в рабочем объеме должна быть на уровне $\Delta H/H \sim 10^{-6} - 10^{-9}$. Величина ΔH представляет максимальное отклонение значения поля в произвольной точке области от H — напряженности поля в центре.

Для второго типа приборов достаточно обеспечить неоднородность магнитного поля в объеме исследуемого образца на уровне $\Delta H/H \sim 10^{-3} - 10^{-4}$, что может быть создано без активной коррекции только системой постоянных магнитов, либо системой, состоящей из постоянных магнитов и магнитно-мягких элементов.

Важным фактором, определяющим параметры МС для приборов ЯМР, является температурная стабильность магнитного поля. В системах на постоянных магнитах это означает необходимость использования магнитов с минимальным температурным коэффициентом индукции. В противном случае в магнитную систему приходится дополнительно вводить систему температурной стабилизации.

С практической точки зрения необходимую однородность поля проще обеспечить в системе из постоянных магнитов с магнитно-мягкими элементами. Сложность получения магнитного поля с высокой однородностью в системе только из постоянных магнитов обусловлена, прежде всего, техническими причинами: раз-

бросом параметров отдельных постоянных магнитов (остаточная индукция, форма петли гистерезиса) и необходимостью изготовления с высокой точностью элементов различной формы и с различной ориентацией намагниченности. Учитывая эти проблемы, мы разрабатывали оптимальные МС для создания однородного магнитного поля, используя корректирующие магнитно-мягкие элементы, на основе развитого метода оптимизации МС с аксиальной симметрией. Однако для общности картины хотелось бы привести наиболее значимые с точки зрения физики варианты распределения $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, создающие однородное магнитное поле в системе только из постоянных магнитов.

Наиболее часто используют вариант « $\alpha = 2\phi$ », или цилиндр Хальбаха [11] (рис. 10.13). Ориентация вектора намагниченности в объеме цилиндра задается углом α , угол ϕ определяет радиус-вектор намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. При бесконечной длине цилиндра внутри создается однородное магнитное поле напряженностью

$$H_y(r, \phi) = 4\pi M_r \ln(R_2/R_1), \quad r < R_1. \quad (10.28)$$

Здесь R_1 и R_2 — внутренний и наружный радиусы цилиндра, M_r — остаточная намагниченность.

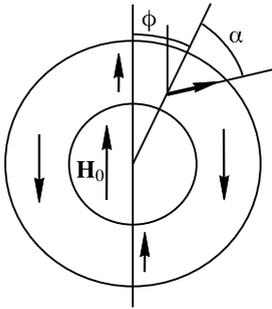


Рис. 10.13. Схема распределения намагниченности в цилиндре Хальбаха [11], магнитная система по типу « $\alpha = 2\phi$ »

В конструкции на основе такого цилиндра неоднородность поля будет обусловлена несколькими причинами. В реальной конструкции невозможно создать непрерывное распределение намагниченности, поэтому цилиндр может быть изготовлен только из отдельных элементов, каждый из которых должен иметь фиксированную ориентацию намагниченности. Такое кусочно-непрерывное приближение вызовет неоднородность магнитного поля в области $r < R_1$. Конечная длина цилиндра приведет к дополнительной неоднородности поля вдоль оси. Остаются и другие причины неоднородности поля: неоднородность свойств магнитов, точность изготовления и сборки отдельных эле-

ментов. Несмотря на указанные трудности, магнитные системы такого типа используются в лабораторных и коммерческих приборах [13, 14, 22]. В работе [13] описана МС для ЯМР релаксометра, изготовленная по модели « $\alpha = 2\phi$ ». В работе [14] показана возможность повышения однородности поля за счет изготовления цилиндра, внутренний радиус которого $R_1(z)$ уменьшается при смещении от центра цилиндра к его краям. В обзоре [22] авторы рассматривают варианты применения таких МС в приборах ЯМР.

Отметим характерную особенность МС для ЯМР, не имеющую прямого отношения к задаче оптимизации. В ЯМР спектрометре необходимо создать однородное постоянное (поляризующее) магнитное поле \mathbf{H}_0 и переменное поле, перпендикулярное \mathbf{H}_0 . Для приборов, у которых исследуемый образец (область съема сигнала) находится внутри МС, такая комбинация магнитных полей может быть реализована двумя способами: 1 — постоянное поле \mathbf{H}_0 направлено вдоль оси рабочего канала, ось радиочастотной катушки — перпендикулярно каналу; 2 — постоянное поле \mathbf{H}_0 направлено перпендикулярно рабочему каналу, ось радиочастотной катуш-

ки — вдоль оси канала. Первый вариант реализуется в системах на основе резистивных или сверхпроводящих соленоидов, второй — в системах с магнитными полюсами, а также в варианте МС для ЯМР-томографа на постоянных магнитах, реализованного фирмой Phillips [15], рисунок 10.14. Этот вариант МС по сути является модификацией схемы « $\alpha = 2\phi$ ».

Система из постоянных магнитов также позволяет создать область однородного поля, которая является некоторым аналогом поля в соленоиде. На рисунке 10.15 приведена схема такой системы, состоящей из блоков с радиальной намагниченностью [16]. Расчеты показывают, что комбинация радиально намагниченных блоков с различным соотношением размеров может обеспечить в центральной области такой системы неоднородность магнитного поля на уровне $\Delta H/H \sim 10^{-5}$.

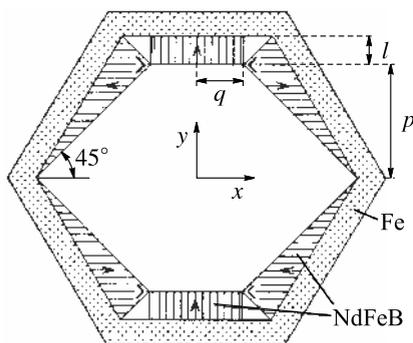


Рис. 10.14. Схема магнитной системы для ЯМР-томографа [15]

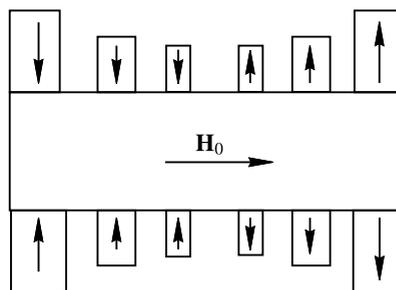


Рис. 10.15. Схема магнитной системы для ЯМР с аксиальным полем [16]. Стрелками показана ориентация намагниченности в постоянных магнитах

Главным отличием распределения магнитного поля в такой магнитной системе от поля в соленоиде является наличие точек реверса, т. е. точек смены знака осевой компоненты поля в зависимости от координаты вдоль оси. Для систем, используемых в ЯМР-релаксометрах, наличие точек реверса поля не имеет значения, поскольку исследуемый образец находится в центральной части системы, где магнитное поле знак не меняет.

Таким образом, представленные примеры показывают возможность достижения максимальных значений параметров при оптимальном распределении намагниченности. Полученные результаты создают основу для понимания характера распределения намагниченности в различных конкретных случаях. В настоящее время не представляется возможным реализовать на практике рассчитанные распределения $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в объеме магнитного материала, поэтому конструкция МС может быть реализована в виде некоторого приближения, которое определяется разумным компромиссом между желаемой оптимальной характеристикой и сложностью изготовления. Для этого полученное непрерывное оптимальное распределение намагниченности необходимо приблизить набором элементов с фиксированной ориентацией \mathbf{M} , а затем провести оптимизацию размеров этих элементов. Наиболее технологичным вариантом для систем с аксиальной симметрией являются системы, состоящие из блоков с аксиальной и радиальной ориентацией вектора намагниченности и магнитно-мягких элементов.

10.3. Оптимизация аксиально-симметричных магнитных систем с магнитно-мягкими элементами

Использование магнитно-мягких элементов (ММЭ) наиболее эффективно при разработке магнитных систем для создания однородного поля, позволяет сформировать необходимую область с заданной однородностью магнитного поля, уменьшает необходимое количество постоянных магнитов, которые заменяются магнитопрородом из ММЭ.

Поясним кратко влияние высокой магнитной проницаемости на возможность формирования однородного поля [17, 18]. Из уравнения $\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$ следует граничное условие для вектора магнитной индукции на поверхности раздела двух сред

$$(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) \cdot \mathbf{n} = 0,$$

где \mathbf{n} — единичный вектор нормали, направленный из среды 1 в среду 2. Используя материальное уравнение вида $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$, получаем

$$\mathbf{H}_2 \cdot \mathbf{n} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{n},$$

где μ_1 и μ_2 — магнитная проницаемость сред 1 и 2.

При $\mu_1 \gg \mu_2$ нормальная компонента магнитного поля \mathbf{H}_2 становится много больше нормальной компоненты \mathbf{H}_1 . Это означает, что для магнитно-мягких материалов с высокой магнитной проницаемостью ($\mu_1 \rightarrow \infty$) магнитное поле почти перпендикулярно их поверхности, а поверхность близка к эквипотенциальной. Ситуация аналогична граничным условиям для электрического поля на поверхности идеального проводника. Отсюда следует практический вывод, для получения однородного поля необходимо использовать материалы с максимальной магнитной проницаемостью, однородной вдоль поверхности, ограничивающей объем, где создается магнитное поле. Изменяя профиль поверхности магнитно-мягкого материала, можно создавать необходимое распределение магнитного поля в заданной области. Кроме того, большинство магнитно-мягких материалов легко обрабатываются, могут служить конструктивным элементом и имеют низкую стоимость.

Ограничимся обсуждением систем с аксиальной симметрией, учет которой значительно сокращает время расчетов [19]. Рассмотрим аксиально-симметричную МС, состоящую из n постоянных магнитов (ПМ) и m магнитно-мягких элементов, имеющих в аксиальном сечении произвольную форму поверхностей. Предполагается, что постоянные магниты могут быть намагничены аксиально и радиально. Для расчета распределения намагниченности в каждом ММЭ используем уравнения магнитостатики:

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = 0, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mu = \text{const}. \quad (10.29)$$

С учетом постоянства проницаемости в каждом ММЭ можно записать интегральное уравнение относительно нормальной компоненты намагниченности M_n (см, например, [20])

$$\frac{1}{\chi} M_n(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial n} \oint_S \frac{M_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = H_n^{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (10.30)$$

где интегрирование производится по всем поверхностям ММЭ, предельный переход к поверхности — изнутри ММЭ; χ — магнитная восприимчивость ММЭ; H_n^{ext} — нормальная компонента поля от постоянных магнитов.

Для решения уравнения (10.30) поверхность ММЭ аппроксимируем совокупностью вертикальных и горизонтальных площадок, как показано на рисунке 10.16. Такое описание аксиально-симметричной поверхности охватывает практически все возможные формы и с увеличением числа площадок позволяет весьма точно описать магнитное состояние ММЭ, что подтверждается серией проведенных нами экспериментов на модельных системах со сложным профилем сечения магнитно-мягких элементов.

Намагниченность i -й площадки (вертикальной или горизонтальной) можно найти из решения системы линейных уравнений

$$\frac{1}{\chi} M_i + \sum_{j=1}^N K_{ij} M_j = H_i^{\text{ext}}, \quad (10.31)$$

где M_i — нормальная составляющая намагниченности i -й площадки; H_i^{ext} — нормальная составляющая стороннего поля, усредненного по i -й площадке; K_{ij} — матричный элемент, такой что $(-K_{ij} M_j)$ является нормальной компонентой магнитного поля от любой другой, j -й площадки того же или смежного ММЭ, усредненного по данной, i -й площадке.

При этом, как следует из теоремы Гаусса, уравнений (10.29) и вытекающего из постоянства μ условия $\text{div } \mathbf{M} = 0$, должны соблюдаться следующие соотношения для каждого ММЭ:

$$\sum_{i=1}^N H_i^{\text{ext}} \Delta s_i = 0, \quad \sum_{i=1}^N M_i \Delta s_i = 0, \quad (10.32)$$

имеющие смысл закона сохранения потока стороннего поля и заряда.

Изложенный подход на базе поверхностных уравнений теории потенциала был выбран специально для разработки методики оптимизации МС с магнитно-мягкими элементами. Его преимуществом является высокая скорость варьирования геометрических параметров МС, т. к. сетка наносится только вдоль поверхности магнитно-мягких элементов, а неизменяемые матричные элементы можно не пересчитывать при переборе различных геометрий МС. Основной недостаток подхода — использование приближения $\mu = \text{const}$.

Для корректного использования приближения $\mu = \text{const}$ необходимо реализовать условие, при котором ММЭ находится в состоянии, далеком от насыщения, когда основную роль в определении его намагниченности играет проницаемость формы. В рассматриваемых системах ММЭ используют в замыкающих элементах магнитопровода и в качестве элементов, корректирующих распределение магнитного поля в рабочей области. Форма корректирующих элементов выбирается такой, чтобы обеспечить выполнение указанного условия. Элементы магнитопровода могут находиться в состоянии, близком к насыщению, но погрешность в определении их

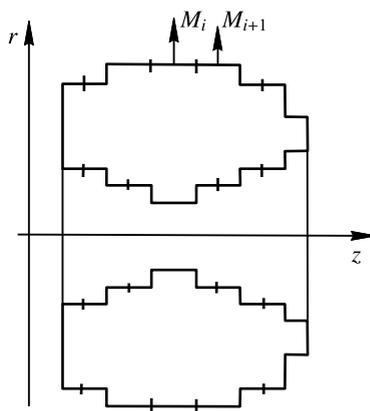


Рис. 10.16. Аппроксимация формы магнитно-мягкого элемента ступенчатой кривой

магнитного состояния может сказываться только на абсолютной величине магнитного поля в рабочей области и не влияет на однородность поля в рабочей области системы.

На основе изложенного подхода была подготовлена программа оптимизации МС по заданному критерию. При расчете систем с высокооднородным магнитным полем параметром оптимизации может быть отклонение поля от однородного в рабочей области, а для магнитооптических систем типа фарадеевского вращателя — максимизации интеграла пути $J = \int \mathbf{H} d\mathbf{l}$. Наиболее простым и эффективным методом безградиентной оптимизации является метод Хука—Дживса [21]. Запрещенные геометрии МС, связанные с самопересечением элементов МС, которые могут возникать при оптимизационном переборе, легко отследить и обойти, так при этом нарушается попутно вычисляемый критерий (10.32).

Изложенная оптимизационная задача не является, естественно, унимодальной, т. е. возможно существование нескольких оптимальных вариантов. Начальное приближение выбирается из опыта и общих представлений о магнитных системах, а затем уточняется численно. Эффективность такого подхода отрабатывали на модельных МС [19].

Для проверки разработанных методов расчета были проведены эксперименты на двух типах модельных магнитных систем, имеющих аксиальную симметрию. Первый тип — радиально намагниченный кольцевой магнит, в который помещали магнитно-мягкие вставки в виде трубок с различной формой осевого сечения. Второй тип — два постоянных магнита в форме дисков, намагниченных перпендикулярно плоскости и имеющих полюса из магнитно-мягкого материала и магнитно-мягкое ярмо — магнитопровод.

Поскольку современные технологии не позволяют изготовить радиально намагниченное кольцо с высокой намагниченностью M_s , то оно было заменено шестью сегментами, образующими радиально намагниченный многогранник.

На рисунке 10.17 приведены измеренные и рассчитанные кривые для ММЭ со ступенчатой формой осевого сечения. Радиусы внутренней и наружной вписанной окружности шестигранника из постоянных магнитов равны, соответственно, 19 и 48 мм, толщина 40 мм. Здесь же показана форма магнитно-мягкого элемента. Его размеры: внутренний радиус 5 мм, наружный 18.2 мм, длина 26.5 мм; радиус ступеньки 11 мм, длина 19 мм. Поскольку целью эксперимента было проверить точ-

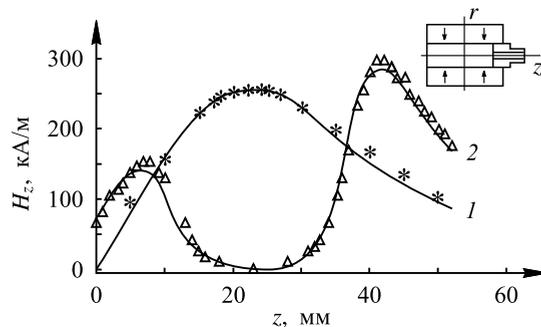


Рис. 10.17. Экспериментальная проверка используемой модели. 1 — поле от радиально намагниченного шестигранника, 2 — поле от системы: радиально намагниченный шестигранник и магнитно-мягкая втулка переменного сечения (на рисунке вверху справа)

ность расчета магнитного состояния ММЭ, то вначале необходимо было добиться наилучшего совпадения рассчитанного и измеренного поля от постоянного магнита. Для шестигранника эти поля в приближении $M = \text{const}$ практически совпадают при остаточной индукции 0.97 Тл (кривая 1). Далее рассчитывали и измеряли поле в системе, состоящей из такого же радиально намагниченного магнита и ММЭ (кривая 2). Видно, что метод обеспечивает разумную точность при расчете состояния ММЭ.

Для проверки метода были проведены расчеты и измерение поля в МС, состоящей из постоянных магнитов в форме дисков, намагниченных перпендикулярно плоскости, и магнитно-мягкого ярма. Затем было рассчитано и измерено поле в той же системе, но с магнитно-мягкими наконечниками. Оказалось, что между экспериментально полученными значениями магнитного поля и рассчитанными существует устойчивое расхождение в 16 кА/м. Это означает, что магнитное состояние магнитно-мягкого наконечника рассчитывается достаточно точно, а расхождение вызвано недостаточно точным описанием ярма, поскольку в расчете в силу аксиальной симметрии считали, что оно представляет собой замкнутый цилиндр, а в эксперименте это была рама из магнитно-мягкого материала.

Эксперименты были проведены для магнитно-мягких элементов с различной формой поперечного сечения и изготовленных из материалов с различной магнитной проницаемостью μ (сталь-3, пермендюр). Заметим, что изменение в области значений $\mu > 100$ приводит к незначительным изменениям в результатах расчета для поля, если основную роль играет форма ММЭ. При этом для магнитно-мягких элементов, намагниченность которых находится в пределах линейного участка кривой $M(H)$, наблюдается хорошее согласие с экспериментом.

В расчетах число интервалов разбиения на различных участках поверхности магнитно-мягкого элемента выбирали таким, чтобы при дальнейшем увеличении числа разбиений результаты расчета не изменялись.

Исследования для МС с осевой симметрией показывают, что расчет магнитного состояния на основе метода интегральных уравнений с использованием линейного уравнения состояния для ММЭ, позволяет достаточно эффективно использовать метод для широкого класса форм магнитно-мягких элементов. Это дает возможность автоматизировать поиск оптимальных МС на заданном классе форм с осевой симметрией.

В настоящее время существует довольно много коммерческих пакетов для расчета магнитных полей в трехмерной геометрии на основе метода конечных элементов, учитывающих нелинейную кривую намагничивания магнитного материала. При достаточно мелкой сетке метод конечных элементов обеспечивает высокую точность расчета при известной кривой намагничивания, но требует компьютеров с быстродействующим процессором и большим объемом оперативной памяти. В процессе оптимизации сетку нужно пересчитывать по всему объему на каждом шаге изменения геометрии системы, что приводит к значительным временным затратам.

Поскольку истинная кривая намагничивания для конкретного магнитно-мягкого элемента известна обычно с некоторой, не всегда контролируемой погрешностью, то при оптимизации МС должны существовать конструктивные элементы для подстройки однородности поля. Изменение поля, происходящее при изменении параметров элементов, должно перекрывать погрешность расчета. Это обеспечит гарантированное получение желаемой однородности поля в заданном объеме. Подход

на основе граничных интегральных уравнений позволяет оперативно найти оптимальный вариант, который затем, при необходимости, может дорабатываться более точными методами расчета. При этом такой подход может быть использован и при создании различных МС, где требуется специальное распределение осевой компоненты магнитного поля.

10.4. Практические приложения

Описанные подходы были использованы при разработке и изготовлении магнитных систем различного назначения. Это системы для фокусировки электронных пучков и ячеек Фарадея, магнитные системы ЯМР-релаксометров для биологических и геофизических исследований, системы для магнитных опор.

10.4.1. Магнитные системы для ячеек Фарадея

В рамках сотрудничества с ИПФ РАН (г. Н.-Новгород) были разработаны и изготовлены несколько вариантов МС ячеек Фарадея для мощных лазеров ИК диапазона (длина волны $\lambda = 1.06$ мкм) с диаметром луча от 5 до 100 мм [10]. Параметры изготовленных систем с магнитами Nd-Fe-B ($B_r = 1$ Т) при использовании магнитооптического стекла (МОС) в качестве оптического элемента приведены в таблице 10.1. Отметим, что разработанные магнитные системы при большом диаметре луча обеспечивают и высокую оптическую развязку. С точки зрения параметров МС это означает высокую однородность параметра $J = \int \mathbf{H} d\mathbf{l}$ по сечению луча или рабочего канала МС. Отметим, что для обеспечения высокой однородности параметра J по сечению луча вовсе не требуется высокая однородность магнитного поля по сечению луча. В результате удалось создать вентили Фарадея с чистой апертурой до 100 мм. При использовании TrGa граната, имеющего большую величину постоянной Верде V_0 , необходимые размеры МС существенно уменьшаются.

Таблица 10.1

Параметры МС для ЯФ ($\lambda = 1.060$ мкм, магнитооптический элемент – МОС)

Чистая апертура, мм	15	30	45	65	100
Оптическая изоляция, dB	40 – 45	40 – 45	> 40	> 40	> 40
Размеры МС (диаметр и длина), мм	∅100 × 140	∅140 × 170	∅170 × 240	∅200 × 260	∅270 × 360
Вес, кг	~4	~12	~22	~30	~50

10.4.2. Магнитные системы для ЯМР-релаксометров

Магнитные системы для ЯМР, у которых исследуемый объект размещается внутри системы, можно разделить на два типа по ориентации постоянного поляризующего магнитного поля \mathbf{H}_0 : вдоль канала МС или перпендикулярно каналу МС. Поскольку радиочастотное поле должно быть перпендикулярно поляризующему полю, то выбор типа МС определяет конфигурацию радиочастотной (РЧ) катушки. В первом случае необходима РЧ катушка «седловидного» типа, во втором — РЧ катушка в виде соленоида. Катушка в форме соленоида дает лучшее отношение сигнал/шум, поскольку обеспечивает больший коэффициент заполнения.

Применение ММЭ существенно облегчает процесс создания однородного поля для систем с ориентацией магнитного поля как перпендикулярно рабочему каналу, так и вдоль него. На рисунке 10.18 приведены основные схемы МС для создания однородного поля: 1 — традиционная с двумя плоскими полюсами и магнитно-мягким ярмом (рис. 10.18а), 2 — система с плоским полюсом, объединенным с ярмом (рис. 10.18б), 3 — система с полем соленоидального типа (рис. 10.18в), модификация системы [16]. Оптимизация МС проведена с использованием разработанной программы для систем с аксиальной симметрией.

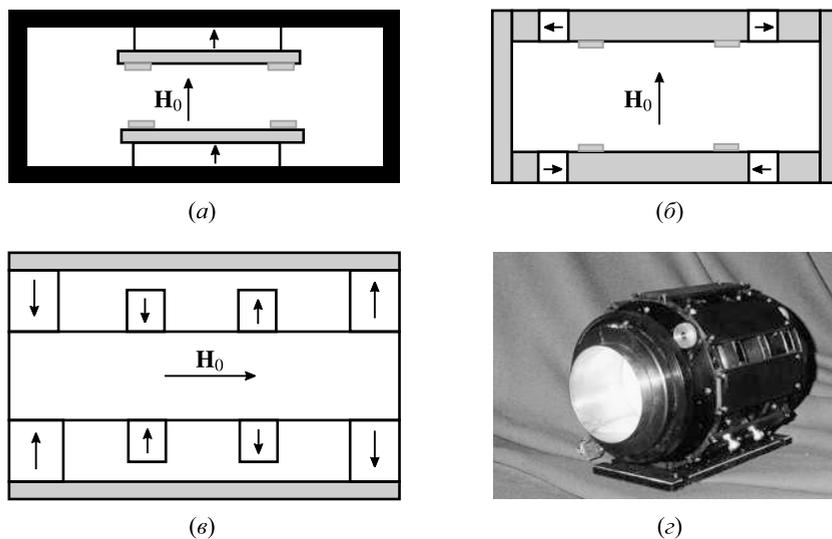


Рис. 10.18. Схемы магнитных систем для ЯМР-релаксометра и фото МС по варианту «в»

В системах с плоскими полюсами (варианты 1, 2) необходимая однородность магнитного поля обеспечивается за счет оптимизации формы полюса. Из общих соображений ясно, что магнитное поле в зазоре между двумя полюсами магнита было бы однородным при бесконечном размере полюсов. В реальной системе поле в зазоре будет уменьшаться при приближении к краю полюса из-за рассеяния части магнитного потока. Поэтому очевидное решение состоит в том, что при приближении к краю полюса зазор между полюсами следует уменьшить. Для этого по краю полюса размещаются пластины из магнитно-мягкого ферромагнетика («шиммы»), размеры и положение которых необходимо оптимизировать для выбранного размера полюсов и расстояния между полюсами. Оптимизируемым параметром является однородность магнитного поля в заданном объеме, которая может быть математически задана, например, минимумом интеграла от квадрата градиента поля в заданной области:

$$\min \int_V (\nabla H_i)^2 dv,$$

где H_i — компонента магнитного поля, однородность которой необходимо обеспечить в объеме V . В качестве параметра оптимизации можно использовать квадрат разности между значением поля в центре заданного объема и на его границе.

Для систем третьего типа (рис. 10.18в) оптимизируемыми параметрами являются размеры и положение отдельных радиально намагниченных блоков. Использо-

ние магнитопровода в такой системе многократно снижает внешнее магнитное поле рассеяния по сравнению с системой в [16], что практически исключает влияние внешних ферромагнитных тел на однородность поля в рабочей области. В случае использования МС для ЯМР-релаксометра, оптимизация параметров позволяет получить необходимую однородность магнитного поля, используя лишь две пары радиально намагниченных элементов: основную, неподвижную, и подвижную, обеспечивающую настройку однородности поля в заданном объеме за счет смещения радиально намагниченных блоков вдоль оси системы. Использование ММЭ позволяет также резко сократить необходимое количество магнитов и вес всей системы при сохранении величины и однородности магнитного поля. В таблице 10.2 приведены некоторые характеристики изготовленных систем такого типа для ЯМР — релаксометров [9, 23]. В таблице 10.3 приведены некоторые параметры МС с плоскопараллельными полюсами (вариант 1, рис. 10.18а, вариант 2, рис. 10.18б). Для варианта 2 (рис. 10.18б) в таблице 10.3 приведены для примера параметры МС для двух размеров зоны однородности: 50×50 мм и 70×100 мм.

Таблица 10.2

Параметры МС с радиальной намагниченностью

Напряженность поля, Э	180	400	1200
Вес магнитов, кг	0.3	0.6	2.5
Общий вес, кг	5 – 6	6 – 7	10
Диаметр зоны однородности, мм	40	35	35
Однородность поля $\Delta H/H$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Диаметр канала, мм	100	90	90

Таблица 10.3

Параметры МС с плоскопараллельными полюсами

	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 2
Напряженность поля, Э	~500	~500	~500
Вес магнитов, кг	4.6	0.95	1.9
Общий вес, кг	30	14	28
Зона однородности, (диаметр—длина), мм	50×50	50×50	70×100
Неоднородность поля $\Delta H/H$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Межполюсной зазор, мм	100	80	100

Указанные МС были разработаны для ЯМР-релаксометров, применяемых в петрофизике для исследования кернов диаметром от 30 до 60 мм. Принятым стандартом здесь является частота $f \sim 2$ Мц, ($H = 470$ Гс, при получении сигнала от ядер водорода), что обусловлено необходимостью снизить влияние внутренних градиентов, возникающих в пористой среде за счет магнитной восприимчивости пористой матрицы. При разработке приборов для биологических исследований таких ограничений на поляризирующее поле нет. Учитывая, что отношение сигнал/шум растет, приблизительно, квадратично с ростом поляризирующего поля, естественно желание

максимально увеличить величину поля. На рисунке 10.19 показаны варианты ЯМР-релаксометров для биологических исследований с рабочими частотами $f = 8$ МГц, (рабочий объем $5 \times 10 \times 10$ мм³, вес магнитной системы ~ 2 кг) [24,25] и $f = 19.6$ МГц (размер рабочей области $\varnothing 10 \times 10$ мм, вес магнитной системы ~ 12 кг).

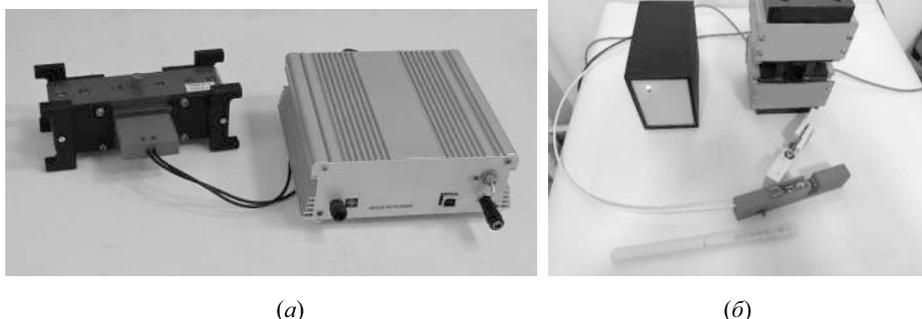


Рис. 10.19. ЯМР релаксометры для биологических исследований, рабочие частоты: $f = 8$ МГц (а), $f = 19.6$ МГц (б)

Поскольку метод ЯМР-релаксометрия на ядрах водорода в настоящее время активно используется крупными компаниями — мировыми лидерами при геофизическом исследовании скважин, то необходимо обратить внимание еще на один тип магнитных систем для ЯМР. Это так называемые системы «inside-out», исследуемая область, с которой снимается сигнал, находится вне прибора. Например, магнитная система и прибор находятся в скважине, а исследуемая область — вне скважины, на некотором расстоянии от ее стенки. На начальном этапе при исследовании скважин использовали ЯМР в поле Земли [26], а в 80-е годы XX века начали активную разработку МС на постоянных магнитах.

На начальном этапе, в силу определенного консерватизма мышления, по аналогии с традиционным ЯМР-прибором старались создать за пределами скважины область однородного поля, с которой и должен был сниматься сигнал. Схемы таких МС приведены на рисунках 10.20 и 10.21. В первом варианте (рис. 10.20 [27]) два магнита со встречной намагниченностью образуют на некотором расстоянии R_0 от оси системы область однородного поля H_T в виде тора. Величина R_0 определяется размером магнитов и расстоянием между ними. В то время этот вариант не нашел практического применения из-за низкого отношения сигнал/шум. В последние годы схема МС со встречно намагниченными магнитами, в которую были добавлены дополнительные корректирующие магниты, была реализована в патенте [28]. Второй вариант, рисунок 10.21, был реализован в скважинном при-

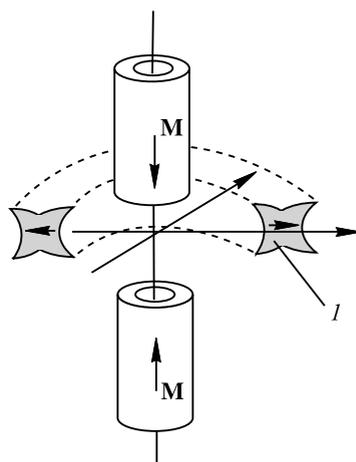


Рис. 10.20. Вариант магнитной системы скважинного ЯМР прибора [27].
 I — исследуемая область

боре компании Шлюмберже (Schlumberger) [26]. На рисунке показано поперечное сечение магнитной системы и область, с которой снимается сигнал. Область сигнала для этой системы находится на расстоянии $\sim 2.5 - 3$ см от стенки скважины, напряженность магнитного поля составляет порядка $200 - 250$ Гс.

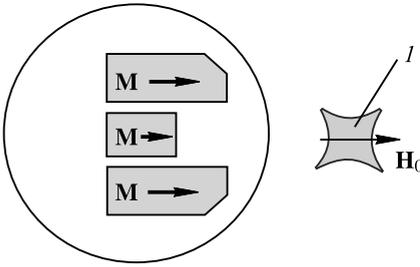


Рис. 10.21. Схема (поперечное сечение) магнитной системы скважинного ЯМР прибора компании Шлюмберже [26]. I — исследуемая область

При этом размер области съема сигнала определяется величиной градиента. Такой выбор области съема сигнала используется в ЯМР-томографии. Первый скважинный ЯМР прибор с градиентным магнитным полем был реализован компанией Нумар (Numar Corp.) [29], схема его МС показана на рисунке 10.22.

Магнит представляет собой цилиндр, намагниченный вдоль диаметра. При бесконечной длине такого цилиндра поле имеет только компоненты H_r и H_ϕ , а модуль магнитного поля зависит только от радиуса R и равен:

$$\frac{H(R)}{4\pi M} = \frac{D_2^2 - D_1^2}{8R^2}.$$

Область съема сигнала представляет цилиндрический слой радиусом R_0 , толщина которого определяется величиной градиента при заданном радиусе. В реальной конструкции длина магнита обычно составляет $1.5 - 1.8$ метра. В этом случае магнитное поле уже зависит от всех трех пространственных координат, в результате область постоянного модуля магнитного поля, с которой снимается сигнал, деформируется по отношению к идеальной цилиндрической оболочке.

Эти искажения можно компенсировать, изменяя форму поперечного сечения магнита. Если необходимо, чтобы ЯМР-сигнал фиксировался в процессе движения

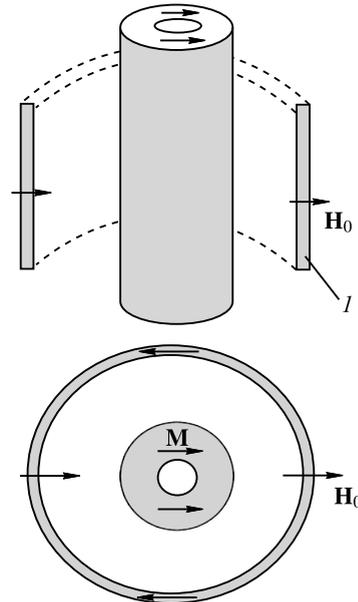


Рис. 10.22. Схема магнитной системы скважинного ЯМР прибора компании Нумар [26, 29]. I — исследуемая область, стрелками показаны направление намагниченности и магнитного поля

прибора вдоль скважины, то основная задача состоит в том, чтобы обеспечить однородность поля вдоль оси магнита. Обычно размер области съема сигнала вдоль оси цилиндра составляет ~ 60 см, вдоль радиуса ~ 1.5 мм. Система такого типа позволяет получать сигнал с расстояния до 15 – 20 см от оси скважины.

Дальнейшее развитие МС для скважинных ЯМР-приборов проходило путем создания систем, имеющих градиент магнитного поля в направлении, перпендикулярном оси скважины, и достаточно высокую однородность поля вдоль ее оси, чтобы обеспечить получение ЯМР-сигнала во время движения прибора вдоль скважины в процессе бурения. В отличие от варианта, показанного на рисунке 10.22, системы имели ассиметричную область приема сигнала — часть дуги в плоскости, перпендикулярной оси системы.

Наличие градиента магнитного поля вдоль направления, перпендикулярного оси скважины, позволяет в таких системах осуществить съем сигнала с различных расстояний, изменяя частоту приема сигнала по аналогии с ЯМР-томографией.

В последние годы компактные ЯМР системы с вынесенной за пределы МС зоной съема сигнала начинают использовать не только в геологии, но и в различных технических системах, и для биологических исследований. Подробный анализ таких систем дан в [30].

10.4.3. Магнитные системы для фокусировки электронных пучков

Цель создания фокусирующих систем на постоянных магнитах для электронных пучков состоит в том, чтобы исключить использование импульсных соленоидов. Это позволило бы избавиться от затрат энергии на питание соленоида и снять ограничения на частоту генерируемых импульсов.

С точки зрения задачи оптимизации этот класс систем содержит несколько, порой противоречивых требований к одной системе: получение в рабочем канале максимального поля в области катода и достаточно однородного поля вдоль оси на длине порядка 40 – 100 мм. Кроме того, для стабильной работы устройства необходимо обеспечить определенную форму силовой линии, т. е. пространственное распределение магнитного поля в заданной области магнитной системы.

При оптимизация фокусирующих систем в качестве основных элементов были взяты блоки с радиальной и аксиальной намагниченностью. Такой тип элементов оптимален с точки зрения технологичности изготовления. Возможность создания

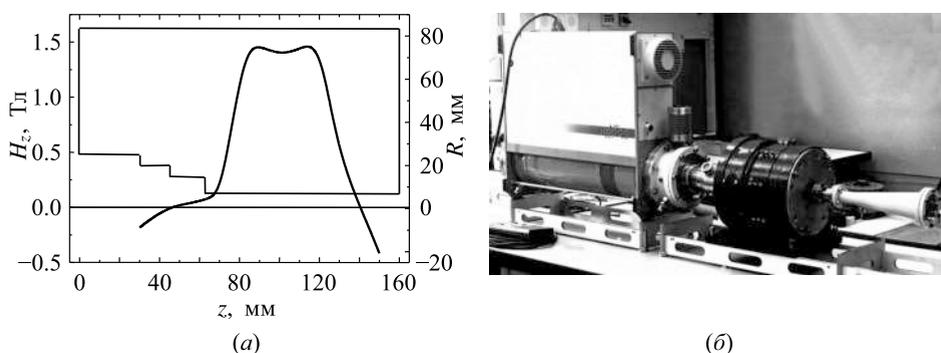


Рис. 10.23. (а) зависимость магнитного поля $H_z(z)$ при $R = 1.25$ мм и сечение магнитной системы; (б) общий вид установки с фокусирующей системой на постоянных магнитах

подобной системы для сильноточного СВЧ-прибора (ЛОВ; $f = 70$ ГГц) была показана в работе [31]. Пиковое значение индукции магнитного поля в области катода составило $B = 1.45$ Тл в канале переменного диаметра 50 – 10 мм при длине рабочего участка 40 мм. Остаточная индукция использованных магнитов ~ 1 Тл, вес системы составил 22 кг. На рисунке 10.23а приведено измеренное распределение магнитного поля на оси такой системы, на рисунке 10.23б — общий вид установки.

Для фокусирующих систем такого типа основными требованиями к параметрам используемых постоянных магнитов являются максимальная остаточная индукция и максимальная коэрцитивная сила. Причем требования к коэрцитивной силе более жесткие, чем к остаточной индукции, поскольку в области МС, прилегающей к рабочему каналу, размагничивающее поле близко к значению поля в самом канале. В этом случае вблизи канала системы следует использовать магниты с максимальной H_{cm} , во внешней области системы — магниты с максимальной остаточной индукцией.

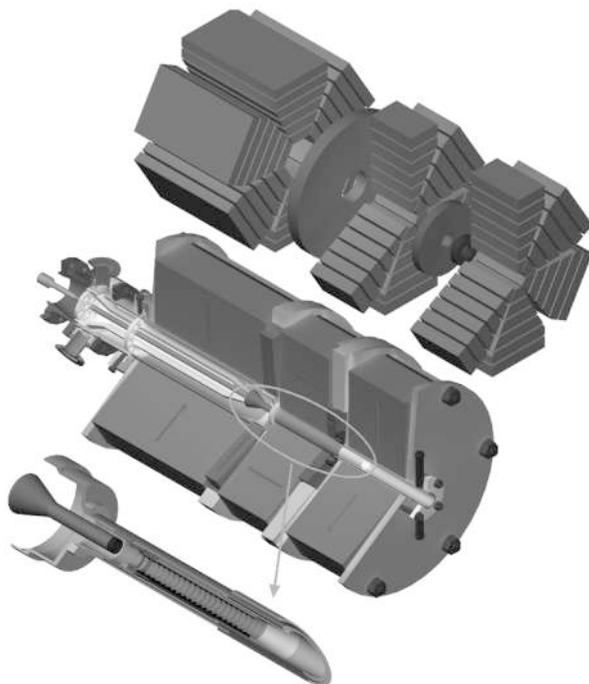


Рис. 10.24. Модель фокусирующей магнитной системы на постоянных магнитах

Современные магнитные материалы на основе сплава Nd-Fe-B могут иметь значение B_r вплоть до 1.4 Тл, что позволяет создать системы с пиковой индукцией до 1.9 – 2 Тл при длине рабочего канала 80 – 100 мм. На рисунке 10.24 приведены результаты моделирования фокусирующей системы [32, 33], при этом вес системы составляет порядка 100 кг. Значительное увеличение веса МС такого типа обусловлено тем, что в отличие от поля соленоида, в системе на постоянных магнитах всегда существует точка реверса (смена знака) поля на оси системы. Поэтому для увеличения области поля одного знака приходится значительно увеличивать размеры системы вдоль оси.

Заключение

Подводя итоги этой главы, отметим перспективы развития магнитных систем. Основными магнитными материалами, используемыми для изготовления магнитных систем, являются сплавы на основе самарий-кобальт (Sm-Co) и неодим-железо-бор (NdFeB). Сплав Sm-Co имеет $B_r = 1.05 - 1.1$ Тл, его используют в устройствах, работающих при повышенных температурах и в устройствах, требующих высокой температурной стабильности магнитного поля. Сплав самарий-кобальт имеет существенно более высокую цену по сравнению с неодим-железо-бор. Температурная стабильность сплава NdFeB примерно в 3 раза хуже, но B_r достигает величины 1.4 – 1.45 Тл. Температурная стабильность, во многих случаях, не играет решающей роли, поскольку изменения магнитного поля можно компенсировать температурной стабилизацией, либо автоматической подстройкой магнитного поля с помощью токовых катушек. При современном уровне развития электроники, блоки коррекции поля могут быть сделаны компактными и недорогими. На базе современных микропроцессоров можно создать компактные блоки управления ЯМР-приборов, обеспечивающие высокую чувствительность (высокое отношение сигнал/шум) — компактные ЯМР-релаксометры размером с ладонь, системы построения изображения, «минитомографы» (MRI-сенсоры), уместающиеся в руке [33, 34].

Рассмотренные в данной главе задачи оптимизация касались ограниченного класса МС. Разумеется, возможности применения постоянных магнитов гораздо разнообразнее. Отметим широкое использование постоянных магнитов в электродвигателях различного типа от микродвигателей в игрушках и жестких дисках компьютеров до двигателей электровозов. В настоящее время в мире активно развивается производство ветряных электрогенераторов, в которых высокий КПД обеспечивается за счет использования постоянных магнитов. Магнитные муфты на основе постоянных магнитов обеспечивают бесконтактную передачу момента вращения через стенку. Современные постоянные магниты обеспечивают уникальные характеристики магнитных опор, работающих при высоких скоростях вращения. Следует отметить, что все указанные применения постоянных магнитов используют традиционный подход — отдельные магнитные блоки располагаются наилучшим, оптимальным способом. Принципиально новым решением задачи было бы создание магнита с оптимальным распределением осей анизотропии в объеме магнита. Активно развивающийся метод 3D-печати позволяет надеяться на реализацию такой возможности.

Литература к главе 10

1. D. V. Montgomery, *Proc. int. conf. on high magnetic fields, Cambridge, Massachusetts, 1961*, MIT Press, Wiley, New York (1962), P. 180.
2. В. Р. Карасик, *Физика и техника сильных магнитных полей*, Наука, Москва (1964).
3. R. Pauthenet, *J. Phys. (France)* **45**, Suppl. 1, 285 (1984).
4. M. G. Abele, *Structures of permanent magnets*, Wiley, New York (1993).
5. M. G. Abele, *J. Appl. Phys.* **76**, 6246 (1994).
6. С. В. Жаков, Ю. Г. Лебедев, В. Г. Гасс, *Материалы международного симпозиума «Исследование проблем создания магнитных систем новых электрических машин и применение в них высокоэнергетических магнитотвердых материалов с целью совершенствования параметров и конструкций»*, Суздаль, 1990, Москва (1991), С. 72.

7. С. В. Жаков, ФММ **96**, 18 (2003).
8. S. V. Zhakov, E. I. Raevski, A. Yu. Korobeinikov et al., *Proc. 15th int. workshop on RE magnets and their applications, Dresden, 1998*, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998), P. 875.
9. S. V. Zhakov, A. Yu. Korobeynikov, A. E. Yermakov, M. A. Uimin, *Phys. Met. Metallogr.* **91**, S283 (2001).
10. Н. Ф. Андреев, В. Г. Гасс, С. В. Жаков и др., Препринт ИПФ № 251, ИПФ АН СССР, Горький (1989).
11. K. Halbach, *Nucl. Instrum. Methods* **169**, 1 (1980).
12. O. Gugat, F. Bloch. J. C. Toussaint, *Proc. 15th int. workshop on RE magnets and their applications, Dresden, 1998*, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998), P. 853.
13. S. Anferova, V. Anferov, D. G. Rata et al., *Concepts Magn. Reson.* **23B**, 26 (2004).
14. J. E. Hilton, S. M. McMurry, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 1898 (2007).
15. W. Baran, P. R. Locher, W. Süsse, H. Zijlstra, *Concerted european action on magnetism (CEAM)*, Eds. I. V. Mitchell, J. M. Coey, D. Givord et al., Elsevier, London, New York, (1996), P. 818.
16. G. Aubert, US Patent № 5,014,032 (1991).
17. M. G. Abele, J. H. Jensen, H. Rusinek, *Proc. 13th int. workshop on RE magnets and their applications, Birmingham, 1994*, Univ. Birmingham, Birmingham, (1994), P. 167.
18. Дж. Джексон, *Классическая электродинамика*, Мир, Москва (1965).
19. Е. И. Раевский, С. В. Жаков, В. Г. Гасс и др., *Электротехника* **6**, 5 (1995).
20. П. А. Курбатов, С. А. Аринчин, *Численные расчеты электромагнитных полей*, Энергоатомиздат, Москва (1984).
21. Д. Химмельблау, *Прикладное нелинейное программирование*, Мир, Москва (1975).
22. J. Mitchell, L. F. Gladden, T. C. Chandrasekera, E. J. Fordham, *Prog. in NMR Spec.* **76**, 1 (2014).
23. S. V. Zhakov, A. Yu. Korobeynikov, *Mater. Sci. Forum* **373–376**, 297 (2001).
24. A. S. Minin, M. A. Uimin, A. Ye. Yermakov et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **1389**, 012069 (2019).
25. P. Khramtsov, I. Barkina, M. Kropaneva et al., *Nanomaterials* **9**, 1345 (2019).
26. R. J. S. Brown, R. Chandler, J. A. Jackson et al., *Concepts Magn. Reson.* **13**, (Special Issue), 335 (2001).
27. R. K. Cooper, J. A. Jackson, *J. Magn. Reson.* **41**, 400 (1980).
28. А. С. Александров, М. М. Дорогиницкий, О. И. Гнездилов и др., Патент RU № 2583881 (2016).
29. S. Strikman, Z. Taicher, US Patent № 4,710,713 (1987).
30. *Single-sided NMR*, Eds. F. Casanova, J. Rerlo, B. Blümich, Springer, Berlin, Heidelberg (2011).
31. В. Г. Шпак, С. А. Шунайлов, М. Р. Умальгулов и др., *Письма в ЖТФ* **22**, 64 (1996).
32. А. Е. Ермаков, С. В. Жаков, Г. А. Месяц и др., *Письма в ЖТФ* **34**, 76 (2008).
33. A. V. Gunin, V. V. Rostov, E. M. Tot'meninov et al., *Digest of technical papers of the 18th IEEE international pulsed power conference (PPC 2011), Chicago, 2011*, Omnipress (2011), P. 371.
34. M. C. D. Tayler, D. Sakellariou, *J. Magn. Reson.* **277**, 143 (2017).
35. S. Zalesskiy, E. Danieli, B. Blümich et al., *Chem. Rev.* **114**, 5641 (2014).
36. M. Greer, Ch. Chen, S. Mandal, *J. Magn. Reson.* **308**, 106591 (2019).

Часть III

Физические методы анализа и диагностики магнетиков

Глава 11

Симметричный анализ магнитных материалов

В. В. Меньшенин

Введение

Идея симметрии одна из наиболее важных идей во всем естествознании [1]. Однако вплоть до середины XIX века учение о симметрии можно рассматривать как мировоззренческий принцип, а не как самостоятельную науку. Проникновение теоретико-групповых методов в физику связано с выдающимися достижениями в двух различных областях физики: классификацией кристаллографических групп Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом и теорией относительности А. Эйнштейна и А. Пуанкаре. В настоящее время теоретико-групповые методы доминируют в арсенале математических средств современной физики, находя применение в различных областях от теории твердого тела до теории элементарных частиц и астрофизики [2].

В данной главе нас интересует прежде всего применение теоретико-групповых методов в физике конденсированных сред, а именно при описании свойств соединений переходных металлов, допускающих существование дальнего магнитного порядка.

Полный вывод пространственных групп кристаллов был сделан Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом. Эти группы получили название федоровских групп. Федоровские группы (G_F) — это группы преобразования в себя трехмерного дискретного пространства, описывают атомную структуру кристалла. Согласно условиям однородности и дискретности, все они трехмерно периодические, а значит, имеют кристаллографические оси лишь 2, 3, 4, 6 порядков [3].

При симметричном макроскопическом описании магнитоупорядоченных структур приходится вводить еще один элемент симметрии — операцию обращения времени $t \rightarrow -t$ [4] — временную инверсию $1'$. С учетом операции $1'$ полную пространственную кристаллохимическую симметрию (без учета магнитных моментов атомов) следует описывать федоровской группой с добавлением элемента инверсии времени $G_F 1'$.

В данной главе атомный магнитный момент рассматривается как классический аксиальный вектор, принимающий любую ориентацию по отношению к внешнему полю или к осям кристалла.

Появление еще одной операции симметрии позволяет ввести магнитную симметрию и соответствующие ей магнитные пространственные (шубниковские) группы. Имеется три типа таких групп [4]. К первому типу относятся 230 групп, совпадающих с кристаллографическими и не содержащими элемент $1'$. Ко второму типу относятся так называемые серые группы, структура которых может быть записана в виде $G_F + G_F 1'$, их также 230. К нетривиальному третьему типу относятся чернобелые группы, их 1191, содержащие преобразование $1'$ в комбинации с какими-либо поворотами, отражениями, или трансляциями [4]:

$$Ш = H + 1'G_1H,$$

где G_1 — какой-либо элемент группы G_F , не входящий в подгруппу H . Элементы подгруппы H не умножаются на $1'$.

Теоремой Ниггли—Инденбома [5,6] показано, что имеет место изоморфизм между шубниковскими группами и одномерными представлениями федоровских групп. Показано также [7], что магнитная симметрия не вскрывает полностью все симметричные соотношения, имеющиеся в кристалле. С помощью шубниковских групп невозможно описать винтовые структуры, поскольку они не содержат поворотных элементов на углы, отличные от кристаллографических [7]. Наконец, группа магнитной симметрии может меняться под действием внешних полей, магнитного ориентационного или магнитного структурного фазового перехода. Поэтому при изучении магнитных систем целесообразно исходить из кристаллохимической симметрии, которая обычно остается неизменной при изменении магнитной симметрии.

Целью данной главы является описание различных явлений в магнитоупорядоченных средах, используя кристаллохимическую симметрию системы.

Имеется несколько подходов для реализации такого описания. Первый из них основан на построении индуцированных представлений пространственной группы по локальной группе симметрии кристалла [8]. Одно из них может индуцироваться по представлению, входящему в состав представления локальной группы, базисом которого являются аксиальные орты. Данное представление называется магнитным [8], поскольку позволяет определить магнитное состояние кристалла.

Второй подход [7], связан с введением перестановочного, механического [1] и магнитного представления пространственной группы без использования индуцированных представлений. Пусть состояние атома в кристаллической решетке описывается некоторой функцией. Тогда состояние кристалла в целом можно задать набором этих функций. Под действием элементов группы этот набор переходит в другой, являющийся некоторой линейной комбинацией атомных функций исходного набора. В результате этих преобразований реализуется некоторое, в общем случае приводимое представление пространственной группы. Если функция, описывающая состояние атома, задает только его номер, то под действием элементов симметрии переставляются номера атомов, а следовательно, реализуется перестановочное представление группы. Механическое представление возникает, когда каждому атому приписывается, например, полярный вектор смещения из положения равновесия или электрический дипольный момент. Магнитное представление возникает, когда атому приписывается аксиальный вектор. Преобразование аксиальных векторов, прикрепленных к различным атомам, происходит по тому же закону, что и смещений, с учетом того, что поворотные части для аксиальных векторов содержат дополнительную смену знака для операций второго рода [9].

Запишем элемент пространственной группы с помощью обозначений Вигнера–Зейтца [7, 8] $g = \{h/\mathbf{t}_n + \boldsymbol{\tau}_h\}$, где h — поворотная часть элемента пространственной группы, \mathbf{t}_n — тривиальная, $\boldsymbol{\tau}_h$ — нетривиальная трансляция. Если эта операция переводит равновесное положение $\mathbf{x}\{m, j\}$ j -го атома элементарной ячейки m в равновесное положение J -го атома элементарной ячейки M , то смещения атомов преобразуются следующим образом [10]:

$$\{h/\mathbf{t}_n + \boldsymbol{\tau}_h\} : u_\alpha(m, j) \rightarrow u'_\alpha(M, J) = \sum_{\beta} h_{\alpha\beta} u_\beta(m, j),$$

где $h_{\alpha\beta}$ — матричное представление поворотной части элемента пространственной группы. Если неприводимые представления пространственной группы являются одномерными, симметричный анализ можно существенно упростить путем введения дополнительных характеристик магнитоупорядоченного состояния системы.

11.1. Обменная магнитная структура и ориентационное состояние

Введем понятие обменной магнитной структуры (ОМС) — взаимной ориентации магнитных моментов, связанной с обменным взаимодействием (кулоновским по происхождению) между магнитными моментами (точнее, между атомными спинами) [11]. При этом не принимается во внимание ориентация магнитных моментов относительно кристаллографических осей.

Все ОМС можно подразделить на две большие группы: соизмеримые и несоизмеримые. Для первой группы можно ввести понятие магнитной решетки и элементарной магнитной ячейки, а трансляционная симметрия магнитной решетки описывается векторами $\mathbf{t}_i^{(M)}$ ($i = 1, 2, 3$), которые составляют некоторое число (от одного до четырех) кристаллохимических периодов \mathbf{t}_i . Для несоизмеримой магнитной структуры понятие магнитной решетки ввести нельзя, а магнитные периоды несоизмеримы с кристаллохимическими. Соизмеримые ОМС можно разделить на коллинеарные и неколлинеарные. В коллинеарных структурах все магнитные моменты ориентированы вдоль или против какого-либо одного направления. Во втором случае они распределены по различным направлениям, лежащим в одной плоскости, либо в трех пространственных направлениях.

Направление магнитных моментов относительно кристаллографических осей определяет ориентационное состояние ОМС. Однако не всегда можно разделить понятия ОМС и ориентационное состояние. Это относится к случаям, когда магнитоанизотропные взаимодействия становятся сравнимыми с обменными [11]. Указанная ситуация может иметь место в магнитных кристаллах, содержащих редкоземельные и актиноидные элементы, а также в разбавленных магнетиках.

Вясним, какие возможности предоставляет введение обменной магнитной структуры на примере ортоферритов и ортоалюминатов — ромбических антиферромагнетиков типа RMO_3 с кристаллической симметрией $Pbnm$. Здесь M — ионы переходного металла (Fe^{3+} , Cr^{3+}) или Al, занимающего позицию $4b$, R — ионы лантаноида R^{3+} или ионы иттрия Y^{3+} в позиции $4c$:

$$M - 4b\{\bar{1}\} : 1(1/2, 0, 0), 2(1/2, 0, 1/2), 3(0, 1/2, 1/2), 4(0, 1/2, 0), \quad (11.1)$$

$$R - 4c\{m_z\} : 5(x, y, 1/4), 6(-x, -y, 3/4), 7(x+1/2, -y+1/2, 3/4), 8(-x+1/2, y+1/2, 1/4). \quad (11.2)$$

Элементы симметрии в фигурных скобках означают локальную симметрию соответствующей позиции, операция $\bar{1}$ — пространственная инверсия, m_z — плоскость отражения, перпендикулярная оси Z [11]. Графическое представление группы $Pbnm$ дано на рисунке 11.1. Элементарная кристаллохимическая ячейка (совпадающая с магнитной) изображена на рисунке 11.2. В ней содержится четыре формулы RMO_3 , т. е. четыре иона M^{3+} (номера 1 – 4) и четыре иона R^{3+} (номера 5 – 8). На рисунке 11.2 показано также пространственное положение элементов группы $Pbnm$ — винтовых осей второго порядка 2_{1x} , 2_{1y} , 2_{1z} , инверсии $\bar{1}$ и плоскости отражения m_z . Выберем в качестве генераторов этой группы пространственную инверсию и любые две из трех винтовых осей. На рисунке представлены элементы симметрии группы $Pbnm$ так называемого нулевого блока, т. е. содержащие в обозначениях Вигнера–Зейтца только нетривиальные трансляции, если таковые имеются, или не содержащие трансляции. Под действием элемента нулевого блока $g = \{h/\tau_h\}$ атом с номером j нулевой ячейки переходит в общем случае в атом с номером i другой ячейки

$$g\mathbf{r}_j = \{h/\tau_h\} = h\mathbf{r}_j + \tau_h = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p(g, j), \quad (11.3)$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор атома в позиции i в нулевой ячейке, \mathbf{a}_p — возвращающая трансляция [7]. Перестановки атомов в позиции $4b$ под действием элементов симметрии пространственной группы $Pbnm$ можно получить, используя рисунок 11.2, либо воспользовавшись формулой (11.3) (табл. 11.1).

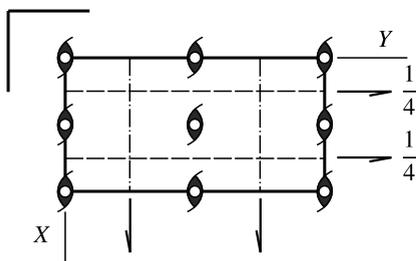


Рис. 11.1. Графическое представление группы $Pbnm$

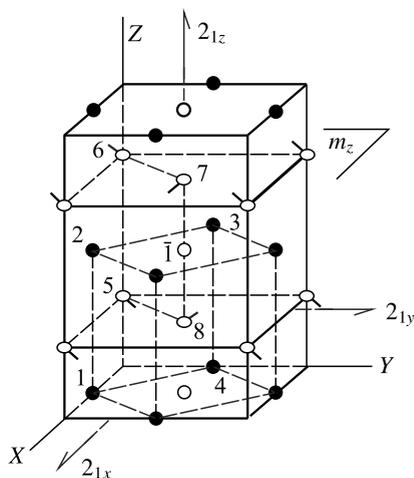


Рис. 11.2. Элементарная ячейка ортоферрита (ортохромита). Показаны позиции $4b$ (1 – 4) и $4c$ (5 – 8) [11]

В таблице 11.1 перестановок атомов указаны только номера позиций, в которые переходят атомы под действием элементов нулевого блока группы, а возвращающие трансляции, если таковые имеются опущены. Физически это вполне оправдано, поскольку позиция i иона во всех элементарных ячейках кристалла имеет одни и те же свойства.

Таблица 11.1

Перестановки атомов позиции $4b$ под действием генераторов пространственной группы $Pbnm$ [11]

g_F	1	2	3	4
$\bar{1}$	1	2	3	4
2_{1x}	4	3	2	1
2_{1y}	3	4	1	2
2_{1z}	2	1	4	3

Анализ коллинеарных ОМС проведем на основе векторных магнитных параметров порядка. Они имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_a &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, & \mathbf{L}_b &= \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \\ \mathbf{L}_c &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, & \mathbf{M} &= \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4, \end{aligned} \quad (11.4)$$

где \mathbf{M}_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — локальные намагнитченности подрешеток. Рассмотрим теперь преобразования векторов \mathbf{M} , \mathbf{L}_n ($n = a, b, c$) под действием элементов группы $Pbnm$, когда переставляются номера намагнитченностей магнитных подрешеток без изменения направлений векторов намагнитченности. Сделаем важное замечание, которое способствует пониманию того, каким образом данные о перестановках атомов под действием элементов пространственной группы (табл. 11.1) связаны с перестановочными преобразованиями магнитных параметров порядка. Магнитные атомы, находящиеся в позиции i в разных элементарных ячейках, образуют магнитную подрешетку с номером i . В общем случае, когда принимаются во внимание и тривиальные трансляции \mathbf{t}_n , равенство (11.3) трансформируется к виду

$$g\mathbf{r}_j = \{h/\mathbf{t}_n + \boldsymbol{\tau}_h\}\mathbf{r}_j = h\mathbf{r}_j + \boldsymbol{\tau}_h + \mathbf{t}_n = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p(g, j) + \mathbf{t}_n. \quad (11.5)$$

Исходя из равенства (11.5), можно сделать вывод о том, что в таблице 11.1 указаны также и перестановки магнитных подрешеток, связанных с различными позициями магнитных атомов в решетке, под действием элементов пространственной группы. Данное замечание относится к ситуации, когда магнитная и кристаллическая элементарные ячейки совпадают между собой, а магнитное упорядочение является коллинеарным.

ОМС называется четной относительно элемента симметрии g_F , если он связывает между собой магнитные ионы, принадлежащие к одной и той же подрешетке, или к подрешетке с одинаково ориентированными векторами намагнитченности [11]. Обозначим этот элемент симметрии через $g(+)$. Это означает, что элемент $g(+)$ не меняет векторы \mathbf{M} , \mathbf{L}_n по направлению. Если элемент g_F связывает ионы, принадлежащие подрешеткам с противоположно ориентированными намагнитченностями, он называется нечетным и обозначается как $g(-)$ [11]. Из таблицы 11.2 видно, что для ОМС, параметром порядка которой рассматриваем вектор \mathbf{L}_n , можно написать следующую комбинацию для генераторов группы, называемую шифром ОМС,

$$\text{ОМС } \bar{1}(+)2_x(+)2_y(-) : \mathbf{L}_a = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4. \quad (11.6)$$

Аналогично можно написать

$$\text{ОМС } \bar{1}(+)2_y(+)2_z(-) : \mathbf{L}_b = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \quad (11.7)$$

$$\text{ОМС } \bar{1}(+)2_x(-)2_z(+) : \mathbf{L}_c = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4, \quad (11.8)$$

$$\text{ОМС } \bar{1}(+)2_x(+)2_y(+) : \mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4. \quad (11.9)$$

Шифр ОМС используют при рассмотрении многих физических свойств антиферромагнетиков на основе кристаллохимической симметрии $G_F 1'$. Связь шифра с пространственной симметрией вытекает из построения и отражается в символе четности ОМС относительно элементов пространственной группы [11]. В выражениях для параметров порядка \mathbf{M} , \mathbf{L}_n содержится суммирование по всем атомам позиции $4b$ внутри элементарной магнитной ячейки. Поэтому перестановки атомов с точностью до возвращающих трансляций осуществляются в пределах этого набора, что и позволяет ограничиться только указанными выше векторами.

Как известно, обменный гамильтониан инвариантен относительно вращений всех спинов кристалла на любой угол вокруг выбранной оси, что приводит к дополнительному вырождению состояний по обменной энергии по сравнению с вырождением, отвечающим симметрии пространственной группы [7, 12]. Совокупность состояний кристалла (магнитных ориентационных состояний), принадлежащих к разным неприводимым представлениям пространственной группы, но имеющих одинаковую обменную энергию, образует обменный мультиплет, который должен отвечать неприводимому представлению группы симметрии обменного гамильтониана.

Симметрию обменного гамильтониана можно описать, рассматривая операции симметрии в спиновом и координатном пространствах. Соответствующая группа симметрии имеет вид [7] $G_F \times O_s \times I_s$, где O_s — группа вращений в спиновом пространстве, G_F — пространственная группа (ее элементы действуют только на координаты атомов), I_s — инверсионная группа в спиновом пространстве, содержащая два элемента — единичный и обращение спина.

Найдем связь между обменными мультиплетами и ОМС. Из приведенного примера напрашивается вывод об изоморфизме ОМС и обменных мультиплетов. Действительно, в обменном приближении поворот всех спинов на одинаковый угол относительно любой оси или их инверсия в спиновом пространстве не меняет относительной ориентации спинов, а значит, и обменную магнитную структуру. Выбор мультиплета и ОМС определяется лишь перестановкой атомов, что и означает наличие изоморфизма между ними. Если найден базисный вектор ОМС, то определен и базисный вектор изоморфного ей обменного мультиплета.

Из таблицы 11.2 видно, что вектор \mathbf{M} под действием генераторов группы G_F преобразуется тождественно сам через себя, т. е. он является базисной функцией единичного неприводимого представления группы симметрии обменного гамильтониана. Векторы \mathbf{L}_n ($n = a, b, c$) преобразуются сами через себя, но не тожде-

Таблица 11.2

Перестановочные преобразования магнитных параметров порядка

g_F	\vec{M}	\vec{L}_a	\vec{L}_b	\vec{L}_c
$\bar{1}$	\vec{M}	\vec{L}_a	\vec{L}_b	\vec{L}_c
2_{1x}	\vec{M}	\vec{L}_a	$-\vec{L}_b$	$-\vec{L}_c$
2_{1y}	\vec{M}	$-\vec{L}_a$	\vec{L}_b	$-\vec{L}_c$
2_{1z}	\vec{M}	$-\vec{L}_a$	$-\vec{L}_b$	\vec{L}_c

ственно, а значит, являются базисными функциями одномерных нетождественных неприводимых представлений группы симметрии обменного гамильтониана.

В концепции фазового перехода по одному неприводимому представлению [13] термодинамический потенциал, учитывающий только обменные взаимодействия, в квадратичном приближении по намагниченностям \mathbf{M}_i следует записывать через базисные функции обменных мультиплетов, поскольку переход должен происходить по неприводимому представлению группы симметрии обменного гамильтониана. С учетом изоморфизма между ОМС и обменными мультиплетами потенциал имеет вид

$$\Phi = J_0 M^2 + J_1 L_a^2 + J_2 L_b^2 + J_3 L_c^2. \quad (11.10)$$

Пусть выполняются условия

$$J_1 < 0, \quad J_0, J_2, J_3 > 0. \quad (11.11)$$

Тогда в рамках теории фазовых переходов Ландау имеем

$$\mathbf{L}_a \neq 0, \quad \mathbf{L}_b = \mathbf{L}_c = \mathbf{M} = 0. \quad (11.12)$$

Из последней системы уравнений получим, что $\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_4$, $\mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_3$, $\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2$, т. е. имеет место коллинеарная обменная магнитная структура с равными по модулю намагниченностями подрешеток. Возникающая в результате перехода структура является четной относительно инверсии. В этом состоянии в системе не может наблюдаться магнитоэлектрический эффект, но допустимо существование слабого ферромагнетизма и пьезомагнетизма.

Рассмотрим теперь позицию $4c$, для которой можно ввести базисные векторы

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \mathbf{M}_5 - \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_8, & \mathbf{g} &= \mathbf{M}_5 - \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_7 + \mathbf{M}_8, \\ \mathbf{c} &= \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_8, & \mathbf{f} &= \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_7 + \mathbf{M}_8. \end{aligned} \quad (11.13)$$

Перестановки атомов в позиции $4c$ под действием элементов пространственной группы $Pbnm$ приведены в таблице 11.3.

Таблица 11.3

Перестановки атомов в позиции $4c$

g_F	5	6	7	8
$\bar{1}$	6	5	8	7
2_{1x}	7	8	5	6
2_{1y}	8	7	6	5

Используя равенства (11.13) и таблицу 11.3, находим следующие шифры ОМС:

$$\begin{aligned} \text{ОМС } \bar{1}(-)2_x(+)2_y(-) &: \mathbf{a} = \mathbf{M}_5 - \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_8, \\ \text{ОМС } \bar{1}(+)2_z(+)2_x(-) &: \mathbf{c} = \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_7 - \mathbf{M}_8, \\ \text{ОМС } \bar{1}(-)2_y(+)2_z(-) &: \mathbf{g} = \mathbf{M}_5 - \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_7 + \mathbf{M}_8, \\ \text{ОМС } \bar{1}(+)2_x(+)2_y(+) &: \mathbf{f} = \mathbf{M}_5 + \mathbf{M}_6 + \mathbf{M}_7 + \mathbf{M}_8. \end{aligned} \quad (11.14)$$

Равенства (11.14) показывают, что в ортоалюминатах имеются структуры, нечетные относительно пространственной инверсии. Если в системе реализуются такие состояния, то в ней возможны магнитоэлектрический и фотогальванический эффекты, тогда как слабый ферромагнетизм и пьезомагнетизм отсутствуют.

11.2. Преобразования векторов антиферромагнетизма

Для анализа систем с дальним магнитным порядком используют представления пространственной группы $G_F 1'$, нечетные по отношению к операции инверсии времени. Фактически рассматривают симметрию по отношению к пространственной группе G_F , учитывая, что из величин, преобразующихся по нечетным представлениям, невозможно составить инварианты нечетного порядка [7, 14]. Группа $G_F 1'$ есть группа пространственной симметрии парамагнитной фазы. Появление дальнего магнитного порядка нарушает симметрию системы по отношению к этой группе. Поэтому возникает необходимость записи в явном виде энергии системы, материальных тензоров магнитных и других переменных как функций базисных ферромагнитных и антиферромагнитных векторов, нарушающих указанную симметрию. Эта функциональная зависимость представляется в виде инвариантного разложения в ряд по «нарушителям» симметрии [11]. Для построения инвариантных разложений необходимо знание правил преобразования переменных не только по отношению к вращениям и отражениям, но и к перестановкам атомов (магнитных моментов), осуществляемых элементами группы G_F .

Перестановочные преобразования сказываются только на векторах, определяющих антиферромагнитную структуру: векторах намагниченности подрешеток, либо при переходе к базисным векторам \mathbf{M} , \mathbf{L}_i только на векторах антиферромагнетизма \mathbf{L}_i . Рассмотрим преобразование векторов \mathbf{M} , \mathbf{L}_i под действием элементов пространственной группы, когда известен шифр ОМС. Определим действие элемента $g = \{h/\mathbf{t}_n + \boldsymbol{\tau}_h\}$ на вектор \mathbf{L}_i :

$$g(\mp)\mathbf{L}_i = \{h/\mathbf{t}_n + \boldsymbol{\tau}_h\}\mathbf{L}_i = \mp\delta_h h\mathbf{L}_i, \quad (11.15)$$

где знак минус или плюс соответствует четности элемента g , множитель δ_h равен единице для поворотных элементов первого рода и минус единице — для второго рода. Действие этого же элемента на вектор \vec{M} задается равенством

$$g(\mp)\mathbf{M} = \{h/\mathbf{t}_n + \boldsymbol{\tau}_h\}\mathbf{M} = \delta_h h\mathbf{M}. \quad (11.16)$$

Компоненты векторов \mathbf{M} , \mathbf{L}_i и \mathbf{f} , \mathbf{a} , \mathbf{g} , \mathbf{c} преобразуются сами через себя для каждого вектора в отдельности. Таким образом, на каждом из этих векторов реализуется некоторое неприводимое представление пространственной группы $Pbnm$,

Таблица 11.4

Базисные функции неприводимых представлений группы $Pbnm$ ($\mathbf{k} = 0$)

Представление	E	2_{1x}	2_{1y}	2_{1z}	$\bar{1}$	m_x	m_y	m_z	$4b$	$4c$	Норм. координаты
$\Gamma_1(A_g)$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	L_{ax}, L_{by}, L_{cz}	c_z	Q_g
$\Gamma_2(B_{3g})$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	M_x, L_{cy}, L_{bz}	f_x, c_y	Q_{3g}
$\Gamma_3(B_{2g})$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	L_{cx}, M_y, L_{az}	c_x, f_y	Q_{2g}
$\Gamma_4(B_{1g})$	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	L_{bx}, L_{ay}, M_z	f_z	Q_{1g}
$\Gamma_5(A_u)$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1		a_x, g_y	Q_u
$\Gamma_6(B_{3u})$	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1		P_x, g_z	Q_{3u}
$\Gamma_7(B_{2u})$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1		P_y, a_z	Q_{2u}
$\Gamma_8(B_{1u})$	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1		g_x, a_y, P_z	Q_{1u}

причем для векторов \mathbf{M} и \mathbf{f} эти представления эквивалентны. Если знаки характеристик одномерного неприводимого представления совпадают со знаками компонент одного из вышеуказанных векторов после действия элементов группы, то данная компонента является базисной функцией этого представления. Базисные функции для группы $Pbnm$ приведены в таблице 11.4.

В таблице 11.4 помимо базисных функций, связанных с магнитной подсистемой, приведены нормальные координаты колебаний решетки и компоненты электрической поляризации, преобразующиеся по соответствующим неприводимым представлениям.

11.3. Антиферромагнитный фотогальванический эффект

Фотогальванический эффект представляет собой генерацию постоянного электрического тока в среде в отсутствие внешних полей и пространственных неоднородностей [15], исследован подробно в немагнитных кристаллах без центра симметрии (ЦС). Отсутствие центра симметрии является важным обстоятельством, в этом случае детальное равновесие для прямых и обратных переходов электронов не выполняется [16]. Это приводит к изменению кинетических свойств кристаллов и, в частности, к тому, что направление фотоэлектрического тока определяется только симметрией кристалла.

Покажем, что в центроантисимметричных (ЦАС) антиферромагнетиках (АФ) может существовать антиферромагнитный фотогальванический эффект (АФФЭ). Наличие этого эффекта в ортоалюминатах и ряде других антиферромагнетиков можно понять из соображений симметрии. При записи инвариантных соотношений для материальных тензоров, энергии и так далее следует исходить из пространственной кристаллохимической симметрии, если нарушающий эту симметрию векторный параметр АФ порядка \mathbf{L} (вектор антиферромагнетизма) выделить в этих соотношениях в явном виде. Ситуация здесь напоминает таковую для магнитофотогальванического эффекта ([15], п. 1.9). Имеется, однако, весьма важное отличие, связанное с различными трансформационными свойствами вектора намагниченности \mathbf{M} , фигурирующего в [15], и \mathbf{L} вектора. Перестановки атомов, осуществляемые элементами группы G_F , не сказываются на векторе \mathbf{M} , тогда как для \mathbf{L} они могут влиять на трансформационные свойства существенным образом, что и приводит к принципиальному отличию ЦАС АФ от немагнитного кристалла без ЦС [15]. В ЦАС антиферромагнетиках преобразование вектора \mathbf{L} под действием операций симметрии может приводить к смене его знака. Это происходит в том случае, когда все магнитные атомы занимают одну и ту же кристаллографическую позицию, а операции кристаллохимической симметрии переводят атомы одной магнитной подрешетки в атомы другой подрешетки. В ЦАС антиферромагнетиках после магнитного упорядочения центр симметрии становится центром антисимметрии и справедливо равенство

$$\bar{1}\mathbf{L} = -\mathbf{L}. \quad (11.17)$$

Поэтому в таких антиферромагнетиках может существовать фотогальванический эффект.

Плотность генерируемого светом постоянного электрического тока можно записать в виде [17]

$$j_i = \beta_{ijkl} L_j e_k e_l^* J \quad (11.18)$$

(по дважды повторяющимся индексам проводится суммирование), где \mathbf{e} — единичный вектор поляризации световой волны, J — интенсивность света. Равенство (11.18) справедливо только в ЦАС АФ, для которых изменение знака \mathbf{j} в правой части под действием пространственной инверсии компенсируется, согласно (11.17), изменением знака \mathbf{L} в правой части.

Воспользуемся вещественностью плотности тока

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}^* \quad (11.19)$$

для определения свойств симметрии тензора β_{ijkl} . На основании равенства (11.19) получим

$$\beta_{ijkl} = \beta_{ijlk}^*, \quad (11.20)$$

откуда следует, что

$$\operatorname{Re} \beta_{ijkl} = \operatorname{Re} \beta_{ijlk} = \beta_{ijkl}^L, \quad \operatorname{Im} \beta_{ijkl} = -\operatorname{Im} \beta_{ijlk} = \beta_{ijm}^C \varepsilon_{mkl}, \quad (11.21)$$

где тензор β_{ijm}^C уже не обладает какими-либо общими свойствами при перестановке индексов и характеризуется лишь симметрией среды, ε_{mkl} — тензор Леви-Чивита. Выражение для плотности тока (11.18) с учетом равенств (11.21) принимает вид

$$j_i = \left(\beta_{ijkl}^L e_k e_l^* + i \beta_{ijm}^C [\vec{e} \vec{e}^*]_m \right) L_j J. \quad (11.22)$$

Второе слагаемое в равенстве (11.22) отлично от нуля только при комплексном векторе поляризации, т. е. для эллиптически поляризованного света, а первое слагаемое

$$j_i^L = \beta_{ijkl}^L e_k e_l^* L_j J = \frac{1}{2} \beta_{ijkl}^L (e_k e_l^* + e_k^* e_l) L_j J \quad (11.23)$$

отлично от нуля как при эллиптической, так и при линейной поляризации света. Назовем ток (11.23) в последнем случае линейным антиферромагнитным фотогальваническим током. Тогда равенство (11.23) приобретает вид

$$j_i^L = \beta_{ijkl}^L e_k e_l L_j J. \quad (11.24)$$

Тензор β_{ijkl}^L симметричен относительно перестановки двух последних индексов. По симметрии β_{ijkl}^L совпадает с тензором пьезомагнетизма, явный вид которого для различных пространственных групп приведен в [18].

Остановимся на некоторых конкретных АФ, где данный эффект может наблюдаться. В немагнитных кристаллах фотогальванический ток обнаружен в полупроводниках с широкой запрещенной зоной, в пьезоэлектриках и сегнетоэлектриках, где собственная проводимость мала. В связи с этим можно предполагать, что АФФЭ можно наблюдать в непроводящих ЦАС АФ кристаллах.

11.3.1. Антиферромагнетики, в которых может наблюдаться антиферромагнитный фотогальванический эффект

В работе [17] были проанализированы условия возникновения линейного АФФЭ в ромбическом кристалле Cr_2O_3 и некоторых кристаллах тетрагональной сингонии: трирутилы (пространственная группа $P4_2/mnm = D_{4h}^{16}$): Fe_2TeO_6 ($T_N = 219$ K) с ОМС $\bar{1}(-)4_z(+)-2_d(-)$, $\mathbf{L} \parallel \mathbf{z}$ (легкая ось), Cr_2TeO_6 ($T_N = 105$ K) с ОМС $\bar{1}(-)4_z(+)-2_d(-)$ и $\mathbf{L} \perp \mathbf{z}$, Cr_2WO_6 ($T_N = 69$ K) и V_2WO_6 ($T_N = 370$ K) с вектором $\mathbf{L} \perp \mathbf{z}$, ОМС $\bar{1}(-)4_z(-)-2_d(-)$; P3 ортофосфаты и ортованадаты типа DyPO_4

($T_N = 3.4$ К) и $GdVO_4$ ($T_N = 2.4$ К) (пространственная группа $I4_2/amd = D_{4h}^{19}$), имеющие ОМС $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(\mp)$ и $\mathbf{L} \parallel \mathbf{z}$. Было показано, что на антиферромагнитный фотогальванический эффект в АФ влияет не только кристаллохимическая симметрия кристалла, но и его и магнитное состояние. Так в зависимости от ОМС и ориентации вектора \mathbf{L} для кристаллов с одной и той же кристаллохимической симметрией могут существенно различаться направления фототоков, или же в одном кристалле фототок отличен от нуля, а в другом отсутствует.

Отметим, что анализ проведен для случая однодоменного образца. Очевидно, в многодоменном образце АФФЭ может исчезать за счет изменения направления тока при смене направления вектора \mathbf{L} . Например, в легкоплоскостных тетрагональных АФ могут существовать 180-градусные и 90-градусные домены. Чтобы ликвидировать последние и сделать образец однодоменным, необходимо провести отжиг в скрещенных магнитном и электрическом полях, поскольку за счет магнитоэлектрического взаимодействия установится наиболее энергетически выгодное состояние с одинаковой ориентацией \mathbf{L} по всему кристаллу, а магнитное поле подавит 90-градусные домены.

В работе [19] рассматривали как линейный, так и циркулярный АФФЭ в ортоалюминатах $GdAlO_3$, $DyAlO_3$ и $TbAlO_3$, где была принята во внимание неколлинеарная ОМС с четырьмя магнитными подрешетками с ориентационным состоянием $a_x g_y$ [20, 21].

11.3.2. Микроскопические механизмы антиферромагнитного фотогальванического эффекта

Взаимодействие электронов с фононами как одна из возможных причин возникновения фототока в пьезоэлектриках исследована в [22]. Было установлено, что существенную роль в этом взаимодействии играет его дальнедействующая часть, возникающая из-за поляризации решетки при распространении фононов. Рассмотрим один из возможных микроскопических механизмов возникновения АФФЭ — фононный.

В ЦАС АФ пьезоэффект отсутствует (при наличии центра антисимметрии) и, казалось бы, фононный механизм не работает. Однако в этих кристаллах имеет место магнитоэлектрический эффект, который может приводить к поляризации решетки [23]. Если фототок распространяется в системе в направлении внешнего магнитного поля, то последнее непосредственно не сказывается на фототоке. В работе [23] было показано, что в ЦАС АФ антиферромагнитный фотогальванический эффект может быть обусловлен рассеянием носителей тока на фононах — реализуется фононный механизм.

В работах [24, 25] большое внимание уделено изучению токовых состояний в «экситонных» диэлектриках в связи с исследованием сильных электрон-дырочных корреляций. Показано, что на микроскопическом уровне объемный фотогальванический эффект возникает при наличии мнимой части синглетного параметра порядка, что макроскопически эквивалентно наличию у среды антисимметричных компонент магнитоэлектрического тензора (горионного момента). Появление таких компонент магнитоэлектрического тензора в тетрагональных кристаллах возможно, если их класс магнитной симметрии D_{4h} (C_{4v}) [26]. Однако редкоземельные фосфаты и ванадаты, в которых фототок распространяется вдоль главной оси, обладают магнитной симметрией D_{4h} (D_{2d}). Таким образом, в этих кристаллах отсутствуют

эффекты, связанные с электрон-дырочными корреляциями и приводящие к возникновению фотогальванических токов.

В орторомбических кристаллах появление антисимметричных компонент магнитоэлектрического тензора возможно, если магнитная точечная симметрия основного состояния есть D_{2h} (C_{2v}). В рассмотренных ортоалюминатах основное состояние имеет симметрию D_{2h} (D_2). Поэтому и здесь механизмы возникновения фототока, связанные с электрон-дырочными корреляциями, не реализуются.

Отметим, что в $GdAlO_3$ спин-флоп переход во внешнем магнитном поле, параллельном оси X , происходит в состояние a_z , которое характеризуется точечной магнитной симметрией D_{2h} (C_{2v}). Если магнитное поле не слишком сильно влияет на электрон-дырочное спаривание, по-видимому, возможна реализация механизма фотогальванического эффекта, предложенного в работах [24,25]. В ортоалюминатах $DyAlO_3$ и $TbAlO_3$ во внешнем магнитном поле имеет место переход в промежуточное состояние, в котором появляются недиагональные компоненты магнитоэлектрического тензора α_{13} , α_{31} [11]. Поэтому, если из экспериментальных данных будет следовать, что $\alpha_{13} = -\alpha_{31}$, то можно считать, что в этих ортоалюминатах в промежуточном состоянии картина появления фотогальванического эффекта, найденная в [24,25], также может работать.

11.4. Взаимодействие магнонов с оптическими фононами в орторомбических кристаллах

Магнитоупругие явления относятся к числу хорошо изученных разделов физики магнитных явлений [11,27]. Однако до сих пор упругую систему описывали с помощью тензора деформации (или тензора дисторсии). Такой подход приемлем для описания магнитострикции и магнитоакустических свойств магнетиков. Учет магнитоупругой связи может иметь большое значение в электродинамике магнитоупорядоченных сред, в частности, в магнитооптике, в области структурных фазовых переходов типа смещения, в которых переход происходит путем размягчения одной из оптических фононных мод кристалла.

Для оптических фононов определяющую роль играют относительные смещения атомов внутри элементарной ячейки кристалла, которые невозможно охарактеризовать тензором деформации [10]. По этой причине оптические фононы следует описывать на языке атомных смещений, обладающих при действии элементов кристаллохимической симметрии другими трансформационными свойствами, нежели компоненты тензора деформаций.

11.4.1. Ортоферриты

Проанализируем взаимодействие магнонов с оптическими фононами в редкоземельных ортоферритах. Согласно экспериментальным данным (глава 6 в монографии [11]) ОМС подрешеток железа в основном состоянии описывается шифром $\bar{1}(+)2_y(+)-2_z(-)$ и задается вектором L_b (11.7). В основном состоянии вектор ориентирован вдоль оси X , т. е. это состояние характеризуется представлением Γ_4 (табл. 11.4) группы $Pbnt$. В обменном приближении $L_c = L_a = 0$, но за счет релятивистских взаимодействий, характеризуемых инвариантами вида

$$L_{bx}L_{ay}, \quad L_{bx}M_z, \quad L_{ay}M_z, \quad (11.25)$$

К вектору $\mathbf{L}_b \parallel X$ примешиваются $\mathbf{L}_a \parallel Y$ и $\mathbf{M} \parallel Z$ (причем $|\mathbf{L}_a|, |\mathbf{M}| \ll |\mathbf{L}_b|$). В результате появляется слабо ферромагнитная структура L_{bx}, L_{ay}, M_z . В дальнейшем будем рассматривать взаимодействие оптических фононов с магнонами, поэтому в соответствии с [11] найдем динамические магнитные переменные, которые определяют колебания спинов относительно основного состояния Γ_4 . Динамические переменные являются базисными функциями таких представлений Γ_n и $\Gamma_{n'}$ пространственной группы $Pbnm$, прямое произведение которых $\Gamma_n \times \Gamma_{n'}$ содержит представление Γ_4 . Эти базисные функции реализуют так называемое спин-волновое представление $\Gamma_{nn'}$. Данное правило работает только для одномерных представлений и фактически рассматриваются слабые отклонения спинов от положения равновесия.

Для фазы Γ_4 имеется одно спин-волновое представление Γ_{58} , для которого динамическими переменными являются величины a_x, g_y, g_x, a_y , описывающие колебания спинов только редкоземельной подсистемы ортоферритов. Два других спин-волновых представления Γ_{14} и Γ_{23} включают динамические переменные, относящиеся как к редкоземельной, так и железной подсистеме ортоферритов. Рассмотрим для простоты задачи только взаимодействие оптических фононов с магнонами, относящимися к представлению Γ_{58} .

Описание оптических упругих мод колебаний выполним с помощью нормальных мод Q . Для представлений Γ_1 и Γ_5 эти моды соответственно обозначены в таблице 11.4 как Q_g и Q_u . Индекс g относится к колебаниям, не меняющим знак при пространственной инверсии, индекс u соответствует полярным оптическим модам, меняющим знак при пространственной инверсии. Индекс $i = 1, 2, 3$ в обозначениях мод Q_{ig} и Q_{iu} нумерует оставшиеся нормальные моды. Приведенные индексы u мод нормальных колебаний соответствуют обозначениям неприводимых представлений в книге [28].

11.4.2. Связанные колебания магнонов и оптических фононов в ортоферритах

Рассмотрим взаимодействие магнонов, относящихся к спин-волновому представлению Γ_{58} , с полярными оптическими фононами, связанными с нормальной модой Q_{1u} . Эта мода меняет знак при пространственной инверсии и может взаимодействовать с электрическим полем \mathbf{E} . Гамильтониан, описывающий такое взаимодействие, представляется в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{me}. \quad (11.26)$$

Слагаемое

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_{\text{Fe-Fe}} + \mathcal{H}_{\text{Fe-R}} + \mathcal{H}_{\text{R-R}} \quad (11.27)$$

характеризует магнитную подсистему и включает в себя взаимодействие ионов Fe между собой ($\mathcal{H}_{\text{Fe-Fe}}$), взаимодействие ионов железа с редкоземельными ионами ($\mathcal{H}_{\text{Fe-R}}$), взаимодействие редкоземельных ионов ($\mathcal{H}_{\text{R-R}}$). Обменная структура характеризуется оператором $\hat{\mathbf{L}}_b$, определяемым через спиновые операторы $\hat{\mathbf{S}}_\mu$

$$\hat{\mathbf{S}}_\mu = \sum_m \hat{\mathbf{S}}_{\mu m}, \quad (11.28)$$

где m — номер элементарной ячейки, $\mu = 1, 2, 3, 4$ — номер позиции иона железа в элементарной ячейке, по той же формуле (11.7), что и для среднего значения \mathbf{L}_b .

Операторы типа $\hat{L}_{b\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) получили в литературе название неприводимых векторных операторов [29], поскольку их средние значения преобразуются по неприводимым представлениям группы $Pbnm$. Аналогичная связь имеет место и для других векторных операторов и их средних значений подрешеток железа. Операторы $\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{g}}, \hat{\mathbf{c}}, \hat{\mathbf{f}}$ являются линейными комбинациями операторов $\hat{\mathbf{S}}_v$,

$$\hat{\mathbf{S}}_v = \sum_m \hat{\mathbf{S}}_{vm}, \quad (11.29)$$

где индекс v ($v = 5, 6, 7, 8$) задает номер позиции редкоземельного иона в элементарной ячейке, смысл индекса m остается прежним, и выражаются через операторы $\hat{\mathbf{S}}_v$ так же, как их средние значения (11.14). В силу выполнения условия

$$L_{bx} \gg L_{ay}, M_z, f_z \quad (11.30)$$

в наших расчетах среднее значение оператора L_{bx} считается константой, определяемой из условия минимума среднего значения оператора $\mathcal{H}_{\text{Fe-Fe}}$ по основному состоянию, что позволяет не конкретизировать явный вид этого гамильтониана, поскольку динамическими переменными задачи являются операторы $\hat{a}_x, \hat{g}_y, \hat{g}_x, \hat{a}_y$, характеризующие редкоземельную подсистему.

Оператор \mathcal{H}_{R-R} , на основании данных таблицы 11.4, может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{R-R} = W_{xx}\hat{g}_x^2 + Y_{yy}\hat{a}_y^2 + Y_{xy}\hat{g}_x\hat{a}_y + W_{yy}\hat{g}_y^2 + Y_{xx}\hat{a}_x^2 + W_{xy}\hat{a}_x\hat{g}_y + U_{zz}\hat{f}_z^2. \quad (11.31)$$

В равенстве (11.31) неприводимые векторные операторы преобразуются по тем же неприводимым представлениям группы симметрии системы, что и их средние значения. Величины W_{ij}, Y_{ij} ($i, j = x, y$) и U_{zz} являются константами.

Взаимодействие ионов Fe с редкоземельными ионами представляется выражением

$$\mathcal{H}_{\text{Fe-R}} = P_{xz}\hat{L}_{bx}\hat{f}_z + P_{yz}\hat{L}_{ay}\hat{f}_z + P_{zz}\hat{M}_z\hat{f}_z, \quad (11.32)$$

где P_{iz} ($i = x, y, z$) — некоторые постоянные.

Знание динамических переменных, существенных для нашей задачи, позволяет не включать в рассмотрение оставшиеся компоненты операторов $\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{g}}, \hat{\mathbf{c}}, \hat{\mathbf{f}}, \hat{\mathbf{L}}_a, \hat{\mathbf{L}}_b, \hat{\mathbf{L}}_c, \hat{\mathbf{M}}$.

Оператор, учитывающий взаимодействие спиновых степеней свободы с оптическими фононами, имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{mc}} = & \varsigma_1 \hat{L}_{bx} \hat{g}_y \hat{Q}_{1u} + \varsigma_2 \hat{L}_{bx} \hat{a}_x \hat{Q}_{1u} + \varsigma_3 \hat{L}_{ay} \hat{a}_x \hat{Q}_{1u} + \varsigma_4 \hat{L}_{ay} \hat{g}_y \hat{Q}_{1u} + \\ & + \varsigma_5 \hat{M}_z \hat{a}_x \hat{Q}_{1u} + \varsigma_6 \hat{M}_z \hat{g}_y \hat{Q}_{1u} + \varsigma_7 \hat{f}_z \hat{g}_y \hat{Q}_{1u} + \varsigma_8 \hat{f}_z \hat{a}_x \hat{Q}_{1u}. \end{aligned} \quad (11.33)$$

Гамильтониан решетки, с учетом только оптической моды Q_{1u} , в гармоническом приближении выражается как

$$\mathcal{H}_Q = \hbar\omega_{1u}(b_{1u}^\dagger b_{1u} + 1/2), \quad (11.34)$$

где ω_{1u} — частота оптической моды с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$; b_{1u}^\dagger, b_{1u} — операторы рождения и уничтожения оптического фонона с этой частотой, а оператор нормальной координаты этой моды

$$\hat{Q}_{1u} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_{1u}}}(b_{1u}^\dagger + b_{1u}) \quad (11.35)$$

преобразуется по представлению Γ_8 таблицы 11.4.

Вслед за авторами работы [29] будем считать, что уравнения движения для неприводимых векторных операторов $\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{g}}, \hat{\mathbf{f}}, \hat{\mathbf{L}}_a, \hat{\mathbf{L}}_b, \hat{\mathbf{M}}$, а также операторов рождения и уничтожения фононов имеют стандартный вид ($\hbar = 1$)

$$\hat{a}\hat{a} = [\hat{a}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (11.36)$$

где \hat{a} — один из неприводимых векторных операторов. Таким образом, рассматриваются лишь однородные связанные колебания спинов и решетки. Ограничимся линейным приближением по динамическим переменным, т. е. произведение двух операторов после коммутирования запишем по схеме [29]

$$\hat{a}\hat{b} \rightarrow \hat{a}b + \hat{a}b, \quad (11.37)$$

где a, b — средние значения операторов \hat{a}, \hat{b} соответственно. Коммутационные соотношения имеют вид

$$[\hat{a}_x, \hat{a}_y] = [\hat{g}_x, \hat{g}_y] = i\hat{f}_z, \quad [\hat{f}_z, a_y] = -ia_x, \quad [\hat{f}_z, \hat{g}_y] = -ig_x, \quad (11.38)$$

Остальные соотношения получают циклической перестановкой индексов. Уравнения движения, получаемые с использованием приближения (11.37), имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{a}_x &= B\hat{a}_y + Y_{xy}^R f_z^0 \hat{g}_x, & \hat{a}_y &= D\hat{a}_x - W_{xy}^R f_z^0 \hat{g}_y - \xi_2 f_z^0 (b_{1u}^\dagger + b_{1u}), \\ \hat{g}_x &= C\hat{g}_y + W_{xy}^R f_z^0 \hat{a}_x + \xi_1 f_z^0 (b_{1u}^\dagger + b_{1u}), & \hat{g}_y &= A\hat{g}_x - Y_{xy}^R f_z^0 \hat{a}_y, \\ i\hat{b}_{1u} &= \omega_{1u} \hat{b}_{1u} + \xi_1 \hat{g}_y + \xi_2 \hat{a}_x, & i\hat{b}_{1u}^\dagger &= -\omega_{1u} \hat{b}_{1u}^\dagger - \xi_1 \hat{g}_y - \xi_2 \hat{a}_x, \end{aligned} \quad (11.39)$$

Здесь

$$\begin{aligned} A &= 2U_{zz}^R f_z^0 - 2W_{xx}^R f_z^0 + Q, & B &= 2Y_{yy}^R f_z^0 - U_{zz}^R f_z^0 - Q, \\ C &= (2W_{yy}^R - U_{zz}^R) f_z^0 - Q, & D &= 2(U_{zz}^R - Y_{xx}^R) f_z^0 - Q, \\ Q &= P_{xz} L_{bx}^0 + P_{yz} L_{ay}^0 + P_{zz} M_z^0, \\ \xi_1 &= \sqrt{\frac{1}{\omega_{1u}}} (\varsigma_1 L_{bx}^0 + \varsigma_4 L_{ay}^0 + \varsigma_6 M_z^0 + \varsigma_7 f_z^0), \\ \xi_2 &= \sqrt{\frac{1}{\omega_{1u}}} (\varsigma_2 L_{bx}^0 + \varsigma_3 L_{ay}^0 + \varsigma_5 M_z^0 + \varsigma_8 f_z^0). \end{aligned} \quad (11.40)$$

Из системы уравнений (11.39) получаем дисперсионное уравнение, описывающее связанные колебания магнов и оптических фононов

$$\begin{aligned} (\omega_{1u} - \omega) \xi_1 \xi_2 f_z^0 \{ & A[\omega^2 + B(W_{xy}^R f_z^0 + D)] + Y_{xy}^R f_z^0 (\omega^2 + Y_{xy}^R f_z^0 [W_{xy}^R f_z^0 + D]) \} + \\ & + (\omega - \omega_{1u}) \xi_2^2 f_z^0 \{ \omega^2 [B - Y_{xy}^R f_z^0] + (C - W_{xy}^R f_z^0)(AB + [Y_{xy}^R f_z^0]^2) \} + \\ & + (\omega + \omega_{1u}) \xi_2^2 f_z^0 \{ \omega^2 [A + Y_{xy}^R f_z^0] + [W_{xy}^R f_z^0 + D][(Y_{xy}^R f_z^0)^2 + AB] \} + \\ & + (\omega + \omega_{1u}) \xi_1 \xi_2 f_z^0 \{ \omega^2 [B - Y_{xy}^R f_z^0] + [W_{xy}^R f_z^0 - C][AB + (Y_{xy}^R f_z^0)^2] \} + \\ & + (\omega^2 - \omega_{1u}^2)(\omega^2 - \omega_{s1}^2)(\omega^2 - \omega_{s2}^2) = 0. \end{aligned} \quad (11.41)$$

В уравнении (11.41) ω_{s1} и ω_{s2} — частоты двух ветвей спиновых волн, определяемых из равенства

$$\omega_{s1,2}^2 = \gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - [CD + (W_{xy}^R f_z^0)^2][AB + (Y_{xy}^R f_z^0)^2]}, \quad (11.42)$$

$$\gamma = BD - AC - 2Y_{xy}^R W_{xy}^R (f_z^0)^2.$$

Эти значения частот впервые найдены в работе [29]. Для упрощения уравнения (11.41) положим, что константы ξ_1 и ξ_2 одного порядка величины, $\xi_1 \approx \xi_2 \approx \xi$.

$$(\omega^2 - \omega_{1u}^2)(\omega^2 - \omega_{s1}^2)(\omega^2 - \omega_{s2}^2) + 2\omega^2 \omega_{1u} \xi^2 (f_z^0)^2 (A - B) + [AB + (Y_{xy}^R f_z^0)^2][2W_{xy}^R f_z^0 + D - C] = 0. \quad (11.43)$$

Уравнение (11.43) является кубическим относительно квадрата частоты ω^2 и имеет громоздкое решение в радикалах. Для определения характера взаимодействия между магнами и фононами предположим, что частота ω слабо отличается от частоты ω_{1u} и выполняется условие $\omega = \omega_{1u} + \delta_{1u}$. Тогда для поправки δ_{1u} имеем выражение

$$\delta_{1u} = -\{(\omega_{1u}^2 - \omega_{s1}^2)(\omega_{1u}^2 - \omega_{s2}^2)\}^{-1} \times \xi^2 f_z^0 [\omega_{1u}^2 (A - B) + (AB + [Y_{xy}^R f_z^0]^2)(2W_{xy}^R f_z^0 + D - C)]. \quad (11.44)$$

При получении выражения (11.44) предполагали, что вдали от резонансных частот $\omega_{1u} = \omega_{s1}$ или $\omega_{1u} = \omega_{s2}$ выполняется неравенство

$$(\omega_{1u}^2 - \omega_{s1}^2)(\omega_{1u}^2 - \omega_{s2}^2) \gg 2\xi^2 f_z^0 \omega_{1u} (A - B).$$

Если выполняется условие

$$(\omega_{1u}^2 - \omega_{s1}^2)(\omega_{1u}^2 - \omega_{s2}^2) \ll 2\xi^2 f_z^0 \omega_{1u} (A - B),$$

поправка $\delta_{1u} \propto \omega_{1u}/2$. Это условие противоречит исходному предположению о малости поправки δ_{1u} к невозмущенной частоте фононов ω_{1u} . Частотная зависимость поправки δ_{1u} имеет резонансный характер, благодаря наличию в (11.44) множителя $\{(\omega_{1u}^2 - \omega_{s1}^2)(\omega_{1u}^2 - \omega_{s2}^2)\}^{-1}$. Таким образом, не только при взаимодействии с магнами акустических фононов, но и оптических фононов должен наблюдаться магнитоакустический резонанс.

До сих пор мы рассматривали свойства таких магнитных систем, в которых неприводимые представления федоровских пространственных групп были одномерными, а волновой вектор описываемой магнитной структуры был равен нулю. Перейдем к случаям, когда волновой вектор структуры отличен от нуля и связан с несоизмеримыми магнитными фазами. Теоретико-групповые методы позволяют описать, в результате каких фазовых переходов второго рода могут возникнуть те или иные несоизмеримые магнитные структуры.

11.5. Несоизмеримые магнитные структуры

Пусть из экспериментальных (нейтронографических) данных определен волновой вектор магнитной структуры, возникающей в результате перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу при температурах, отличных от абсолютного нуля. Необходимо описать возможные магнитные фазы, которые могут появиться в результате фазовых переходов второго рода из парамагнитной в магнитную структуру с найденным волновым вектором. Пространственная группа симметрии парамагнитной фазы также считается известной. Такие задачи часто приходится рассматривать при исследовании сложных магнитных структур.

В литературе подробно исследованы два различных типа несоизмеримых структур. Ограничимся рассмотрением магнитных переходов в несоизмеримые структуры из парамагнитной фазы. К первому типу относятся «истинные» [30] несоизмеримые магнитные структуры, для которых эффективный гамильтониан системы не содержит слагаемых, линейных по градиентам параметра порядка, а волновой вектор несоизмерим с вектором обратной решетки и непрерывно изменяется с температурой и давлением в окрестности фазового перехода [31–34]]. Исчезновение слагаемых, линейных по градиентам параметра порядка с точки зрения симметрии системы в несоизмеримых структурах этого типа происходит случайным образом. Условие, при котором это исчезновение становится возможным, получило название «слабого условия Лифшица» [34]. Одна из первых работ, в которой переход в «истинную» несоизмеримую фазу рассматривали в рамках теории Ландау, была выполнена Ковалевым [35]. В этой работе было сформулировано утверждение, что наиболее правильным подходом к изучению таких переходов является разложение плотности магнитного момента по функциям, связанным с волновым вектором магнитной структуры, определяемым экспериментально. В работе [31] проведен ренормгрупповой анализ перехода в истинную несоизмеримую структуру для изотропной системы, описываемой скалярным параметром порядка, эффективный гамильтониан которой содержал билинейные члены по градиентам параметра порядка и вторым пространственным производным от этого параметра. В работах [32,33] в рамках теории Ландау рассмотрены переходы в несоизмеримые магнитные структуры для однокомпонентного и двухкомпонентного параметра порядка, отвечающие одноосному магнетику и магнетику типа легкая плоскость, соответственно. В монографии [36] также были рассмотрены переходы в несоизмеримые структуры в случае отсутствия инвариантов Лифшица. Обратим внимание на следующее обстоятельство. Для истинной несоизмеримой фазы трансляционная часть группы волнового вектора не приводит к новым инвариантам, отличным от тех, которые обусловлены вращательной составляющей элементов группы волнового вектора, а значит, и пространственной группы кристалла.

Дзялошинский в работе [37] показал, что может реализоваться ситуация, когда волновой вектор магнитной структуры связан рациональными индексами m/n (m, n — целые, $m < n$) с вектором обратной решетки. В этом случае трансляционная симметрия может привести к инвариантам нового вида, пропорциональным компонентам параметра порядка в степени n . Наличие этих инвариантов и инвариантов Лифшица приводит к тому, что изменение периода магнитной структуры с температурой оказывается скачкообразным и осуществляется каждый раз путем фазового перехода первого рода, т. е. возникает «чертова лестница» [38–41]. Отметим работу [39], в которой была проанализирована аналитически и численно несоизмеримая структура в изинговской модели с конкурирующими обменными взаимодействиями для первых и вторых соседей. Было показано, что модель допускает существование неограниченного числа соизмеримых фаз. Ширина соизмеримых фаз высокого порядка должна быть очень малой, и нет возможности положительной идентификации «чертовой лестницы» экспериментально. Вблизи температуры перехода все соизмеримые фазы являются узкими, а система оказывается неотличимой от несоизмеримой фазы.

В работах [14, 42] при симметричном анализе фазовых переходов второго рода было предложено раскладывать среднюю плотность магнитного момента $\mathbf{M}(\mathbf{r})$

по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии парамагнитной (высокосимметричной) фазы, соответствующих волновому вектору возникающей магнитной структуры. Группа симметрии парамагнитной фазы есть $G \times 1'$, где $1'$ — операция инверсии времени. Обозначая через φ волновые функции, осуществляющие эти представления, можем написать

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha} \mathbf{e}_\alpha \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (11.45)$$

где \mathbf{e}_α — аксиальные орты, $\alpha = x, y, z$. Индекс i здесь в общем случае совокупность трех индексов (\mathbf{k}, m, ν): \mathbf{k} — вектор звезды $\{\mathbf{k}\}$ представления, m — номер неприводимого представления, связанного с вектором \mathbf{k} , ν — номер функции этого представления [14]. Элемент $g \in G \times 1'$ преобразует орты \mathbf{e}_α по псевдовекторному представлению V' , тогда как функции $\varphi_i(\mathbf{r})$ преобразуются по некоторому НП группы $G \times 1'$. В дальнейшем вместо группы $G \times 1'$ рассматривается группа G и принимается во внимание, что компоненты параметра порядка входят в выражение для эффективного гамильтониана только в четных степенях. Так как пространство величин $\mathbf{e}_\alpha \varphi_i$ преобразуется по представлениям $V' \otimes D^{(\nu)}$, то их можно разложить по НП группы G , а само разложение плотности магнитного момента произвести по базисным функциям НП этой группы, выраженным через величины $\mathbf{e}_\alpha \varphi_i$. Таким образом, для определения магнитной структуры, возникающей в результате перехода, нам необходимо прежде всего построить это разложение.

11.5.1. Разложение плотности магнитного момента в FeGe_2

Проведем разложение плотности магнитного момента на примере соединения FeGe_2 [43]. Из нейтронографических данных [44] известно, что волновой вектор магнитной структуры равен $\mathbf{k} = (2\mu/\tau, 0, 0)$, $2\mu \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Согласно монографии Ковалева [8], это есть четырехлучевая звезда $\mathbf{k}_6 = \mu(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$, где \mathbf{b}_i ($i = 1, 2, 3$) — векторы обратной решетки. В работах [45, 46] показано, что кристаллическая симметрия парамагнитной фазы соединения FeGe_2 характеризуется пространственной группой $I4/mcm$ (D_{4h}^{18}). Ионы железа занимают позицию $2a$. Заметим, что далее рассмотрим примитивную ячейку кристалла и для описания группы используем установку, данную в монографии Ковалева [8]. Векторы основных периодов примитивной ячейки равны

$$\mathbf{a}_1 = (\tau, -\tau, \tau_z) = (1, -1, 1), \quad \mathbf{a}_2 = (-\tau, \tau, \tau_z) = (-1, 1, 1), \quad \mathbf{a}_3 = (\tau, \tau, -\tau_z) = (1, 1, -1), \quad (11.46)$$

где 2τ — длина периодов вдоль осей X, Y системы координат, $2\tau_z$ — вдоль оси Z . Вторые равенства в уравнениях (11.46) задают краткую запись основных периодов, в которой приводятся нетривиальные трансляции элементов пространственной группы. Возникновение при температуре 290 К дальнего магнитного порядка, несоизмеримого с периодами кристаллической решетки, не сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки [44, 47]. Группа симметрии волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$ имеет следующие элементы в представлении Вигнера—Зейтца помимо единичного

$$g_2 = (h_2/0 \ 0 \ 0), \quad g_{27} = (h_{27}/0 \ 0 \ 1), \quad g_{28} = (h_{28}/0 \ 0 \ 1), \quad (11.47)$$

где h_2 — поворот на 180° вокруг оси X , $h_{27} = m_y$ — плоскость отражения, перпендикулярная оси Y , $h_{28} = m_z$ — плоскость отражения, перпендикулярная оси Z ,

(001) = $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$ — нетривиальная трансляция вдоль главной оси кристалла в сокращенных обозначениях. Волновому вектору \mathbf{k} соответствует четыре неприводимых представления пространственной группы, которые можно построить, зная неприводимые нагруженные представления группы волнового вектора, приведенные в монографии [8]. Представления приведены в таблице 11.5.

Таблица 11.5
Неприводимые проективные (нагруженные) представления пространственной группы $I4/mcm (D_{4h}^{18})$ для волнового вектора $\mathbf{k} = (2\pi\mu/\tau, 0, 0)$

Представление	h_2	h_{27}	h_{28}
τ_1	1	1	1
τ_2	1	-1	-1
τ_3	-1	1	-1
τ_4	-1	-1	1

Представление группы волнового вектора $d^{(k),\tau_i}(g)$ для элемента $g = \{h/\tau_h + \mathbf{t}_n\}$ задается равенством

$$d^{(k),\tau_i}(g) = \tau_i(h) \exp(-i\mathbf{k}(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{t}_n)), \quad (11.48)$$

где $\tau_i(h)$ — проективное представление. Полное представление пространственной группы $D^{(k),\tau_i}(g)$ определяется через представление группы волнового вектора по формуле [3, 8]

$$D_{Li,Mj}^{(k),\tau_i} = d_{ij}^{(k),\tau_i}(g_L^{-1} g g_M) \begin{cases} 1, & g_L^{-1} g g_M \in G_k, \\ 0, & g_L^{-1} g g_M \notin G_k, \end{cases} \quad (11.49)$$

$$g \in D_{4h}^{18}, \quad g_L \mathbf{k} = \mathbf{k}_L, \quad g_M \mathbf{k} = \mathbf{k}_M, \quad g \mathbf{k}_L = \mathbf{k}_M. \quad (11.50)$$

В равенстве (11.50) $\mathbf{k}_L, \mathbf{k}_M$ — лучи звезды волнового вектора \mathbf{k} . Представление полной пространственной группы, связанное с τ_1 , описывается матрицами

$$D^{(k)\tau_1}(g_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{(k)\tau_1}(g_{14}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$D^{(k)\tau_1}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.51)$$

В равенствах (11.51) $g_{14} = (h_{14}/0 \ 0 \ 0)$, $g_{25} = (h_{25}/0 \ 0 \ 1)$, h_{14} — поворот на 90° вокруг оси Z , h_{25} — пространственная инверсия. Матричное представление $D^{(k),\tau_1}$ для остальных элементов группы получается в результате перемножений этих матриц с учетом нетривиальных трансляций. Для представления τ_2 имеем

$$D^{(k)\tau_2}(g_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{(k)\tau_2}(g_{14}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$D^{(k)\tau_2}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.52)$$

Для представления τ_3 имеем

$$D^{(k)\tau_3}(g_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{(k)\tau_3}(g_{14}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$D^{(k)\tau_3}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.53)$$

Для представления τ_4 имеем

$$D^{(k)\tau_4}(g_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{(k)\tau_4}(g_{14}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$D^{(k)\tau_4}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.54)$$

Базисные функции неприводимых представлений пространственных групп могут быть выбраны в виде функций Блоха $\varphi(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Эти функции под действием элемента пространственной группы $(h/\boldsymbol{\tau})$ преобразуются следующим образом [48]

$$(h/\boldsymbol{\tau})\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(h^{-1}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau})). \quad (11.55)$$

Используя равенства (11.51) и (11.55), получим базисные функции представления $D^{(k)\tau_1}$

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_1} &= A \exp(i2\pi\mu x/\tau), & \varphi_{2\tau_1} &= A \exp(-i2\pi\mu x/\tau), \\ \varphi_{3\tau_1} &= A \exp(i2\pi\mu y/\tau), & \varphi_{4\tau_1} &= A \exp(-i2\pi\mu y/\tau), \end{aligned} \quad (11.56)$$

где A — некоторая константа, $2\pi\mu x/\tau = \mathbf{k}\mathbf{r}$, $2\pi\mu y/\tau = \mathbf{k}'\mathbf{r}$.

Базисные функции неприводимого представления $D^{(k)\tau_2}$ записываются как

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_2} &= \cos(\pi z/\tau_z) \exp\{i2\pi\mu x/\tau\}, & \varphi_{2\tau_2} &= \cos(\pi z/\tau_z) \exp\{-i2\pi\mu x/\tau\}, \\ \varphi_{3\tau_2} &= \cos(\pi z/\tau_z) \exp\{i2\pi\mu y/\tau\}, & \varphi_{4\tau_2} &= \cos(\pi z/\tau_z) \exp\{-i2\pi\mu y/\tau\}. \end{aligned} \quad (11.57)$$

Аналогично полученные базисные функции представлений τ_3 , τ_4 содержат множители $\sin(\pi x/\tau)$ или $\sin(\pi y/\tau)$, которые в начале координат обращаются в нуль. Базисные функции каких представлений участвуют в разложении (11.45), определяется условием, что спиновая плотность должна быть отлична от нуля в позициях магнитных ионов [14]. Поскольку координаты первого атома в нашем случае равны нулю, то представления τ_3 , τ_4 не входят в выражение (11.45).

Совокупность величин, представляющих собой произведение аксиальных ортов и указанных выше функций, соответствующих одному неприводимому представлению, преобразуется по прямому произведению этого неприводимого представления пространственной группы на векторное аксиальное представление. Это представление приводимо и его можно разложить по неприводимым представлениям пространственной группы методом, предложенным в работе [14]. Главное утверждение состоит в том, что для получения разложения представления $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_i}$, где $V'(g)$ — псевдовекторное представление, необходимо разложить на неприводимые представление $V'(g) \otimes \tau_i(g)$ группы волнового вектора G_k . Операторы представления $T_{V' \otimes \tau_i}(g)$, относящиеся к элементу $g \in G$, имеют вид в матричном представлении

$$T_{V' \otimes \tau_i}(g) = V'(h) \otimes \tau_i(g). \quad (11.58)$$

В этом случае оператор $T_{V' \otimes \tau_i}(h) = V'(h) \otimes \tau_i(h)$, реализует нагруженное представление точечной группы. Используя условие ортогональности для характеров нагруженных представлений [1], найдем число m_k , показывающее, сколько раз представление τ_k с характером $\chi_{(k)}$ содержится в представлении $T_{V' \otimes \tau_i}(h)$

$$m_k = \frac{1}{N} \sum_{G_k} \chi_{V'}(h) \chi_{\tau_i}(h) \chi_{\tau_k}(h), \quad (11.59)$$

где $\chi_{V'}(h)$ — характер псевдовекторного представления $\chi_{\tau_i}(h)$ — характер нагруженного представления $\tau_i(h)$, N — порядок точечной группы G_k . Используя равенство (11.59), получим, что представление $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_1}$ раскладывается на представления $D^{(k)\tau_2}$, $D^{(k)\tau_3}$, $D^{(k)\tau_4}$, представление $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_2}$ раскладывается на $D^{(k)\tau_1}$, $D^{(k)\tau_3}$, $D^{(k)\tau_4}$. Поскольку не все элементы пространственной группы оставляют неизменными позиции первого и второго атомов железа, то представление $D^{(k)\tau_1}$ в этом разложении может быть опущено. Заметим, что полученный результат совпадает с найденным из разложения на неприводимые представления магнитного представления пространственной группы [43]. Именно по этим неприводимым представлениям должны происходить фазовые переходы в несоизмеримую структуру.

Используя метод проекционных операторов [3, 49], из базисных функций представлений $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_1}$ и $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_2}$ определим базисные функции тех представлений, на которые последние раскладываются. Для представлений $D^{(k)\tau_2}$, $D^{(k)\tau_3}$, $D^{(k)\tau_4}$ базисные функции имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1^{\tau_2} &= s_x A \exp(i2\pi\mu x/\tau), & \psi_2^{\tau_2} &= -s_x A \exp(-i2\pi\mu x/\tau), \\ \psi_3^{\tau_2} &= s_y A \exp(i2\pi\mu y/\tau), & \psi_4^{\tau_2} &= -s_y A \exp(-i2\pi\mu y/\tau), \end{aligned} \quad (11.60)$$

$$\begin{aligned} \psi_1^{\tau_3} &= s_y A \exp(i2\pi\mu x/\tau), & \psi_2^{\tau_3} &= s_y A \exp(-i2\pi\mu x/\tau), \\ \psi_3^{\tau_3} &= s_x A \exp(i2\pi\mu y/\tau), & \psi_4^{\tau_3} &= -s_x A \exp(-i2\pi\mu y/\tau), \end{aligned} \quad (11.61)$$

$$\begin{aligned} \psi_1^{\tau_4} &= s_z A \exp(i2\pi\mu x/\tau), & \psi_2^{\tau_4} &= -s_z A \exp(-i2\pi\mu x/\tau), \\ \psi_3^{\tau_4} &= -s_z A \exp(i2\pi\mu y/\tau), & \psi_4^{\tau_4} &= -s_z A \exp(-i2\pi\mu y/\tau). \end{aligned} \quad (11.62)$$

Базисные функции представлений $D^{(k)\tau_3}$, $D^{(k)\tau_4}$, участвующие в разложении $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_2}$, имеют вид

$$\psi_1^{\tau_3} = s_z \cos(\pi z/\tau_z) \exp(i2\pi\mu x/\tau), \quad \psi_2^{\tau_3} = -s_z \cos(\pi z/\tau_z) \exp(-i2\pi\mu x/\tau),$$

$$\psi_3^{\tau_3} = -s_z \cos(\pi z/\tau_z) \exp(i2\pi y/\tau), \quad \psi_4^{\tau_3} = -s_z \cos(\pi z/\tau_z) \exp(-i2\pi y/\tau), \quad (11.63)$$

$$\psi_1^{\tau_4} = s_y \cos(\pi z/\tau_z) \exp(i2\pi x/\tau), \quad \psi_2^{\tau_4} = s_y \cos(\pi z/\tau_z) \exp(-i2\pi x/\tau),$$

$$\psi_3^{\tau_4} = s_x \cos(\pi z/\tau_z) \exp(i2\pi y/\tau), \quad \psi_4^{\tau_4} = -s_x \cos(\pi z/\tau_z) \exp(-i2\pi y/\tau). \quad (11.64)$$

Выражение для спиновой плотности (11.45) после разложения представлений $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_1}$ и $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_2}$ на неприводимые представления можно записать через базисные функции (11.60)–(11.64) этих неприводимых представлений:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i,n} \eta_{in} \psi_i^{\tau_n} + \sum_{j,m} \eta'_{jm} \psi_j^{\tau_m}, \quad (11.65)$$

где индексы принимают значения $i = 1, \dots, 4, n = 2, 3, 4, j = 1, \dots, 4, m = 3, 4$.

Таким образом, представления $D^{(k)\tau_2}, D^{(k)\tau_3}$ с базисными функциями (11.60) и (11.61) определяют продольные и поперечные волны спиновой плотности, соответственно. Представление $D^{(k)\tau_4}$ с базисными функциями (11.62) задает волны поперечной спиновой плотности, в которых плотность магнитного момента ориентирована вдоль оси Z кристалла. Эту же ориентацию момента в поперечных волнах спиновой плотности задает представление $D^{(k)\tau_3}$ с базисными функциями (11.63). Представление $D^{(k)\tau_4}$ с базисными функциями (11.64) определяет волны поперечной спиновой плотности. Какая из этих структур реализуется экспериментально, определяется тем, какой фазовый переход произойдет в системе. Отметим, что из нейтронографических исследований работы [44] следует, что плотность спинового момента лежит в плоскости XY системы.

11.5.2. Эффективные гамильтонианы

Рассмотрим переход в несоизмеримую фазу в соединении FeGe_2 . Запишем эффективный гамильтониан для перехода по представлению τ_2 , по НП пространственной группы $D^{(k)\tau_2}$.

Исходя из правил преобразования функций $\psi_i^{\tau_2}$ (11.60) под действием элементов пространственной группы, задаваемых матрицами $D^{(k)\tau_2}$ (11.52), получим инвариантные комбинации, квадратичные по этим функциям [43]

$$I_1 = (\psi_1^{\tau_2} + \psi_2^{\tau_2})^2 + (\psi_3^{\tau_2} + \psi_4^{\tau_2})^2, \quad I_2 = (\psi_1^{\tau_2} - \psi_2^{\tau_2})^2 + (\psi_3^{\tau_2} - \psi_4^{\tau_2})^2, \\ I_3 = \psi_1^{\tau_2} \psi_2^{\tau_2} + \psi_3^{\tau_2} \psi_4^{\tau_2} = -\frac{|\psi_1^{\tau_2}|^2 + |\psi_3^{\tau_2}|^2 + |\psi_2^{\tau_2}|^2 + |\psi_4^{\tau_2}|^2}{2}. \quad (11.66)$$

Эти инварианты не являются независимыми, т. к. $I_1 - I_2 = 4I_3$. Поэтому в качестве независимого выберем инвариант I_3 . Введем обозначения

$$\psi_1^{\tau_2} = \phi_1 + i\bar{\phi}_1, \quad \psi_2^{\tau_2} = i\bar{\phi}_1 - \phi_1, \quad \psi_3^{\tau_2} = \phi_2 + i\bar{\phi}_2, \quad \psi_4^{\tau_2} = i\bar{\phi}_2 - \phi_2. \quad (11.67)$$

В этих обозначениях для указанного инварианта получим выражение

$$I_3 = -(\phi_1^2 + \bar{\phi}_1^2 + \phi_2^2 + \bar{\phi}_2^2). \quad (11.68)$$

Полагая постоянную A равной единице, получаем равенства $\phi_1^2 + \bar{\phi}_1^2 = s_x^2$, $\phi_2^2 + \bar{\phi}_2^2 = s_y^2$, $I_3 = -(s_x^2 + s_y^2)$. Величины s_x, s_y могут рассматриваться теперь как компоненты двумерного вектора, т. е. этот инвариант имеет обменную природу, поскольку квадрат длины этого вектора не меняется при спиновых поворотах на любой угол вокруг любой оси. Покажем, что и в подходе Дзялошинского инвариант,

аналогичный I_3 , приводит к обменному члену. Следуя [42] и используя базисные функции (11.60), получим

$$\mathbf{S}_{1i} = (s_x \phi_{i\tau_1}, s_y \phi_{i\tau_1}, s_z \phi_{i\tau_1}), \quad i = 1, \dots, 4, \quad (11.69)$$

где $\mathbf{S} = (s_x, s_y, s_z)$ спиновый вектор, постоянную A в базисных функциях положим равной единице. Обменный инвариант равен $2\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_{11}\mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{13}\mathbf{S}_{14})$, т. е. эквивалентен инварианту I_3 . Отметим, что в работе [42] обменный инвариант второго порядка записывали в виде

$$\mathbf{S}_{1i}\mathbf{S}_{1i} = 2\mathbf{S}^2 \left(\cos \frac{4\pi\mu x}{\tau} + \cos \frac{4\pi\mu y}{\tau} \right) = S^2 (\varphi_{1\tau_1}^2 + \varphi_{2\tau_1}^2 + \varphi_{3\tau_1}^2 + \varphi_{4\tau_1}^2). \quad (11.70)$$

Эта величина действительно инвариантна относительно чисто спиновых вращений, но содержит также и пространственный вклад. Величины $\mathbf{S}_{1\alpha}$ ($\alpha = 1, \dots, 4$) преобразуются по представлению $V'(g) \otimes D^{(k)\tau_1}$. Поэтому величина (11.70) не изменяется также относительно преобразований последнего представления. Инвариантной величиной относительно этого представления и имеющей чисто обменный характер является именно $2\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_{11}\mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{13}\mathbf{S}_{14})$. Этот скаляр инвариантен как относительно спиновых вращений, так и пространственных преобразований, поскольку в разложении (11.69) \mathbf{S} — постоянный спиновый вектор единичной длины.

Преимущество развиваемого подхода с использованием базисных функций неприводимых представлений состоит в том, что удается исключить из рассмотрения s_z компоненту спина, которая в этом представлении отсутствует из требований симметрии. Инварианты четвертого порядка равны

$$I_3^2 = (s_x^2 + s_y^2)^2, \quad I_4 = \psi_1^{\tau_2} \psi_2^{\tau_2} \psi_3^{\tau_2} \psi_4^{\tau_2} = s_x^2 s_y^2. \quad (11.71)$$

Взаимодействие магнитных моментов, связанное с неоднородным распределением спиновой плотности, описывается инвариантом вида

$$I_{\text{ex}}^{\tau_2} = \frac{\partial \psi_1^{\tau_2}}{\partial x_i} \frac{\partial \psi_2^{\tau_2}}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi_3^{\tau_2}}{\partial x_i} \frac{\partial \psi_4^{\tau_2}}{\partial x_i} = \frac{\partial s_x}{\partial x_i} \frac{\partial s_x}{\partial x_i} + \frac{\partial s_y}{\partial x_i} \frac{\partial s_y}{\partial x_i} + (k_x^2 s_x^2 + k_y^2 s_y^2), \quad (11.72)$$

где по повторяющимся индексам подразумевается суммирование, индекс $i = 1, 2, 3$. Здесь и далее мы полагаем, что величины s_x, s_y могут зависеть от всех пространственных координат. Все слагаемые в правой части равенства (11.72) имеют обменную природу. Вблизи точки фазового перехода последний член $(k_x^2 s_x^2 + k_y^2 s_y^2)$ ($\mathbf{k}' = (0, 2\pi\mu/\tau, 0)$) приводит к перенормировке константы в эффективном гамильтониане и может быть опущен. Отметим, что волновой вектор магнитной структуры имеет группу симметрии C_{2v} . Поэтому переход второго рода может реализоваться только в специальном случае малости инварианта Лифшица, по сравнению со слагаемыми неоднородного обмена в эффективном гамильтониане [42]. Инвариант Лифшица может быть записан в рассматриваемой ситуации в виде

$$I_L = \frac{\partial \psi_1^{\tau_2}}{\partial x} \psi_2^{\tau_2} - \psi_1^{\tau_2} \frac{\partial \psi_2^{\tau_2}}{\partial x} + \frac{\partial \psi_3^{\tau_2}}{\partial y} \psi_4^{\tau_2} - \psi_3^{\tau_2} \frac{\partial \psi_4^{\tau_2}}{\partial y}. \quad (11.73)$$

Подставляя в выражение для инварианта Лифшица равенства (11.60), найдем

$$I_L = -i(k_x s_x^2 + k_y s_y^2) = -i(\mathbf{k}s s_x + \mathbf{k}'s s_y). \quad (11.74)$$

Из вида (11.74) заключаем, что инвариант Лифшица в рассматриваемом случае имеет релятивистский характер, поскольку при преобразованиях симметрии преобразуются как компоненты волновых векторов, так и спиновые компоненты. Поэтому при исследовании поведения системы в окрестности точки фазового перехода, где существенны спиновые флуктуации, инвариантом Лифшица можно пренебречь.

Эффективный гамильтониан для описания фазового перехода в длиннопериодическую структуру с учетом инвариантов $I_3, I_3^2, I_4, I_{\text{ex}}^2$ имеет вид в области развитых спиновых флуктуаций

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\tau_2} = \int d^d x \left\{ \frac{r_1}{2} (s_x^2 + s_y^2) + u_1 (s_x^2 + s_y^2)^2 + u_2 s_x^2 s_y^2 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial s_x}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial s_y}{\partial x_i} \right)^2 \right] \right\}, \quad (11.75)$$

где $d = 4 - \varepsilon$ — размерность пространства, $\varepsilon \ll 1$. Эффективный гамильтониан (11.75) описывает переход в структуру с волнами продольной, а не поперечной спиновой плотности, в отличие от [44].

Покажем теперь, принимая во внимание то обстоятельство, что коэффициенты η_{i2} ($i = 1, \dots, 4$), а не базисные функции в первом слагаемом в равенстве (11.65), можно считать преобразующимися по неприводимому представлению (11.52), и получить эффективный гамильтониан, имеющий вид (11.75). Учитывая свойства компонент η_{i2} ($i = 1, \dots, 4$) при преобразованиях (11.52), введем переменные

$$\eta_{1r} = \eta_{12} + \eta_{22}, \quad \eta_{2r} = \eta_{32} + \eta_{42}. \quad (11.76)$$

Тогда эффективный гамильтониан, описывающий переход по этому представлению, может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\tau_2} = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \eta_{1r}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_{2r}}{\partial x} \right)^2 \right] + \frac{r_1}{2} (\eta_{1r}^2(x) + \eta_{2r}^2(x)) + u_1 (\eta_{1r}^4(x) + \eta_{2r}^4(x)) + u_2 \eta_{1r}^2(x) \eta_{2r}^2(x) \right\}, \quad (11.77)$$

с точностью до коэффициентов имеет тот же вид, что и (11.75).

Запишем эффективный гамильтониан для представления τ_3 , характеризуемого базисными функциями (11.61):

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\tau_3} = \int d^d x \left\{ \frac{r_2}{2} [\zeta_1(x)\zeta_2(x) - \zeta_3(x)\zeta_4(x)] + u_3 [\zeta_1^4(x) + \zeta_2^4(x) + \zeta_3^4(x) + \zeta_4^4(x)] + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \zeta_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta_2}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta_3}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta_4}{\partial x} \right)^2 \right] + u_4 \zeta_1(x)\zeta_2(x)\zeta_3(x)\zeta_4(x) + u_6 [\zeta_1^2(x) + \zeta_2^2(x)][\zeta_3^2(x) + \zeta_4^2(x)] + u_7 [\zeta_1^2(x)\zeta_2^2(x) + \zeta_3^2(x)\zeta_4^2(x)] \right\}, \quad (11.78)$$

где введены обозначения: $\psi_i^{\tau_3} = \zeta_i$ ($i = 1, \dots, 4$). Такой же вид будет иметь эффективный гамильтониан, если считать, что при преобразованиях симметрии преобразуются коэффициенты разложения в равенстве (11.65), в этом случае величины $\zeta_i = \eta_{i3}$ ($i = 1, \dots, 4$). Отметим, что для установления обменной природы первого инварианта в (11.78) необходимо явным образом знать базисные функции (11.61). Вводя обозначения

$$\psi_1^{\tau_3} = Q_1 + i\bar{Q}_1, \quad \psi_2^{\tau_3} = Q_1 - i\bar{Q}_1, \quad \psi_3^{\tau_3} = Q_2 + i\bar{Q}_2, \quad \psi_4^{\tau_3} = i\bar{Q}_2 - Q_2, \quad (11.79)$$

первое слагаемое в равенстве (11.78) сводится к обычному виду $Q_1^2 + \bar{Q}_1^2 + Q_2^2 + \bar{Q}_2^2$ суммы квадратов компонент параметра порядка. В этих переменных эффективный гамильтониан (11.78) имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}}^{\tau_3} = \int d^d x \left\{ \frac{r_2}{2} [Q_1^2 + \bar{Q}_1^2 + Q_2^2 + \bar{Q}_2^2] + u'_3 [(Q_1^2 - \bar{Q}_1^2)^2 + (Q_2^2 - \bar{Q}_2^2)^2] + \right. \\ \left. + u_4 [(Q_1^2 + \bar{Q}_1^2)(Q_2^2 + \bar{Q}_2^2)] + u'_6 (Q_1^2 - \bar{Q}_1^2)(Q_2^2 - \bar{Q}_2^2) + \right. \\ \left. + u_7 [(Q_1^2 + \bar{Q}_1^2)^2 + (Q_2^2 + \bar{Q}_2^2)^2] + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial Q_1}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{Q}_1}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial Q_2}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{Q}_2}{\partial x_i} \right)^2 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (11.80)$$

где $u'_3 = 2u_3$, $u'_6 = 4u_6$.

Рассмотрим представление $D^{(k)\tau_4}$ с базисными функциями (11.64), в котором вектор плотности магнитного момента лежит в плоскости, перпендикулярной главной оси кристалла. Выражения для базисных функций показывают, что помимо длинноволновых изменений магнитной структуры имеются также осцилляции атомного масштаба вдоль главной оси, определяемые множителем $\cos(\pi z/\tau_z)$. Инвариант Лифшица в этом случае имеет релятивистскую природу. Вблизи точки фазового перехода, где существенны спиновые флуктуации, эффективный гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}}^{\tau_4} = \int d^d x \left\{ \alpha (\phi_3^2 + \bar{\phi}_3^2 + \phi_4^2 + \bar{\phi}_4^2) + u_8 (\phi_3^2 + \bar{\phi}_3^2 + \phi_4^2 + \bar{\phi}_4^2)^2 + \right. \\ \left. + u_9 (\phi_3^2 + \bar{\phi}_3^2)(\phi_4^2 + \bar{\phi}_4^2) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \phi_3}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{\phi}_3}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi_4}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{\phi}_4}{\partial x_i} \right)^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11.81)$$

Отметим, что вид этого эффективного гамильтониана с точностью до обозначения констант совпадает с выражением (11.5) в работе [44].

В представлении τ_4 , описываемом базисными функциями (11.62), инвариант Лифшица

$$I_L^{\tau_4} = \frac{\partial \psi_1^{\tau_4}}{\partial x} \psi_2^{\tau_4} - \psi_1^{\tau_4} \frac{\partial \psi_2^{\tau_4}}{\partial x} + \psi_3^{\tau_4} \frac{\partial \psi_4^{\tau_4}}{\partial y} - \frac{\partial \psi_3^{\tau_4}}{\partial y} \psi_4^{\tau_4} = -2i(k_x + k'_y)s_z^2$$

является обменным. Это означает, что фазовый переход второго рода в этом случае не может реализоваться, но переход первого рода может произойти.

Наконец, для представления $D^{(k)\tau_3}$ с базисными функциями (11.63) также может происходить только переход первого рода.

11.5.3. Фазовые переходы второго рода и несоизмеримые структуры в дигермане железа

Как известно [13], в теории Ландау переход второго рода реализуется по одному неприводимому представлению. Проанализируем возможные переходы в дигермане железа по представлению $D^{(k)\tau_2}$. В эффективном гамильтониане (11.75) были учтены инварианты обменной природы, за исключением инварианта I_4 , который фактически учитывает анизотропию системы. Кроме того, слагаемое, принимающее во внимание неоднородное распределение спиновой плотности, вблизи

критической точки описывает спиновые флуктуации. Результаты анализа фазового перехода на основе этого эффективного гамильтониана известны, как на основе теории Ландау ($d = 3$ в равенстве (11.75)), так и на основе ренормгруппового подхода [50, 51]. Для сравнения с результатами работы [44] опишем результаты ренормгруппового анализа [50, 51]. Вводя величину $y = 2 + u_2/u_1$, можно показать [50], что точка $y = 2$ ($u_2 = 0$) является устойчивой критической точкой, в которой реализуется переход второго рода. Если до перехода выполняется условие $0 < y < 2$ ($-2u_1 < u_2 < 0$), то происходит переход в структуру, где $s_x = \mp s_y$, т. е. в системе одновременно сосуществуют волны спиновой плотности с волновыми векторами вдоль осей X и Y кристалла. Если значения параметра y лежат в интервале $2 < y < 6$ ($0 < u_2 < 4$), в результате перехода второго рода возникает либо структура $s_x \neq 0, s_y = 0$, либо структура $s_x = 0, s_y \neq 0$. Таким образом, в рассматриваемой ситуации появляется продольная спиновая волна вдоль оси X или Y соответственно. В чисто обменном приближении, когда параметр u_2 равен нулю, продольные волны спиновой плотности с волновым вектором вдоль разных осей оказываются независимыми. Такая высокая симметрия эффективного гамильтониана возникает за счет спиновых флуктуаций [50, 51]. Переходы, описываемые на основе эффективного гамильтониана (11.79), проще всего проанализировать, если выполняются условия $u_4 \gg u'_3, u'_6$, для коэффициентов в релятивистских по природе слагаемых в этом гамильтониане, поскольку в этом случае (11.79) сводится к виду (11.75). Теперь две поперечные спиновые волны, для которых $s_x = \mp s_y$, возникают, если $0 < u_4 < 2u_7$. Если $2u_7 < u_4 < 6u_7$, существует волна, для которой $s_x \neq 0, s_y = 0$, либо $s_x = 0, s_y \neq 0$.

Для каких волн, продольных или поперечных, произойдет переход, фактически определяется условиями для коэффициентов эффективных гамильтонианов. Если любое из этих условий реализуется для продольных волн, то произойдет переход с появлением продольных волн в магнитоупорядоченном состоянии, если эти условия реализуются для поперечных волн, то ниже перехода возникнут волны поперечной спиновой плотности. Отметим, что за пределами области спиновых флуктуаций в эффективный гамильтониан системы необходимо включить инвариант Лифшица.

Ренормгрупповой анализ фазового перехода для эффективного гамильтониана вида (11.81) проведен в работе [44]. В работе установлено, что для реализации структуры с волнами спиновой плотности с волновыми векторами \mathbf{k} и \mathbf{k}' необходимо выполнение условия $u_9 > 0$, а для существования одной волны должно выполняться противоположное неравенство. При этом в направлении оси Z на волны накладывается также простая осцилляция, определяемая множителем $\cos \pi z/\tau_z$. Отметим, что изменение направления магнитных моментов вдоль оси Z происходит на атомных масштабах.

Мы рассмотрели ситуацию с ориентацией магнитных моментов в плоскости XU кристалла. Две последние структуры, допускаемые симметрией, характеризуются ориентацией спиновых моментов вдоль главной оси кристалла. В этом случае могут реализоваться структуры изинговского типа, а, следовательно, в системе должна существовать одноосная магнитная анизотропия, превышающая по величине анизотропию в плоскости слоев. Однако взаимодействие магнитных моментов внутри слоев обычно превышает межслоевое взаимодействие, поэтому реализация таких структур в дигерманите железа маловероятна. Отметим, что такие структуры могут возникать только в результате переходов первого рода.

Во всех трех случаях фазовых переходов второго рода в предположении переходов по одному неприводимому представлению спиральные структуры не реализуются. Могут появиться только поперечные или продольные волны спиновой плотности. Для описания спиральных магнитных структур необходимо использовать базисные функции (11.60) и (11.61), которые относятся к разным неприводимым представлениям пространственной группы. Отсюда можно сделать вывод, что для возникновения спиральных структур переход в несоизмеримую фазу должен происходить по двум представлениям. В большинстве работ утверждается, что переход в несоизмеримую магнитную фазу происходит путем одного фазового перехода при температуре 290 К. Только в работе по рассеянию ультразвука [52] в окрестности этой температуры обнаружены два перехода, отстоящие по температуре на 0.4 К. Оставаясь на позициях теории Ландау, можно считать, что в дигерманиде железа происходят два фазовых перехода, связанные с представлениями τ_2 и τ_3 , но они слабо сдвинуты по температуре. Поэтому в случае переходов второго рода ввиду развитых спиновых флуктуаций для упрощения задачи можно предположить, что оба перехода имеют одинаковую температуру. Проанализируем эту ситуацию в обменном приближении, тогда эффективный гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\tau_2} + \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\tau_3} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (11.82)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\tau_2} &= \int d^d x \left\{ \frac{r}{2} [s_x^2 + s_y^2] + u_1 [s_x^2 + s_y^2]^2 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial s_x}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial s_y}{\partial x_i} \right)^2 \right] \right\}, \\ \mathcal{H}_{\text{ex}}^{\tau_3} &= \int d^d x \left\{ \frac{r}{2} [(s'_x)^2 + (s'_y)^2] + u'_2 [(s'_x)^2 + (s'_y)^2]^2 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial s'_x}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial s'_y}{\partial x_i} \right)^2 \right] \right\}, \\ \mathcal{H}_{\text{int}} &= \int d^d x u'_3 [s_x^2 + s_y^2] [(s'_x)^2 + (s'_y)^2]. \end{aligned} \quad (11.83)$$

Во втором из равенств (11.83) параметр $u'_2 = u_7$. Заметим, что в обменном приближении в гамильтониане взаимодействия других слагаемых нет. Тогда исследуемая задача полностью совпадает с задачей, рассмотренной в работе [53], где показано, что для нашего случая имеется критическая неподвижная точка

$$u_1 = u'_2 = \frac{u'_3}{2} = \frac{\varepsilon}{96\pi^2}. \quad (11.84)$$

Таким образом, в системе имеет место фазовый переход второго рода. Этот результат не совпадает с выводами работы [44], в которой такой переход может быть только первого рода. Полученный нами результат согласуется с экспериментальными данными относительно типа перехода, в результате которого в системе может появиться спиральная структура.

11.5.4. Плотность магнитного момента в соединении LiMn_2O_4

Исходя из экспериментальных данных по магнитному рассеянию нейтронов, магнитная структура соединения LiMn_2O_4 пока не определена. На основе метода предыдущего раздела попытаемся проанализировать возможные несоизмеримые магнитные структуры, которые могут появиться после фазового перехода из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченную фазу. В работе [54] из данных по нейтронной дифракции показано существование антиферромагнитного дальнего

порядка в этой фазе. Наличие большого числа магнитных пиков на нейтронограмме позволило сделать предположение о формировании несоизмеримой магнитной структуры. В работе [55] установлено, что антиферромагнитная структура оказывается несоизмеримой и характеризуется волновым вектором $\mathbf{k} = (0, 0, 2\pi\mu/\xi_z)$, $\mu = 0.44$ относительно орторомбической кристаллической решетки. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [56].

Пространственной группой симметрии парамагнитной фазы соединения LiMn_2O_4 вблизи температуры магнитного перехода в несоизмеримую структуру является $Fddd (D_{2h}^{24})$. Основные периоды решетки Браве в установке Ковалева [8]

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (0, \xi_y, \xi_z) = (0, 1, 1), & \mathbf{a}_2 &= (\xi_x, 0, \xi_z) = (1, 0, 1), \\ \mathbf{a}_3 &= (\xi_x, \xi_y, 0) = (1, 1, 0). \end{aligned} \quad (11.85)$$

Волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (0, 0, 2\pi\mu/\xi_z)$, $\mu = 0.44$. Звезда $\{\mathbf{k}\}$ волнового вектора двухлучевая, содержит лучи \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Группа волнового вектора $G_{\mathbf{k}} = \{e, g_4, g_{26}, g_{27}\}$. В обозначениях Вигнера–Зейтца элементы группы записываются в виде $g_4 = \{h_4/0, 0, 0\}$, $g_{26} = \{h_{26}/1/2, 1/2, 1/2\}$, $g_{27} = \{h_{27}/1/2, 1/2, 1/2\}$, где h_4 есть вращение на 180° вокруг оси Z , h_{26} — отражение в плоскости, перпендикулярной оси X (m_x), h_{27} — отражение в плоскости, перпендикулярной оси Y (m_y), $(1/2, 1/2, 1/2)$ — нетривиальная трансляция, записанная в долях величин ξ_x, ξ_y, ξ_z , соответственно. Имеется четыре нагруженных неприводимых представления группы волнового вектора, которые являются одномерными [8]. В таблице 11.6 они представлены в явном виде.

Таблица 11.6

Нагруженные неприводимые представления группы $G_{\mathbf{k}}$

Представление	h_4	h_{26}	h_{27}
τ_1	1	1	1
τ_2	1	-1	-1
τ_3	-1	1	-1
τ_4	-1	-1	1

Поскольку звезда волнового вектора является двухлучевой, по известной процедуре [3, 49] найдем НП полной группы $Fddd$. Представление полной группы, связанное с нагруженным представлением τ_1 , записывается в виде [57]

$$D^{\tau_1}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_1}(g_4) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_1}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\pi\mu} \\ e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.86)$$

Матрицы для оставшихся элементов группы получают из групповых соотношений для элементов группы с учетом нетривиальных трансляций. Представление τ_2 генерирует следующие представления полной группы

$$D^{\tau_2}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_2}(g_4) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_2}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & -e^{-i\pi\mu} \\ -e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.87)$$

Матричное представление полной группы, связанное с представлением τ_3 , имеет вид

$$D^{\tau_3}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_3}(g_4) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_3}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & -e^{-i\pi\mu} \\ -e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.88)$$

Для представления τ_4 получим

$$D^{\tau_4}(g_2) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_4}(g_4) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad D^{\tau_4}(g_{25}) = \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\pi\mu} \\ e^{i\pi\mu} & 0 \end{bmatrix}. \quad (11.89)$$

Представления (11.86)–(11.89) удовлетворяют критерию вещественности и определяют представления полной пространственной группы.

Используя методы, описанные в предыдущем разделе, можно показать, что базисными функциями НП полной пространственной группы $D^{\tau_1}(g)$ являются функции

$$\varphi_{1\tau_1}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad \varphi_{2\tau_1}(\mathbf{r}) = A \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (11.90)$$

где A — произвольная постоянная.

Представление $D^{\tau_2}(g)$ имеет базисные функции

$$\begin{aligned} \varphi_{1\tau_2}(\mathbf{r}) &= \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}/\mu) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \\ \varphi_{2\tau_2}(\mathbf{r}) &= \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}/\mu) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (11.91)$$

Используя равенства (11.88) и (11.55), можно установить, что базисные функции представления $D^{\tau_3}(g)$

$$\varphi_{1\tau_3}(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}), \quad \varphi_{2\tau_3}(\mathbf{r}) = \varphi_2(\mathbf{r}) \quad (11.92)$$

обладают следующими свойствами

$$\varphi_1(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi_1(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}[\mathbf{a}_n + \xi_h]), \quad (11.93)$$

$$\varphi_2(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi_2(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}[\mathbf{a}_n + \xi_h]), \quad (11.94)$$

$$\varphi_1(-x, y, z) = \varphi_1(x, y, z), \quad \varphi_2(-x, y, z) = \varphi_2(x, y, z), \quad (11.95)$$

$$\varphi_1(x, -y, z) = -\varphi_1(x, y, z), \quad \varphi_2(x, -y, z) = -\varphi_2(x, y, z), \quad (11.96)$$

$$\varphi_1(x, y, -z) = \varphi_2(x, y, z), \quad \varphi_2(x, y, -z) = \varphi_1(x, y, z). \quad (11.97)$$

В равенствах (11.93)–(11.94) \mathbf{a}_n — произвольный вектор решетки Браве кристалла. Базисные функции представления $D^{\tau_4}(g)$

$$\varphi_{1\tau_4}(\mathbf{r}) = \varphi'_1(\mathbf{r}), \quad \varphi_{2\tau_4}(\mathbf{r}) = \varphi'_2(\mathbf{r})$$

связаны соотношениями

$$\varphi'_1(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi'_1(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}[\mathbf{a}_n + \xi_h]),$$

$$\varphi'_2(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \xi_h) = \varphi'_2(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}[\mathbf{a}_n + \xi_h]), \quad (11.98)$$

$$\varphi'_1(-x, y, z) = -\varphi'_1(x, y, z), \quad \varphi'_2(-x, y, z) = -\varphi'_2(x, y, z), \quad (11.99)$$

$$\varphi'_1(x, -y, z) = \varphi'_1(x, y, z), \quad \varphi'_2(x, -y, z) = \varphi'_2(x, y, z), \quad (11.100)$$

$$\varphi'_1(x, y, -z) = -\varphi'_2(x, y, z), \quad -\varphi'_1(x, y, z) = \varphi'_2(x, y, -z). \quad (11.101)$$

Применим способ, предложенный в работе [14], для определения НП пространственной группы, которые входят в разложение (11.45). Для позиций $4d$ и $8h$, которые занимают атомы Mn, в разложение (11.45) вносят вклад все НП полной пространственной группы. Атомы Mn занимают позицию $4d$ однократно, позицию $8h$ четыре раза, поэтому в элементарной ячейке LiMn_2O_4 содержится 144 атома Mn.

Разложим прямые произведения представлений $D^{T_j}(g) \otimes V'(g)$ ($j = 1, 2, 3, 4$), по которым преобразуются функции $\varphi_i(\mathbf{r})\mathbf{e}_\alpha$, на НП полной пространственной группы $Fddd$:

$$\begin{aligned} D^{T_1}(g) \otimes V'(g) &= D^{T_2}(g) + D^{T_3}(g) + D^{T_4}(g), \\ D^{T_2}(g) \otimes V'(g) &= D^{T_1}(g) + D^{T_3}(g) + D^{T_4}(g), \\ D^{T_3}(g) \otimes V'(g) &= D^{T_1}(g) + D^{T_2}(g) + D^{T_4}(g), \\ D^{T_4}(g) \otimes V'(g) &= D^{T_1}(g) + D^{T_2}(g) + D^{T_3}(g). \end{aligned} \quad (11.102)$$

Для получения искомого выражения средней плотности магнитного момента необходимо найти базисные функции представлений, стоящих в правых частях равенств (11.102), выраженные через функции $\varphi_i(\mathbf{r})\mathbf{e}_\alpha$. Воспользуемся методом оператора проектирования [3, 49] и выпишем базисные функции явно. Для представления $D^{T_1}(g) \otimes V'(g)$ имеем

$$\varphi_{1\tau_2}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{kr})\mathbf{e}_z, \quad \varphi_{2\tau_2}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) = -A \exp(-i\mathbf{kr})\mathbf{e}_z, \quad (11.103)$$

$$\varphi_{1\tau_3}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{kr})\mathbf{e}_x, \quad \varphi_{2\tau_3}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) = -A \exp(-i\mathbf{kr})\mathbf{e}_x, \quad (11.104)$$

$$\varphi_{1\tau_4}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{kr})\mathbf{e}_y, \quad \varphi_{2\tau_4}^{(\tau_1)}(\mathbf{r}) = A \exp(-i\mathbf{kr})\mathbf{e}_y. \quad (11.105)$$

В равенствах (11.103)–(11.105) верхний индекс в базисной функции указывает на то, какое прямое произведение представлений раскладывается по НП. Нижние индексы нумеруют базисную функцию и указывают на представление, к которому данная функция относится. Представление $D^{T_2}(g) \otimes V'(g)$ приводит к следующим базисным функциям

$$\varphi_{1\tau_3}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(i\mathbf{kr})\mathbf{e}_y, \quad \varphi_{2\tau_3}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(-i\mathbf{kr})\mathbf{e}_y, \quad (11.106)$$

$$\varphi_{1\tau_4}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) = \cos(2\pi z/\xi_z) \exp(i\mathbf{kr})\mathbf{e}_x, \quad \varphi_{2\tau_4}^{(\tau_2)}(\mathbf{r}) = -\cos(2\pi z/\xi_z) \exp(-i\mathbf{kr})\mathbf{e}_x. \quad (11.107)$$

Представление $D^{T_3}(g) \otimes V'(g)$ генерирует базисные функции вида

$$\varphi_{1\tau_2}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) = \varphi_1(x, y, z)\mathbf{e}_y, \quad \varphi_{2\tau_2}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) = \varphi_2(x, y, z)\mathbf{e}_y, \quad (11.108)$$

$$\varphi_{1\tau_4}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) = \varphi_1(x, y, z)\mathbf{e}_z, \quad \varphi_{2\tau_4}^{(\tau_3)}(\mathbf{r}) = -\varphi_2(x, y, z)\mathbf{e}_z. \quad (11.109)$$

Для представления $D^{T_4}(g) \otimes V'(g)$ имеем

$$\varphi_{1\tau_2}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) = \varphi'_1(x, y, z)\mathbf{e}_x, \quad \varphi_{2\tau_2}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) = -\varphi'_2(x, y, z)\mathbf{e}_x, \quad (11.110)$$

$$\varphi_{1\tau_3}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) = \varphi'_1(x, y, z)\mathbf{e}_z, \quad \varphi_{2\tau_3}^{(\tau_4)}(\mathbf{r}) = -\varphi'_2(x, y, z)\mathbf{e}_z. \quad (11.111)$$

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Мы не приводим базисные функции для представления $D^{T_1}(g)$, поскольку фазовый переход второго рода по этому представлению происходить не может. Таким образом, искомое равенство для разложения средней плотности магнитного момента $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ имеет вид:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^4 \sum_{k=2, k \neq j}^4 \eta_{i\tau_j}^{(\tau_k)} \varphi_{i\tau_j}^{(\tau_k)}(\mathbf{r}). \quad (11.112)$$

Коэффициенты разложения в этом равенстве играют роль компонент параметра порядка для того или иного фазового перехода второго рода.

Для дальнейшего анализа важно выяснить, выполняется ли «слабое условие Лифшица» для оксида LiMn_2O_4 в орторомбической фазе. Используя результаты работы [34], покажем, что в рассматриваемом соединении инварианты Лифшица можно не принимать во внимание, поскольку обращаются в нуль коэффициенты перед ними в эффективном гамильтониане (действию в квантовополевоом подходе). Покажем, что волновой вектор магнитной структуры имеет домен размерности единица. Точечная группа симметрии волнового вектора есть C_{2v} , поскольку обе плоскости отражения проходят через ось вращения второго порядка. В работе [34] для волновых векторов этого типа сделан следующий вывод. Если малое представление $d^k(g)$ группы волнового вектора одномерно, то оно допускается «слабым условием Лифшица». Это означает, что эффективный гамильтониан системы не содержит инвариантов Лифшица. В нашем случае для группы волнового вектора имеется четыре малых НП $d^{k_j}(g)$ ($j = 1, 2, 3, 4$), причем все они одномерны, как следует из формулы (11.48). Следовательно, для всех этих представлений в эффективном гамильтониане инварианты Лифшица должны отсутствовать, а коэффициенты разложения в (11.112) не зависят от волнового вектора в окрестности точки перехода второго рода.

11.5.5. Фазовые переходы второго рода и несоизмеримые магнитные структуры в соединении LiMn_2O_4

Выше было показано, что для соединения LiMn_2O_4 слагаемые, содержащие инварианты Лифшица в эффективном гамильтониане, зануляются, а коэффициенты разложения плотности магнитного момента не зависят от волнового вектора. Рассмотрим возможный фазовый переход по представлению $D^{T_4}(g)$, имеющему базисные функции (11.105). Тогда в разложение (11.112) войдут только функции с компонентами параметра порядка $\eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)}$, $\eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)}$. Принимая во внимание их преобразование под действием матриц (11.7), можно составить два инварианта второго порядка

$$I_1 = \eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)}, \quad I_2 = \frac{\eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)*} + \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)} \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)*}}{2}. \quad (11.113)$$

Если записать эти инварианты через базисные функции, то получим

$$I_1 = \mathbf{e}_y^2, \quad I_2 = \mathbf{e}_y^2, \quad (A = 1), \quad (11.114)$$

т. е. один инвариант. Представим компоненты параметра порядка в виде

$$\eta_{1\tau_4}^{(\tau_1)} = \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \exp(i\chi_{\tau_4}^{(\tau_1)}), \quad \eta_{2\tau_4}^{(\tau_1)} = \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \exp(-i\chi_{\tau_4}^{(\tau_1)}). \quad (11.115)$$

В этом случае инвариант $I_1 = \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)2}$. Инвариант четвертого порядка также будет только один $I_4 = \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)4}$. Поэтому функционал действия, описывающий фазовый переход второго рода в квантовополевоом подходе, можно представить в виде

$$S(\rho) = \int d^d x \left(-\alpha \rho^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{v}{24} \rho^4 \right), \quad (11.116)$$

где $\alpha = (T - T_C)$, T_C — затравочная температура фазового перехода, $\rho = \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)}$, $d = 4 - 2\epsilon$, ($\epsilon \ll 1$) размерность пространства, т. е. этот переход описывается в рамках ϕ^4 модели Гинзбурга—Ландау. Отметим, что пространственные производные $\partial \rho / \partial x_i$

описывают флуктуации параметра порядка. В рамках этой модели найдено [58], что среднее значение параметра $\langle \rho \rangle = \langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \rangle$ изменяется с температурой степенным образом по закону

$$\langle \rho \rangle \sim \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|^\beta, \quad \beta \approx \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{3} + \frac{4\varepsilon^2}{162} + \dots \quad (11.117)$$

Тогда плотность магнитного момента вблизи температуры перехода может быть записана в виде

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_1)} \rangle \mathbf{e}_y \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{\tau_4}). \quad (11.118)$$

Она представляет собой поперечную волну спиновой плотности с поляризацией вдоль оси Y , ее изменение с температурой определяется равенством (11.33).

Переходы по представлению $D^{\tau_2}(g)$ или $D^{\tau_3}(g)$ также описываются с помощью функционала действия одномерной φ^4 модели, полученных из инвариантов, аналогичных (11.114), и инварианта четвертого порядка. Однако для рассматриваемых переходов компоненты параметров порядка представлены равенствами

$$\eta_{1j}^{(\tau_1)} = i\rho_{1j}^{(\tau_1)} \exp(i\chi_j^{(\tau_1)}), \quad \eta_{2j}^{(\tau_1)} = i\rho_{1j}^{(\tau_1)} \exp(-i\chi_j^{(\tau_1)}),$$

$$j = \tau_2, \tau_3. \quad (11.119)$$

При этом в выражении для эффективного действия (11.116) вместо ρ нужно подставить величину $\rho_{1\tau_2}^{(\tau_1)}$ для перехода по представлению $D^{\tau_2}(g)$ или $\rho_{1\tau_3}^{(\tau_1)}$ — по представлению $D^{\tau_3}(g)$. Поскольку температура перехода для всех рассматриваемых переходов одинакова (равна экспериментально наблюдаемой), то заряд ν остается неизменным [58]. Изменение с температурой средних значений $\langle \rho_{1j}^{(\tau_1)} \rangle$, $j = \tau_2, \tau_3$ оказывается таким же, как и в (11.117). Плотность магнитного момента для перехода по $D^{\tau_2}(g)$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1\tau_2}^{(\tau_1)} \rangle \mathbf{e}_z \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{\tau_2}^{(\tau_1)}) \quad (11.120)$$

представляет собой продольную волну спиновой плотности, а при переходе по представлению $D^{\tau_3}(g)$

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1\tau_3}^{(\tau_1)} \rangle \mathbf{e}_x \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{\tau_3}^{(\tau_1)}) \quad (11.121)$$

есть поперечная волна спиновой плотности с поляризацией вдоль оси X .

Переход в LiMn_2O_4 по представлениям $D^{\tau_2}(g)$, $D^{\tau_3}(g)$, $D^{\tau_4}(g)$ при одной и той же температуре можно рассматривать как переход, описываемый в обменном приближении. Запишем инварианты второго порядка для всех трех представлений, выраженные через базисные функции. Принимая во внимание равенство (11.114), для оставшихся двух представлений имеем

$$I_1^{(\tau_2)} = -\mathbf{e}_z^2, \quad I_1^{(\tau_3)} = -\mathbf{e}_x^2. \quad (11.122)$$

Введем обозначения

$$\rho_1^2 = \mathbf{e}_x^2, \quad \rho_2^2 = \rho^2 = \mathbf{e}_y^2, \quad \rho_3^2 = \mathbf{e}_z^2. \quad (11.123)$$

Сумма $\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2$ есть квадрат псевдовектора, который не меняется при любых вращениях и может трактоваться как нормированный вектор плотности магнитного момента. В этом случае функционал действия в обменном приближении можно

представить в виде

$$S(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = S(\rho) = \int d^d x \left\{ -\alpha(\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2) - \frac{1}{2} \left(\left[\frac{\partial \rho_1}{\partial x_i} \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_2}{\partial x_i} \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_3}{\partial x_i} \right]^2 \right) - \frac{v_1}{24} [\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2]^2 \right\}. \quad (11.124)$$

В равенстве (11.124) $\alpha = (T - T_C)$, $d = 4 - 2\varepsilon$, ($\varepsilon \ll 1$). Таким образом, задача сводится к O_3 φ^4 модели, и температурное поведение средних $\langle \rho_1 \rangle = \langle \rho_2 \rangle = \langle \rho_3 \rangle$ определяется степенным законом

$$\langle \rho_1 \rangle \sim \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2} - \frac{6\varepsilon}{22} + \frac{35\varepsilon^2}{11^3} + \dots \quad (11.125)$$

Плотность магнитного момента представляет собой сумму правых частей равенств (11.118), (11.120), (11.121), а ее температурное поведение вблизи точки перехода определяется равенством (11.125).

Отметим, что любое из представлений $D^{T_i}(g)$, входит в разложения нескольких приводимых представлений $D^{T_j}(g) \otimes V'(g)$, и в каждом из этих разложений имеет разные базисные функции. Однако, как показано выше, в обменный мультиплет [7] входят только те представления $D^{T_i}(g)$, которые участвуют в разложении одного и того же из $D^{T_j}(g) \otimes V'$ приводимых представлений. Таким образом, обменный мультиплет, обладающий соответствующей обменной энергией, характеризуется базисными функциями только этих неприводимых представлений. Пусть теперь какое-либо из этих представлений полной группы участвует в разложении другого приводимого представления. Его новые базисные функции, однако, не входят в рассматриваемый обменный мультиплет. Отсюда можно понять, что фазовые переходы по одному неприводимому представлению, но принимающие во внимание его разные базисные функции, для рассматриваемого соединения не реализуются.

Рассмотрим фазовые переходы по представлениям $D^{T_3}(g)$, $D^{T_4}(g)$, имеющим базисные функции (11.106) и (11.107) соответственно и участвующим в разложении приводимого представления $D^{T_2}(g) \otimes V'(g)$.

Представление $D^{T_3}(g)$ имеет инвариант второго порядка $\eta_{1T_3}^{(T_2)} \eta_{2T_3}^{(T_2)}$. Представив компоненты параметра порядка в виде

$$\eta_{1T_3}^{(T_2)} = \rho_{1T_3}^{(T_2)} \exp(i\chi_{T_3}^{(T_2)}), \quad \eta_{2T_3}^{(T_2)} = \rho_{1T_3}^{(T_2)} \exp(-i\chi_{T_3}^{(T_2)}), \quad (11.126)$$

функционал действия записывается в форме (11.116) с заменой ρ на $\rho_{1T_3}^{(T_2)}$. Средняя плотность магнитного момента, возникающая ниже точки фазового перехода, представляется в виде

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1T_3}^{(T_2)} \rangle \mathbf{e}_y \cos \frac{2\pi z}{\xi_z} \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{T_3}^{(T_2)}). \quad (11.127)$$

Следовательно, появляется поперечная волна спиновой плотности с поляризацией вдоль оси Y с дополнительной модуляцией $\cos(2\pi z/\xi_z)$. Температурная зависимость плотности магнитного момента вблизи точки перехода определяется формулой (11.117).

Для магнитного фазового перехода по представлению $D^{T_4}(g)$ плотность магнитного момента определяется выражением

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = 2\langle \rho_{1T_4}^{(T_2)} \rangle \mathbf{e}_x \cos \frac{2\pi z}{\xi_z} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{T_4}^{(T_2)}). \quad (11.128)$$

В этом случае поляризация волны спиновой плотности направлена по оси X .

Исследуем ситуацию, когда переход в несоизмеримую фазу происходит по двум представлениям $D^{\tau_3}(g)$, $D^{\tau_4}(g)$ с базисными функциями (11.106) и (11.107) при одной и той же температуре. Используем для исследования метод ε -разложения. Обозначим

$$\rho_{1\tau_3}^{(\tau_2)} = \rho_4, \quad \rho_{1\tau_4}^{(\tau_2)} = \rho_5, \quad (11.129)$$

тогда эффективный гамильтониан примет вид

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \int d^d x \left\{ \frac{\alpha}{2} (\rho_4^2 + \rho_5^2) + \frac{1}{2} \left(\left[\frac{\partial \rho_4}{\partial x_i} \right]^2 + \left[\frac{\partial \rho_5}{\partial x_i} \right]^2 \right) + u_1 (\rho_4^4 + \rho_5^4) + u_2 \rho_4^2 \rho_5^2 \right\}. \quad (11.130)$$

Переход с аналогичным эффективным гамильтонианом рассматривали в предыдущем разделе. Средние значения параметров $\langle \rho_4 \rangle = \langle \rho_5 \rangle$ вблизи точки перехода имеют степенную температурную зависимость вида

$$\langle \rho_4 \rangle \sim \left| \frac{T - T_N}{T_N} \right|^{\beta_1}, \quad \beta_1 \approx \frac{1}{2} - \frac{3\varepsilon}{10} + \frac{\varepsilon^3}{50} + \dots \quad (11.131)$$

Средняя плотность магнитного момента есть сумма равенств (11.127) и (11.128):

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \cos \frac{2\pi z}{\xi_z} \left[2\langle \rho_4 \rangle \mathbf{e}_x \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{\tau_4}^{(\tau_2)}) + 2\langle \rho_5 \rangle \mathbf{e}_y \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} + \chi_{\tau_5}^{(\tau_2)}) \right], \quad (11.132)$$

т. е. представляет собой спиральную магнитную структуру.

Переход по представлению $D^{\tau_2}(g)$, которое входит в разложение представления $D^{\tau_3}(g) \otimes V'(g)$, описывается с помощью функционала действия φ^4 модели с соответствующей заменой величины ρ на $\rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)}$. Компоненты параметра порядка определяются как

$$\eta_{1\tau_2}^{(\tau_3)} = \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \exp(i\chi_{\tau_2}^{(\tau_3)}), \quad \eta_{1\tau_2}^{(\tau_3)} = \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \exp(-i\chi_{\tau_2}^{(\tau_3)}). \quad (11.133)$$

Выражение для плотности магнитного момента имеет вид

$$\mathbf{M}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \langle \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \rangle \mathbf{e}_y \left(\text{Re } \varphi_1(x, y, z) \cos[\mathbf{k}\mathbf{a}_n + \chi_{\tau_2}^{(\tau_3)}] - \text{Im } \varphi_1(x, y, z) \sin[\mathbf{k}\mathbf{a}_n + \chi_{\tau_2}^{(\tau_3)}] \right), \quad (11.134)$$

где использовано равенство (11.95) и введено дополнительное условие $\varphi_1(x, y, z) = \varphi_1^*(x, y, -z)$. $\text{Re } \varphi_1(x, y, z)$, $\text{Im } \varphi_1(x, y, z)$ — реальная и мнимая часть соответствующей функции. Температурная зависимость $\langle \rho_{1\tau_2}^{(\tau_3)} \rangle$ определяется равенством (11.117). Дальнейшее рассмотрение выражения (11.134) может быть проведено на основе сравнения с экспериментальными данными по распределению плотности магнитного момента в соединении.

Аналогично можно проанализировать фазовый переход по представлению $D^{\tau_4}(g)$. Компоненты параметра порядка определяются как

$$\eta_{1\tau_4}^{(\tau_3)} = i\rho_{1\tau_4}^{(\tau_3)} \exp(i\chi_{\tau_4}^{(\tau_3)}), \quad \eta_{2\tau_4}^{(\tau_3)} = i\rho_{1\tau_4}^{(\tau_3)} \exp(-i\chi_{\tau_4}^{(\tau_3)}). \quad (11.135)$$

Выражение для плотности магнитного момента ниже температуры перехода имеет вид:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \mathbf{e}_z \langle \rho_{1\tau_4}^{(\tau_3)} \rangle \left\{ \text{Im } \varphi_1(x, y, z) \sin(\mathbf{k}\mathbf{a}_n + \chi_{\tau_4}^{(\tau_3)} + \pi) + \text{Re } \varphi_1(x, y, z) \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}_n + \chi_{\tau_4}^{(\tau_3)} + \pi) \right\}, \quad (11.136)$$

с такой же температурной зависимостью плотности момента, как и в (11.134).

Возможные фазовые переходы по представлениям, входящим в разложение $D^{T_4}(g) \otimes V'(g)$, приведут с точностью до переобозначений базисных функций к результатам, подобным равенствам (11.134) и (11.136).

В заключение раздела отметим, что ввиду большого числа атомов марганца в элементарной ячейке соединения LiMn_2O_4 , сравнение теоретически рассчитанных нейтронограмм с экспериментальными оказывается затруднительным. Определение температурной зависимости плотности магнитного момента вблизи точки перехода второго рода позволяет выбрать реализующийся фазовый переход, что существенно сокращает набор возможных значений для плотности магнитного момента, по крайней мере для переходов по нескольким неприводимым представлениям, которые нужно использовать для сравнения с экспериментальными нейтронограммами с целью определения магнитной структуры соединения LiMn_2O_4 .

11.6. Взаимосвязь дальнего магнитного порядка и электрической поляризации в оксидах RMn_2O_5

В настоящее время возрос интерес к средам, называемым магнитоэлектриками, в которых сосуществуют и взаимосвязаны магнитные степени свободы и электрическая поляризация. В таких материалах возникает возможность влияния магнитного поля на электрическую поляризацию, а электрического — на магнитные степени свободы. К магнитоэлектрикам относятся, в частности, оксиды RMn_2O_5 (R — редкоземельный ион). Экспериментально установлено [59], что электрическая поляризация в этих соединениях возникает только после появления дальнего магнитного порядка. Первоначальные нейтронографические исследования показали [60], что при переходе из парамагнитного состояния во многих соединениях ($R = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) возникает несоизмеримая магнитная структура, образуемая спинами ионов марганца, с волновым вектором $\mathbf{k} = \{1/2, 0, \mu\}$. Такая же структура была обнаружена в EuMn_2O_5 [61]. На основании экспериментальных данных было сделано предположение [62], что все соединения этого класса переходят в такую структуру непосредственно ниже температуры T_N перехода из парамагнитного состояния. Дальнейшее изучение магнитного дальнего порядка чуть ниже температуры T_N показало, что в соединении BiMn_2O_5 магнитная фаза характеризуется вектором $\mathbf{k} = \{1/2, 0, 1/2\}$ [63], в соединении LaMn_2O_5 — волновым вектором $\mathbf{k} = \{0, 0, 1/2\}$ [64]. В оксидах, включающих редкоземельные элементы второй половины ряда, ниже температуры T_N появляется несоизмеримая по двум пространственным направлениям магнитная фаза с волновым вектором $\mathbf{k} = \{\mu, 0, \xi\}$ [65]. В работах [66, 67] обнаружено, что в оксидах RMn_2O_5 с редкоземельными элементами тяжелее неодима появляется электрическая поляризация. При этом появление электрической поляризации в тербиевом и некоторых других манганатах не сопровождается изменением кристаллической структуры [67], как это должно быть при собственно ферроэлектрическом переходе, где должна исчезать, как элемент симметрии, инверсия, поскольку при инверсии поляризация \mathbf{P} меняет знак: $\bar{1}\mathbf{P} = -\mathbf{P}$. Последующее понижение температуры приводит к новому магнитному переходу, но уже в соизмеримую антиферромагнитную структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = \{1/2, 0, 1/4\}$. При более низких температурах имеет место еще ряд переходов.

Цель данного исследования состоит в анализе в рамках симметричного подхода перехода в несоизмеримую фазу и далее в соизмеримую антиферромагнитную структуру в манганатах RMn_2O_5 , в выяснении возможных причин отсутствия изменения кристаллической симметрии при появлении поляризации.

11.6.1. Несозмеримая магнитная структура и солитонная решетка

В общей теории фазовых переходов Л. Д. Ландау [13] рассматривают разложение физических величин, появляющихся после перехода, по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии исходной фазы. В концепции перехода по одному неприводимому представлению в разложении остаются базисные функции только одного представления.

Рассмотрим магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния в несоизмеримую структуру по звезде волнового вектора $\mathbf{k} = \{1/2, 0, \mu\}$, $0.16 < \mu < 0.39$, который имеет место в некоторых оксидах RMn_2O_5 [66, 67]. Для пространственной группы $Pbam (D_{2h}^9)$ эта звезда двухлучевая и ей соответствует двумерное проективное представление [8]. В таблице 11.7 приведен явный вид этого представления.

Таблица 11.7
Проективное представление для звезды волнового вектора $\mathbf{k} = \{1/2, 0, \mu\}$ пространственной группы $Pbam (D_{2h}^9)$

Элемент симметрии	2_z	m_x	m_y
Представление	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

Для построения термодинамического потенциала необходимо найти матрицы неприводимого представления $D(g)$ пространственной группы $Pbam (D_{2h}^9)$ по проективному представлению, заданному таблицей 11.7. Используя метод, изложенный в [3, 49], находим матрицы $D(g)$, которые для генераторов группы имеют вид [41]

$$D(g_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad D(g_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$D(g_{25}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (11.137)$$

В равенствах (11.137) обозначения элементов в круглых скобках приведены в соответствие в монографии [8]. Таким образом, для описания перехода в упорядоченную магнитную структуру необходимо ввести четырехкомпонентный параметр порядка, который преобразуется по найденному неприводимому представлению пространственной группы. Обозначим этот параметр порядка как $(\eta_1, \eta_2, \xi_1, \xi_2)$.

Найденное явным образом неприводимое представление (11.137) позволяет сразу установить возможность существования инварианта Лифшица. Определяя характеры элементов антисимметричного квадрата представления и характеры векторного представления, найдем [41], что оно допускает существование инварианта Лифшица.

Используя правила преобразования компонент параметра порядка под действием элементов группы симметрии среды, можно записать термодинамический потенциал следующим образом [41]

$$\begin{aligned}
\Phi = \frac{1}{V} \int dr \left\{ r_1 \left[(\eta_1^2 - \xi_2^2) + (\xi_1^2 - \eta_2^2) \right] + u_1 \left[(\eta_1^2 - \xi_2^2)^2 + (\xi_1^2 - \eta_2^2)^2 \right] + \right. \\
+ u_2 \eta_1 \eta_2 \xi_1 \xi_2 + u'_2 (\eta_1^2 - \xi_2^2)(\xi_1^2 - \eta_2^2) + \\
+ 2\gamma_1 \left[\eta_1 \frac{\partial}{\partial z} \xi_1 - \xi_1 \frac{\partial}{\partial z} \eta_1 \right] + 2\gamma_1 \left[\eta_2 \frac{\partial}{\partial z} \xi_2 - \xi_2 \frac{\partial}{\partial z} \eta_2 \right] + \\
+ \gamma_{\text{ex}} \left[\frac{\partial}{\partial z} (\xi_1 - \eta_2) \frac{\partial}{\partial z} (\xi_1 + \eta_2) + \frac{\partial}{\partial z} (\eta_1 - \xi_2) \frac{\partial}{\partial z} (\eta_1 + \xi_2) \right] + \\
+ W_1 [(\eta_1 - \xi_2)^n + (\eta_1 + \xi_2)^n + (\xi_1 - \eta_2)^n + (\xi_1 + \eta_2)^n]_{n=4k} + \\
+ \sum_{\substack{|n_1 - n_2| = 4k \\ n_1, n_2}} W_2^{n_1 n_2} [(\eta_1 - \xi_2)^{n_1} (\xi_1 + \eta_2)^{n_2} + (\xi_1 - \eta_2)^{n_1} (\eta_1 + \xi_2)^{n_2} + \\
+ (\xi_1 - \eta_2)^{n_2} (\xi_2 + \eta_1)^{n_1} + (\eta_1 - \xi_2)^{n_2} (\xi_1 + \eta_2)^{n_1}] + \\
\left. + \sum_{n=2k+1} i\alpha_n (\eta_1 \eta_2 - \xi_1 \xi_2)^n P_y + \frac{1}{2\kappa} P_y^2 \right\}. \quad (11.138)
\end{aligned}$$

В равенстве (11.138) полагается, что величина r_1 зависит от температуры, u_1 , u_2 , u'_2 , γ_1 , γ_{ex} , W_1 , $W_2^{n_1 n_2}$, α_n , κ — некоторые константы, при этом условия u_1 , $u'_2 > 0$ обеспечивают положительную определенность термодинамического потенциала.

Отметим, что в потенциале (11.138) имеется только инвариант Лифшица (слагаемое, пропорциональное константе γ_1), содержащий производные от компонент параметра порядка по координате z , поскольку звезда волнового вектора может непрерывно меняться именно вдоль этой оси. Наличие такого инварианта в выражении (11.138) означает, что переход из парамагнитной фазы может быть только в несоизмеримую магнитную структуру. Потенциал содержит сопутствующий параметр порядка в виде компоненты электрической поляризации вдоль оси Y . Поэтому появление магнитного порядка должно сразу приводить и к возникновению электрической поляризации в системе.

Приведем некоторые физические соображения по поводу появления в этом выражении слагаемого, содержащего электрическую поляризацию. Локальная симметрия ионов Mn^{3+} определяется группой $\{e, m_z\}$ [8], т. е. C_s . Эта группа имеет два одномерных неприводимых представления. По полносимметричному представлению А группы C_s преобразуются угловые части волновых функций d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$, p_x , p_y , по представлению В — функции d_{xz} , d_{yz} , p_z электронов иона Mn^{3+} и кислорода. Следовательно, как на энергетическом уровне, соответствующем представлению А, так и на уровне, соответствующем представлению В, может иметь место гибридизация d -электронов марганца и p -электронов кислорода. Эта гибридизация неизбежно возникает, если между ионами марганца имеет место косвенное обменное взаимодействие через атомы кислорода. Симметризованный квадрат представления В содержит представление А. Это означает, что отличны от нуля матричные элементы вида $\langle \Psi_B^* | \Psi_B \rangle$, где Ψ_B — волновая функция электрона на энергетическом уровне, соответствующем представлению В. Если такой матричный элемент не равен нулю, то в системе может существовать поляризация, ориентированная вдоль оси Y кристалла, что соответствует экспериментальным данным.

Таким образом, в кристаллах $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ симметрией не запрещено формирование электрической поляризации за счет поляризуемости ионов системы при наличии дальнего магнитного порядка.

Для анализа термодинамического потенциала (11.138) выполним замену переменных

$$\begin{aligned}\eta_1 + \xi_2 &= \rho_1 \exp(i\varphi_1), & \eta_1 - \xi_2 &= \rho_1 \exp(-i\varphi_2), \\ \xi_1 - \eta_2 &= \rho_2 \exp(i\varphi_2), & \xi_1 + \eta_2 &= \rho_2 \exp(-i\varphi_2).\end{aligned}\quad (11.139)$$

Рассмотрим линейное по величинам ρ_1 и ρ_2 приближение, полагая выполненными условия

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial z} = 0. \quad (11.140)$$

Это означает, что модули имеют более медленную зависимость от координаты z , нежели фазы [68]. Из равенств

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \rho_1} = 0, \quad \frac{\delta \Phi}{\delta \rho_2} = 0 \quad (11.141)$$

получим систему нелинейных дифференциальных уравнений относительно фаз φ_1 и φ_2 , которая может быть линеаризована при выполнении соотношений

$$\varphi_1 = -\varphi_2 + \frac{\pi}{2}(2m + 1), \quad (11.142)$$

где m — произвольное целое число. Учитывая температурную зависимость коэффициента $r_1 = r_0(T - T_0)$, найдем температуру перехода в несоизмеримую фазу:

$$T_m = T_0 + \frac{\gamma_1^2}{\gamma_{\text{ex}} r_0}. \quad (11.143)$$

Фаза φ_2 имеет следующую зависимость от координаты

$$\varphi_2 = k_0 z, \quad k_0 = \frac{|\gamma_1|}{\gamma_{\text{ex}}}. \quad (11.144)$$

Из равенств (11.143) и (11.144) видно, что переход в длиннопериодическую магнитную структуру обусловлен наличием в термодинамическом потенциале инварианта Лифшица.

В рассматриваемом приближении в системе возникают две спирали, фазы которых противоположны и дополнительно сдвинуты друг относительно друга на угол $\pi/2$ или $3\pi/2$. Поляризация P_y , найденная из условия $\delta \Phi / \delta P_y = 0$, в этом приближении (ограничиваясь только первым инвариантом) равна

$$P_y = (-1)^m \alpha \rho_1 \rho_2. \quad (11.145)$$

Таким образом, вблизи температуры перехода в несоизмеримую магнитную структуру поляризация слабо зависит от координаты z и является малой величиной в силу малости амплитуд ρ_1 , ρ_2 . Отметим еще раз, что поляризация возникает одновременно с дальним несоизмеримым магнитным порядком (рис. 11.3).

При дальнейшем понижении температуры становятся существенными более высокие гармоники, их появление можно увидеть из анализа оставшихся условий минимума термодинамического потенциала

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \varphi_1} = 0, \quad \frac{\delta \Phi}{\delta \varphi_2} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P_y} = 0. \quad (11.146)$$

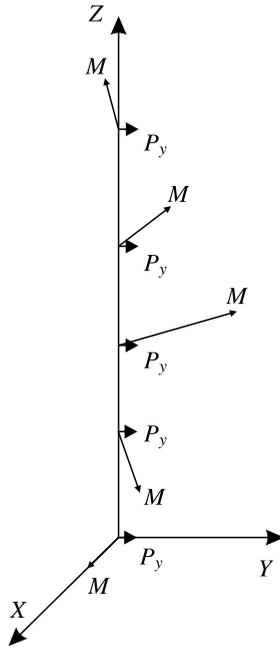


Рис. 11.3. Взаимная ориентация намагниченности и поляризации

Изучение этих условий проведем, полагая, что энергия анизотропии, пропорциональная константе W_1 , и инвариант, связанный с магнитоэлектрическими эффектами, берутся в самом низком по n приближении. Слагаемые, пропорциональные константам W^{n_1, n_2} , оказываются более высокого порядка и в рассматриваемом приближении вклада не дают. В этом случае условия (11.146) с учетом (11.141) сводятся к двум нелинейным дифференциальным уравнениям относительно фаз φ_1 и φ_2 [41]

$$\gamma_{\text{ex}} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial z^2} + 2W_1 \rho_1^4 \sin 4\varphi_1 + \frac{u_2}{4} \rho_2^2 [\sin 2(\varphi_1 - \varphi_2) - \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2)] + \frac{\alpha_1^2 \kappa}{4} \rho_2^2 \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2) + 2 \frac{\gamma_1 \rho_2}{\rho_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \cos(\varphi_1 + \varphi_2) = 0, \quad (11.147)$$

$$\gamma_{\text{ex}} \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial z^2} + 2W_1 \rho_2^4 \sin 4\varphi_2 - \frac{u_2}{4} \rho_1^2 [\sin 2(\varphi_1 - \varphi_2) + \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2)] + \frac{\alpha_1^2 \kappa}{4} \rho_1^2 \sin 2(\varphi_1 + \varphi_2) - 2\gamma_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \cos(\varphi_1 + \varphi_2) = 0,$$

которые можно упростить при выполнении равенства (11.142), если $\rho_1 = \rho_2$. В дальнейшем в соотношении (11.142) будем считать $m = 1$, $\rho_1 = \rho_2 = \rho$. В окончательном виде получим уравнение для амплитуды $\varphi_1 = \varphi$ вида

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + 4v \sin 4\varphi = 0, \quad (11.148)$$

где константа v равна

$$v = (8W_1 - u_2) \frac{\rho^2}{16\gamma_{\text{ex}}}. \quad (11.149)$$

Обозначим через ε первый интеграл уравнения (11.148) и введем обозначение [68] $\varepsilon = -v + q^2/2$. Решение равенства (11.148) может быть представлено следующим образом

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{am}(2qz, k), \quad (11.150)$$

где $\operatorname{am}(z, k)$ — функция амплитуды z [69], $k = \sqrt{4v/q^2}$.

После разложения функции амплитуды в ряд Фурье, например, согласно монографии [70], из вида этого ряда устанавливаем, что с понижением температуры в системе помимо первой гармоники появляются и более высокие гармоники.

Функция амплитуды имеет важное свойство $\operatorname{am}(u + 2K, k) = \pi + \operatorname{am}(u, k)$, где K — полный эллиптический интеграл первого рода. Рассмотрим предельные случаи этого решения. При $k \rightarrow 0$ соотношение (11.150) сводится к равенству $\varphi = qz$, при $k^2 \rightarrow 1$ функция амплитуды на интервале изменения аргумента z от nK/q до $(n+1)K/q$ (n — любое целое число) остается практически постоянной, а при $z = nK/q$ испытывает скачок на π [69]. Стремление модуля k к нулю вблизи температуры перехода в длиннопериодическую структуру видно из формулы (11.149), поскольку в этом случае малы величины $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, а значит, малым оказывается и параметр v . С понижением температуры амплитуды ρ_1, ρ_2 возрастают, следовательно, увеличивается и модуль k .

Из анализа предельных случаев решения (11.150) вытекает, что при $k \rightarrow 0$ оно эквивалентно равенству (11.144). При значениях k^2 , близких к единице, образец разбивается на домены с однородным внутри них антиферромагнитным упорядочением. Доменные границы представляют собой солитоноподобные образования. В этом случае в системе образуется так называемая солитонная решетка [37, 68]. Однако в нашем случае имеют место две системы доменов, возникающих для углов φ_1, φ_2 соответственно.

Для цилиндрического образца при значениях k^2 , близких к 1, значение термодинамического потенциала как функции параметра q ($q \neq 0$) равно

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{S}{V} \left[u'_2 \frac{\rho_1^2 \rho_2^2}{8q^2} + \frac{\gamma_{\text{ex}}}{4} (\rho_1^2 + \rho_2^2) + \frac{W_1}{q^2} (\rho_1^4 + \rho_2^4) - \frac{\alpha_1^2 \kappa}{8} \frac{\rho_1^2 \rho_2^2}{q^2} \right] \ln(\operatorname{ch} 2ql), \quad (11.151)$$

где S — площадь основания цилиндра, V — объем, l — его длина. Условие $\partial\Phi/\partial q = 0$ определяет значение q , соответствующее минимальному значению Φ , приводит к соотношению

$$\operatorname{ch} 2ql = Aq^{-2} + B, \quad (11.152)$$

где

$$A = \frac{1}{8} \left(u'_2 \rho_1^2 \rho_2^2 + 8W_1[\rho_1^4 + \rho_2^4] - \alpha_1^2 \kappa \rho_1^2 \rho_2^2 \right), \quad B = \frac{\gamma_{\text{ex}}}{4} (\rho_1^2 + \rho_2^2). \quad (11.153)$$

Из равенств (11.152), (11.153) следует, что несоизмеримая фаза реализуется, если выполняется неравенство

$$q < \frac{1}{2l} \operatorname{arch} B. \quad (11.154)$$

Из условия $\partial\Phi/\partial P_y = 0$ и равенства $\varphi_1 + \varphi_2 = \pi/2$ следует, что пространственное распределение поляризации вновь определяется равенством (11.145) при $m = 1$. Температура, при которой впервые удается определить наличие поляризации в образце, соответствует появлению в нем доменной магнитной структуры.

Дальнейшее понижение температуры после формирования в системе солитонной решетки приводит к тому, что параметр k становится равным 1. В этом случае интервал изменения координаты z , в котором функция $\text{am}(2qz, k)$ остается постоянной, стремится к бесконечности. Существование доменных границ, разделяющих магнитные домены, становится энергетически невыгодным [68, 71]. Солитонная решетка исчезает и осуществляется переход в состояние с однородным магнитным упорядочением по всему образцу.

При достижении параметром k значения 1 образец и при исчезновении несоизмеримой магнитной структуры обладает отличной от нуля поляризацией, описываемой равенством (11.145), в отсутствие внешнего электрического поля. Поляризация в этом случае достигает наибольшего значения в силу максимального значения амплитуд ρ_i ($i = 1, 2$). Температура, при которой происходит полный распад солитонной решетки, соответствует второму магнитному переходу в соизмеримую антиферромагнитную структуру.

Вернемся к системе уравнений (11.147). Предполагая, что выполняются условия

$$W_1 \rho_1^2 \gg \left| \gamma_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \right|, \quad W_1 \rho_2^2 \gg \left| \gamma_1 \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right|, \quad (11.155)$$

можно пренебречь последними слагаемыми в этих равенствах. В этом случае уравнения (11.147) можно линеаризовать, если положить $\varphi_1 = \varphi_2 + \pi/2$, $\rho_1 = \rho_2$. Тогда решение системы (11.147) сведется к решению уравнения (11.148), где параметр v равен

$$v = \frac{1}{16} (4W_1 - \alpha_1^2 \kappa) \frac{\rho^2}{\gamma_{\text{ex}}}. \quad (11.156)$$

В этой ситуации при возникновении солитонной решетки из условия $\partial \Phi / \partial P_y = 0$ следует, что пространственное распределение электрической поляризации должно характеризоваться доменной структурой, в отличие от рассмотренного выше случая. Поскольку для функции $\text{sn}(z, k)$ выполняется равенство $\text{sn}(2qz + 2K, k) = -\text{sn}(2qz, k)$, где K — полный эллиптический интеграл первого рода, векторы поляризации внутри соседних электрических доменов ориентированы противоположно друг другу, при этом внутри доменов поляризация отлична от нуля. В коллинеарной антиферромагнитной фазе поляризация равна

$$P_y = -\alpha_1 \kappa \rho^2 \frac{1}{\text{ch}(2qz)}. \quad (11.157)$$

Таким образом, переход из парамагнитного состояния в несоизмеримую магнитную структуру обусловлен наличием в термодинамическом потенциале инварианта Лифшица. Помимо основного четырехкомпонентного параметра порядка, переход характеризуется появлением сопутствующего параметра P_y — проекции вектора электрической поляризации. В этом случае появление электрической поляризации в системе ниже температуры перехода в несоизмеримую магнитную структуру не сопровождается изменением кристаллической симметрии — пространственная инверсия исчезает как элемент симметрии из-за возникновения дальнего магнитного порядка. Это и наблюдается в эксперименте, когда в отсутствие дополнительных ядерных рефлексов при рассеянии нейтронов, указывающих на изменение кристаллической симметрии, зафиксировано появление электрической поляризации [67]. Незначительная величина этой поляризации обусловлена малостью амплитуд компонент магнитного параметра порядка. Следовательно, по нашему мнению, нет

необходимости менять группу, описывающую кристаллохимическую симметрию манганатов, как это предложено в некоторых работах.

Ниже точки перехода в несоизмеримую магнитную структуру формируется магнитная солитонная решетка, характеризующаяся отличной от нуля электрической поляризацией. Из симметрии системы следует, что направление электрической поляризации перпендикулярно осям спиралей. Именно в этой области температур и удалось впервые экспериментально измерить поляризацию среды. Соизмеримая магнитная фаза возникает при температуре, ниже которой энергетически невыгодно существование солитонной решетки [68, 71]. Пространственное распределение поляризации в соизмеримой магнитной фазе однородно по образцу.

11.6.2. О возможности описания магнитных фазовых переходов в манганатах в рамках теории Ландау

Рассмотрим переход из парамагнитной фазы в несоизмеримую по одному направлению структуру. Он происходит по звезде $\{\mathbf{k}\}$ волнового вектора $\mathbf{k} = (1/2, 0, \mu)$ пространственной группы $Pbam$ (звезда \mathbf{k}_{16} в номенклатуре О. В. Ковалева [8]). Подчеркнем, что значение параметра μ в звезде $\{\mathbf{k}\}$ не определяется какими-либо симметричными причинами, т. е. он может быть разным для сред с одной и той же симметрией. Группа волнового вектора \mathbf{k} в рассматриваемом случае такова, что ее фактор-группой по подгруппе трансляций является точечная группа $C_{2v} = \{e, 2_z, m_x, m_y\}$, где e — единичный элемент, остальные обозначения стандартны. Под действием элементов группы C_{2v} волновой вектор \mathbf{k} по определению либо не меняется, либо переходит в эквивалентный вектор $\mathbf{k} + \mathbf{b}$, где \mathbf{b} — волновой вектор обратной решетки.

Согласно результатам И. Е. Дзялошинского [42], если точечная группа симметрии \mathbf{k} есть C_{2v} , то длиннопериодическая структура, характеризуемая этим волновым вектором, становится абсолютно неустойчивой. Причина неустойчивости, по мнению автора, состоит в том, что инвариант Лифшица, имеющий в этом случае обменную природу, приводит к большой — линейной по некоторому волновому вектору \mathbf{f} — добавке к общему коэффициенту a_k перед квадратичными по компонентам параметра порядка слагаемыми в термодинамическом потенциале. Появление именно этой поправки приводит к обращению в нуль не коэффициента a_k , а заведомо другого коэффициента, что означает отсутствие перехода. Переход может существовать только при наличии специальных причин, делающих эту добавку малой, но эти причины, в частности, для группы C_{2v} , сформулированы не были.

Вопрос об устойчивости длиннопериодических магнитных структур в обменном приближении рассматривали А. Ф. Андреев и В. И. Марченко [12]. Они сформулировали утверждение о том, что (применительно к нашей ситуации) в случае, если волновой вектор структуры занимает общее положение в плоскости симметрии, то нарушает устойчивость несоизмеримой структуры лишь инвариант Лифшица, содержащий дифференцирование по координате, перпендикулярной плоскости симметрии. Существование же инвариантов с производными вдоль плоскости приводит к температурной зависимости волнового вектора несоизмеримой структуры.

В оксидах $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ для волнового вектора $\mathbf{k} = (1/2, 0, \mu)$ такой плоскостью является m_y , а значит, «опасными» [12] являются инварианты, содержащие дифференцирование по координате y . В работе [72] показано, что по отношению к оксидам $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ утверждение работы [12] следует из работы И. Е. Дзялошинского [42].

Рассмотрим для определенности переход в длиннопериодическую структуру из парамагнитного состояния. В этом случае пространственная группа $Pbam$ для звезды волнового вектора $\mathbf{k} = (1/2, 0, \mu)$ имеет лишь одно неприводимое двумерное нагруженное представление, его явный вид приведен в таблице 11.7. Разложим термодинамический потенциал Φ в ряд по \mathbf{f} -той части, которая является квадратичной по компонентам параметра порядка $c_{k\alpha}$. При этом учтем группу симметрии волнового вектора \mathbf{k} , допускаемую в оксидах RMn_2O_5 , и ограничимся лишь линейными по \mathbf{f} слагаемыми:

$$\Phi \approx (a_k + \gamma f_z) \sum_{\alpha=1}^2 |c_{k\alpha}|^2 + f_x J_x(c_{k\alpha}) + f_y J_y(c_{k\alpha}) + f_z J_z(c_{k\alpha}). \quad (11.158)$$

С точностью до замены обозначений векторов $\mathbf{f} \leftrightarrow \mathbf{k}$ это разложение совпадает с соответствующей формулой из [42]. В (11.158) компоненты $c_{k\alpha}$ относятся к одному волновому вектору и преобразуются по двумерному неприводимому представлению группы волнового вектора (здесь α — номер соответствующей базисной функции представления). Каждая из трех функций J_i ($i = x, y, z$) — квадратичная комбинация величин $c_{k\alpha}$, отличная от скаляра $\sum_{\alpha=1}^2 |c_{k\alpha}|^2$, преобразуется как компонента вектора J_i при всех преобразованиях, оставляющих неизменным вектор \mathbf{k} . Для нулевого блока группы волнового вектора матрицы представления, интересующие нас,

$$d^k(\{2_z|0, 0, 0\}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad d^k(\{m_x|1/2, 1/2, 0\}) = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix},$$

$$d^k(\{m_y|1/2, 1/2, 0\}) = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (11.159)$$

Единственная билинейная комбинация величин $c_{k\alpha}$, отличная от $\sum_{\alpha=1}^2 |c_{k\alpha}|^2$, представляет собой произведение $c_{k1}c_{k2}$. Под действием операции поворота вокруг оси Z эта комбинация меняет знак, как видно из матрицы представления для этого элемента. Величина J_z как компонента вектора не должна менять знак при таком преобразовании. Это означает, что компонента $J_z(c_{k\alpha})$ равна нулю. Операция отражения в плоскости m_x не изменяет знак величины $c_{k1}c_{k2}$, но изменяет знак компоненты J_x . Следовательно, компонента $J_x(c_{k\alpha})$ также равна нулю. Операция отражения в плоскости m_y приводит к смене знака произведения $c_{k1}c_{k2}$. Тогда комбинация $c_{k1}c_{k2}$ под действием элементов группы волнового вектора ведет себя аналогично компоненте J_y вектора, поскольку проекция вектора на ось Y меняет знак при его отражении в плоскости m_y . Очевидно, что вектор $\mathbf{f} + \mathbf{k}$ имеет отличную от нуля проекцию f_y на ось Y . Звезда вектора $\mathbf{f} + \mathbf{k}$ в этой ситуации не совпадает со звездой вектора \mathbf{k} . Поэтому этим звездам соответствуют различные неприводимые представления, что и исключает возможность перехода по звезде \mathbf{k} . Инвариант Лифшица должен содержать в этом случае дифференцирование по оси Y , перпендикулярной плоскости, в которой расположен волновой вектор несоизмеримой структуры. В работе [41], где аналитически исследован этот переход, такой инвариант не найден.

Экспериментально обнаруженный переход по звезде вектора \mathbf{k} указывает на то, что существенным является лишь инвариант Лифшица, содержащий дифференцирование по оси Z . Поэтому в разложении термодинамического потенциала Φ остается лишь первая сумма, которую запишем в виде $a_{k+f} \sum_{\alpha=1}^2 |c_{k\alpha}|^2$. Это слагаемое

имеет физический смысл, если векторы $\mathbf{k} + \mathbf{f}$ и \mathbf{k} принадлежат одной и той же звезде и характеризуют одно и то же неприводимое представление. Покажем, что это действительно так. Отличаются эти векторы только численными значениями коэффициента μ , которые, определяются не симметричными причинами и за исключением случайного совпадения с некоторым его соизмеримым значением ($\mu = \pm 1/2, \pm 1, \dots$) для вектора $\mathbf{k} + \mathbf{f}$ характеризуют одинаковую группу волнового вектора. Здесь уместно воспользоваться аналогией с электронными спектрами в металлах. Л. П. Баукарт, Р. Смолуховский, Е. Вигнер установили следующее [73]. Если вектор \mathbf{f} обладает таким свойством, что векторы $\mathbf{k} + \mathbf{f}$ и \mathbf{k} имеют одинаковую группу волнового вектора, то представления группы волнового вектора при энергиях электрона $E(\mathbf{k})$ и $E(\mathbf{k} + \mathbf{f})$ эквивалентны. В противном случае волновые функции должны сильно меняться даже при малом изменении вектора \mathbf{k} , что физически не обоснованно. Применительно к нашей задаче эта аналогия означает, что векторы $\mathbf{k} + \mathbf{f}$ и \mathbf{k} имеют эквивалентные представления групп волнового вектора. Коэффициенты a_k и a_{k+f} при этом относятся к эквивалентным представлениям пространственной группы, построенным на основе эквивалентных представлений групп волнового вектора, а значит, описывают одно и то же неприводимое представление в разложении термодинамического потенциала по инвариантным комбинациям компонент параметра порядка. Коэффициенты $c_{k\alpha}$ не могут сильно меняться при малых изменениях вектора \mathbf{k} .

В противном случае, когда вектор $\mathbf{k} + \mathbf{f}$ соответствует другой звезде, например, $(1/2, 0, 1/2)$, коэффициент a_{k+f} и компоненты параметра порядка $c_{k\alpha}$ относятся к разным неприводимым представлениям и появление таких слагаемых в термодинамическом потенциале вообще невозможно. В работе [42] предполагали непрерывное изменение вектора \mathbf{f} , что приводит к непрерывному изменению μ . Такое поведение μ можно рассматривать как функциональную зависимость от некоторого параметра. В качестве такого параметра выберем температуру, при этом $\mu(T) = k_z + f_z$ и $\mu(T_c) = k_z$. Выражение $a_{k+f} \sum_{\alpha=1}^2 |c_{k\alpha}|^2$ примет стандартный вид $a_k \sum_{\alpha=1}^2 |c_{k\alpha}|^2$, в котором волновой вектор зависит от температуры. Возможность такого представления означает, что вклад линейного по волновому вектору \mathbf{f} слагаемого в записи термодинамического потенциала Φ оказывается малым независимо от физической природы инварианта Лифшица.

Таким образом, при переходе из парамагнитного состояния в несоизмеримую структуру наличие в инварианте Лифшица производных лишь по координате z является специальной причиной, делающей линейную добавку по волновому вектору $\mathbf{f} = \{0, 0, f_z\}$ к коэффициенту a_k малой [41].

11.6.3. Ренормгрупповой анализ фазового перехода

Переход из парамагнитного состояния в длиннопериодическую структуру в оксидах $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ был проанализирован в рамках теории Ландау. Термодинамический потенциал, построенный в работе [41] на основе теоретико-группового анализа, описан четырехкомпонентным параметром порядка, включает инвариант Лифшица, содержащий дифференцирование компонент параметра порядка только по координате z . В работе высказано предположение, что переход является переходом второго рода, поскольку в экспериментальных работах ([62] и ссылки в них) не сообщали об обнаружении скрытой теплоты перехода, указывающей на переход первого рода.

Известно, что флуктуации вблизи точки фазового перехода могут изменить возможный переход второго рода на переход первого рода [74]. Такое изменение имеет

место, например, в оксидах переходных металлов [75]. Флуктуации, однако, не всегда приводят к изменению типа перехода, как это показано в работе [76]. Поэтому представляет интерес проанализировать переход из парамагнитной фазы в длинно-периодическую структуру в манганатах RMn_2O_5 ($R = Er, Eu$) с учетом флуктуаций вблизи точки фазового перехода.

Рассмотрим магнитный переход в оксидах RMn_2O_5 ($R = Er, Eu$) из парамагнитной фазы в длиннопериодическую структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = \{1/2, 0, \mu\}$, где, например, $\mu = 0.3$ в соединении $EuMn_2O_5$ [62]. Термодинамический потенциал, описывающий фазовый переход в рамках теории Ландау с учетом пространственной симметрии парамагнитной фазы $Pbam$ (D_{2h}^9) задается равенством (11.138). Компоненты параметра порядка в этом термодинамическом потенциале преобразуются по полному неприводимому представлению группы, соответствующему этому волновому вектору. В данном разделе представлен ренормгрупповой анализ этого перехода. В рассмотрение необходимо включить спиновые флуктуации, приводящие к пространственной зависимости параметра порядка вблизи фазового перехода. Аналогично работе [76], будем считать, что температурная зависимость коэффициента перед инвариантом Лифшица такова, что вблизи фазового перехода он обращается в нуль. Поэтому в рассматриваемой области температур это слагаемое в термодинамическом потенциале оказывается несущественным.

Используя общее выражение статистической физики для термодинамического потенциала, при рассмотрении фазовых переходов можно ограничиться частью фазового пространства частиц системы, отвечающего только распределению параметра порядка [13]. В этом случае эффективный гамильтониан совпадает с термодинамическим потенциалом системы, описывающим переход в рамках теории Ландау, дополненным слагаемым, учитывающим неоднородность спиновых флуктуаций.

Эффективный гамильтониан получим из термодинамического потенциала (11.138):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = \int d^d x \left\{ \frac{r}{2} [\zeta_1^2(x) + \zeta_2^2(x) + \zeta_3^2(x) + \zeta_4^2(x)] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \zeta_j}{\partial x_i} \frac{\partial \zeta_j}{\partial x_i} \right) + \right. \\ \left. + g_1 [\zeta_1^4(x) + \zeta_2^4(x) + \zeta_3^4(x) + \zeta_4^4(x)] + g_2 [\zeta_1^2(x)\zeta_2^2(x) + \zeta_3^2(x)\zeta_4^2(x)] + g_3 \zeta_1(x)\zeta_2(x)\zeta_3(x)\zeta_4(x) + \right. \\ \left. + g_4 [\zeta_1^2(x)\zeta_3^2(x) + \zeta_2^2(x)\zeta_3^2(x) + \zeta_1^2(x)\zeta_4^2(x) + \zeta_2^2(x)\zeta_4^2(x)] \right\}, \quad (11.160) \end{aligned}$$

где по повторяющимся индексам предполагается суммирование, индекс d задает размерность пространства, ζ_i ($i = 1, \dots, 4$) — компоненты параметра порядка, связанные с равенствами [41]

$$\eta_1 = \zeta_1, \quad \xi_1 = \zeta_3, \quad \xi_2 = i\zeta_2, \quad \eta_2 = -i\zeta_4. \quad (11.161)$$

Величины g_i ($i = 1, \dots, 4$) равны

$$g_1 = u_1 + 2W_1, \quad g_2 = 2u_1 - 12W_1, \quad g_3 = u_2, \quad g_4 = u'_2, \quad (11.162)$$

где u_1, u_2, u'_2, W_1 — коэффициенты перед инвариантами четвертого порядка в термодинамическом потенциале (11.138). В окрестности температуры перехода T_c значение параметра порядка, определяемое из минимума термодинамического потенциала, мало (или равно нулю выше этой температуры) по сравнению с флуктуирующим значением ζ , поэтому второе слагаемое в эффективном гамильтониане описывает

вклад, связанный с неоднородностью флуктуаций в системе. В работе [75] изучен магнитный фазовый переход в оксидах MnO, CoO, NiO. Термодинамический потенциал был записан для четырехмерного неприводимого представления группы O_h^5 . В этом потенциале в отличие от рассматриваемого случая для инвариантов четвертого порядка выполняется равенство (в соответствии с нашими обозначениями) $g_2 = g_4$, а также имеется инвариант вида $\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4$. В работе [76] рассмотрены магнитные фазовые переходы в соединениях TbAu₂, DyC₂ с пространственной группой $I4/mmm (D_{4h}^{17})$, а переход происходит из парамагнитной фазы в синусоидальную длиннопериодическую структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = \{k, 0, 0\}$ с $k \sim 0.77$ [17]. Эффективный гамильтониан не содержит в этом случае инварианта $\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4$, тогда как $g_2 \neq g_4$.

Для описания критического поведения вблизи фазового перехода воспользуемся стандартной процедурой ренорм-группового (РГ) анализа, подробно описанной в монографиях [74, 78, 79]. Будем считать размерность пространства $d = 4 - \epsilon$, где ϵ — малая величина [50]. Используя процедуру РГ анализа, получим следующие рекурсивные соотношения для величин r, g_i ($i = 1, \dots, 4$)

$$r' = b^{2-\eta} \left\{ r + 2[6g_1 + g_2 + 2g_4]A(r) - [96g_1^2 + 8g_2^2 + g_3^2/2 + 16g_4^2]B(r) \right\} + O(\epsilon^3), \quad (11.163)$$

$$g_1' = b^{\epsilon-2\eta} \left\{ g_1 - [36g_1^2 + g_2^2 + 2g_4^2]K_4 \ln b + [864g_1^3 + 24g_1g_2^2 + 48g_1g_4^2 + 8g_2^3 + 16g_4^3 + g_3^2g_2/2 + g_3^2g_4]K_4^2 \ln b \right\}, \quad (11.164)$$

$$g_2' = b^{\epsilon-2\eta} \left\{ g_2 - [8g_2^2 + 24g_1g_2 + 4g_4^2 + g_3^2/2]K_4 \ln b + [40g_2^3 + 288(g_1^2g_2 + g_1g_2^2) + 32g_4^3 + 48g_2g_4^2 + 6g_3^2g_1 + 2g_3^2g_2 + 10g_3^2g_4]K_4^2 \ln b \right\}, \quad (11.165)$$

$$g_3' = b^{\epsilon-2\eta} \left\{ g_3 - [8g_2g_3 + 16g_3g_4]K_4 \ln b + [160g_2g_3g_4 + 3g_3^3 + 112g_4^2g_3 + 16g_2^2g_3 + 96g_1g_2g_3 + 192g_1g_2g_4]K_4^2 \ln b \right\}, \quad (11.166)$$

$$g_4' = b^{\epsilon-2\eta} \left\{ g_4 - [8g_4^2 + 24g_1g_4 + 4g_2g_4 + g_3^2/2]K_4 \ln b + [288(g_1^2g_4 + g_1g_4^2) + 24g_2^2g_4 + 48g_2g_4^2 + 48g_4^3 + 6g_3^2g_1 + 5g_3^2g_2 + 7g_3^2g_4]K_4^2 \ln b \right\}. \quad (11.167)$$

В уравнениях (11.163)–(11.167) b — параметр, описывающий изменение пространственного масштаба системы при преобразовании Каданова [79], η — критический показатель, характеризующий поведение спиновой корреляционной функции в критической точке. Величины $A(r)$ и $B(r)$ равны [76, 79]

$$A(r) = \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{q^2 + r} = K_d \frac{\Lambda^{d-2}}{d-2} (1 - b^{-2+\epsilon}) - K_4 r \ln b,$$

$$B(r) = \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{d^d q'}{(2\pi)^d} \frac{1}{q^2 + r} \frac{1}{q'^2 + r} \frac{1}{(\mathbf{q} + \mathbf{q}')^2 + r}. \quad (11.168)$$

В равенствах (11.168) Λ -параметр обрезания волнового вектора,

$$K_d = 2^{-d+1} \pi^{-d/2} / \Gamma(d/2), \quad (11.169)$$

площадь поверхности единичной сферы, деленная на величину $(2\pi)^d$, $K_4 = 1/(8\pi^2)$.

Критический индекс η , характеризующий поведение спиновой корреляционной функции вблизи критической точки, может быть определен в квадратичном по ε приближении [74, 79] из условия постоянства коэффициента перед градиентными слагаемыми в эффективном гамильтониане (11.160) в критической точке:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(48g_1^2 + 4g_2^2 + \frac{1}{2}g_3^2 + 8g_4^2 \right) K_4^2. \quad (11.170)$$

Уравнения (11.163)–(11.167) при условии $g_3 = 0$ совпадают с уравнениями для четырехкомпонентного параметра порядка в работе [76], полученными при описании переходов в системах TbAu₂, DyC₂.

Найдем неподвижные точки ренормгруппового преобразования в линейном по ε приближении. В правых частях уравнений (11.164)–(11.167) следует учесть только два первых слагаемых. Вводя обозначения $x_i = g_i K_4 / \varepsilon$ ($i = 1, \dots, 4$) [76], получим систему уравнений для определения неподвижных точек

$$\begin{aligned} x_1 &= 36x_1^2 + x_2^2 + 2x_4^2, & x_2 &= 8x_2^2 + 4x_4^2 + 24x_1x_2 + \frac{1}{2}x_3^2, \\ x_3 &= 8x_2x_3 + 16x_3x_4, & x_4 &= 8x_4^2 + 24x_1x_4 + 4x_2x_4 + \frac{1}{2}x_3^2. \end{aligned} \quad (11.171)$$

Система уравнений (11.171) имеет решения, в которых величина x_3 равна нулю. Все они совпадают с решениями, найденными в работе [76] также в линейном приближении. Указанные неподвижные (критические) точки оказались неустойчивыми. В этой же работе была найдена лишь одна устойчивая неподвижная точка, но в квадратичном по ε приближении. Рассмотрим ситуацию, когда $x_3 \neq 0$. Тогда имеются три неподвижные точки, которые задаются равенствами

$$x_1^* = \frac{1}{144}, \quad x_2^* = \frac{1}{24}, \quad x_3^* = \frac{1}{6}, \quad x_4^* = \frac{1}{24}, \quad (11.172)$$

$$x_1^* = \frac{1}{80}, \quad x_2^* = \frac{3}{40}, \quad x_3^* = \frac{1}{10}, \quad x_4^* = \frac{1}{40}, \quad (11.173)$$

$$x_1^* = 0.0208333, \quad x_2^* = 0.0416666, \quad x_3^* = 5.66314 \cdot 10^{-8}, \quad x_4^* = 0.0416667. \quad (11.174)$$

Проверим устойчивость этих точек в рассматриваемом по ε приближении. Рекурсивные соотношения (11.164)–(11.167) (без учета кубических по параметрам g_i ($i = 1, \dots, 4$) слагаемых) можно записать в виде дифференциальных уравнений

$$\frac{dg_1}{d\xi} = \varepsilon g_1 - [36g_1^2 + g_2^2 + 2g_4^2] K_4, \quad (11.175)$$

$$\frac{dg_2}{d\xi} = \varepsilon g_2 - \left[8g_2^2 + 24g_1g_2 + 4g_4^2 + \frac{1}{2}g_3^2 \right] K_4, \quad (11.176)$$

$$\frac{dg_3}{d\xi} = \varepsilon g_3 - [8g_2g_3 + 16g_3g_4] K_4, \quad (11.177)$$

$$\frac{dg_4}{d\xi} = \varepsilon g_4 - \left[8g_4^2 + 24g_1g_4 + 4g_2g_4 + \frac{1}{2}g_3^2 \right] K_4, \quad (11.178)$$

где $\xi = \ln b$.

Рассмотрим точку, определяемую равенствами (11.173). Найдем, что параметры g_i ($i = 1, \dots, 4$) в этой точке имеют значения

$$g_1^* = \frac{\varepsilon}{80K_4}, \quad g_2^* = \frac{3\varepsilon}{40K_4}, \quad g_3^* = \frac{\varepsilon}{10K_4}, \quad g_4^* = \frac{\varepsilon}{40K_4}. \quad (11.179)$$

Положим [80]

$$g_1 = g_1^* + \Delta g_1, \quad g_2 = g_2^* + \Delta g_2, \quad g_3 = g_3^* + \Delta g_3, \quad g_4 = g_4^* + \Delta g_4 \quad (11.180)$$

и примем величины Δg_i ($i = 1, \dots, 4$) за новые переменные. Подставим (11.180) в уравнения (11.175)–(11.178) и разложим правые части этих уравнений в ряд Тейлора по новым переменным. Получим систему уравнений

$$\frac{d(\Delta g_i)}{d\xi} = \sum_j A_{ij}(g_1^*, g_2^*, g_3^*, g_4^*) \Delta g_j + R_i, \quad i = 1, \dots, 4. \quad (11.181)$$

В уравнениях (11.181) R_i — члены второго порядка малости относительно переменных (11.180). Матрица A_{ij} равна

$$A_{ij} = \frac{\partial F_i(g_1^*, g_2^*, g_3^*, g_4^*)}{\partial g_j}, \quad (11.182)$$

где $F_i(g_1, g_2, g_3, g_4)$ ($i = 1, \dots, 4$) — правые части уравнений (11.175)–(11.178). Определим собственные значения матрицы A_{ij} при положительном и значительном меньшем единицы значении параметра ε . Найдем, что имеется два действительных не равных между собой отрицательных собственных значения и два различных положительных действительных собственных значения. Этот результат означает, что траектории движения системы в фазовом пространстве (g_1, g_2, g_3, g_4, r) при изменении параметра ξ , сколь угодно близко подходящие к точке (11.179), но не проходящие через эту точку, удаляются от нее на бесконечность.

Рассмотрим траекторию, проходящую через точку (11.179). Выберем на этой траектории две точки, задаваемые условиями

$$g_1 = g_1^* + \delta, \quad g_2 = g_2^* + \delta, \quad g_3 = g_3^* + \delta, \quad g_4 = g_4^* + \delta, \quad (11.183)$$

причем в первой точке малая величина $\delta > 0$, а во второй точке $\delta < 0$. Подставляя эти значения для величин g_i ($i = 1, \dots, 4$) в уравнения (11.175)–(11.178), можно убедиться, что в первой точке производные $dg_i/d\xi$ ($i = 1, \dots, 4$) оказываются отрицательными величинами, тогда как во второй точке они становятся больше нуля. Это означает, что при переходе по рассматриваемой траектории через критическую точку система возвращается в нее. Находясь во второй точке, система не достигла еще критической точки. Благодаря положительным значениям указанных выше производных, система будет двигаться по направлению к этой точке. Такое поведение системы на траектории, проходящей через критическую точку, а также на траекториях, проходящих вблизи этой точки, позволяет заключить [78, 79], что точка (11.179) является устойчивой критической точкой. В этой точке имеет место фазовый переход второго рода. Критический индекс η в этой точке равен $\eta \approx 0.0122\varepsilon^2 + 0(\varepsilon^3)$. Критический индекс ν , описывающий расходимость корреляционной длины в критической точке, задается равенством

$$\frac{1}{\nu} = 2 - \eta - 2[6g_1^* + g_2^* + 2g_4^*]K_4 + \frac{3}{2} \left[96g_1^{*2} + 8g_2^{*2} + \frac{1}{2}g_3^{*2} + 16g_4^{*2} \right] K_4^2. \quad (11.184)$$

Значение ν для критической точки (11.179) равно $\nu = 0.5 + 0.175\varepsilon - 0.052\varepsilon^2 + 0(\varepsilon^3)$.

Исследование двух оставшихся критических точек проводится аналогично. Укажем, что критическая точка (11.178) оказывается неустойчивой и в ней может реализоваться переход первого рода. Однако в самой критической точке выполняется условие $g_2^* = g_4^*$. Но для орторомбической системы это условие трудно выполнимо. Поэтому переход первого рода оказывается маловероятным. Третья критическая точка (11.180) также оказывается устойчивой. Однако она может реализоваться, когда орторомбическая симметрия в системе возникает как малое искажение кубической симметрии. Если эти орторомбические искажения не малы, то реализуется переход в точке (11.179).

Как известно [28, 50, 78, 79], в точке фазового перехода второго рода некоторые термодинамические функции системы имеют особенности. Эти особенности (сингулярности степенного типа от разности температур $T - T_C$, где T_C — температура фазового перехода) связаны с тем, что вблизи этой точки существуют флуктуации параметра порядка. Важным является то, что указанные особенности не определяются величинами флуктуаций параметра порядка $\zeta'(\mathbf{x}) = \zeta(\mathbf{x}) - \zeta_0$ (ζ_0 — характерное значение параметра порядка, найденное из минимума термодинамического потенциала), которые имеют конечные значения. Более существенным фактором оказывается то обстоятельство, что корреляционная длина, являющаяся мерой пространственного расстояния, на котором эти флуктуации взаимосвязаны, вблизи точки перехода становится большой, а в самой точке перехода бесконечной. Поэтому при качественном анализе роли флуктуаций в описании перехода необходимо использовать корреляционную функцию флуктуаций, усредненную по объему, линейные размеры которого не меньше корреляционной длины, через которую определяется средний квадрат флуктуаций [28].

Если средний квадрат флуктуаций оказывается меньше квадрата характеристического параметра порядка ζ_0^2 , то применима теория Ландау. Поскольку при увеличении корреляционной длины средний квадрат флуктуаций неограниченно возрастает, то теория Ландау неприменима при достаточной близости температуры системы к температуре перехода [28]. В рамках теории Ландау флуктуациями можно пренебречь. Таким образом, в той области температур вблизи T_C , которая рассматривается в этом разделе, флуктуациями пренебречь нельзя, поскольку они играют определяющую роль. В изучаемом температурном интервале вблизи T_C характерное значение параметра порядка ζ_0 мало (или равно нулю выше этой температуры) по сравнению с флуктуирующим значением ζ , поэтому $\zeta'(\mathbf{x}) = \zeta(\mathbf{x})$, что и было учтено в эффективном гамильтониане (11.160).

Заключение

В данной главе рассмотрены некоторые аспекты теоретико-группового подхода к описанию физических свойств магнитоупорядоченных кристаллов. Важным обстоятельством в использовании этого подхода является применение групп пространственной, а не магнитной симметрии кристаллов. Сформулированы аргументы, приводящие к необходимости использования именно пространственной симметрии системы. Показано, что в некоторых антиферромагнитных системах поведение макроскопического параметра дальнего магнитного порядка может существенно зависеть от пространственного расположения магнитных ионов в системе.

В центроантисимметричных антиферромагнетиках под действием операции пространственной инверсии вектор антиферромагнетизма может изменять знак. Уже знание только этого факта позволяет утверждать, что в таких антиферромагнетиках невозможно существование слабого ферромагнетизма и пьезомагнетизма, но возможно существование магнитоэлектрического эффекта и фотогальванического эффекта. Использование пространственной симметрии позволяет также последовательно провести исследование магнитных фазовых переходов. Особенно важно использование пространственной симметрии в тех случаях, когда помимо микроскопического магнитного параметра имеется сопутствующий параметр порядка немагнитной природы. Описание такого случая проведено в разделе 11.5, где сопутствующим параметром порядка, допустимым симметрией, является электрическая поляризации.

Литература к главе 11

1. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Физматгиз, Москва (1958), С. 122; П. И. Голод, А. У. Климык, *Математические основы теории симметрии*, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Москва, Ижевск (2001).
2. Р. Нокс, А. Голд, *Симметрия в твердом теле*, Наука, Москва (1970).
3. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, Наука, Москва (1972).
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
5. В. Л. Инденбом, *Кристаллография* **4**, 619 (1959).
6. A. Niggli, *Z. Cryst.* **111**, 288 (1959).
7. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтроннография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981).
8. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления ферродовских групп*, Наука, Москва (1986).
9. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1975).
10. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973).
11. Е. А. Туров, А. В. Колчанов, В. В. Меньшенин, И. Ф. Мирсаев, В. В. Николаев, *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*, Физматлит, Москва (2001).
12. А. Ф. Андреев, В. И. Марченко, *УФН* **130**, 39 (1980).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
14. О. В. Ковалев, *ФТТ* **5**, 3156 (1963).
15. Б. И. Стурман, В. М. Фридкин, *Фотогальванический эффект*, Наука, Москва (1992).
16. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1973).
17. В. В. Меньшенин, Е. А. Туров, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 300 (2000).
18. А. И. Мицек, В. Г. Шавров, *ФТТ* **6**, 210 (1964).
19. В. В. Меньшенин, *ФТТ* **46**, 2014 (2004).
20. R. Vidaux, P. Meriel, *J. Phys. (Paris)* **29**, 220 (1968).
21. H. Schuchert, S. Hufner, R. Faulhaber, *Z. Phys.* **222**, 105 (1969).
22. В. И. Белиничер, Б. И. Стурман, *ФТТ* **20**, 821 (1978).
23. В. В. Меньшенин, *ФТТ* **45**, 2028 (2003).
24. А. А. Горбацевич, Ю. В. Копаев, В. В. Тугушев, *ЖЭТФ* **85**, 1107 (1983)
25. Ю. А. Артомонов, А. А. Горбацевич, Ю. В. Копаев, *ЖЭТФ* **101**, 557 (1992)

26. Ю. А. Аргомонов, А. А. Горбачевич, ЖЭТФ **89**, 1078 (1985).
27. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, *Спиновые волны*, Наука, Москва (1967).
28. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
29. В. Г. Барьяхтар, И. М. Витебский, Д. А. Яблонский, ЖЭТФ **76**, 1381 (1979).
30. В. А. Головкин, А. П. Леванюк, ФТТ **23**, 3170 (1981).
31. R. M. Hornreich, M. Luban, S. Shtrichman, Phys. Rev. Lett. **35**, 1678 (1975).
32. A. Michelson, Phys. Rev. B **16**, 577 (1977).
33. A. Michelson, Phys. Rev. B **16**, 585 (1977).
34. A. Michelson, Phys. Rev. B **18**, 459 (1978).
35. О. В. Ковалев, ФТТ **7**, 103 (1965).
36. Ю. А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
37. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **47**, 992 (1964).
38. D. A. Bruce, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 4615 (1980).
39. P. Bak, J. von Boehm, Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980).
40. В. А. Головкин, А. П. Леванюк, ФТТ **23**, 3179 (1980).
41. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **135**, 265 (2009).
42. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **46**, 1420 (1964).
43. В. В. Меньшенин, ФТТ **61**, 552 (2019)
44. L. M. Corliss, J. M. Hasting, W. Kunmann, R. Tomas, J. Zhuang, Phys. Rev. B **31**, 4337 (1985).
45. H. J. Wallaum, Z. Metallknd. **35**, 218 (1943).
46. J. B. Forsgth, C. E. Johnson, P. J. Brown, Phil. Mag. **10**, 713 (1964).
47. Ю. А. Дорофеев, А. З. Меньшиков, Г. А. Будрина, В. Н. Сыромятников, ФММ **63**, 1110 (1987).
48. C. J. Bradley, A. P. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids. Representation theory for point groups and space groups*, Clarendon Press, Oxford (1972).
49. В. В. Меньшенин, ФТТ **54**, 1891 (2012).
50. K. G. Wilson, M. Fisher, Phys. Rev. Lett. **28**, 240 (1972).
51. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **147**, 1179 (2015).
52. V. B. Pluzhnikov, D. Feder, E. Fawcett, J. Magn. Mater. **27**, 343 (1982).
53. Е. Е. Городецкий, В. М. Запрудский, ЖЭТФ **69**, 1013 (1975).
54. I. Tomeno, Y. Kasuya, Y. Tsunoda, Phys. Rev. B **64**, 094422 (2001).
55. J. Rodriguez-Carvail, Mater. Sci. Forum **378-381**, 268 (2001).
56. Ю. Г. Чукалкин, А. Е. Теплых, А. Н. Пирогов и др., ФТТ **52**, 2382 (2010).
57. В. В. Меньшенин, ЖЭТФ **157**, 126 (2020)
58. А. Н. Васильев, *Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамики*, ПИЯФ, Санкт-Петербург (1998).
59. A. Inomata, K. Kohn, J. Phys. Condens. Matter **8**, 2673 (1996).
60. G. Buisson, Phys. Stat. Solidi **16**, 533 (1973).
61. И. А. Зобкало, В. А. Поляков, О. П. Смирнов и др., ФТТ **38**, 1307 (1996).
62. A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope et al., J. Phys. Condens. Matter **24**, 076003 (2012).
63. E. F. Bertaut, G. Buisson, S. Quezel-Ambrunaz et al., Sol. St. Comm. **5**, 25 (1967).
64. A. Munoz, J. A. Alonso, M. T. Casais et al., Phys. Rev. B **65**, 144423 (2002).

65. Y. Noda, H. Kumura, M. Fukunaga et al., *J.Phys. Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).
66. Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, А. В. Бабинский, *ЖЭТФ* **112**, 284. (1997).
67. G. R. Blake, L. C. Charon, P. G. Radaelli et al., *Phys. Rev. B* **71**, 214402 (2005).
68. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, Наука, Москва (1984).
69. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, *Специальные функции*, Наука, Москва (1977), С. 118.
70. Э. Т. Уиттекер, Дж. Н. Ватсон, *Курс современного анализа*, ГИФМЛ, Москва (1963), С. 402.
71. Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **74**, 1863 (1978)
72. В. В. Меньшенин, В. В. Николаев, А. В. Дмитриев, *ФММ* **112**, 28 (2011)
73. Л. П. Баукарт, Р. Смолюховский, Е. Вигнер, в кн. Р. Нокс, А. Голд, *Симметрия в твердом теле*, Наука, Москва (1970), С. 193.
74. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва, 1980, 382 с.
75. С. А. Бразовский, И. Е. Дзялошинский, *Письма в ЖЭТФ* **21**, 360 (1975).
76. D. Mukamel, S. Krinsky, *Phys. Rev. B* **13**, 5078 (1976).
77. D. Mukamel, S. Krinsky, *Phys. Rev. B* **13**, 5065 (1976).
78. К. Вильсон, Дж. Когут, *Ренормализационная группа и ϵ -разложение*, Мир, Москва (1975).
79. Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, Мир, Москва (1980).
80. Л. С. Понтрягин, *Обыкновенные дифференциальные уравнения*, Наука, Москва (1979).

Глава 12

Нейтроннография магнитных структур

Ю. Н. Скрябин

Введение

В шестидесятые годы прошлого столетия в Институте физики металлов начались нейтроннографические исследования металлов, сплавов и соединений на реакторе ИВВ-2 (г. Заречный, Свердловская область). За несколько десятилетий в институте был выполнен ряд первоклассных работ по теории рассеяния медленных нейтронов в магнитоупорядоченных кристаллах, созданы новые методы расшифровки магнитных структур с использованием теории симметрии, экспериментально определены магнитные структуры ряда интересных магнетиков, созданы методики исследования магнитного состояния сплавов переходных металлов с помощью малоуглового рассеяния, разработаны новые методики исследования магнитного состояния вещества с помощью поляризованных нейтронов. За развитие методов исследования структуры вещества на исследовательских атомных реакторах сотрудник ИФМ Ю. А. Изюмов в составе коллектива исследователей был удостоен в 1986 году Государственной Премии СССР.

Цель настоящей главы дать обзор результатов теоретических и экспериментальных исследований по нейтроннографии, проводимых в ИФМ. Теоретические исследования мы цитируем в основном по известным монографиям [1–4] и обзорам [5, 6], в которых можно найти все ссылки на оригинальные работы. Результаты экспериментальных исследований представлены непосредственно по оригинальным работам.

12.1. Использование симметрии при нейтроннографическом исследовании магнитных структур кристаллов

12.1.1. Определение волновых векторов структуры

Первые плодотворные попытки систематизации магнитных структур кристаллов связаны с изучением их собственной симметрии как системы пространственно упорядоченных аксиальных векторов (атомных магнитных моментов). Такой подход представляет естественное развитие теории симметрии кристаллических структур как пространственно-упорядоченных систем точек (атомов). Известно, что все разнообразие кристаллических структур может быть описано с помощью 230 фе-

доровских (пространственных) групп. Полностью описать какую-либо кристаллическую структуру — это значит задать ее пространственную группу и позиции кратных точек, занимаемых в ней атомами, т. е., по существу, положение атомов в элементарной ячейке.

Пространственная группа кристалла G представляет групповую совокупность операций симметрии, состоящих из трансляций, поворотов, инверсии и т. д., оставляющих этот кристалл инвариантным. Для описания магнитных структур было предложено добавить к перечисленным выше чисто кристаллографическим элементам симметрии одну дополнительную операцию R — обращение спина, т. е. изменение направления спина на противоположное. Построенные с помощью элементов пространственных групп и операции R групповые совокупности называются шубниковскими группами. Всего существует 1651 шубниковских групп, призванных описывать симметрию магнитоупорядоченных кристаллов (включая и 230 федоровских групп, описывающих симметрию парамагнитных кристаллов). Указать магнитную структуру кристалла — это значит задать его шубниковскую группу и позиции кратных точек в ней, т. е., по существу, задать ориентацию атомных спинов в элементарной ячейке.

Такой подход до определенного времени описывал все известные магнитные структуры и казался вполне удовлетворительным. До открытия геликоидальных и так называемых несоизмеримых магнитных структур, все магнитные структуры могли быть охарактеризованы элементарной магнитной ячейкой. Нейтронографические исследования 50-х годов прошлого века привели к открытию множества магнитных структур с увеличением магнитной ячейки в два, четыре, восемь раз по сравнению с химической ячейкой кристалла. Такого типа магнитные структуры прекрасно описываются аппаратом шубниковской симметрии. Важным при этом оказывается понятие магнитной решетки.

Хорошо известно, что кристаллические структуры характеризуются решетками Браве, построенными на основных векторах трансляций $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$. Каждая из 230 федоровской группы описывается одной из 14 решеток Браве. Магнитная решетка, построенная на основных векторах трансляций $\mathbf{t}_1^m, \mathbf{t}_2^m, \mathbf{t}_3^m$ магнитоупорядоченного кристалла принадлежит к одной из 36 магнитных (черно-белых) решеток Браве. Понятие магнитной решетки включает в себя понятие антитрансляции, т. е., операции tR , состоящей из обычной трансляции и обращения спина. На рисунке 12.1 для примера изображены некоторые магнитные решетки, которые могут возникнуть из простой тетрагональной решетки Γ_q .

Трансляции исходной решетки, связывающие узлы разного цвета в магнитной решетке, соответствуют антитрансляциям. Случаи a и b соответствуют удвоению магнитной ячейки по одному направлению, случай c — по двум направлениям, случай g соответствует увеличению объема магнитной ячейки в два раза. Если черным и белым кружкам приписать различную ориентацию атомных спинов, указанные решетки описывают коллинеарные магнитные структуры, причем в случаях $a-c$ — антиферромагнитные, а в случае g — ферромагнитную.

Любая решетка шубниковской симметрии описывает коллинеарную магнитную структуру, однако не следует думать, что шубниковские группы не могут описывать неколлинеарные магнитные структуры. Подобно тому как любую сколь угодно сложную кристаллическую структуру можно рассматривать как совокупность некоторого числа одинаковых решеток Браве, вложенных друг в друга, многие

неколлинеарные магнитные структуры можно рассматривать как вложенные друг в друга магнитные решетки Браве. Каждая из этих решеток образована коллинеарными спинами, однако относительная ориентация спинов, принадлежащих различным решеткам, может быть произвольной и приводит к неколлинеарной антиферромагнитной структуре.

Шубниковская симметрия недостаточна для описания магнитных структур, для которых не существует магнитной ячейки; примером таковых являются: простая спираль (SS) и продольная спиновая волна (LSW). В первой из них имеются ферромагнитные слои, в которых ориентация спинов меняется на некоторый угол при переходе от одного слоя к другому вдоль направления гексагональной оси (в редкоземельных металлах Dy, Tb, Ho). Такого типа структуры, получившие названия спиральных, геликоидальных или винтовых, обнаружены во многих десятках различных кристаллов. Вторая структура коллинеарная, но с изменением проекций атомного спина по гармоническому закону вдоль некоторого направления. Если сохраняющаяся проекция спина ориентирована вдоль направления модуляции, структура называется продольной спиновой волной (LSW), а если перпендикулярно этому направлению — поперечной спиновой волной (TSW).

Такого типа магнитные структуры (их часто называют модулированными) не являются редкими случаями, а наблюдаются в различных вариациях во множестве кристаллов различного типа. Поскольку изменение фазы между двумя соседни-

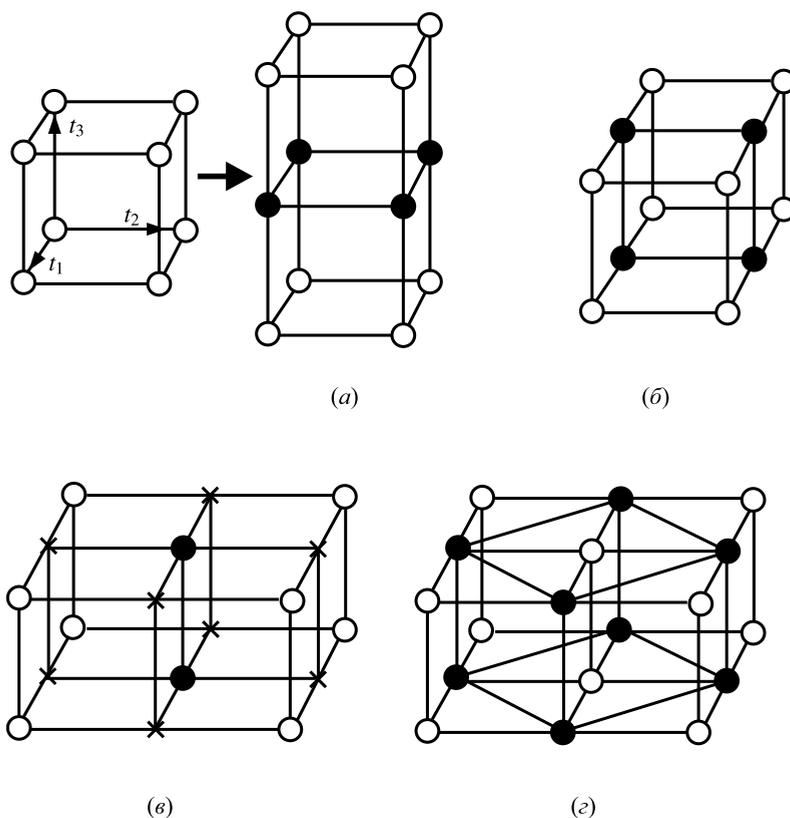


Рис. 12.1. Магнитные решетки, возникающие из простой тетрагональной решетки Γ_q

ми спинами может быть произвольным, говорят о несоизмеримости периода такой структуры по отношению к кристаллическому, отсюда следует, что их нельзя охарактеризовать конечной элементарной магнитной ячейкой. Для описания их симметрии, а также для ряда других структур, не описываемых аппаратом шубниковских групп, развиты различные обобщения этих групп, получившие общее название цветной симметрии. Однако, с физической точки зрения этот способ описания магнитных структур мало конструктивен, и успех в описании самого общего типа магнитных структур связан с использованием теории представлений пространственных групп кристаллов. Прежде чем переходить к изложению основной идеи этого метода, рассмотрим вопрос о волновых векторах магнитной структуры.

Информацию о трансляционных свойствах магнитной структуры кристалла удобно выразить с помощью понятия волнового вектора. По определению, волновой вектор \mathbf{k} магнитной структуры позволяет связать спин \mathbf{S}_{ni} i -го атома в n -ой примитивной ячейке *) кристалла со спином \mathbf{S}_{0i} i -го атома в нулевой ячейке посредством соотношения

$$\mathbf{S}_{ni} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n)\mathbf{S}_{0i}, \quad (12.1)$$

где \mathbf{t}_n — вектор трансляции из нулевой ячейки в n -ую. Волновой вектор структуры является всегда одним из волновых векторов первой зоны Бриллюэна и может быть представлен в виде

$$\mathbf{k} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (12.2)$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — основные векторы обратной решетки кристалла, h, k, l — некоторые числа, такие, чтобы вектор (12.2) всегда лежал в первой зоне.

Легко проверить, что магнитные решетки, изображенные на рисунке 12.1, имеют волновые векторы:

$$a) \mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_3, \quad б) \mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_1, \quad в) \mathbf{k} = \frac{1}{2}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{b}_2. \quad (12.3)$$

Решетка *в* не может быть получена с помощью одного волнового вектора, а описывается *звездой* волнового вектора $\{\mathbf{k}\}$.

Напомним, что звездой волнового вектора называется совокупность неэквивалентных лучей, получаемых из данного волнового вектора (луча $\{\mathbf{k}_1\}$) действием всех элементов симметрии точечной группы кристалла. Если обозначить элементы, порождающие неэквивалентные лучи $\{\mathbf{k}_L\}$ через h_L , то вся звезда может быть получена с помощью соотношения

$$\mathbf{k}_L = h_L\mathbf{k}_1, \quad (12.4)$$

где $L = 1, 2, \dots, l_k$ — число лучей звезды.

Ясно, что многолучевые звезды появляются в том случае, когда волновой вектор лежит в направлении, для которого имеются кристаллографические эквивалентные направления. Если волновой вектор принадлежит к многолучевой звезде, то возможна суперпозиция состояний, описываемых одним лучом.

*) Здесь и далее мы будем говорить о примитивной ячейке кристалла, поскольку понятие элементарная ячейка не тождественно понятию примитивной ячейки для всех центрированных решеток. Понятие элементарной ячейки, удобное и общепринятое в задачах дифракции и структурного анализа, уступает понятию примитивной ячейки в теоретико-групповом анализе. отождествление этих двух различных понятий может быть причиной серьезных ошибок.

В случае многолучевой звезды магнитная структура должна характеризоваться всеми лучами этой звезды, и вместо соотношения (12.1) мы должны иметь следующее

$$\mathbf{S}_{ni} = \sum_L \exp(i\mathbf{k}_L \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0i}^L. \quad (12.5)$$

Векторы \mathbf{S}_{0i}^L , которые могут быть комплексными, назовем *лучевыми вкладами* в магнитную структуру.

Фундаментальное соотношение (12.5) определяет трансляционные свойства произвольной магнитной структуры, если задана звезда волнового вектора. Однако эти свойства зависят не только от звезды, но также и от того, какие лучевые вклады $\{\mathbf{S}_{0i}^L\}$ отличны от нуля, назовем их совокупность *каналами перехода*. Нетрудно увидеть, что именно канал перехода задает однозначно трансляционные свойства магнитной структуры. Возникает, таким образом, следующая теоретическая задача: указать все магнитные решетки, которые можно получить из данной кристаллической решетки путем магнитного упорядочения.

Для решения ее следовало бы взять различные по симметрии звезды волнового вектора для каждой из 14 решеток Браве (список всех таких звезд конечен и содержится в справочниках, например, в книге Ковалева [7]) и для всех каналов каждой звезды (комбинируя различным образом ее лучи) найти по соотношению (12.5) соответствующую им решетку. Для всех лифшицевских звезд [8] (волновые векторы которых оканчиваются в симметричных точках зоны Бриллюэна) такая задача решена [9, 10] и результаты сведены в таблицу, по которой для заданного канала перехода в исходной решетке можно указать магнитную решетку. Оказалось, что во всех каналах лифшицевских звезд возникает одна из 36 магнитных решеток шубниковской симметрии. Таким образом, указание магнитной решетки и понятие элементарной магнитной ячейки оказывается ненужным, если указать волновые векторы магнитной структуры, точнее, канал перехода.

В случае нелифшицевских звезд соотношение (12.5) приводит к модулированным магнитным структурам. Действительно, в кристаллах с центром инверсии любая нелифшицевская звезда наряду с лучом \mathbf{k} содержит и луч $-\mathbf{k}$, так что всегда имеет место двухлучевой канал, в котором соотношение (12.5) принимает вид

$$\mathbf{S}_{ni} = \exp(i\mathbf{k}_L \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0i}^{\mathbf{k}} + \exp(-i\mathbf{k}_L \mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{0i}^{\mathbf{k}*}. \quad (12.6)$$

Это соотношение описывает структуру типа волны спиновой плотности (LSW или TSW), если лучевой вклад $\mathbf{S}_{0i}^{\mathbf{k}}$ вещественный, и некоторую спиральную структуру, если $\mathbf{S}_{0i}^{\mathbf{k}}$ — комплексный. В частности, если $\mathbf{S}_{0i}^{\mathbf{k}} = S(\mathbf{m}_{1i} + i\mathbf{m}_{2i})$, где \mathbf{m}_{1i} и \mathbf{m}_{2i} — два ортогональных вектора, перпендикулярных волновому вектору \mathbf{k} , соответствующая (12.6) магнитная структура представляет простую спираль (SS).

Итак, мы приходим к выводу, что для полного задания любой магнитной структуры кристалла нет необходимости указывать отдельно вектор спина на каждом магнитном атоме кристалла. Для этого достаточно задать канал перехода, (т. е. участвующие лучи звезды) и набор лучевых вкладов — векторов \mathbf{S}_{0i}^L , задаваемых в нулевой примитивной ячейке кристалла. Если канал и лучевые вклады известны, соотношение (12.5) позволяет найти векторы спина атомов в любой ячейке кристалла. Максимальное число векторных параметров \mathbf{S}_{0i}^L равно $l_k \sigma$, где σ — число магнитных атомов в примитивной ячейке кристалла.

В основе фундаментального соотношения (12.5) лежит гипотеза, что магнитная структура описывается одной звездой волнового вектора. Это утверждение является обобщением огромного экспериментального материала по магнитным структурам и имеет также теоретическое обоснование в рамках теории фазовых переходов Ландау. Имеется несколько исключений, в которых структура характеризуется сразу двумя звездами. Каждая из них обычно характеризует упорядочение ортогональных друг другу проекций атомного магнитного момента. Примером может служить ферромагнитная спираль (FS), обнаруженная в Ni и Er . В этом случае геликоидальное упорядочение проекций спинов на базисную плоскость характеризуется нелифшицевской звездой, а ферромагнитная составляющая спинов на гексагональную ось — звездой $\mathbf{k} = 0$.

12.1.2. Описание магнитных структур с помощью неприводимых представлений пространственных групп

Дальнейшее углубление описания магнитной структуры можно достичь, разложив лучевые вклады по базисным функциям неприводимых представлений группы волнового вектора \mathbf{k}_L . Это разложение можно записать в виде

$$\mathbf{S}_{0i}^L = \sum_{\nu} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{L\nu} \mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | i)}, \quad (12.7)$$

где $\mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | i)}$ — атомная компонента базисной функции ν -го неприводимого представления группы $G_{\mathbf{k}}$ (неприводимое представление группы $G_{\mathbf{k}}$ будем обозначать $d^{k\nu}$, индекс λ нумерует базисные функции этого представления). Сама базисная функция представляет многомерный столбец, составленный из всех атомных компонент $\mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | i)}$ кристалла, однако, благодаря соотношению

$$\mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | ni)} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n) \mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | 0i)}, \quad (12.8)$$

она полностью задается атомными компонентами $\mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | 0i)}$ нулевой примитивной ячейки, которые будем обозначать $\mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | i)}$.

Если обозначить многокомпонентный столбец векторов атомных спинов \mathbf{S}_{ni} через $\mathbf{S}^{(k)}$, то благодаря соотношениям (12.5), (12.7) и (12.8) получим следующее представление магнитной структуры $\mathbf{S}^{(k)}$ через базисные функции $\psi_{\lambda}^{k\nu}$ группы волнового вектора

$$\mathbf{S}^{(k)} = \sum_{L\nu} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{L\nu} \psi_{\lambda}^{k_L^{\nu}}. \quad (12.9)$$

Набор базисных функций для всех лучей звезды осуществляет неприводимое представление пространственной группы кристалла G , таким образом, соотношение (12.9) выражает разложение магнитной структуры по базисным функциям неприводимого представления пространственной группы. Такого рода соотношения лежат в основе теории фазовых переходов Ландау. Соотношение (12.7) и эквивалентное ему (12.9) является точным. Если использовать конструктивную идею Ландау, что фазовый переход (в данном случае из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу) идет по одному неприводимому представлению (скажем $d^{k\nu}$), то в выражениях (12.9) и (12.7) сумму по ν можно опустить, и тогда (12.7) запишется в виде

$$\mathbf{S}_{0i}^L = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{L\nu} \mathbf{S}_{\lambda}^{(k_L^{\nu} | i)}. \quad (12.10)$$

Гипотеза одного неприводимого представления находит свое микроскопическое обоснование в структурных переходах дисторсионного типа, проходящих через механизм мягкой моды. Применительно к магнитным фазовым переходам ее справедливость не столь очевидна, поскольку в парамагнитной фазе кристалла нет никаких мягких магнитных мод, которые ниже температуры магнитного перехода T_k могли бы «вмерзнуть» в кристалл, образуя его магнитную структуру. Однако вблизи T_k в системе появляются флуктуации магнитного порядка, которые могут быть классифицированы по неприводимым представлениям пространственной группы кристалла. Те из них, собственная энергия которых раньше (при более высокой температуре) обращается в нуль, как бы вмерзают в кристалл, создавая тем самым его магнитную структуру. Назовем соответствующее неприводимое представление *ответственным* или релевантным.

Эти рассуждения дают некоторые основания ожидать, что магнитный фазовый переход происходит по одному неприводимому представлению группы G и, следовательно, магнитная структура кристалла должна описываться одним неприводимым представлением.

Подведем теперь итоги. Магнитная структура может быть описана с помощью двух соотношений: (12.5) и (12.10). Первое из них определяет трансляционные свойства и сводит магнитную структуру всего кристалла к магнитной структуре его примитивной ячейки. Второе соотношение выражает магнитную структуру примитивной ячейки через коэффициент смешивания базисных функций ответственного представления.

Дифракция определяется известным выражением для сечения упругого магнитного рассеяния [1]

$$\frac{d\sigma_{\kappa}^m}{d\Omega} = (r_0\gamma)^2 |\mathbf{M}(\kappa)|^2, \quad (12.11)$$

где $r_0 = e^2/mc^2$ — электромагнитный радиус электрона, $\gamma = -1,99$ — магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах,

$$\mathbf{M}(\kappa) = \sum_l \exp(-i\kappa \mathbf{R}_l) F_l(\kappa) (\mathbf{S}_l - (\mathbf{eS}_l)\mathbf{e}); \quad (12.12)$$

здесь \mathbf{S}_l и $F_l(\kappa)$ — спин и магнитный формфактор l -го атома, расположенного в узле решетки \mathbf{R}_l , $\mathbf{e} = \kappa/\kappa$ — единичный вектор рассеяния.

В случае, когда в кристалле имеется магнитная структура, характеризующаяся звездой волнового вектора $\{\mathbf{k}_L\}$, спин атома l ($\mathbf{R}_l = \mathbf{t}_n + \mathbf{x}_i$) произвольной ячейки кристалла выражается через лучевые вклады \mathbf{S}_{0i}^L посредством соотношения (12.5). Подставляя его в (12.12) и суммируя по всем трансляциям \mathbf{t}_n , представим сечение $d\sigma_{\kappa}^m/d\Omega$ в следующем виде

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\kappa}^m}{d\Omega} = (r_0\gamma)^2 \sum_L \mathbf{M}_{\kappa}^{L*} \mathbf{M}_{\kappa}^L N \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\kappa - \mathbf{k}_L, \mathbf{b}}; \quad (12.13)$$

здесь

$$\mathbf{M}_{\kappa}^L = \mathbf{f}_{\kappa}^L - (\mathbf{e}\mathbf{f}_{\kappa}^L)\mathbf{e}, \quad (12.14)$$

$$\mathbf{f}_{\kappa}^L = \sum_i \exp(-i\kappa \mathbf{x}_i) F_i(\kappa) \mathbf{S}_{0i}^L, \quad (12.15)$$

суммирование по \mathbf{b} ведется по векторам обратной решетки исходного кристалла.

При получении выражения (12.13) было использовано известное тождество

$$\frac{1}{N} \sum_n \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{t}_n) = \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{b}} \quad (12.16)$$

(N — число ячеек в кристалле, $\delta_{\mathbf{q},\mathbf{b}}$ — символ Кронекера), а также тот факт, что два луча звезды \mathbf{k}_L и \mathbf{k}'_L не могут отличаться на целый вектор обратной решетки. Благодаря последнему обстоятельству рассеяние на магнитной решетке аддитивно по лучевым вкладам и группируется в брэгговские пики, угловое положение которых определяется условиями

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L. \quad (12.17)$$

Сечение ядерного рассеяния описывается выражением [1]

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma_{\boldsymbol{\kappa}}^{\text{яд}}}{d\Omega} = |f_{\boldsymbol{\kappa}}^{\text{яд}}|^2 N \sum_{\mathbf{b}} \delta_{\boldsymbol{\kappa},\mathbf{b}}, \quad (12.18)$$

означающим появление ядерного пика при условии

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{b},$$

т. е. в каждом узле обратной решетки кристалла. Величину $f_{\boldsymbol{\kappa}}^{\text{яд}}$ называют структурной амплитудой ядерного рассеяния, величину $f_{\boldsymbol{\kappa}}^L$ (12.15) следует назвать структурной амплитудой магнитного рассеяния.

Таким образом, в общем случае пики магнитного рассеяния не совпадают с пиками ядерного рассеяния, и только если магнитная структура характеризуется волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ (а это имеет место в случае ферромагнитной структуры или антиферромагнитной при совпадении магнитной и кристаллической ячейки) они накладываются друг на друга. Наблюдение системы магнитных рефлексов позволяет определить по соотношению (12.17) волновые векторы магнитной структуры, что составляет первый этап нейтронографического исследования магнитной структуры. Измерение интенсивностей пиков в силу соотношений (12.13)–(12.15) позволяет определить векторы атомных спинов \mathbf{S}_{0i} , что составляет второй, окончательный этап нейтронографического исследования. Рассмотрим теперь оба эти этапа более подробно.

Из соотношения (12.17) следует, что каждый луч звезды порождает систему магнитных рефлексов, размноженных из некоторого данного всеми трансляциями обратной решетки исходного кристалла. Каждый магнитный рефлекс, характеризуемый вектором рассеяния $\boldsymbol{\kappa}$ ($\boldsymbol{\kappa} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$), может быть изображен тройкой чисел (h, k, l) , называемых миллеровскими индексами. Если из миллеровских индексов магнитных рефлексов вычесть индексы ядерных рефлексов, то будут получены миллеровские индексы (h_L, k_L, l_L) луча \mathbf{k}_L исследуемой магнитной структуры. Так должны определяться волновые векторы магнитной структуры, составляющие канал перехода.

Рассмотрим для примера магнитные структуры, появляющиеся в ГЦК решетке в результате магнитного перехода по трехлучевой звезде с лучами

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) \quad (12.19)$$

(звезда $\{\mathbf{k}_{10}\}$ по номенклатуре [7]). Основные векторы обратной решетки равны

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}11), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1\bar{1}1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(11\bar{1}), \quad (12.20)$$

где a — длина ребра кубической элементарной ячейки кристалла, характеризуемого кратчайшими трансляциями

$$\mathbf{t}_1 = \left(0 \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{t}_2 = \left(\frac{a}{2} 0 \frac{a}{2}\right), \quad \mathbf{t}_3 = \left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0\right). \quad (12.21)$$

Легко проверить по соотношению (12.5), что в трех каналах: однолучевом (с волновым вектором \mathbf{k}_1), двухлучевом (\mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_1) и трехлучевом ($\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$) получаются магнитные решетки, изображенные на рисунке 12.2.

Каждую из этих решеток отличают магнитные рефлексы: (001) — для однолучевого канала; (010) и (100) — для двухлучевого и (001), (010) и (100) — для

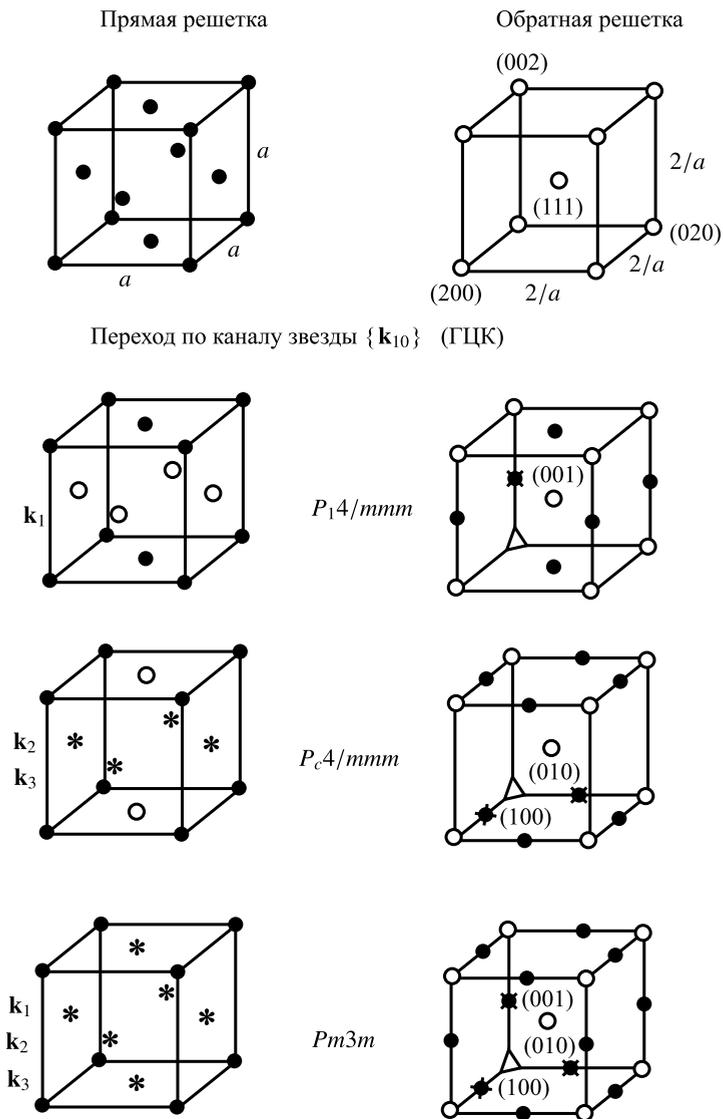


Рис. 12.2. Магнитные решетки, получаемые по трем различным каналам звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ из ГЦК кристалла и отвечающая им картина магнитных и ядерных рефлексов. В правой части рисунка светлыми кружками обозначены ядерные рефлексы, расположенные в узлах обратной решетки, темными — магнитные рефлексы

трехлучевого канала. Миллеровские индексы этих рефлексов совпадают с записью лучей (12.19) с помощью выражений (12.20):

$$\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{a}(001), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a}(010), \quad \mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{a}(100). \quad (12.22)$$

Из этого примера ясно видно, каким образом канал перехода должен определяться по системе магнитных рефлексов. В работах [9, 10] составлена таблица, по которой для наблюдаемой системе магнитных рефлексов можно определить канал перехода и магнитную решетку (ее элементарную ячейку и символ шубниковской группы) для всех лифшицевских звезд всех 14 исходных решеток Браве.

Очевидно, что канал перехода в принципе можно определять по системе магнитных рефлексов (т. е. не рассматривая интенсивностей) только из нейтронографии на монокристаллах. При нейтронографии на порошках следует иметь в виду, что, например, для кубического кристалла рефлексы (100), (010) и (001) неразличимы, и для установления канала перехода, т. е. магнитной решетки необходимо сравнение интенсивностей магнитных рефлексов. Таким образом, исследование порошков позволяет по системе магнитных рефлексов установить только звезду волнового вектора, так что магнитную структуру следует представить в виде суперпозиции (12.5) спиновых функций на отдельных лучах и подбирать коэффициенты межлучевого смешивания (или лучевые вклады \mathbf{S}_{0i}^L) из наилучшего совпадения с экспериментом.

После того как выявлена звезда волнового вектора и канал перехода, необходимо определить векторы атомных спинов в примитивной ячейке, для чего следует воспользоваться выражением для интенсивности магнитных рефлексов

$$I_{\mathbf{x}}^L \sim (\mathbf{M}_{\mathbf{x}}^L \mathbf{M}_{\mathbf{x}}^{L*}). \quad (12.23)$$

Каждый рефлекс из всей серии магнитных рефлексов, порождаемых одним лучом \mathbf{k}_L , содержит σ комплексных векторов \mathbf{S}_{0i}^L , которые можно найти вариационной процедурой из наилучшего согласия с измеренными интенсивностями. Аналогичная процедура для серии рефлексов, отвечающих другому лучу, позволяет найти векторы соответствующего лучевого вклада, и т. д. Каждый раз варьируют σ комплексных векторов, если исследования ведутся на монокристалле (однодоменном), и $l_k \sigma$ векторов в случае исследований на порошковой нейтронограмме.

Это соответствует традиционному пути расшифровки магнитной структуры, когда ищут непосредственно векторы атомных спинов (или лучевых вкладов \mathbf{S}_{0i}^L в случае многолучевой магнитной структуры). Используя теорию представлений пространственных групп, можно число варьируемых параметров резко сократить. Действительно, подставим выражение (12.10) для лучевого вклада через базисные функции некоторого неприводимого представления группы волнового вектора $G_{\mathbf{k}}$ в формулу (12.15) для структурной магнитной амплитуды. Мы видим, что она раскладывается на сумму нормальных амплитуд $\mathbf{f}_{\mathbf{x}\lambda}^{LV}$

$$\mathbf{f}_{\mathbf{x}}^L = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{LV} \sum_i \exp(-i\mathbf{x}\mathbf{x}_i) F_i(\mathbf{x}) \mathbf{S}_{\lambda}^{(kLV} | 0i) \equiv \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{LV} \mathbf{f}_{\mathbf{x}\lambda}^{LV}, \quad (12.24)$$

которые могут быть вычислены заранее и поэтому считаются известными. Таким образом, при исследовании выражения (12.24) в формуле (12.23) для интенсивности брэгговского пика варьированию подлежат не σ неизвестных комплексных

векторов S_{0i}^L , а l_ν коэффициентов смешивания $C_\lambda^{L\nu}$, где l_ν — небольшие числа (1, 2, 3, реже 6). Сокращение переменных варьирования в подгоночной процедуре особенно эффективно при большом числе магнитных атомов σ в примитивной ячейке кристалла.

В исследуемой магнитной структуре ответственное неприводимое представление заранее неизвестно, поэтому следует перебирать одно за другим все неприводимые представления пространственной группы с заданной звездой (их число невелико, и сами неприводимые представления берут из справочников). Каждый раз при этом приходится иметь дело с небольшим числом варьируемых параметров — коэффициентов смешивания. То представление, для которого получается наилучшее согласие рассчитанных и наблюдаемых интенсивностей, и определяет ответственное представление. Если окажется, что ни одно неприводимое представление не дает удовлетворительного согласия, следует комбинировать их, предполагая, что магнитная структура описывается приводимым представлением пространственной группы.

Выше было показано, что проблема описания и расшифровки магнитной структуры кристалла сводится к вычислению базисных функций неприводимых представлений его пространственной группы, т. е. векторных величин $\mathbf{S} \left(\begin{smallmatrix} kv \\ \lambda \end{smallmatrix} \middle| i \right)$. Покажем, каким образом они должны вычисляться.

Представление пространственной группы $D^{(k)\nu}$ строится из представлений d^{kv} группы волнового вектора G_k . Группа волнового вектора является подгруппой пространственной группы G , составленной из элементов g , оставляющих волновой вектор \mathbf{k} инвариантным, т. е. элемент g входит в G_k , если

$$g\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{b}. \quad (12.25)$$

Представлением группы G_k является набор матриц $d_{\lambda\mu}^{kv}(g)$, сопоставленных каждому элементу $g \in G_k$, удовлетворяющих тем же правилам умножения, что и сами элементы группы. Матрицы неприводимых представлений затабулированы для элементов $g = \{h|\boldsymbol{\tau}_h\}$ так называемого нулевого блока группы G_k , т. е. для совокупности элементов, не содержащих целых трансляций \mathbf{t} ($\boldsymbol{\tau}_h$ — некоторая дробная часть трансляции, сопровождающая поворот h). Для произвольных элементов группы G_k имеет место соотношение

$$d_{\lambda\mu}^{kv}(\{h|\boldsymbol{\tau}_h + \mathbf{t}\}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}) d_{\lambda\mu}^{kv}(\{h|\boldsymbol{\tau}_h\}), \quad (12.26)$$

сводящее все к элементам нулевого блока. Матрица $d_{\lambda\mu}^{kv}(g)$ определена на некотором базисе функций ψ_λ^{kv} , преобразующихся друг через друга под действием элемента $g \in G_k$ посредством соотношения

$$T(g)\psi_\lambda^{kv} = \sum_\mu d_{\mu\lambda}^{kv}(g)\psi_\mu^{kv}. \quad (12.27)$$

Если подействовать на функцию ψ_λ^{kv} элементом g пространственной группы G , не принадлежащим G_k , будут возникать линейные комбинации, составленные из функций $\psi_\lambda^{kL\nu}$, принадлежащих другим лучам звезды $\{\mathbf{k}\}$. Таким образом, набор функций $\psi_\lambda^{kL\nu}$ с номерами $L = 1, 2, \dots, l_k$; $\lambda = 1, 2, \dots, l_\nu$ преобразуется друг через друга, осуществляя неприводимое представление группы G с тем же номером ν , что и неприводимое представление группы G_k . Размерность представления,

очевидно, равна $l_k \times l_v$. В дальнейшем все окончательные формулы будут содержать лишь матрицы неприводимых представлений группы G_k , поэтому мы не поясняем структуры матриц представления большой группы G .

Для вычисления базисных функций неприводимых представлений групп G и G_k , по которым возможно разложение спиновой плотности кристалла в виде (12.7) или (12.9) (а также других величин, например, плотности заряда, плотности дипольного момента и т. п.), полезно использовать приводимые представления этих групп, построенные на локализованных атомных функциях, тем самым включающих информацию об интересующих нас свойствах кристалла. Идея построения таких представлений состоит в следующем.

Пусть состояние каждого атома характеризуется некоторой атомной функцией, локализованной вблизи его равновесного положения в кристалле. Состояние кристалла в целом характеризуется набором таких функций, заданных для отдельных атомов и образующих некоторый многомерный вектор в пространстве атомных функций. Под действием элементов пространственной группы этот набор будет переводиться в другой набор атомных функций из того же пространства, реализуя тем самым некоторое представление этой группы, которое в общем случае должно быть приводимым. Свойства этого представления зависят не только от структуры кристалла, т. е. от расположения атомов в пространстве, но и от физического содержания взятых атомных функций.

Атомная функция может не описывать никакой специфической характеристики атома, кроме лишь его определенного номера в кристалле, так что при действии элементов пространственной группы на такого типа вектор состояния кристалла все сводится к перестановке атомных номеров. В другом случае с каждым атомом может быть связана характеристика, описываемая полярным вектором (например, смещением его из положения равновесия) или аксиальным вектором (псевдовектором), которым может быть магнитный момент атома. При действии элементов группы G вместе с изменением номера атома будет преобразовываться и приписываемый ему вектор. Представления пространственной группы, порождаемые на базисе скалярных, векторных и псевдовекторных атомных функций называется соответственно *перестановочным*, *механическим* и *магнитным*. Механическое представление используют для описания фононов в кристалле и атомных смещений при структурных фазовых переходах, магнитное — для описания магнитных структур кристаллов, перестановочное представление носит вспомогательный характер и будет использовано нами для анализа обменного гамильтониана в кристалле.

Мы приведем окончательный вид матриц этих трех представлений, вывод которых в столь удобной форме сделан в работах [9, 11]. Перестановочное, механическое и магнитное представления группы волнового вектора G_k для заданного кристалла будем обозначать соответственно d_p^k , d_m^k и d_M^k . Их матрицы имеют следующий вид

$$\{d_p^k(g)\}_{ij} = \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)]\delta_{i,gj}, \quad (12.28)$$

$$\{d_m^k(g)\}_{i\alpha, j\beta} = \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)]\delta_{i,gj}R_h^{\alpha\beta}, \quad (12.29)$$

$$\{d_M^k(g)\}_{i\alpha, j\beta} = \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)]\delta_{i,gj}\delta_h R_h^{\alpha\beta}. \quad (12.30)$$

Здесь i и j — номера атомов в примитивной ячейке кристалла, α и β — векторные индексы x, y, z . Таким образом, матрицы перестановочного представления имеют

размерность $\sigma \times \sigma$, векторных представлений — $3\sigma \times 3\sigma$. $R_h^{\text{об}}$ — матрица поворота радиус-вектора под действием поворотной части h элемента $g = \{h|\mathbf{r}_h\}$, $\delta_h = \pm 1$ в зависимости от того, является ли элемент h элементом первого рода (обычные повороты) или второго рода (инверсия, отражение). Вектор $\mathbf{a}_p(g, j)$, называемый *возвращающей трансляцией*, указывает, в какую ячейку переводится атом номера j из нулевой ячейки под действием элемента g (в новой ячейке он имеет номер i) и определяется из соотношения

$$g\mathbf{x}_j = h\mathbf{x}_i + \mathbf{r}_h \equiv \mathbf{x}_i + \mathbf{a}_p(g, j). \quad (12.31)$$

Таким образом, матрицы всех трех представлений могут быть легко вычислены, если составить таблицу перестановок атомов примитивной ячейки под действием элементов группы $G_{\mathbf{k}}$.

Введенные представления могут быть разложены по неприводимым представлениям группы $G_{\mathbf{k}}$. Например, для перестановочного представления это разложение имеет вид

$$d_p^{\mathbf{k}} = \sum_{\nu} n_p^{\nu} d^{\mathbf{k}\nu}, \quad (12.32)$$

где

$$n_p^{\nu} = \frac{1}{n(G_{\mathbf{k}}^0)} \sum_{h \in G_{\mathbf{k}}^0} \chi_p^{\mathbf{k}}(g) \chi^{\mathbf{k}\nu}(g); \quad (12.33)$$

здесь $\chi^{\mathbf{k}\nu}(g)$ — характер неприводимого представления $d^{\mathbf{k}\nu}$, $\chi_p^{\mathbf{k}}$ — характер перестановочного представления;

$$\chi_p^{\mathbf{k}}(g) = \sum_j \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)) \delta_{j,gj}. \quad (12.34)$$

Суммирование в (12.33) ведется по элементам нулевого блока группы $G_{\mathbf{k}}$, $n(G_{\mathbf{k}})$ — число этих элементов (совпадает с числом элементов точечной группы $G_{\mathbf{k}}^0$, соответствующей группе $G_{\mathbf{k}}$). Для механического и магнитного представлений могут быть получены формулы, аналогично (12.32), (12.33), их характеры даются формулами

$$\chi_m^{\mathbf{k}}(g) = \chi_p^{\mathbf{k}}(g) \text{Sp } R_h, \quad (12.35)$$

$$\chi_M^{\mathbf{k}}(g) = \chi_p^{\mathbf{k}}(g) (\delta_h \text{Sp } R_h). \quad (12.36)$$

$\text{Sp } R_h$ можно рассматривать как характер представления V , по которому преобразуется вектор под действием поворотной части элемента пространственной группы, $\delta_h \text{Sp } R_h$ — характер представления V' , по которому преобразуется псевдовектор. Из соотношений (12.35) и (12.36) поэтому следует, что векторные представления $d_m^{\mathbf{k}}$ и $d_M^{\mathbf{k}}$ являются прямым произведением перестановочного представления $d_p^{\mathbf{k}}$ на представление V и V' , т. е.

$$d_m^{\mathbf{k}} = d_p^{\mathbf{k}} \times V, \quad d_M^{\mathbf{k}} = d_p^{\mathbf{k}} \times V'. \quad (12.37)$$

Для построения базисных функций $\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu}$ неприводимых представлений группы $G_{\mathbf{k}}$ можно воспользоваться общей формулой оператора проектирования

$$\psi_{\lambda}^{\mathbf{k}\nu} = \frac{1}{N} \sum_{g \in G_{\mathbf{k}}} d_{\lambda\mu}^{\mathbf{k}\nu}(g) T(g) \psi; \quad (12.38)$$

здесь $d_{\lambda\mu}^{\mathbf{k}\nu}$ — матрицы выбранного представления, ψ — некоторая стартовая функция. Если фиксировать индекс μ , формула (12.38) определяет l_{ν} базисных функций l_{ν} -мерного неприводимого представления $d^{\mathbf{k}\nu}$. Выбирая в качестве стартовой функции

вектор состояния в пространстве локализованных атомных функций, получим один из трех типов базисных функций — скалярный, векторный или псевдовекторный.

Приведем окончательные формулы для атомных компонент функций скалярного, векторного и псевдовекторного базисов, соответственно:

$$\varphi \left(\begin{matrix} \mathbf{k}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_{g \in G_{\mathbf{k}}^0} d_{\lambda|\mu}^{*\mathbf{k}^v}(g) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)) \delta_{i, g[j]}, \quad (12.39)$$

$$u^\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{k}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_{g \in G_{\mathbf{k}}^0} d_{\lambda|\mu}^{*\mathbf{k}^v}(g) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)) \delta_{i, g[j]} R_h^{\alpha[\beta]}, \quad (12.40)$$

$$S^\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{k}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right) = \sum_{g \in G_{\mathbf{k}}^0} d_{\lambda|\mu}^{*\mathbf{k}^v}(g) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)) \delta_{i, g[j]} \delta_h R_h^{\alpha[\beta]}, \quad (12.41)$$

Векторы $\mathbf{S} \left(\begin{matrix} \mathbf{k}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right)$ являются именно теми величинами, которые фигурировали в разложении спиновой плотности кристалла (12.7) и (12.10). Индексы μ , j и β , заключенные в квадратных скобках, должны при вычислениях фиксироваться. Переход к другому набору индексов означает смену старта в формуле (12.38) и может привести либо к тождественному нулю, либо дать новый набор функций, преобразующихся по данному представлению, если оно входит не один раз в состав соответствующего приводимого представления $d_p^{\mathbf{k}}$, $d_m^{\mathbf{k}}$ или $d_M^{\mathbf{k}}$.

Базисные функции для другого луча \mathbf{k}_L звезды волнового вектора могут быть получены действием соответствующего элемента $g_L = \{h_L | \boldsymbol{\tau}_{h_L}\}$ на базисную функцию первого луча \mathbf{k} . Для псевдовекторного базиса, например, соответствующая формула имеет вид

$$S^\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{k}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i' \right) = \exp(-i\mathbf{k}_L \mathbf{a}_p(g_L, j)) \delta_{h_L} \sum_{\beta} R_h^{\alpha\beta} S^\beta \left(\begin{matrix} \mathbf{k}^v \\ \lambda \end{matrix} \middle| i \right). \quad (12.42)$$

Смена номеров атомов i и i' происходит согласно правилу

$$g_L \mathbf{x}_i = h \mathbf{x}_i + \boldsymbol{\tau}_{h_L} \equiv \mathbf{x}_{i'} + \mathbf{a}_p(g_L, i). \quad (12.43)$$

Для фактического вычисления псевдовекторных базисных функций достаточно использовать формулы (12.41) и (12.42). Заметим, что необходимо вычислять базисные функции только тех неприводимых представлений, которые входят в состав магнитного представления $d_M^{\mathbf{k}}$ (для других неприводимых представлений формулы (12.41) и (12.42) должны давать тождественный нуль).

12.1.3. Использование симметрии обменного гамильтониана

Фундаментальные соотношения (12.5) и (12.10), лежащие в основе симметричного анализа магнитных структур, являются следствием гипотезы Ландау о том, что фазовый переход идет по одному неприводимому представлению группы симметрии исходной фазы. Выполнимость этой гипотезы можно проверить, если известную магнитную структуру с заданным волновым вектором попытаться представить как суперпозицию базисных функций некоторого неприводимого представления группы волнового вектора.

Подобный анализ многочисленных магнитных структур, показывает, что в подавляющем большинстве случаев магнитные структуры описываются базисными функциями одного неприводимого представления. В то же время имеется некоторое количество исключений.

Одной из причин появления магнитных структур одновременно по нескольким неприводимым представлениям группы G может быть вырождение обменной энергии. Известно, что симметрия обменного гамильтониана выше симметрии кристалла, описываемой его пространственной группой G из-за инвариантности вращения всех спинов на произвольный угол. Это непосредственно видно из записи обменного гамильтониана

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{ij} \sum_{nm'} J_{ij}(\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_{n'}) \mathbf{S}_{ni} \mathbf{S}_{n'j}. \quad (12.44)$$

Группа симметрии гамильтониана (12.44) (обменная группа) G_{ex} может быть записана в виде $G_{\text{ex}} = G_a \times G_s$, где G_a — пространственная группа (действующая только на атомы кристалла) и G_s — группа вращений в спиновом пространстве.

Отсюда следует, что ее неприводимые представления есть $d^{\text{kv}} \times V'$, где V' — представление, по которому преобразуется псевдовектор. В этих же терминах записывается магнитное представление d_M^{k} (см. второе соотношение из (12.37)), как прямое произведение перестановочного представления d_p^{k} на представление V' . Если подставить в (12.37) разложение (12.32) для d_p^{k} по неприводимым представлениям группы G_{k} , то получим фактически разложение магнитного представления группы G по неприводимым представлениям обменной группы

$$d_M^{\text{k}} = \sum_{\nu} n_{\nu}^{\nu} (d^{\text{kv}} \times V'). \quad (12.45)$$

Представление $d^{\text{kv}} \times V'$ — неприводимо для обменной группы, однако его ограничение на пространственной группе G приводимо; приведение выполняется с помощью очевидных соотношений

$$d^{\text{kv}} \times V' = \sum_{\mu} r_{\mu}^{\nu} d^{\text{k}\mu}, \quad (12.46)$$

$$r_{\mu}^{\nu} = \frac{1}{n(G_{\text{k}}^0)} \sum_{g \in G_{\text{k}}^0} \chi^{\text{kv}}(g) \chi^{*\text{k}\mu}(g) (1 + 2 \cos \varphi_h), \quad (12.47)$$

где φ_h — угол поворота, соответствующий элементу $g = \{h|\boldsymbol{\tau}_h\}$ (фактор $(1 + 2 \cos \varphi_h)$ есть характер представления V').

Физический смысл соотношения (12.46) проясняется, если вспомнить теорему Вигнера о связи энергетических термов с неприводимыми представлениями группы симметрии гамильтониана. Правая часть соотношения (12.46) определяет набор состояний магнитоупорядоченного кристалла, имеющих одинаковую обменную энергию. Назовем этот набор обменным мультиплетом. Обменный мультиплет порождается неприводимым представлением группы G_{k} , входящей в состав перестановочного представления. Таким образом, соотношение (12.45) дает разложение магнитного представления на обменные мультиплеты, (12.27) определяет состав этих обменных мультиплетов.

Размерность представления $d^{\text{kv}} \times V'$, соответствующая отдельному мультиплету, равна $3l_{\nu}$ и определяет кратность вырождения состояний кристалла с соответствующей обменной энергией. При наличии анизотропного взаимодействия в кристалле, характеризуемого пространственной группой G_{k} , этот уровень может расщепляться в соответствии со структурой правой части соотношения (12.46). Если анизотропные взаимодействия малы по сравнению с обменной энергией, эти расщепления также малы, и магнитная структура может характеризоваться совокупностью

неприводимых представлений пространственной группы, образующих обменный мультиплет.

12.1.4. Упругое рассеяние поляризованных нейтронов

Мы рассмотрели возможности симметричного анализа в нейтронографических исследованиях с неполяризованными нейтронами. Ясно, что в этом случае часть информации о магнитной структуре, содержащейся в рассеянном пучке, теряется из-за усреднения по спину нейтрона. Использование поляризованных нейтронов позволяет в принципе получать более надежную информацию о магнитной структуре при существенно меньшем числе измеренных магнитных рефлексов. При этом можно рассматривать два вида эффектов: зависимость сечения рассеяния в брегговских пиках от вектора поляризации падающего нейтронного пучка и изменение вектора поляризации пучка после рассеяния.

Интенсивность I_{κ}^L брегговского пика $\kappa = \mathbf{b} + \mathbf{k}_L$ поляризованного пучка с вектором поляризации \mathbf{p}_0 определяется соотношением [12]

$$I_{\kappa}^L \sim \{(\mathbf{M}_{\kappa}^L \mathbf{M}_{\kappa}^L)^* + i[\mathbf{M}_{\kappa}^L \times \mathbf{M}_{\kappa}^L] \mathbf{p}_0\}. \quad (12.48)$$

(Это выражение справедливо лишь для $\mathbf{k}_L \neq 0$, поскольку в случае магнитного упорядочения с $\mathbf{k}_L = 0$ имеет место суперпозиция магнитного и ядерного рассеяния, и формула для интенсивности становится другой.) Вектор поляризации \mathbf{p} рассеянного в этот брегговский пик пучка дается выражением [12]

$$\mathbf{p} = \frac{-i[\mathbf{M}_{\kappa}^L \times \mathbf{M}_{\kappa}^L] + (\mathbf{p}_0 \mathbf{M}_{\kappa}^L)^* \mathbf{M}_{\kappa}^L + (\mathbf{p}_0 \mathbf{M}_{\kappa}^L) \mathbf{M}_{\kappa}^L - \mathbf{p}_0 (\mathbf{M}_{\kappa}^L \mathbf{M}_{\kappa}^L)^*}{(\mathbf{M}_{\kappa}^L \mathbf{M}_{\kappa}^L)^* + i[\mathbf{M}_{\kappa}^L \times \mathbf{M}_{\kappa}^L] \mathbf{p}_0}. \quad (12.49)$$

Как видно из формул (12.23), (12.48) и (12.49), все эффекты брегговского рассеяния на магнитной структуре определяются одним и тем же аксиальным вектором \mathbf{M}_{κ}^L , зависящим от векторов лучевого вклада \mathbf{S}_{0i}^L .

Если измерить интенсивность брегговского пика для трех взаимно перпендикулярных положений вектора начальной поляризации \mathbf{p}_0 , то благодаря второму члену в (12.48) получаем три уравнения для определения вектора \mathbf{M}_{κ}^L . Если магнитная структура получается по представлению размерности не выше трех (а большая размерность встречается редко), то этих уравнений оказывается достаточно для определения коэффициентов смешивания C_{λ}^{Lv} одного лучевого вклада. Для полного определения магнитной структуры тогда достаточно исследовать по одному рефлексу из системы рефлексов, порождаемых отдельным лучом. Аналогичным образом можно определить лучевой вклад в магнитную структуру, измеряя вектор поляризации рассеянного пучка поляризованных нейтронов или вектор спонтанной поляризации, возникающий при рассеянии неполяризованного пучка. Таким образом, если магнитная структура характеризуется однолучевой звездой или однолучевым каналом некоторой звезды, для полного ее определения часто достаточно было бы иметь лишь один магнитный рефлекс, если измерять поляризационные эффекты с использованием симметричного анализа. Максимальное число необходимых рефлексов при произвольной магнитной структуре, очевидно, не больше числа лучей звезды.

Конечно, эти уникальные возможности поляризованных нейтронов работают только в случае однодоменного образца. При наличии магнитных доменов с равновероятным распределением по их ориентациям, указанные эффекты исчезают в результате усреднения по этим ориентациям.

12.1.5. Экспериментальные исследования магнитных структур с применением симметричного анализа

Выполнено множество исследований магнитной структуры интерметаллических соединений R_5M_3 , где R — редкоземельный элемент (Tb, Nd, Ho, Dy, Er), M — Ge, Sb, Si или Sn (см. библиографию, например, в [13]). Одним из существенных недостатков этих работ является отсутствие систематического симметричного анализа изученных в них магнитных структур. Здесь мы описываем результаты нейтронографического определения магнитной структуры интерметаллида Er_5Ge_3 [13], который является кристаллографическим аналогом вышеупомянутых соединений, уделяя особое внимание именно результатам симметричного анализа магнитных структур, возможных в интерметаллидах подобного типа. Изучаемый объект удобен для проведения нейтронографических исследований и симметричного анализа возможных магнитных структур из-за относительной простоты кристаллической структуры и небольшого числа магнитоактивных атомов, входящих в элементарную кристаллическую ячейку. Полученные результаты симметричного анализа можно распространить на все соединения с магнитоактивными атомами, занимающими 4(d)- и 6(g)-позиции, если эти соединения имеют кристаллическую структуру, описываемую пространственной группой D_{6h}^3 ($P6_3/mcm$), и магнитную структуру с соответствующим волновым вектором.

В соединении Er_5Ge_3 атомы ErI занимают 4(d)-позиции с координатами

$$1 \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0 \right), \quad 2 \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \right), \quad 3 \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \right), \quad 4 \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right), \quad (12.50)$$

а атомы ErII — 6(g)-позиции с координатами

$$\begin{aligned} 1 \left(x, 0, \frac{1}{4} \right), \quad 2 \left(0, x, \frac{1}{4} \right), \quad 3 \left(\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4} \right), \\ 4 \left(\bar{x}, 0, \frac{3}{4} \right), \quad 5 \left(0, \bar{x}, \frac{3}{4} \right), \quad 6 \left(x, x, \frac{3}{4} \right), \end{aligned} \quad (12.51)$$

где $x \approx 0.240$. Атомы Ge занимают тоже позиции 6(g), но в этом случае $x \approx 0.605$. Таким образом, элементарная ячейка содержит 16 атомов.

Анализ углового положения магнитных отражений (в данном случае спутников) на нейтронограмме Er_5Ge_3 , полученной при 4.2 К, привел к заключению, что Er_5Ge_3 при этой температуре обладает магнитной структурой, описываемой волновым вектором $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3 = 2\pi(0, 0, \mu/a_3)$, где $\mu \approx 0.293$ [13]. Таким образом, магнитная структура является модулированной. Согласно справочнику [7], волновой вектор $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3$ является одним из лучей двухлучевой звезды $\{\mathbf{k}_{11}\} = \mu\mathbf{b}_3$ и эта звезда имеет 6 неприводимых представлений, четыре из которых ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$) одномерные и два (τ_5, τ_6) двумерные. В результате выполненных необходимых вычислений определена кратность вхождения неприводимых магнитных представлений в приводимое и получен состав магнитного представления для 4(d)- и 6(g)-позиций:

$$\begin{aligned} d_m^{k_{11}}(4(d)) &= \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + 2(\tau_5 + \tau_6); \\ d_m^{k_{11}}(6(d)) &= \tau_1 + 2(\tau_2 + \tau_3) + \tau_4 + 3(\tau_5 + \tau_6). \end{aligned} \quad (12.52)$$

Базисные функции неприводимых представлений вычисляются по формуле (12.41), но из-за громоздкости их явный вид здесь не приводится.

Расчеты, выполненные с использованием программы FullProf, показали, что в 4(d)-позиции магнитная структура образуется по неприводимому представлению τ_3 , в 6(g)-позиции — по представлению τ'_3 (обозначение τ'_3 в 6(g)-позиции

использовано, чтобы отличить его от такого же представления τ_3 с учетом кратности вхождения в состав магнитного представления).

Так как в случае атомов, расположенных в $4(d)$ -позиции,

$$\mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 1\right) = \mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 3\right) = S(0, 0, 1), \quad (12.53)$$

$$\mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 2\right) = \mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 4\right) = S(0, 0, \bar{1}) \cos \pi\mu = S(0, 0, 1) \cos(\pi + \pi\mu), \quad (12.54)$$

то очевидно, что магнитные моменты μ_1 , μ_2 , μ_3 и μ_4 образуют продольную спиновую волну, причем моментам μ_1 и μ_3 можно приписать фазу $\varphi = 0$, а моментам μ_2 и μ_4 — фазу, равную $(\pi + \pi\mu)$. Аналогичные результаты получены для атомов, расположенных в $6(g)$ -позиции:

$$\mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau'_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 1\right) = \mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau'_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 2\right) = \mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau'_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 3\right) = S(0, 0, 1), \quad (12.55)$$

$$\mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau'_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 4\right) = \mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau'_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 5\right) = \mathbf{S}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{k}_{11\tau'_3} \\ \lambda \end{smallmatrix} \mid 6\right) = S(0, 0, \bar{1}) \cos \pi\mu = S(0, 0, 1) \cos(\pi + \pi\mu), \quad (12.56)$$

Полученная магнитная структура является антиферромагнитной продольной спиновой волной (AFLSW) с периодом

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \approx 3.413a_3. \quad (12.57)$$

Следует заметить, что, для достижения минимального фактора расходимости для магнитной структуры, получаемого при расчетах с использованием программы Fullprof, всем атомным магнитным моментам в $6(g)$ -позиции нужно приписать дополнительный фазовый сдвиг $\Delta\varphi \approx (-0.508 \pm 0.022)\pi$ относительно $4(d)$ -позиции. На рисунке 12.3 представлена модель магнитной структуры в пределах четырех элементарных кристаллических ячеек, расположенных последовательно друг за другом вдоль оси \mathbf{a}_3 , на длине периода продольной спиновой волны.

Атомы, занимающие $4(d)$ -позиции, внутри ряда элементарных кристаллических ячеек, расположенных вдоль оси \mathbf{a}_3 кристалла, образуют две эквивалентных цепочки с координатами $(x_1 = 1/3, y_1 = 2/3)$ и $(x_2 = 2/3, y_2 = 1/3)$ (на рисунке приведена одна из них), в которых расстояние между ближайшими атомами вдоль оси \mathbf{a}_3 равно $a_3/2$. В $6(g)$ -позициях образуется шесть эквивалентных цепочек с координатами $(x, 0)$, $(0, x)$, (\bar{x}, \bar{x}) , $(\bar{x}, 0)$, $(0, \bar{x})$, (x, x) , в которых расстояние между ближайшими атомами равно a_3 . Величина и направление магнитных моментов в позициях обоих типов не зависят от координат (x, y) , но зависят от координаты z . Для большей наглядности на рисунке изображены кривые зависимости $\cos(\varphi_0 + \varphi)$ от z для случаев $\varphi_0 = 0; \pi; -\pi/2$ и $\pi/2$ (φ_0 — исходная фаза, $\varphi = 2\pi\mu z$ — фаза, приобретаемая за счет модуляции магнитной структуры). Длина стрелок соответствует величине $\mu_{a_3} = \mu_0 \cos(\varphi_0 + \varphi)$ (здесь обозначение μ_{a_3} отражает тот факт, что магнитный момент направлен вдоль оси \mathbf{a}_3 , $\mu_0(4(d)) \approx (9.54 \pm 0.10)\mu_B$, $\mu_0(6(g)) \approx (6.12 \pm 0.07)\mu_B$ — максимальные величины магнитных моментов атомов Eg в $4(d)$ - и $6(g)$ -позициях). Часть каждой из косинусоид, расположенная слева от значения $\cos(\varphi_0 + \varphi) = 0$, соответствует положительному значению проекции магнитного момента атома, расположенного на данной высоте, на ось z , другая половина — отрицательному значению. Представленные кривые дают возможность наиболее ясно интерпретировать характер зависимости величины и направления магнитного момента каждого атома

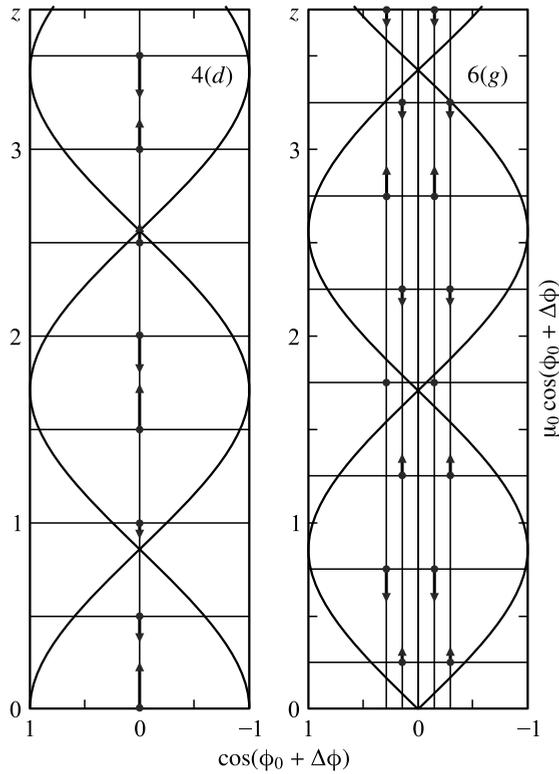


Рис. 12.3. Магнитная структура соединения Er_5Ge_3 при 4.2 К [13]

от его положения в кристаллической решетке. Здесь приведены величины магнитных моментов и погрешности их вычисления, полученные при расчетах, выполненных с использованием программы FullProf.

Аналогичным образом для соединения Er_5Si_3 на основе экспериментальных нейтронографических данных при 20 К было установлено [14], что магнитные моменты этого соединения также образуют антиферромагнитную продольную спиновую волну, характеризуемую волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/c(0, 0, \mu)$, где $\mu \approx 0.264$, и период модуляции $\lambda \approx 3.774a_3$.

Интерметаллиды MnSn_2 , FeSn_2 и их сплавы изучают давно, но как и в случае с рассмотренными выше соединениями Er_5Ge_3 и Er_5Si_3 , для проверки определенных ранее их магнитных структур необходимо провести симметричный анализ.

Интерметаллические соединения MnSn_2 и FeSn_2 имеют кристаллическую структуру, описываемую пространственной группой D_{4h}^{18} ($I4/mcm$) (объемно-центрированная тетрагональная элементарная кристаллическая ячейка). Магнитоактивные атомы Mn или Fe занимают позиции 4(a):

$$1 \left(0, 0, \frac{1}{4}\right), \quad 2 \left(0, 0, \frac{3}{4}\right), \quad 3 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right), \quad 4 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right). \quad (12.58)$$

Известно (см., например, [15]), что существуют антиферромагнитные структуры MnSn_2 между температурой Нееля $T_N = 325$ К и $T_1 = 73$ К (структура I) и ниже T_1 (структура II) и FeSn_2 между $T_N = 378$ К и $T_2 = 93$ К (структура III) и ниже T_2 (структура IV). Согласно справочнику [7] структура I имеет звезду $\{\mathbf{k}_8\}$ с лучем $\mathbf{k} = \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3/2 = 2\pi/a((1 - 2\mu)/2, (1 + 2\mu)/2, 0)$, где $\mu \approx 0.15$; структура II —

звезду $\{\mathbf{k}_7\}$ с $\mathbf{k} = \mu\mathbf{b}_3 = 2\pi/a(1/4, 1/4, 0)$. Структуры III или IV имеют звезду $\{\mathbf{k}_6\}$ с $\mathbf{k} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/2 = 2\pi/a(1, 0, 0)$, или звезду $\{\mathbf{k}_{15}\}$ с $\mathbf{k} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 - \mathbf{b}_3 = 2\pi/a(0, 0, 1)$. Здесь использованы обозначения [7] для векторов обратной решетки: $\mathbf{b}_1 = 2\pi(0, 1/a, 1/c)$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi(1/a, 0, 1/c)$, $\mathbf{b}_3 = 2\pi(1/a, 1/a, 0)$. Отметим, что в случае структур III и IV необходимы дополнительные исследования, чтобы сделать выбор между звездами $\{\mathbf{k}_6\}$ и $\{\mathbf{k}_{15}\}$.

Состав магнитного представления для рассматриваемых звезд волновых векторов имеет вид [15]

$$\begin{aligned} d_m^{k_8}(4(a)) &= \tau_1 + \tau_2 + 2(\tau_3 + \tau_4), \\ d_m^{k_7}(4(a)) &= \tau_1 + \tau_2 + 2(\tau_3 + \tau_4), \\ d_m^{k_6}(4(a)) &= \tau_1 + \tau_2 + 2(\tau_3 + \tau_4), \\ d_m^{k_{15}}(4(a)) &= \tau_3 + \tau_4 + 2(\tau_9 + \tau_{10}), \end{aligned} \quad (12.59)$$

где представления $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ — одномерные, τ_9, τ_{10} — двумерные. Результаты расчета базисных функций можно найти в работе [15].

Симметричный анализ [15] показал, что модулированная структура I образуется по представлению τ_4 с вектором-представителем $\mathbf{k} = \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3/2$, где $\mu \approx 0.15$, звезды $\{\mathbf{k}_8\}$; структура II — по представлению τ_2 с $\mathbf{k} = \mathbf{b}_3/4$ звезды $\{\mathbf{k}_7\}$. В случае структур III и IV необходимо сделать выбор между звездой $\{\mathbf{k}_6\}$ с $\mathbf{k} = (-\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$ и звездой $\{\mathbf{k}_{15}\}$ с $\mathbf{k} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_3)/2$, а для этого требуется дополнительное исследование. Магнитные структуры (I–IV) изображены на (рис. 12.4 и 12.5).

Результаты ряда экспериментальных исследований магнитных свойств соединения TbNi_5 , имеющего кристаллическую структуру, описываемую пространственной группой D_{6h}^1 ($P6/mmm$), хорошо согласовывались с моделью ферромагнитной структуры этого соединения. Однако на основании измерений ac -восприим-

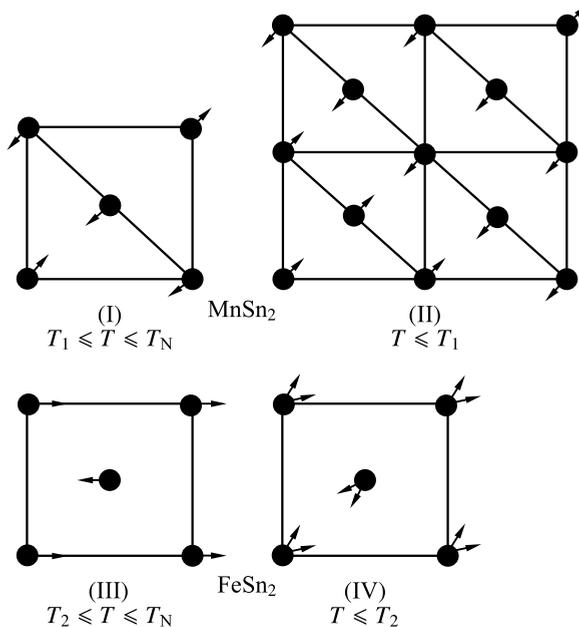


Рис. 12.4. Антиферромагнитные структуры MnSn_2 (I и II) и FeSn_2 (III и IV)

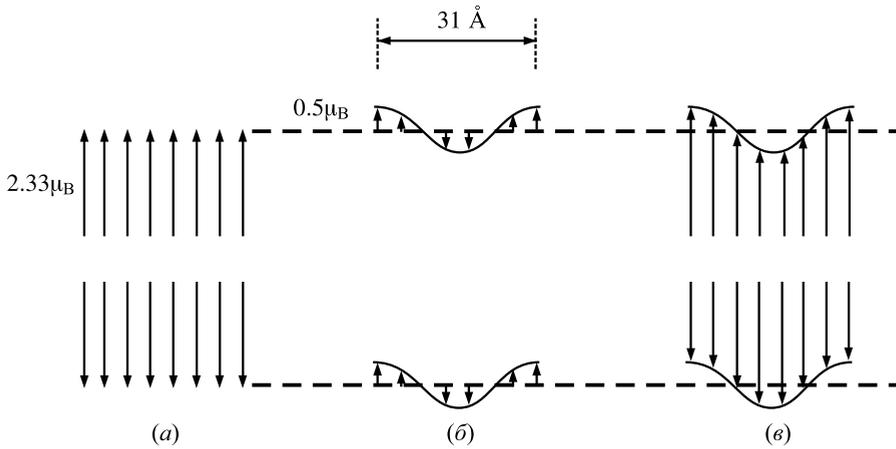


Рис. 12.5. Модуляция антиферромагнитно связанных магнитных моментов атомов Mn в структуре MnSn_2 (I): (a) структура без модуляции; (б) модуляция с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/a(0.15, -0.15, 0)$; (в) модулированная структура

чивости [16] было высказано предположение, что соединение TbNi_5 имеет модулированную магнитную структуру. В подтверждении этого предположения в работах [17–19] действительно были обнаружены спутники, обусловленные рассеянием нейтронов на модуляциях магнитного момента (рис. 12.6).

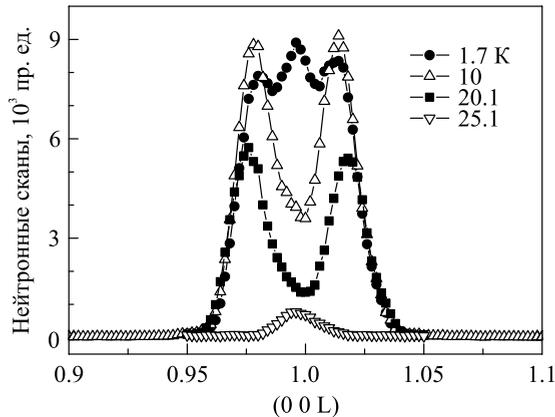


Рис. 12.6. Нейтронные сканы, полученные при сканировании в направлении (001) при различных температурах в режиме охлаждения [17]

Чтобы определить все возможные магнитные структуры, которые реализуются в соединении TbNi_5 , был выполнен симметричный анализ для пространственной группы D_{6h}^1 ($P6/mmm$). В этой пространственной группе ионы Tb занимают позиции 1(a), (один атом в ячейке с координатой (0, 0, 0)) тогда как атомы Ni находятся в позициях 2(c) и 3(g). Ввиду малости магнитного момента на атомах Ni, в дальнейшем магнитоактивными атомами считаются только атомы Tb.

Согласно справочнику [7], волновой вектор $\mathbf{k}_2 = \mu\mathbf{b}_3$ является одним из лучей двухлучевой звезды $\{\mathbf{k}_{11}\} = \mu\mathbf{b}_3$ и эта звезда имеет 6 неприводимых представлений, четыре из которых ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$) одномерные и два (τ_5, τ_6) двумерные. В результате выполненных необходимых вычислений определена кратность вхождения непри-

водимых магнитных представлений в приводимое и получен состав магнитного представления для 1(*a*)-позиции:

$$d_m^{k_{11}}(1(a)) = \tau_2 + \tau_5. \quad (12.60)$$

Базисные функции неприводимых представлений группы $D_{6h}^1 (P6/mmm)$, входящие в состав магнитного представления с $\{\mathbf{k}_{11}\} = \mu\mathbf{b}_3$ имеют простой вид. Одномерному представлению τ_2 в 1(*a*)-позиции соответствует базисная функция 001, двумерному представлению τ_5 соответствуют базисные функции $3 - \sqrt{3}$, $\sqrt{3}$, 0 и $\sqrt{3} - 3$, $2\sqrt{3} - 3$, 0.

Аналогично, согласно [7], волновой вектор $\mathbf{k}_1 = 0$ входит в звезду $\{\mathbf{k}_{16}\} = 0$ группы $D_{6h}^1 (P6/mmm)$ и имеет 12 неприводимых представлений, восемь из которых ($\tau_1 - \tau_8$) одномерные и четыре ($\tau_9 - \tau_{12}$) двумерные. Состав магнитного представления для 1(*a*)-позиции записывается как

$$d_m^{k_{16}}(1(a)) = \tau_3 + \tau_9. \quad (12.61)$$

Базисные функции неприводимых представлений группы $D_{6h}^1 (P6/mmm)$, входящие в состав магнитного представления с $\{\mathbf{k}_{16}\} = 0$, также имеют простой вид. В 1(*a*)-позиции одномерному представлению τ_3 отвечает базисная функция 001, двумерному представлению τ_9 соответствуют базисные функции $3 - \sqrt{3}$, $\sqrt{3}$, 0 и $\sqrt{3} - 3$, $2\sqrt{3} - 3$, 0.

Таким образом, магнитная структура TbNi₅ описывается двумя волновыми векторами, $\mathbf{k}_1 = 0$ и $\mathbf{k}_2 = \mu\mathbf{b}_3$ ($\mu = 0.019$) (см. рис. 12.7). Микроскопический механизм, ответственный за модуляцию магнитной структуры в TbNi₅, — это, по-видимому, магнитная анизотропия ионов Tb, ориентирующая их магнитные моменты вдоль легкой оси (ось *a*) Магнитный момент Tb иона имеет две компоненты: ферромагнитную компоненту, параллельную оси *a* кристалла, и модулированную компоненту, перпендикулярную этой оси. Обе компоненты расположены в базисной плоскости. Температурные зависимости интенсивностей магнитных рефлексов и сателлитов, а также волнового вектора, измеренные при нагревании и охлаждении, свидетельствуют о большом (около 15 К) гистерезисе, проявляющемся при переходе первого рода из фазы с зависящим от температуры волновым вектором в фазу с независимым от температуры вектором («lock-in» структура). В режиме охлаждения переход происходит при $T_f = 10$ К и сопровождается ростом ферромагнитной и, напротив, уменьшением модулированной компоненты.

Внешнее магнитное поле $H_c = 3.5$ кЭ, приложенное вдоль *a*-оси кристалла, разрушает модулированную структуру, трансформируя ее коллинеарный ферромагнетик (рис. 12.8).

Величина магнитного момента Tb иона составляет 7.3μ_B. Индуцированное внешним полем ферромагнитное состояние кристалла сохраняется и после выключения поля.

Полный симметричный анализ для структуры FeGe₂ был проведен в работе [20]. Интерес к исследованию этого соединения связан с наличием двух фазовых переходов при $T_1 \approx 263$ К и $T_2 \approx 290$ К. Применение симметричного анализа показало, что магнитная структура FeGe₂ в основном состоянии является соизмеримой антиферромагнитной, образующейся по неприводимому представлению τ_9 однолучевой звезды $\mathbf{k}_0 = 2\pi/a(1, 0, 0)$ группы $D_{4h}^{18} (I4/mcm)$ (рис. 12.9).

При $T_1 \approx 263$ соизмеримая структура переходит в несоизмеримую модулированную структуру, где неприводимое представление τ_9 звезды \mathbf{k}_0 разбивается на два

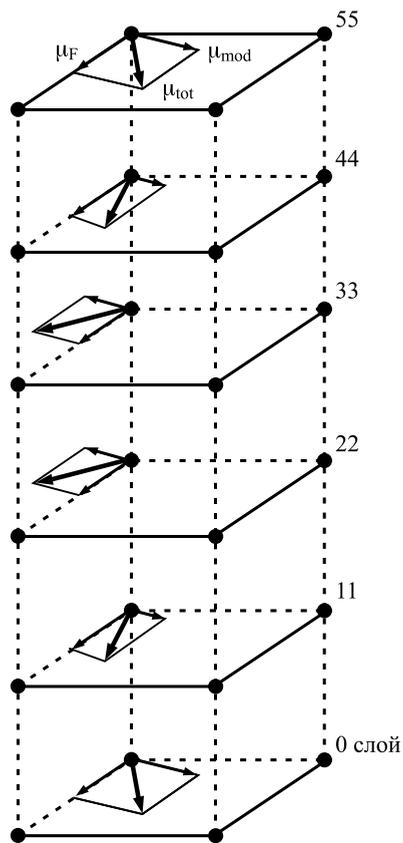


Рис. 12.7. Магнитная структура соединения TbNi₅ при 10 К [17]

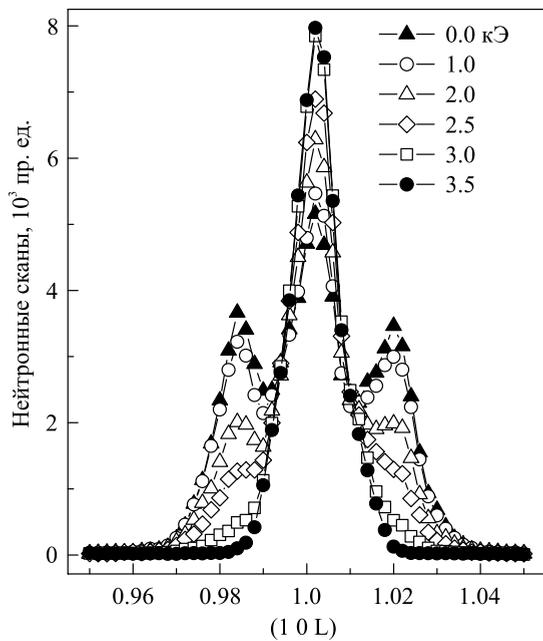


Рис. 12.8. Нейтронные сканы, полученные во внешнем магнитном поле [17]

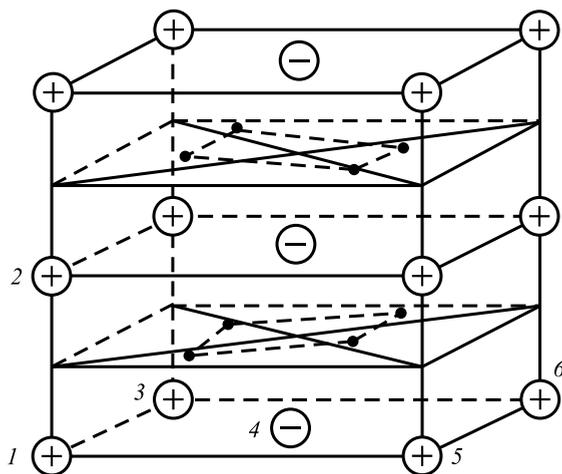


Рис. 12.9. Магнитная ячейка соизмеримой фазы FeGe_2 [20]. Черными кружками обозначены атомы Ge

неприводимых представления τ_2 и τ_3 четырехлучевой звезды $\pm \mathbf{k}_1 = \pm 2\pi/a(2\mu, 0, 0)$ и $\pm \mathbf{k}_2 = \pm 2\pi/a(0, 2\mu, 0)$ с μ , близким к $1/2$. Появление несоизмеримой фазы между температурами $T_1 \approx 263$ и $T_2 \approx 290$ обусловлено спецификой кристаллографической симметрии $I4/mcm$. Наличие даже небольшой анизотропии в базисной плоскости FeGe_2 приводит к распространению волны с продольным и поперечным параметрами порядка в направлениях $[100]$ и $[010]$ с равной вероятностью.

12.2. Модулированные длиннопериодические структуры

12.2.1. Исследование длиннопериодических структур и их описание на основе функционала Гинзбурга–Ландау

Простая спираль (SS), структуры типа продольной (LSW) и поперечной (TSW) спиновых волн вместе с их разновидностями образуют особый класс структур, которые можно рассматривать как длиннопериодическую модуляцию простых магнитных структур — ферромагнитных или антиферромагнитных. Период модуляции часто непрерывно меняется с температурой, принимая несоизмеримые значения по отношению к периоду кристаллической решетки, поэтому модулированные, или длиннопериодические, структуры также называют несоизмеримыми.

О существовании модулированной магнитной структуры судят по появлению магнитных спутников в картине нейтронной дифракции. Эти спутники лежат вблизи пика ядерного рассеяния, отвечающего узлу обратной решетки кристалла, либо вблизи некоторой симметричной точки обратной решетки, отвечающей исходной антиферромагнитной структуре с волновым вектором \mathbf{K}_0 . В общем случае волновой вектор модулированной структуры можно представить в виде

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{k}, \quad (12.62)$$

где вектор модуляции \mathbf{k} много меньше вектора обратной решетки.

Число лучей звезды волнового вектора $l_{\mathbf{k}}$ и, соответственно, число магнитных рефлексов определяется его симметрией. Например, если вектор \mathbf{K} лежит на главной оси кристалла, его звезда имеет два луча \mathbf{K} или $-\mathbf{K}$, отвечающих паре магнит-

ных спутников. Если \mathbf{K} лежит вдоль ребра куба, звезда состоит из шести лучей, которым отвечают три пары спутников (рис. 12.10).

Наблюдение шестерки спутников в нейтронографическом эксперименте отнюдь не означает, что магнитная структура характеризуется всеми шестью лучами звезды. В нейтронографии предполагается, что такая ситуация возникает из-за присутствия трех типов магнитных доменов в кристалле, каждый из которых характеризуется лишь парой лучей \mathbf{K} и $-\mathbf{K}$. Таким образом, всегда предполагается, что в каждом домене имеется модуляция лишь в одном направлении. Итак, для модулированных структур пространственное распределение магнитного момента в континуальном приближении описывается соотношением

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) + \mathbf{M}^* \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}), \quad (12.63)$$

Очевидно, что при вещественном \mathbf{M} это соотношение описывает структуру типа LSW или TSW, при комплексном \mathbf{M} — некоторую спиральную структуру.

Микроскопические механизмы, ответственные за модуляцию магнитных структур, хорошо известны. Для изоляторов и полупроводников — это, в основном, обменные взаимодействия разных знаков между ближайшими атомными соседями и следующими за ближайшими. В случае редкоземельных металлов — это взаимодействие магнитного порядка с электронами проводимости, приводящее к перестройке электронных состояний вблизи поверхности Ферми. Для некоторых кристаллов специальной симметрии модуляция обусловлена анизотропными силами релятивистского происхождения. Основная проблема, к которой мы хотим привлечь внимание, — фазовые переходы между несоизмеримыми и соизмеримыми структурами и поведение фаз при изменении температуры или поля. Путь к решению этой проблемы может быть найден на основе исследования функционала свободной энергии Φ для неоднородного распределения параметра порядка.

Имеется два подхода в феноменологической теории модулированных фаз с волновым вектором \mathbf{K} , оканчивающимся в несимметричных (нелифшицевских) точках зоны Бриллюэна. Во-первых, можно записать инвариантное разложение для неравновесного Φ по степеням параметра порядка, исходя из собственной симметрии вектора $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{k}$. Число компонент n параметра порядка определяется числом лучей звезды вектора \mathbf{K} и размерностью неприводимого представления, характеризующего данную модулированную структуру.

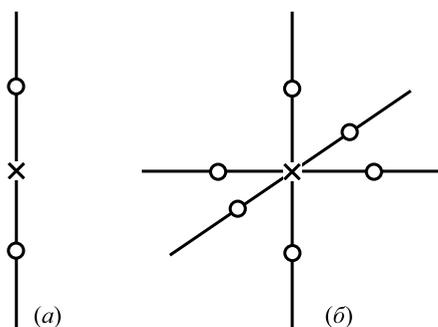


Рис. 12.10. Положение магнитных рефлексов в случае осевой (а) и кубической (б) симметрии волнового вектора

Альтернативный способ заключается в том, что Φ записывается, исходя из симметрии вектора \mathbf{K}_0 — лифшицевской точки. Включение в Φ неоднородных членов, зависящих от производных параметра порядка по координатам, приводит к неоднородным решениям уравнений минимизации для параметра порядка. Они могут быть классифицированы по звезде волнового вектора $\mathbf{K}_0 + \mathbf{k}$, чем и достигается эквивалентность обоих подходов. Второй способ оказывается возможным потому, что симметрия лифшицевской точки определяет и симметрию всей ее окрестности. Поскольку вектор модуляции \mathbf{k} обычно мал по сравнению с вектором обратной решетки, мы можем использовать этот второй способ, т. е. исходить из функционала для лифшицевской точки.

Удобство такого описания связано с тем фактом, что потенциал в лифшицевской точке (более симметричной, чем точки ее окрестности) более простой и его легче получить. Далее нужно выбрать решение уравнения минимизации Φ , описывающее модулированную фазу, руководствуясь следующими соображениями. В кристаллах возникают структуры с модуляцией вдоль одного направления, и при поиске соответствующей фазы можно учитывать в функционале лишь инварианты по одной координате. Как выше уже отмечалось, этот факт непосредственно следует из нейтрографии.

Другое преимущество метода описания с помощью лифшицевской точки проявляется при исследовании модулированных фаз во внешних полях, когда мы не знаем структуры в поле, но хотим ее найти. Если только внешнее поле не перебрасывает структуру в другую лифшицевскую точку (иначе, если оно не слишком велико), искомую фазу можно искать среди решений уравнений минимизации функционала с учетом взаимодействия с этим полем.

Рассмотрим некоторую типичную форму потенциала Φ для двухкомпонентного параметра порядка, которая описывает многие реальные ситуации в кристаллах:

$$\Phi = \int dz \left[r(\eta\xi) + u(\eta\xi)^2 + w(\eta^n + \xi^n) + V_{\text{неодн}}(z) \right]. \quad (12.64)$$

Будем считать, что этот функционал отвечает симметрии вектора \mathbf{K}_0 . Здесь η и ξ комплексно сопряжены; параметры r и u удовлетворяют стандартным условиям теории Ландау: $r \sim (T - T_C)$, $u > 0$, знак w при третьем члене, описывающим анизотропию n -го порядка, может быть произвольным. Последний член в Φ , содержащий пространственные производные от параметра порядка в зависимости от симметрии вектора \mathbf{K}_0 может быть двух видов

$$V_{\text{неодн}}(z) = \begin{cases} i\sigma \left(\eta \frac{d\xi}{dz} - \xi \frac{d\eta}{dz} \right) + \gamma \frac{d\eta}{dz} \frac{d\xi}{dz}, & \gamma > 0 \quad (\text{D}), \\ \gamma \frac{d\eta}{dz} \frac{d\xi}{dz} + \alpha \frac{d^2\eta}{dz^2} \frac{d^2\xi}{dz^2}, & \alpha > 0 \quad (\text{M}), \end{cases} \quad (12.65)$$

т. е. либо содержит линейный по производным инвариант Лифшица, либо не содержит. В случае D (Дзялошинский [21]) появление неоднородности энергетически выгодно при любом знаке σ , тогда как в случае M (Михельсон [22]) — лишь при $\gamma < 0$.

В окрестности фазового перехода из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченную в функционале (12.64) члены пропорциональные u и w , содержащие более высокие степени параметра порядка, можно опустить. Легко убедиться, что про-

пространственное распределение параметра порядка описывается одной гармоникой:

$$\eta(z) = A_1 \exp(ik_0 z), \quad A_1 = \sqrt{-\frac{r}{2u}} \sim \sqrt{T_C - T}, \quad (12.66)$$

причем волновой вектор модуляции $\mathbf{k} = [0 \ 0 \ k_0]$ выражается через параметры, описывающие член $V_{\text{неодн}}(z)$

$$k_0 = \begin{cases} \frac{|\sigma|}{\gamma}, & \text{(D)}, \\ \sqrt{\frac{-\gamma}{2\alpha}}, & \text{(M)}. \end{cases} \quad (12.67)$$

С понижением температуры амплитуда параметра порядка A_1 нарастает, и члены высших порядков в функционале (12.64) должны генерировать кратные гармоники, которые в эксперименте проявляются в сателлитах высшего порядка. Пространственное распределение магнитного момента $\mathbf{M}(z)$ выражается через параметры порядка $\eta(z)$ и $\xi(z)$ посредством общего соотношения

$$\mathbf{M}(z) = \mathbf{m}\eta(z) \exp(ik_0 z) + \mathbf{m}^* \eta^*(z) \exp(-ik_0 z), \quad (12.68)$$

где \mathbf{m} — постоянный вектор. Если вектор \mathbf{m} комплексный, выражение (12.68) определяет спиральную структуру, если вещественный — структуру TSW. Картина пространственного распределения параметра порядка $\eta(z)$ будет различна в случае (D) и (M). Мы начнем изучение ее для систем, допускающих инварианты Лифшица в функционале Φ .

12.2.2. Солитонная решетка и упругое рассеяние нейтронов на ней

Фазовые переходы в системах с линейными инвариантами впервые были исследованы Дзялошинским [21] на основе приближения постоянного модуля параметра порядка

$$\rho = \text{const}, \quad (12.69)$$

Модуль ρ и фаза φ определяются соотношениями $\eta = \rho \exp(i\varphi)$ и $\xi = \rho \exp(-i\varphi)$.

В этом приближении функционал Φ для случая (D) зависит только от одной величины $\varphi(z)$:

$$\Phi = \int dz \left[\gamma \rho^2 \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + 2\sigma \rho^2 \frac{d\varphi}{dz} + 2w\rho^n \cos(n\varphi) \right]. \quad (12.70)$$

Вариация Φ приводит к следующему уравнению для фазы

$$\frac{d^2(n\varphi)}{dz^2} + v \sin(n\varphi) = 0, \quad (12.71)$$

где v — эффективный параметр анизотропии:

$$v = n^2 \frac{w}{\gamma} \rho^{n-2}. \quad (12.72)$$

В отсутствие анизотропии уравнение (12.71) имеет решение $\varphi = kz$, описывающее одногармоническую несоизмеримую структуру, например, простую спираль. С другой стороны, уравнение (12.71) имеет и однородное решение $\varphi = 0$, соответствующее соизмеримой структуре. При конечных v уравнение (12.71) должно

описывать некоторое распределение фазы параметра порядка, задаваемое его точным решением, выраженным через эллиптическую функцию амплитуды:

$$\varphi = \frac{2}{n} \operatorname{am}(qz, \kappa), \quad (12.73)$$

где $q = \sqrt{v}/\kappa$, κ — модуль эллиптических функций. Параметр κ соответствует постоянной интегрирования уравнения (12.71) и должен находиться из минимума энергии системы. (Вторая постоянная интегрирования — начальная координата z_0 положена равной нулю.)

Энергия состояния, в котором распределение параметра порядка описывалось формулой (12.73), выражается через полные эллиптические интегралы K и E первого и второго рода [21]

$$\frac{\Phi}{\rho^2} = -2\sigma \frac{\pi \sqrt{v}}{n\kappa K} + 2\gamma \frac{v}{n^2} \left(\frac{\kappa^2 - 2}{\kappa^2} + \frac{4}{\kappa^2} \frac{E}{K} \right). \quad (12.74)$$

Минимизация этого уравнения по κ приводит к уравнению для κ

$$\frac{E}{\kappa} = \sqrt{\frac{v_c}{v}}, \quad v_c = \frac{n^2 \pi^2 \sigma^2}{16\gamma^2}. \quad (12.75)$$

Модуль κ меняется в пределах $0 \leq \kappa \leq 1$ при изменении эффективного параметра анизотропии, соответственно, от 0 до v_c . При таком изменении κ вид амплитудной функции меняется радикально. Как видно из рисунка 12.11, возникает периодическая структура с некоторым периодом L , которая эволюционирует с изменением параметра v .

С ростом v на длине периода L появляется участок, где фаза почти постоянна, но она резко меняется на концах периода, где изменение фазы происходит на $2\pi/n$. При $v \rightarrow v_c$ относительная доля участка постоянной фазы возрастает. Систему в этих условиях можно представить как периодическую структуру доменов соизмеримой фазы (с постоянным значением φ , кратным $2\pi/n$), разделенных доменными стенками — солитонами. Период функции (12.73)

$$L = \frac{4\kappa K}{\sqrt{v}}. \quad (12.76)$$

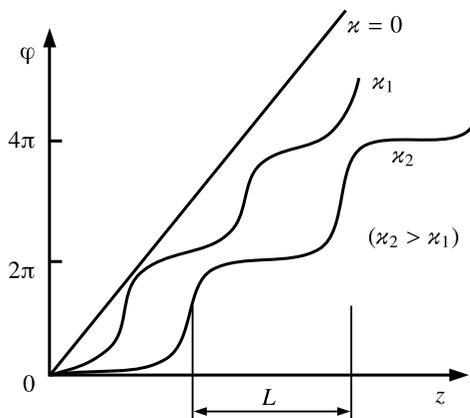


Рис. 12.11. График амплитудной эллиптической функции в зависимости от величины модуля κ

Описанную солитонную картину легко увидеть из решения (12.73), если воспользоваться асимптотиками эллиптических интегралов:

$\kappa \rightarrow 0$:

$$K = \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{4} + \dots \right), \quad E = \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{4} + \dots \right), \quad (12.77)$$

$\kappa \rightarrow 1, \kappa' \equiv \sqrt{1 - \kappa^2} \rightarrow 0$:

$$K = \ln \frac{4}{\kappa'} + \dots, \quad E = 1 + \frac{1}{2} \kappa'^2 \ln \frac{4}{\kappa'} + \dots \quad (12.78)$$

Из (12.76) и (12.78) следует, что период солитонной решетки логарифмически расходится при стремлении $v \rightarrow v_c$. Поскольку волновой вектор модуляции $k \sim 1/L$, ясно, что при $v \rightarrow v_c$, $k \rightarrow 0$, т. е. в этом пределе волновой вектор несоизмеримой фазы стремится к своему соизмеримому значению K_0 . Соизмеримая фаза является устойчивой при дальнейшем движении параметра v , т. е. при уменьшении температуры. Таким образом, теория Дзялошинского описывает явление запираания волнового вектора при фазовом переходе несоизмеримая—соизмеримая структура.

Проиллюстрируем описываемую решением (12.73) эволюцию пространственного распределения параметра порядка на примере спиральной структуры SS. Пусть волновой вектор спирали направлен вдоль главной оси кристалла (оси z), а магнитные моменты лежат в базисной плоскости x — y . Магнитная анизотропия в этой плоскости описывается инвариантом $(M_x + iM_y)^n + (M_x - iM_y)^n$, который в терминах параметра порядка записывается в виде $\eta^n + \xi^n$ (см. выражение (12.64)). Анизотропия n -го порядка выделяет n эквивалентных направлений в плоскости, к которым стремятся подстроиться атомные магнитные моменты. Если анизотропии нет, магнитные моменты равномерно вращаются при смещении от слоя к слою в направлении z . Если анизотропия бесконечно велика, они прижимаются к одному из n выделенных направлений. При понижении температуры параметр v растет с ростом κ — модуля параметра порядка, и при $v = v_c$ магнитные моменты целой пачки плоскостей размера L ориентированы параллельно друг другу в направлении одной из осей анизотропии, затем при смещении вдоль оси z они быстро поворачиваются к соседней оси и остаются в этом направлении на длине L , затем поворачиваются к следующей оси, и т. д. (рис. 12.12). Переход от одной оси к соседней, при котором фаза меняется на $2\pi/n$, отвечает доменной границе (солитону).

Для экспериментальной проверки предсказываемой структуры несоизмеримой фазы можно использовать метод рассеяния нейтронов [4, 6]. Для этого необходимо провести разложение Фурье параметра порядка. Структура ряда может быть понята из известного разложения амплитудной функции и тогда для фазы (12.73) имеем

$$\varphi(z) = \frac{\pi}{nK} qz + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{n \operatorname{ch}(\pi K' p/K)} \sin\left(p \frac{\pi}{K} qz\right), \quad (12.79)$$

где $K(\kappa)$ и $K' = K(\kappa')$ — полные эллиптические интегралы первого рода.

Учитывая выражение параметра порядка через фазу φ , видим, что величина

$$k = \frac{\pi q}{nK} \quad (12.80)$$

представляет волновой вектор структуры. Сумма по p в выражении (12.79) приводит к кратным гармоникам в распределении параметра порядка, причем ряд Фурье для $\eta(z)$ содержит гармоники следующей кратности:

$$\pm p = n \pm 1, 2n \pm 1, 3n \pm 1, \dots \quad (12.81)$$

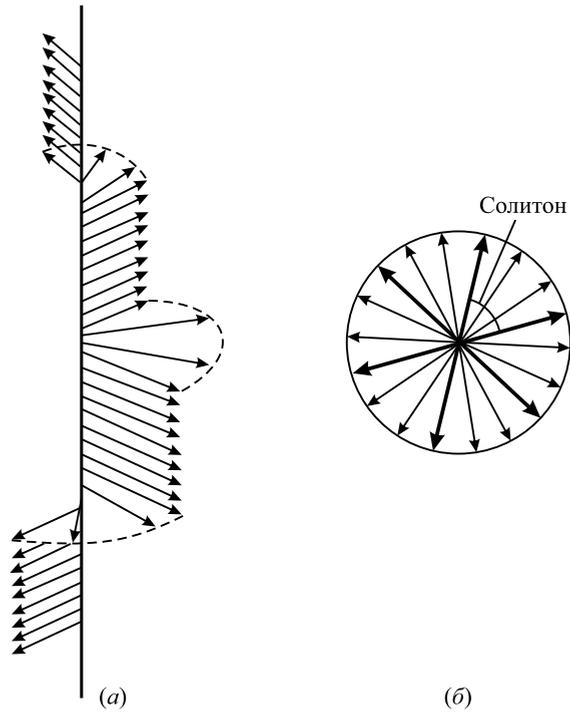


Рис. 12.12. Спиральная структура при наличии анизотропии в базисной плоскости. а) Вид сбоку; б) вид сверху

Амплитуда гармоник быстро убывает с номером p , поскольку определяется фактором $\text{ch}^{-1}(\pi K' p/K)$. Структура гармонического ряда для параметра порядка показана на рисунке 12.13.

Амплитуда гармоник и волновой вектор зависят от температуры посредством параметра κ . При $\kappa = 0$, как следует из асимптотик (12.77) и (12.78), в ряду для $\eta(z)$ остаются лишь основные гармоники $\exp(\pm ikz)$. С ростом κ появляются гармоники высшего порядка, амплитуда которых нарастает, а расстояние между ними уменьшается. При $\kappa \rightarrow 1$ (что соответствует $v \rightarrow v_c$) гармоники сливаются, образуя квазинепрерывный спектр.

Эволюция гармонического ряда для $\eta(z)$ показана на рисунке 12.14 для случая $n = 1$.

Анизотропии первого порядка отвечает внешнему полю. Характерным для этого случая является появление центральной гармоники, которая резко нарастает с

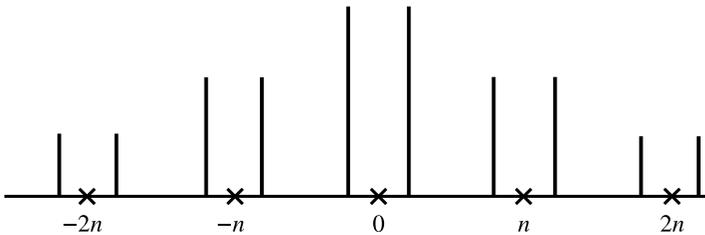


Рис. 12.13. Ряд Фурье для параметра порядка, описывающегося решением Дзялошинского (схематически)

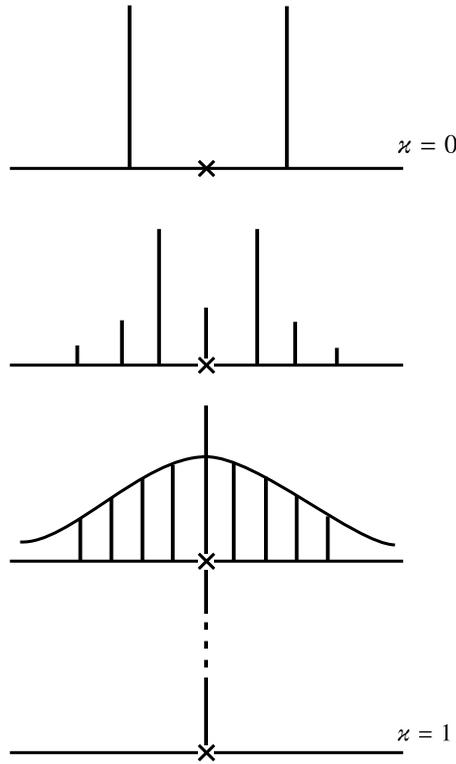


Рис. 12.14. Эволюция гармонического ряда для распределения параметра при наличии анизотропии первого порядка ($n = 1$ соответствует внешнему магнитному полю) [23]

ростом поля и вбирает в себя всю интенсивность распределения при $\kappa = 1$. Таким образом, рисунок 12.14 описывает плавный переход от несоизмеримой фазы с двумя основными гармониками в распределении параметра порядка ($p = \pm 1$) к соизмеримой фазе с центральной гармоникой ($p = 0$). Эта фаза с однородной намагниченностью.

Картина нейтронной дифракции может быть выведена из общего выражения для сечений упругого магнитного рассеяния [2]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \sum_{\alpha\beta\gamma\gamma'} K_{\gamma\gamma'} (\delta_{\alpha\gamma} - e_{\alpha}e_{\gamma})(\delta_{\beta\gamma'} - e_{\beta}e_{\gamma'}) F_{\alpha}^*(\mathbf{Q}) F_{\beta}(\mathbf{Q}), \quad (12.82)$$

где \mathbf{Q} — вектор рассеяния, \mathbf{e} — единичный вектор рассеяния. Величина $K_{\gamma\gamma'}$ представляет среднее по спинам нейтронов в падающем пучке от произведения $\sigma_{\gamma}\sigma_{\gamma'}$, где σ_{γ} — матрица Паули. $\mathbf{F}(\mathbf{Q})$ — фурье-компонента плотности магнитного момента в кристалле.

Рассмотрим рассеяние от структуры SS с волновым вектором k вдоль оси z и спинами, лежащими в плоскости x – y . Такая структура задается соотношениями

$$M_x = M_0 \cos \varphi, \quad M_y = M_0 \sin \varphi, \quad M_z = 0. \quad (12.83)$$

В отсутствие внешнего поля или анизотропии фаза $\varphi = kz$, и рассеяние поляризованных нейтронов описывается выражением [24]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \sum_{\mathbf{b}} \sum_{+,-} [1 + (\mathbf{em})^2 \pm 2(\mathbf{em})(\mathbf{ep}_0)] \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{b} \pm \mathbf{k}), \quad (12.84)$$

где \mathbf{b} — произвольный вектор обратной решетки кристалла, δ -функция определяет положение двух брэгговских магнитных пиков около каждого узла обратной решетки с $\mathbf{Q} = \mathbf{b} \mp \mathbf{k}$. Интенсивность их определяется взаимной ориентацией вектора \mathbf{e} , вектора поляризации пучка \mathbf{p}_0 и вектора спирали \mathbf{m} . Последний представляет единичный псевдовектор, перпендикулярный плоскости вращения спинов. Из (12.84) видно, что для неполяризованных нейтронов интенсивности обоих магнитных сателлитов одинаковы, а для поляризованных — зависят от ориентации \mathbf{p}_0 , \mathbf{e} , \mathbf{m} . Легко подобрать такую ориентацию векторов, что один из сателлитов будет полностью погашен, а второй будет иметь удвоенную величину (для однодоменного образца, представляющего правую или левую спираль) (рис. 12.15).

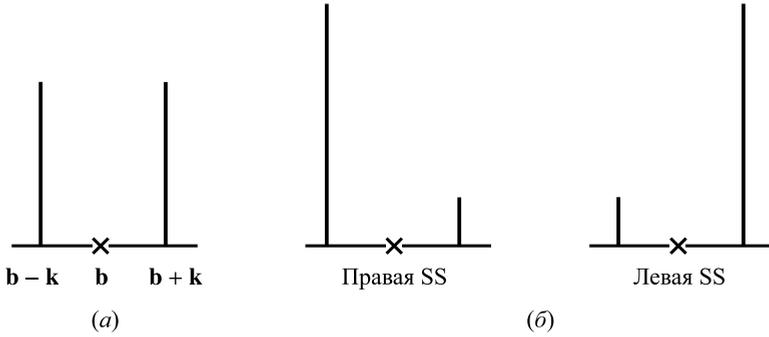


Рис. 12.15. Магнитные сателлиты для простой спирали при рассеянии неполяризованных (а) и поляризованных (б) нейтронов [24]

Учтем теперь анизотропию n -го порядка в базисной плоскости. Гармоники в распределении параметра порядка приводят к появлению сателлитов высших порядков в дифракционной картине. Сечение рассеяния, вычисленное из формулы (12.82) для $n = 1$ дается следующим выражением

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \sum_{\mathbf{b}} J_0^2(\chi)(1 - e_x^2)\delta(\mathbf{Q} - \mathbf{b}) + \\ + \sum_{\mathbf{b}} \sum_{+,-} \sum_{p=1}^{\infty} \left[J_p^2(\chi)(1 - e_x^2) + J_p^2(\chi)(1 - e_y^2) \pm \right. \\ \left. \pm 2J_p^x(\chi)J_p^y(\chi)(\mathbf{p}_0\mathbf{e})e_z \right] \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{b} \pm p\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (12.85)$$

Оно описывает сечение рассеяния в магнитном поле, приложенном в базисной плоскости вдоль оси x . Амплитуды $J_0^a(\chi)$ зависят от модуля эллиптической функции χ :

$$\begin{aligned} J_0^x(\chi) = 1 + \frac{2(E - K)}{\chi^2 K}, \\ J_p^x(\chi) = \frac{\pi^2}{\chi^2 K^2} \frac{p}{\operatorname{sh}(p\pi K'/K)}, \quad J_p^y(\chi) = \frac{\pi^2}{\chi^2 K^2} \frac{p}{\operatorname{ch}(p\pi K'/K)}, \end{aligned} \quad (12.86)$$

величина χ выражается через поле h (точнее $h = H/M_0$) посредством уравнения

$$\frac{E}{\chi} = \sqrt{\frac{h_c}{h}}, \quad h_c = \frac{\pi^2 \sigma^2}{8\gamma} \quad (12.87)$$

(фактически это уравнение (12.75) для $n = 1$).

В слабых полях $\kappa \ll 1$, и с помощью асимптотики (12.77) получаем

$$J_1^x(\kappa) = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \left(\frac{\kappa}{4}\right)^4 + \dots, \quad J_1^y(\kappa) = \frac{1}{2} - \frac{5}{2} \left(\frac{\kappa}{4}\right)^4 + \dots,$$

$$J_0^x(\kappa) = -\frac{1}{8}\kappa^2 + \dots, \quad J_p^x(\kappa) = J_p^y(\kappa) = \frac{p}{2} \left(\frac{\kappa}{4}\right)^{2p-2} + \dots \quad (p > 2);$$

при этом $\kappa^2 = 2\gamma/\sigma^2 h$. Отсюда видно, что интенсивность центрального пика $\sim h^2$ (в такой же мере убывают основные сателлиты), а интенсивности сателлитов p -го порядка $\sim h^{2p-2}$.

В другом предельном случае $\kappa \rightarrow 1$ ($h \rightarrow h_c$) асимптотика (12.78) показывает, что волновой вектор k логарифмически стремится к нулю, и все рефлексы сближаются к центральному пику, интенсивность которого примерно равна $[J_0^x(\kappa)]^2 \rightarrow 1$. В выражении (12.85) от суммирования по p можно перейти к интегрированию,

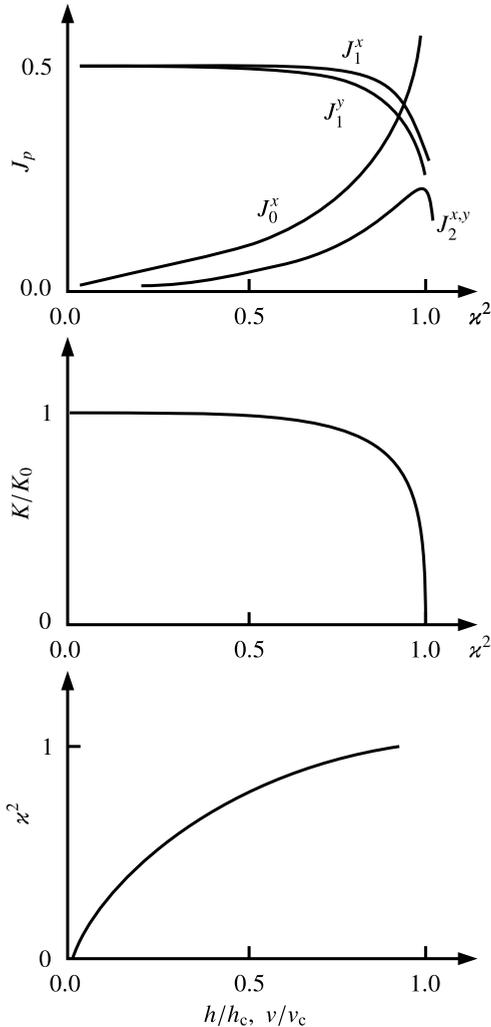


Рис. 12.16. Зависимость амплитуд $J_p(\kappa)$ сателлитов p -го порядка и волнового вектора спирали от магнитного поля, приложенного в плоскости вращения спинов [23]

в результате чего сечение описывается формулой

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \sum_{\mathbf{b}} \left(1 - \frac{4}{\ln(4/\kappa')} \right) (1 - e_x^2) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{b}) + \\ + \sum_{\mathbf{b}} \frac{8}{\pi^2 \Delta \ln(4/\kappa')} \left(\frac{Q_z - b_z}{\Delta} \right)^2 \left\{ \frac{1 - e_x^2}{\text{sh}^2[(Q_z - b_z)/\Delta]} + \frac{1 - e_y^2}{\text{ch}^2[(Q_z - b_z)/\Delta]} - \right. \\ \left. - \frac{2e_z(\mathbf{p}_0 \mathbf{e})}{\text{sh}[(Q_z - b_z)/\Delta] \text{ch}[(Q_z - b_z)/\Delta]} \right\} \delta(Q_x - b_x) \delta(Q_y - b_y), \quad (12.88) \end{aligned}$$

где $\Delta = (2/\pi) \sqrt{h/2\gamma}$. Видим, что на фоне диффузного пика шириной Δ (направлении оси z) возникает интенсивная центральная компонента, в которую и перекачивается все рассеяние из диффузного пика при $h = h_c$. В этот момент происходит фазовый переход из несоизмеримой в соизмеримую структуру. Центральный пик возникает за счет появления намагниченности во внешнем поле, причем ее величина дается выражением

$$M_x = M_0 \int dz \cos \varphi = M_0 J_0^x(x).$$

зависимость амплитуд рассеяния $J_p^a(x)$ для произвольных значений x , вычисленная по формулам (12.86) и (12.87), показана на рисунке 12.16.

Мы рассмотрели рассеяние нейтронов на солитонной решетке, которая образуется в результате модуляции, обусловленной релятивистскими взаимодействиями (инвариантами Лифшица). В случае, когда модуляция обязана конкуренции обменных взаимодействий, точного решения задачи не существует. Рассеяние нейтронов в этом случае, однако, также описывается сателлитами, температурная и полевая зависимость которых приводится в книге [4].

12.3. Малоугловое рассеяние

12.3.1. Малоугловое многократное рассеяние

Малоугловое рассеяние — это один из принципиальных методов для исследования крупномасштабных неоднородностей в конденсированной материи. При пропускании узкого коллимированного пучка рентгеновских лучей или медленных нейтронов через мелко раздробленный материал наблюдается расходимость этого пучка, т. е. ширина пучка возрастает. Это явление приписывают дифракции (отклонению падающего пучка) и рефракции (преломлению падающего пучка при прохождении через неоднородность) на отдельных частицах вещества с линейными размерами на несколько порядков больше длины волны падающих нейтронов. Наблюдаемое уширение пучка следует отличать от когерентных дифракционных спектров, определяющих структуру кристалла *внутри* крупномасштабных неоднородностей с межплоскостными расстояниями порядка длины волны.

Для введения понятий теории малоуглового рассеяния удобно сначала рассмотреть амплитуду рассеяния сферической прямоугольной потенциальной ямой глубиной U и радиуса R . Предположим, что $U \ll E$, где E — энергия налетающих частиц. Выполнение этого условия означает, что рассеяние быстрых частиц является малоугловым. В эйкональном приближении [25] амплитуда рассеяния принимает вид

$$f(q) = -ik \int \{ \exp [2i\delta(\rho)] - 1 \} J_0(q\rho) \rho d\rho, \quad (12.89)$$

где k — импульс налетающих частиц, $q = 2k \sin(\theta/2) \approx k\theta$ — переданный импульс, выраженный через угол рассеяния θ . В квазиклассическом приближении фазовый сдвиг $\delta(\rho)$ дается выражением

$$\delta(\rho) = -\frac{m}{2k\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} U\left(\sqrt{z^2 + \rho^2}\right) dz. \quad (12.90)$$

Для сферической неоднородности имеем

$$U(r) = -U\theta(R - r), \quad (12.91)$$

где $\theta(R > r) = 1$, $\theta(R < r) = 0$ — ступенька (функция Хевисайда).

Подставляя уравнение (12.91) в уравнения (12.90) и (12.89), получаем

$$f(q) = -ikR^2 \int_0^1 \left\{ \exp\left[i\alpha\sqrt{1-x^2}\right] - 1 \right\} J_0(qRx)x dx, \quad (12.92)$$

где $\alpha = (U/E)kR$ — «борновский» параметр. В нейтронной оптике этот борновский параметр выражается через показатель преломления для нейтронов n следующим образом

$$\alpha = (1 - n^2)kR \approx \frac{4\pi}{\lambda}(1 - n)R, \quad (12.93)$$

где во втором равенстве учтена близость показателя преломления к единице и использовано определение λ для длины волны нейтрона. Приведем здесь также известное выражение для показателя преломления нейтронов

$$n = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 N \bar{b}}{\pi}} \approx 1 - \frac{\lambda^2 N \bar{b}}{2\pi}, \quad (12.94)$$

здесь N — число ядер в единице объема, \bar{b} — среднее значение амплитуды когерентного рассеяния для связанных атомов. Величина α имеет смысл разности между сдвигами фазы при прохождении нейтроном неоднородности и при прохождении того же расстояния в вакууме.

Интеграл в уравнении (12.92) можно представить в общем виде через цилиндрические функции, однако из-за громоздкости здесь мы не его приводим (см. [26]).

Вычисление сечения рассеяния падающего пучка нейтронов упрощается для двух предельных случаев: в случае, когда существенна только дифракция ($\alpha \ll 1$), и в случае, когда преобладает рефракция ($\alpha \gg 1$).

В случае дифракции ($\alpha \ll 1$) выражение для амплитуды рассеяния сводится к известному борновскому приближению

$$f(q) = kR^2 \alpha \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{J_{3/2}(qR)}{(qR)^{3/2}}. \quad (12.95)$$

Таким образом, в борновском приближении дифференциальное сечение рассеяния $\sigma_B(q)$, определяемое квадратом модуля амплитуды рассеяния, имеет вид

$$\sigma_B(q) = k^2 R^4 \alpha^2 \frac{\pi}{2} \frac{J_{3/2}^2(qR)}{(qR)^3}. \quad (12.96)$$

Как хорошо известно, в борновском приближении в случае больших скоростей нейтронов $kR \gg 1$ (именно этот случай и интересует нас при исследовании рассеяния на малые углы) рассеяние резко анизотропно и направлено вперед, в узком конусе с углом раствора

$$\Delta\theta_D \sim \frac{1}{kR}. \quad (12.97)$$

Следовательно, увеличение ширины прошедшего пучка, обусловленное дифракцией, пропорционально λ/R и этот факт лежит в основе объяснения всех экспериментальных результатов по изучению рассеяния нейтронов в области дифракции ($\alpha \ll 1$). В частности, впервые формула (12.97) была количественно подтверждена Вейссом [27] в опытах по рассеянию нейтронов на частицах угольной сажи диаметром около 500 Å.

Полное сечение рассеяния σ на малые углы находят интегрированием выражения (12.96) по телесному углу Ω и в борновском приближении равно

$$\sigma_B = \frac{\pi R^2 \alpha^2}{2}. \quad (12.98)$$

Оно зависит от радиуса неоднородности R и, согласно (12.93) и (12.94), от длины волны λ и амплитуды когерентного рассеяния \bar{b} на атомах неоднородности.

В асимптотическом пределе $qR \gg 1$ дифференциальное сечение (12.96) убывает как q^{-4} . Обобщение этого результата на малоугловое рассеяние нейтронов реальными средами приводит к известному закону Порода $\sigma(q) \propto q^{-n}$, где n — показатель, который может отличаться от 4 в зависимости от типа рассматриваемой неоднородности и ее фрактальных свойств. Например, для поверхностных и объемных фракталов дифференциальное сечение рассеяния уменьшается как q^{-6+D_s} и q^{-D_v} , соответственно, $3 > D_{v,s} > 2$. Заметим, также, что в случае критических флуктуаций сечение рассеяния уменьшается как $q^{-2+\eta} \approx q^{-2}$.

В случае рефракции ($\alpha \gg 1$) формула для амплитуды рассеяния приобретает иной вид

$$f(q) = -ikR^2 \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{i\alpha}{[\alpha^2 + (qR)^2]^{3/4}} H_{3/2}^{(1)} \left(\sqrt{\alpha^2 + (qR)^2} \right) - \frac{J_1(qR)}{qR} - \frac{\alpha}{(\alpha^2 + (qR)^2)^{3/2}} J_0(qR) \right\}. \quad (12.99)$$

В этом случае выражение для дифференциального сечения рассеяния принимает гораздо более сложную форму

$$\sigma_R(q) = k^2 R^4 \left\{ \frac{J_1^2(qR)}{(qR)^2} + \frac{\alpha^2}{[\alpha^2 + (qR)^2]^2} - \frac{2\alpha}{\alpha^2 + (qR)^2} \frac{J_1(qR)}{qR} \sin \sqrt{\alpha^2 + (qR)^2} \right\}. \quad (12.100)$$

Здесь первый член интерпретируется как дифракция нейтронов на неоднородности, второй — как рефракция нейтронов при прохождении через неоднородность, а смешанный третий член представляет интерференцию между дифракцией и рефракцией [27]. В отличие от борновского приближения, полностью обусловленным только явлением дифракции и поэтому, названным областью дифракции, противоположный случай $\alpha \gg 1$ описывается как дифракцией, так и рефракцией, но называется областью рефракции.

Первый и второй члены в (12.100) дают одинаковые вклады, равные πR^2 , в полное сечение рассеяния, тогда как третий член дает нулевой вклад благодаря своему осциллирующему характеру. Поэтому полное сечение рассеяния в рефракционной области имеет следующий вид

$$\sigma_R = 2\pi R^2, \quad (12.101)$$

т. е. представляет собой удвоенное геометрическое сечение. Смысл этого результата довольно прост. В случае $\alpha \gg 1$ все нейтроны с прицельным расстоянием, меньшим радиуса неоднородности, выбывают из падающего пучка. Неоднородность становится эквивалентной «поглощающему» шару и, согласно известному из оптики принципу Бабине, полное сечение рассеяния равно удвоенному сечению «поглощения».

Первый член в (12.100) имеет ширину пучка, пропорциональную λ/R . При больших α уширение пучка благодаря второму слагаемому в (12.100) становится преобладающим. Нетрудно видеть, что это уширение пучка определяется величиной $qR \sim \alpha$, т. е.

$$\Delta\theta_R \sim \frac{\alpha}{kR} \sim \lambda^2 N\bar{b}. \quad (12.102)$$

Таким образом, увеличение ширины прошедшего пучка, обусловленное рефракцией, пропорционально $\lambda^2\bar{b}$, но не зависит от радиуса неоднородности, и теперь уже этот факт лежит в основе объяснения всех экспериментальных результатов по изучению рассеяния нейтронов в области рефракции ($\alpha \gg 1$). И опять первая экспериментальная проверка этих соотношений была проведена Вейссом [27] при изучении прохождения пучка нейтронов через образец порошкообразного висмута.

Следует заметить, что расширение пучка падающих нейтронов связано не только с рассеянием на отдельных частицах (неоднородностях) вещества, но и с многократным преломлением нейтронов на границах зерен порошка и магнитных доменов. В этом отношении показателен пример многократного преломления на границах доменов немагнитного ферромагнетика — железа [28]. Обобщая формулу (12.94), получим для показателя преломления нейтронов в железе выражение

$$n^2 = 1 - \lambda^2 \left(\frac{N\bar{b}}{\pi} \pm \mu_n \frac{B}{E} \right) \equiv 1 - \lambda^2 \left(\frac{N\bar{b}}{\pi} \pm \frac{m_n \mu_n B}{2\pi^2 \hbar^2} \right), \quad (12.103)$$

где μ_n — магнитный момент нейтрона, m_n — его масса, B — магнитная индукция в домене. Выбор знака зависит от ориентации спина нейтрона относительно направления магнитного момента домена. Нейтрон, проходя в железе из одного домена в другой, испытывает преломление на границах доменов. Отклонение нейтрона зависит от ориентации спина нейтрона, ориентации самой границы и направлений магнитных моментов пограничных доменов. Среднее значение отклонения $\bar{\theta}$ может быть определено [28] в приближении беспорядочной ориентации границ доменов и их намагнитченностей. Максимальное возможное отклонение нейтрона равно удвоенному критическому углу ($\theta_c = \sqrt{2\mu_n B/E}$), ниже которого имеет место полное отражение, однако среднее отклонение гораздо меньше. Отметим, что в намагнитченном до насыщения образце различие в показателях преломления отсутствует и никакого преломления не происходит. Установлено теоретически и подтверждено экспериментально [28], что в первоначально параллельном пучке нейтронов при пропускании его через образец из немагнитного железа установится гауссово

угловое распределение с шириной, определяемой соотношением

$$\Delta\theta_{\text{Fe}} = \bar{\theta} \sqrt{\frac{L}{\delta}}, \quad (12.104)$$

где L — толщина образца, δ — размер домена.

Очевидно, что в случае, когда толщина образца L превышает длину свободного пробега l_R , имеет место многократное рассеяние. Теория многократного рассеяния для атомных столкновений, известная как теория Мольера, для дифракционной области была применена в работе [29], а для рефракционной области в работе [30].

В качестве примера изучим систему сферических частиц или пор радиуса R , случайно распределенных по объему образца V , в сильно разбавленном случае, когда объем δV образца, занятый частицами, мал по сравнению с V .

В дифракционной области длина свободного пробега l , определяемая полным сечением рассеяния и плотностью частиц согласно известной формуле, имеет вид

$$l_B = \frac{4\pi R^3}{3\sigma_B} \frac{V}{\delta V} = \frac{8R}{3\alpha^2} \frac{V}{\delta V}. \quad (12.105)$$

Заметим, что в этом случае соотношение $l_B \sim \alpha^{-2} \gg R$ выполняется для произвольной концентрации частиц.

Соответственно, длина свободного пробега в рефракционной области дается формулой

$$l_R = \frac{2R}{3} \frac{V}{\delta V}. \quad (12.106)$$

Легко видеть, что теперь $l_R \gg R$ только в случае, когда $\delta V \ll V$. В этом и заключается причина упомянутого выше ограничения рассмотрением сильно разбавленного случая.

Было показано [30], что существует две области для толщины образца L с различным поведением многократного рассеяния нейтронов в каждой области. В области малых значений толщины $L \ll l\alpha^2 \ln \alpha = L_0$ интенсивность рассеянных частиц $I(q)$ задается гауссовым распределением

$$I(q) = \frac{S}{2\pi} \left(\frac{k}{q_1} \right)^2 \exp\left(-\frac{q^2}{2q_1^2}\right), \quad (12.107)$$

где S — площадь образца и

$$q_1^2 = \frac{L}{l} \left(\frac{\alpha}{2R} \right)^2 \ln \frac{\alpha^2 L}{2l}. \quad (12.108)$$

Эти выражения описывают слегка модифицированное приближение «случайного блуждания» по углу [29].

Однако во второй области для $L \gg L_0$ выражение для интенсивности приобретает совершенно другой вид

$$I(q) = \frac{S q_2 k^2}{2\pi(q_2^2 + q^2)^{3/2}}, \quad (12.109)$$

где

$$q_2^2 = \frac{L(1 + \pi^{-1})}{2lR}. \quad (12.110)$$

Теперь ширина распределения интенсивности q_2 пропорциональна толщине образца L . Таким образом, обнаружено сильное отклонение от поведения типа «случайного блуждания». Легко видеть, что хвост распределения интенсивности определяется однократным рассеянием и спадает как q^{-3} . В то же самое время полная интенсивность в области больших q не зависит от толщины образца, в противоположность однократному рассеянию. Очевидно, что такое расщепление толщины образца на две области и q^{-3} -поведение интенсивности для больших q не является следствием сферической формы частиц и должно иметь место в общем случае разбавленных систем с характерным размером R .

Итак, при исследовании малоуглового рассеяния нейтронов на крупномасштабных неоднородностях большое значение имеет величина борновского параметра α . Условия $\alpha \ll 1$ и $\alpha \gg 1$ соответствуют двум разным физическим ситуациям. В первом случае (область дифракции) нейтроны дифрагируют на неоднородностях, а во втором (область рефракции), проходя через них, испытывают преломление. Однократное рассеяние в области дифракции происходит на характерный угол $\Delta\theta_D \sim \lambda/R$. Интенсивность рассеяния $\sim q^{-n}$ с показателем, близким к 4, который зависит от природы неоднородности. Полное сечение рассеяния является малой величиной ($\sim \alpha^2$) и длина свободного пробега нейтрона много больше, чем расстояние между рассеивателями, даже для плотных систем. Следовательно, в этом случае имеет место многократное рассеяние. Интенсивность многократного рассеяния нейтронов на неоднородностях описывается гауссовой функцией распределения по углам с характерным углом $\sim \sqrt{L}$, где L — толщина образца. Однократное рассеяние в области рефракции происходит на характерный угол $\Delta\theta_R \sim \lambda^2 N \bar{b}$. Здесь полное сечение рассеяния не содержит малого параметра и поэтому многократное рассеяние имеет место только в случае разбавленных систем. В зависимости от толщины образца существует две области. В первой области (для малых толщин образца) интенсивность многократного рассеяния также описывается гауссовой функцией, но характерный угол $\sim \sqrt{(L/l) \ln(L/l)}$. Во второй области (для больших толщин образца) характерный угол $\sim (L/2lR)$. Отметим, что многократная рефракция в плотных системах, вероятно, может быть рассмотрена как результат малых отклонений классической частицы, движущейся через набор случайно ориентированных интерфейсов.

Измерения малоуглового рассеяния нейтронов на ненамагниченных ферромагнитных материалах обнаружили дополнительное уширение пучка нейтронов за счет многократного магнитного преломления на доменной структуре [27, 31, 32]. На основе формулы (12.104) и данных малоуглового рассеяния по уширению пучка нейтронов для образцов Fe_3Pt и Fe были экспериментально определены средние размеры доменов [32], которые хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами.

12.3.2. Намагниченность сплавов со смешанным обменным взаимодействием

Ряд сплавов переходных металлов (среди них Ni-Mn, Ni-Fe, Pd-Fe, Pt-Mn и др.) обладает удивительными магнитными свойствами. Все они являются ферромагнитными в широком интервале концентраций c второй компоненты от нуля до некоторой концентрации c_0 , за пределами которой спонтанный момент в системе исчезает. Средний магнитный момент насыщения, приходящийся на один атом сплава, как

функция концентрации c , представлен на рисунке 12.17 из работы [33]. Это типичная кривая, характерная для всех перечисленных сплавов, причем c_0 меняется от сплава к сплаву и равно: 27% для неупорядоченных сплавов Ni-Mn и Pt-Mn, 75% для сплавов Ni-Fe и Pd-Fe [33–36].

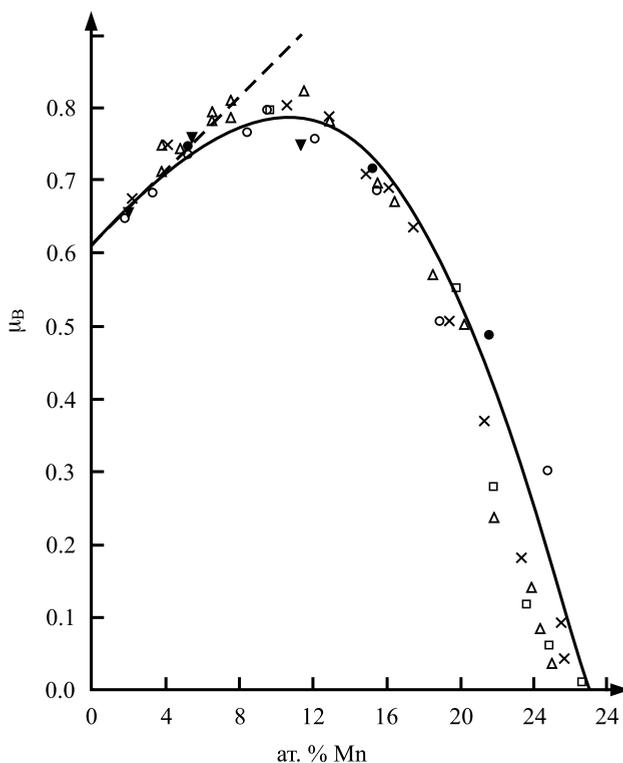


Рис. 12.17. Зависимость среднего магнитного момента на атом сплава μ_B для неупорядоченных сплавов Ni-Mn от концентрации Mn [33]

Для объяснения концентрационной зависимости суммарного магнитного момента неоднократно привлекались соображения о концентрационной зависимости индивидуальных магнитных моментов, причем предполагалось, что магнитные моменты атомов обеих компонент выстроены коллинеарно. Однако это приводило к неправдоподобно быстрому изменению атомного магнитного момента в очень узком интервале концентраций не только по величине момента, но и по знаку его проекции на направление спонтанной намагниченности. Очевидно, объяснение хода концентрационной зависимости спонтанного момента сплава следует искать в особенностях его магнитной структуры.

Важно отметить, что все указанные выше сплавы имеют гранецентрированную кубическую решетку и следующий характер обменного взаимодействия [37]

$$I_{11} > 0, \quad I_{12} > 0, \quad I_{22} < 0, \quad (12.111)$$

где I_{11} — обменный интеграл между ближайшими соседями в матрице-растворителе, I_{12} — между атомами второй компоненты и атомом матрицы, I_{22} — интеграл обмена между атомами второй компоненты, являющимися ближайшими соседями. В силу условия $I_{12} > 0$ при малых концентрациях второй компоненты

их атомные спины направлены вдоль ферромагнитного порядка в матрице. При больших концентрациях атомы сорта 2 окружены не только атомами матрицы, но и своими собственными атомами, и, таким образом, возникает конкуренция ферромагнитных взаимодействий I_{12} , стремящихся выстроить их спины вдоль ферромагнитного порядка матрицы, и взаимодействий I_{22} , стремящихся ориентировать спины антипараллельно к соседям сорта 2. Впервые Сидоров и Дорошенко [33] обратили внимание на это обстоятельство и предположили, что в указанных сплавах существует неоднородная неколлинеарная магнитная «структура», в которой атомные спины развернуты на различные углы (в зависимости от окружения) по отношению к направлению спонтанного момента, и степень таких «разворотов» меняется с изменением концентрации. С помощью статистических методов им удалось подсчитать концентрационную зависимость суммарной z -проекции атомных спинов в такой структуре и получить кривые для среднего момента, хорошо совпадающие с экспериментальными (рис. 12.17) при подходящем выборе некоторого феноменологического параметра. Эта концепция привела к объяснению ряда и других аномалий в свойствах указанных сплавов, однако она страдает двумя недостатками: во-первых, в ней использовалось представление об атомных спинах как о классических векторах, во-вторых, не содержалось никаких энергетических условий, показывающих, когда, при каком соотношении между обменными взаимодействиями возможна фактически такая неоднородная ферромагнитная структура.

Изюмов и Медведев [38] предприняли попытку построения квантовой теории основного состояния системы спинов в гейзенберговской модели при условии (12.111). Не имея возможности провести расчет для произвольной концентрации c , рассмотрим один простейший элемент такого сплава: пару атомов сорта 2, являющихся ближайшими соседями в ферромагнитной матрице. Спин матрицы имеет величину S , примесный спин S' . Оказывается, проблему основного состояния можно решить точно, а затем, используя полученные результаты, высказать качественные соображения о структуре указанных сплавов.

В качестве кристалла-растворителя выбрана простая кубическая решетка, поскольку для нее имеется детальное исследование однопримесной проблемы [39].

Используя методы для однопримесной проблемы, Изюмов и Медведев [38], вычислили энергию основного состояния для этой задачи. На рисунке 12.18 представлены результаты таких расчетов для случая $S = S' = 1.2$.

Сплошные кривые показывают зависимость энергии основного состояния от параметра I_{22}/I при фиксированных значениях параметра I_{12}/I . Каждая кривая состоит из восходящей и нисходящей ветвей. Восходящая ветвь (вместе с пунктир-

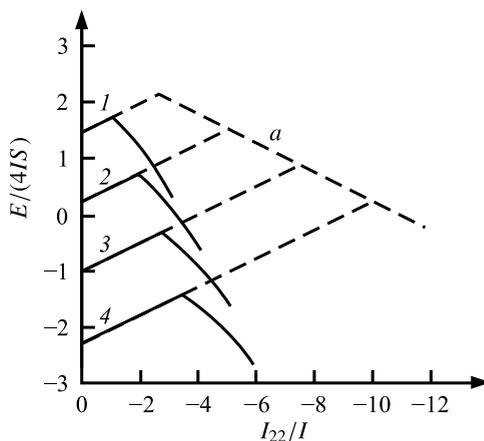


Рис. 12.18. Энергия основного состояния кристалла, содержащего примесную двухатомную «молекулу», как функция I_{22}/I и значений параметра I_{12}/I : 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.0

ным продолжением) дает энергию основного состояния с максимальным значением z -проекции полного спина системы (сохраняющаяся величина) S_{\max} . Нисходящая ветвь дает энергию состояния с полным спином на единицу меньшим ($S_{\max} - 1$). Видно, что при увеличении $|I_{22}|$ состояние системы с ($S_{\max} - 1$) лежит ниже состояния с параллельными спинами, причем разница в энергии возрастает с ростом $|I_{22}|$. Таким образом, точки излома соответствуют потере устойчивости состояния с S_{\max} . Пунктирная линия a , пересекающая продолжение прямых для энергий, соответствует классической конфигурации, при которой спины примесных атомов антипараллельны. Заметим, что энергия истинного квантовомеханического состояния с полным спином ($S_{\max} - 1$) лежит существенно ниже энергии классического состояния с тем же значением полного спина и строго антипараллельной ориентацией спинов примесной пары. Этот результат показывает, что в данной задаче рассмотрение спинов как классических векторов не дает сколько-нибудь удовлетворительного решения проблемы основного состояния.

Полученные выше результаты исследования ферромагнитного кристалла, содержащего двухатомную примесную «молекулу», можно кратко резюмировать следующим образом. При не слишком больших значениях обменной связи между примесными атомами $|I_{22}|$ основное состояние кристалла соответствует максимальному значению суммарного спина S_{\max} , т. е. полной «параллельности» спинов примеси и матрицы. При некотором критическом значении параметра $|I_{22}|$ (при прочих фиксированных параметрах) такое состояние становится неустойчивым, и основное состояние системы соответствует спину ($S_{\max} - 1$). Это состояние является локализованным и характеризуется сокращениями z -проекций спинов на примесных атомах и атомах матрицы вблизи примесной «молекулы», причем суммарное сокращение спиновых проекций должно равняться единице. С увеличением $|I_{22}|$ степень локализации сокращения возрастет, однако при некотором $|I_{22}|$ система в принципе может перейти в состояния с меньшими значениями спина, чем ($S_{\max} - 1$).

Аналогичным образом можно было бы рассмотреть и другие многоатомные «молекулы» в кристалле: «тройки», «четверки» и т. д. Результаты исследования некоторых из такого рода дефектов, проведенные для некоторых частных моделей, позволяют указать критические значения I_{22}/I , при которых состояние с параллельными спинами оказывается неустойчивым, причем обнаруживается тенденция: чем больше атомов в примесном комплексе, тем менее устойчивым является состояние с параллельными спинами.

Таким образом, на основе результатов, полученных для однопримесной проблемы в работе [38], можно качественно объяснить характер кривой рисунка 12.17 в рамках гейзенберговской модели ферромагнетизма, учитывая уменьшение квантовомеханических средних проекций атомных спинов на направление спонтанного момента кристалла.

12.3.3. Магнитные фазовые диаграммы сплавов со смешанным обменным взаимодействием

Следующим шагом после изучения концентрационных зависимостей сплавов со смешанным обменным взаимодействием может быть исследование их полной фазовой диаграммы. Такая фазовая диаграмма получается как следствие конкуренции двух разных параметров порядка, в данном случае с одной стороны ферромагнитного, а с другой — антиферромагнитного.

Экспериментальные нейтронографические исследования твердых растворов атомно неупорядоченных и упорядоченных сплавов на основе $3d$ переходных металлов, обладающих смешанным обменным взаимодействием между различными магнитными атомами, привели к обнаружению большого количества разнообразных магнитных фазовых диаграмм. В частности, обнаружены неоднородные магнитные структуры в инварных сплавах, а также вблизи критической концентрации, где ферромагнитный порядок сменяется на антиферромагнитный. Построены магнитные фазовые диаграммы в системах с хаотическими магнитными узлами и случайными обменными связями, на которых кроме коллинеарных структур имеются области сосуществования неколлинеарных скошенных структур или состояний типа спиновое стекло [40]. Эти фазовые диаграммы обычно представляют собой пересечение линий фазовых переходов. Основным интерес в изучении фазовых диаграмм состоит в выяснении рода фазовых переходов, наличия промежуточной фазы и природы самой точки пересечения двух линий фазовых переходов. В теории фазовых переходов Ландау различают тетракритическую точку, где встречаются четыре линии переходов второго рода и имеется смешанная фаза, и бикритическую точку, где встречаются две линии переходов второго рода и одна линия перехода первого рода, причем в этом случае смешанная фаза отсутствует. Фазовый переход второго рода из одной упорядоченной фазы в другую упорядоченную фазу происходит только через мультикритическую точку (здесь тетракритическую).

Исследование магнитной структуры сплавов со смешанным обменным взаимодействием таких, как $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Pd}_3$, $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3$, в переходной области концентрации, где спонтанная намагниченность сплавов уменьшается до нуля при увеличении концентрации, методом упругого рассеяния нейтронов и последующего симметричного анализа нейтронных данных позволяет построить магнитные фазовые диаграммы этих сплавов [41]. Кристаллическая структура этих сплавов чрезвычайно проста. Немагнитные (или с пренебрежимо малыми магнитными моментами) атомы Pt, Pd и Au занимают позиции $3(c)$, магнитоактивные атомы Fe и Mn расположены в позициях $1(a)$ ГЦК-решетки и образуют простую кубическую решетку Браве (Γ_c), пространственная группа $O_h^1 (Pm\bar{3}m)$. В этих сплавах из-за отсутствия прямого обменного взаимодействия между магнитными атомами реализуется сверхобменное взаимодействие через промежуточные немагнитные ионы. Поскольку в сплавах $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$, $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3$ с ростом концентрации происходит переход от ферромагнитного состояния (FePd_3) к антиферромагнитному (FeAu_3 , FePt_3), обменное взаимодействие (Fe–Pd–Fe) является положительным, а обменные взаимодействия (Fe–Au–Fe) и (Fe–Pt–Fe) — отрицательными. Конкуренция между положительными и отрицательными обменными взаимодействиями приводит к переходу ферромагнетик–антиферромагнетик при некоторой критической концентрации. Таким образом, эти сплавы являются типичным примером систем со случайными обменными связями.

Нейтронные исследования сплава $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$ показали [42], что в переходной концентрационной области нейтронограммы содержат ферромагнитный рефлекс (000) и антиферромагнитный рефлекс (0 0 1/2). Таким образом, магнитная структура сплава $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$, возникшая из исходной Γ_c -решетки Браве, описывается набором двух звезд волновых векторов $\{\mathbf{k} = 0\}$ и $\{\mathbf{k}_{10}\}$ пространственной группы $O_h^1 (Pm\bar{3}m)$. Согласно таблице из книги [2], описывающей каналы магнитных переходов по лифшицевским звездам, для перехода по одному лучу звезд

ды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ исходной решетки Γ_c находим, что из всех возможных магнитных решеток лишь решетка Γ_q согласуется с экспериментальными данными. Магнитная ячейка, соответствующая этому типу упорядочения, записывается в виде: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, 2\mathbf{a}_3; [\mathbf{a}_3]$, где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — ребра исходной Γ_c элементарной ячейки, в квадратные скобки заключены антитрансляции. Для звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ магнитное представление для $d^{k_{10}} = \tau_3 + \tau_9$ содержит одномерное представление τ_3 и двумерное τ_9 . Соответственно, магнитные моды для для одномерного представления τ_3 : 001, а для двумерного представления τ_9 : $1\bar{1}0$ и 110 . Поскольку структура описывается набором двух звезд волновых векторов, то их спиновые моды должны быть ортогональными. В промежуточном концентрационном интервале $0.100 \leq x \leq 0.203$ обнаружено существование ферромагнитной и антиферромагнитной структур. Возникает неколлинеарная (компланарная) структура. Эта структура характеризуется антиферромагнитным упорядочением z -проекций магнитных моментов Fe с волновым вектором $(0, 0, 1/2)$ и ферромагнитным упорядочением x - или y -проекций этих моментов с волновым вектором $(0, 0, 0)$ (рис. 12.19).

Внутри переходной области скошенная магнитная структура (FAF — ферро-антиферромагнитная фаза) хорошо установлена соответствующим магнитным рефлексом в упругом когерентном рассеянии нейтронов. Из рисунка 12.19 видно, что

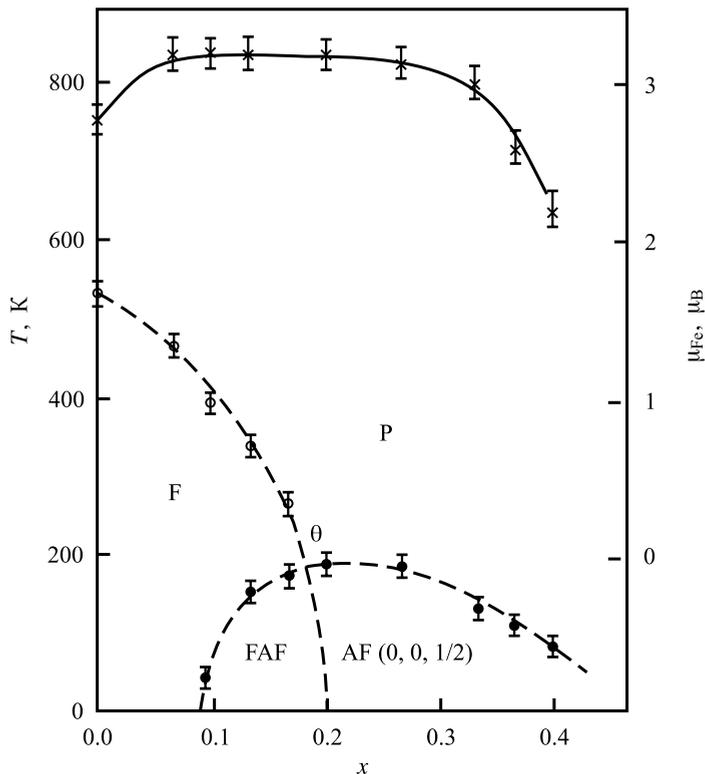


Рис. 12.19. Магнитная фазовая диаграмма сплава $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$ (пунктир) и зависимость локального магнитного момента Fe от концентрации (сплошная линия) [42, 43]. P — парамагнитная фаза, F — ферромагнитная фаза, AF — антиферромагнитная фаза, FAF — смешанная ферро-антиферромагнитная фаза (скошенная структура), θ — тетракритическая точка. Волновой вектор антиферромагнитной структуры в простой кубической структуре $\mathbf{k} = 2\pi/a(0, 0, 1/2)$

полный магнитный момент атомов железа, полученный из данных нейтронной дифракции, остается постоянным в промежуточной смешанной фазе. Разумно предположить, что магнитная фазовая диаграмма этих сплавов представляет пересечение двух линий фазовых переходов второго рода с тетракритической точкой.

Фазовая диаграмма для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Pd}_3$ в упорядоченном состоянии (рис. 12.20) представляет собой пример фазовой диаграммы с бикритической точкой, характеризуемой сильным взаимодействием параметров порядка [44].

В этой системе FePd_3 в упорядоченном состоянии характеризуется структурой, описываемой пространственной группой $O_h^1 (Pm\bar{3}m)$, и является ферромагнетиком. С другой стороны, MnPd_3 в упорядоченном состоянии характеризуется структурой, описываемой пространственной группой $D_{4h}^{17} (I4/mmm)$, и является антиферромагнетиком с осью антиферромагнетизма, параллельной оси c . При $x = 0.6$ имеет место фазовый переход первого рода из ферромагнитной в антиферромагнитную структуру с волновым вектором $\mathbf{k}_{\text{AF}} = 2\pi(0, 0, 1/4)$. Он сопровождается структурным переходом из $(\text{FePd}_3, \text{пространственная группа } O_h^1)$ в $(\text{MnPd}_3, \text{пространственная группа } D_{4h}^{17})$. В этом случае сосуществование двух магнитных фаз хорошо видно в переходной области с помощью нейтронной дифракции и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов на магнитных крупномасштабных неоднородностях. Ферромагнитный дальний порядок установлен по изменению поляризации нейтронов.

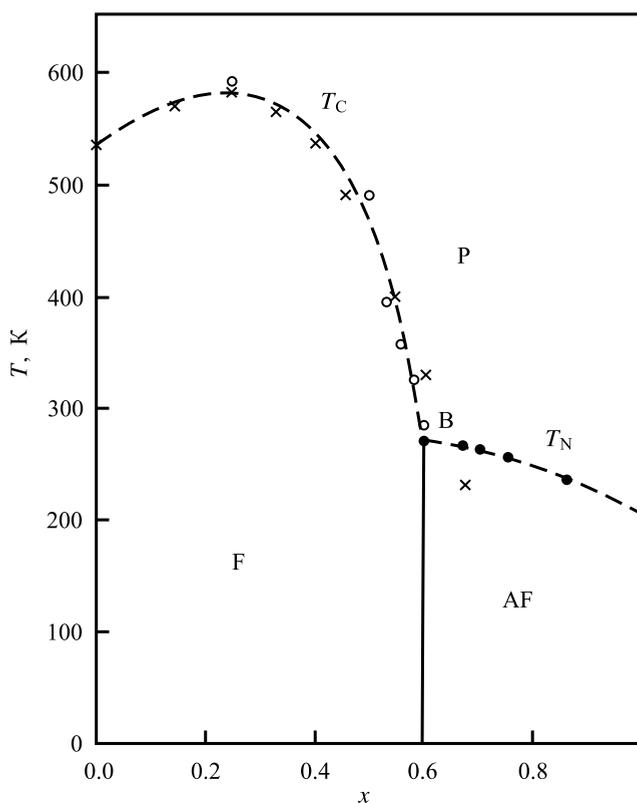


Рис. 12.20. Магнитная фазовая диаграмма для сплавов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Pd}_3$, $\mathbf{k}_{\text{AF}} = 2\pi/a(0, 0, 1/4)$ [44]. P — парамагнитная фаза, F — ферромагнитная фаза, AF — антиферромагнитная фаза, B — трикритическая точка

Поляризация нейтронов, равная P_0 в парамагнитном состоянии, обращается в нуль при переходе в ферромагнитное состояние. Известно [45], что для чистых ферромагнитных металлов этот переход происходит в узком интервале температур и совпадает по температуре с пиком критического рассеяния нейтронов. Для исследуемых здесь сплавов изменение поляризации от нулевого до максимального значения происходит в некотором интервале температур, а пик критического рассеяния нейтронов расположен левее его. Поскольку обычные критические флуктуации в ферромагнетиках выше температуры Кюри не могут произвести заметной деполяризации нейтронов (корреляционная функция Орнштейна—Цернике внутри критической флуктуации спадает с расстоянием r , как $1/r$), то обнаруженный экспериментальный факт означает, что выше температуры перехода наряду с критическими флуктуациями существуют крупномасштабные магнитные неоднородности (корреляционная функция внутри неоднородности конечного размера существенно не зависит от расстояния). Антиферромагнитный дальний порядок установлен из существования серии магнитных отражений с рефлексом-родоначальником $(0\ 0\ 1/4)$. Точки Кюри и Нееля на фазовой диаграмме трактуют как линии фазовых переходов второго рода.

Сплавы $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3$ связаны с системой случайных обменных связей, как и в случае со сплавами $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$. Методом нейтронной дифракции [46] установлено, что в концентрационном интервале 0.4 – 0.5 нейтронограммы содержат ферромагнитный рефлекс (000) и антиферромагнитный рефлекс $(1/2\ 1/2\ 0)$. Таким образом, магнитная структура описывается набором двух звезд волновых векторов $\{\mathbf{k} = 0\}$ и $\{\mathbf{k}_{11}\}$ пространственной группы $O_h^1 (Pm\bar{3}m)$. Согласно таблице из книги [2], описывающей каналы магнитных переходов по лифшицевским звездам, для перехода по одному лучу звезды $\{\mathbf{k}_{11}\}$ исходной решетки Γ_c находим, что из всех возможных магнитных решеток лишь решетка Γ_q согласуется с экспериментальными данными. Магнитная ячейка, соответствующая этому типу упорядочения, записывается в виде: $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; [\mathbf{a}_1]$, где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — ребра исходной Γ_c элементарной ячейки, в квадратные скобки заключены антитрансляции. Для звезды $\{\mathbf{k}_{11}\}$ магнитное представление для $d^{k_{11}} = \tau_3 + \tau_9$ содержит одномерное представление τ_3 и двумерное τ_9 . Соответственно, магнитные моды для для одномерного представления τ_3 : 001 , и для двумерного представления τ_9 : $1\bar{1}0$ и 110 . Таким образом, в промежуточном концентрационном интервале, как и для сплава $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Au}_x)_3$, обнаружено существование ферромагнитной и антиферромагнитной структур. В данном случае также ферромагнитные компоненты лежат в базисной плоскости, антиферромагнитные направлены вдоль оси c с волновым вектором $(1/2\ 1/2\ 0)$.

К сожалению, фазовая диаграмма с тетракритической точкой, где пересекаются две линии фазовых переходов второго рода, часто маскируется побочными эффектами, связанными с существованием ферромагнитных и антиферромагнитных микрообластей или структурной неустойчивостью. В качестве примера приведем фазовую диаграмму (рис. 12.21).

Сплавы с точкой Кюри, ниже чем температура Нееля, экспериментально не были обнаружены. Иными словами, пересечение двух линий фазовых переходов второго рода не найдено. Измерениями тепловых свойств установлено, что эти сплавы показывают трикритическое поведение вблизи $x = 0.5$. Кроме того, на основании обнаруженного увеличения восприимчивости выше температуры Нееля выдвинуто предположение о существовании ферромагнитных кластеров в парамагнитной

матрице (заштрихованная область F + P на фазовой диаграмме рисунка 12.21). Также предполагается, что ферро- антиферромагнитный переход при концентрации $x = 0.5$ сопровождается образованием небольшой тетрагональности решетки, связанной с инверсией знака обменного взаимодействия между Fe—Fe и возникновением антиферромагнитной структуры по типу FePt₃.

В сплавах (Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ немагнитные атомы Pt занимают позиции 3(c) ГЦК-решетки, магнитоактивные атомы Mn и Fe во всей области составов хаотически расположены в узлах простой кубической решетки (пространственная группа O_h^1 ($Pm\bar{3}m$)). При замещении атомов марганца атомами железа имеет место переход от ферромагнитного MnPt₃ к антиферромагнитному FePt₃. Оказывается [48,49], что структура этих сплавов в переходной области концентрации также характеризуется набором двух лифшицевских звезд $\{\mathbf{k} = 0\}$ и $\{\mathbf{k}_{11}\}$ с волновым вектором $(1/2 \ 1/2 \ 0)$. В данном случае также ферромагнитные компоненты лежат в базисной плоскости, антиферромагнитные направлены вдоль оси c с волновым вектором $(1/2 \ 1/2 \ 0)$.

Предыдущие случаи соответствовали системам с простой кубической решеткой, где переход от ферромагнитного состояния к антиферромагнитному происходит через образование неколлинеарной магнитной структуры. В сплавах с гра-

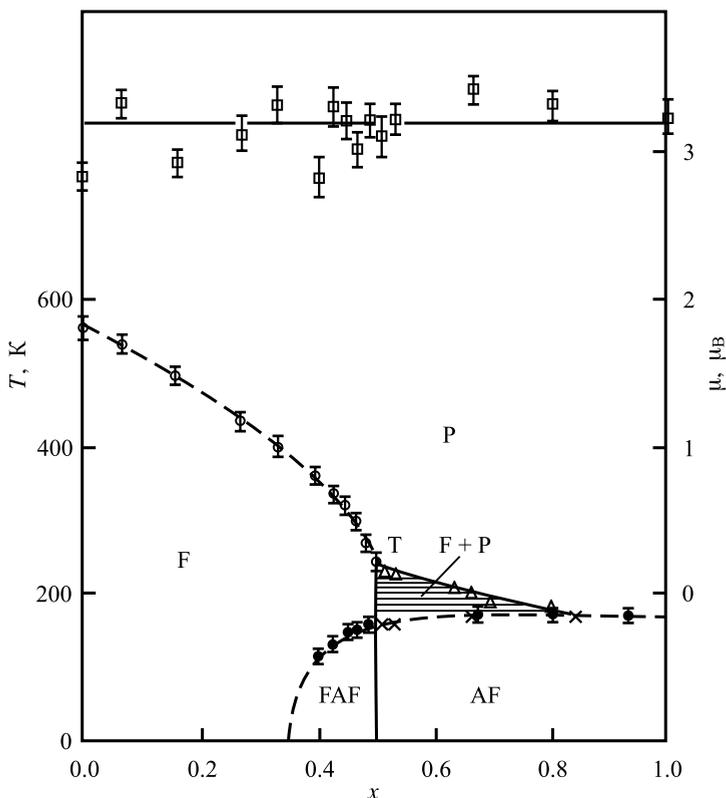


Рис. 12.21. Магнитная фазовая диаграмма для сплава Fe(Pd_{1-x}Pt_x)₃, $\mathbf{k}_{AF} = 2\pi/a(1/2, 1/2, 0)$ [47]. Открытые кружочки показывают локальный магнитный момент атомов Fe. P — парамагнитная фаза, F — ферромагнитная фаза, AF — антиферромагнитная фаза, T — трикритическая точка

нецентрированной кубической решеткой, согласно работам [50–52], в переходной области обнаруживают состояние типа спинового стекла. В сплаве $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Pt}$ система случайных магнитных узлов атомов Fe и атомов Mn реализуется в базоцентрированной кубической решетке. В работе [53] нейтронографическим методом установлено, что в системе $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Pt}$ переход из ферромагнитной структуры FePt к антиферромагнитной MnPt, описываемой волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/a(1, 0, 0)$, происходит через промежуточную коллинеарную антиферромагнитную структуру с волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi/a(1, 0, 1/2)$, которая существует в интервале $0.25 < x < 0.5$.

В репере простой тетрагональной ячейки соответствующие векторы для FeMnPt_2 и MnPt записывают как $\mathbf{k} = 2\pi/a(1/2, 1/2, 0)$ и $\mathbf{k} = 2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$, соответственно. Из таблиц книги [2] находим канал перехода для каждой из этих структур. В первом и втором случаях переход идет по однолучевым звездам $\{\mathbf{k}_{18}\}$ $\{\mathbf{k}_{20}\}$. Магнитная ячейка, соответствующая звезде $\{\mathbf{k}_{18}\}$ записывается в виде: $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, \mathbf{a}_3 ; $[\mathbf{a}_1]$. Магнитная ячейка, соответствующая звезде $\{\mathbf{k}_{20}\}$ записывается в виде: $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$, $2\mathbf{a}_3$; $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3$ $[\mathbf{a}_3]$, где в обозначениях книги [2] на четвертом месте указана центрирующая трансляция.

Получающаяся в середине концентрационного интервала фазовая диаграмма из-за наличия промежуточной антиферромагнитной фазы содержит две тетракритические точки, также маскируется эффектами, связанными с существованием ферромагнитных и антиферромагнитных микрообластей или структурной неустойчивостью. В частности в работе [54] показано также, что переход между двумя антиферромагнитными структурами реализуется через смешанную фазу (скошенную магнитную структуру) с тетракритической точкой, тогда как ферро-антиферромагнитный переход в значительной степени аналогичен переходу в $\text{Fe}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3$ с трикритической точкой при $x = 0.25$. В трикритической точке линия фазовых переходов второго рода распадается на две линии фазовых переходов первого рода. Одна линия (по концентрации) характеризуется скачком параметра порядка как для ферромагнетика, так и для антиферромагнетика, который подтверждается скачкообразным изменением интенсивности соответствующих магнитных рефлексов. Вторая линия фазовых переходов первого рода (по температуре) связана с ферромагнитными кластерами выше температуры Нееля. И снова в этой системе также обменный интеграл между ближайшими атомами Fe и Mn при концентрации $x > 0.25$ меняет знак с положительного на отрицательный и это в результате определяет магнитную структуру и род фазового перехода. Структура фазовой диаграммы показана на рисунке 12.22.

На фазовой диаграмме показаны: AF^1 — антиферромагнитная фаза с $\mathbf{k} = 2\pi/a(1, 0, 1/2)$; AF^0 — антиферромагнитная фаза с $\mathbf{k} = 2\pi/a(1, 0, 0)$; FAF^1 — скошенная ферромагнитная структура; $\text{AF}^{1,0}$ — скошенная антиферромагнитная структура. Заштрихованная область — смесь двух фаз (F + P) выше температуры Нееля и $(\text{AF}^1 + \text{F})$ ниже.

Таким образом, для сплавов с конкурирующими обменными взаимодействиями обнаружено большое число магнитных фазовых диаграмм, в которых наблюдается постепенный переход от ферромагнитной структуры к антиферромагнитной. При этом, однако, оказывается, что магнитные фазовые диаграммы в середине концентрационного интервала в результате конкурирующих ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий разбиваются на две группы. Для одной группы

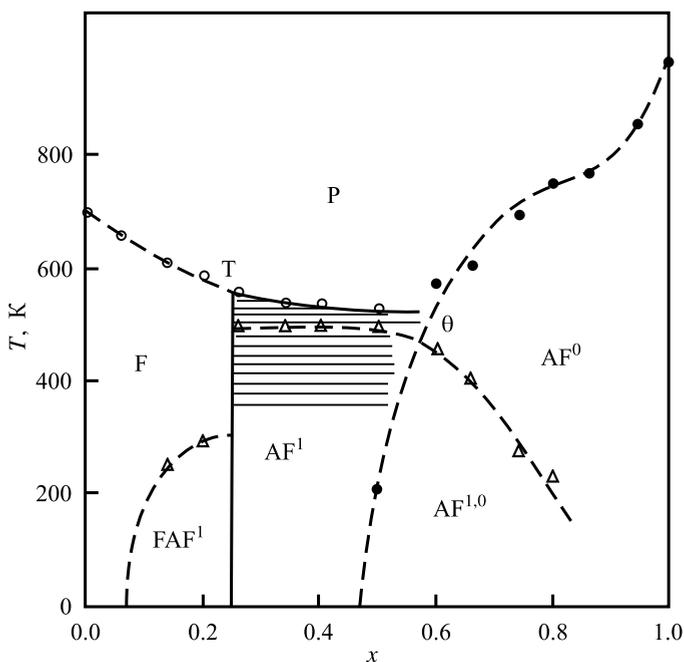


Рис. 12.22. Магнитная фазовая диаграмма для сплава $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Pt}$ [54]. θ — тетракритическая точка, T — трикритическая точка

магнитные и нейтронографические измерения показывают, что линии температур Кюри и Нееля пересекаются при некоторой концентрации. Ниже точки пересечения нейтронографические измерения часто обнаруживают одновременное существование когерентных ферро- и антиферромагнитных рефлексов, свидетельствующих о возникновении смешанного магнитного состояния с ферромагнитным порядком для одних проекций магнитных моментов и антиферромагнитного порядка для других проекций. Эти результаты находятся в хорошем согласии с теорией фазовых переходов Ландау для взаимодействующих параметров порядка.

Однако для другой группы сплавов характерным является отсутствие пересечения линий фазовых переходов второго рода внутри концентрационного интервала. Кроме того, отсутствует дальний магнитный порядок обычного типа, однако наличие аномальных магнитных свойств в этой области концентраций привели к предположению о существовании состояния спинового стекла или неоднородного спинового состояния, содержащего ферромагнитные или антиферромагнитные кластеры спинов. Необходимо отметить, что появление таких состояний в середине концентрационного интервала, как правило, сопровождается трикритическими явлениями при фазовом переходе первого рода, вызванным инверсией знака обменного взаимодействия при некоторой критической концентрации. Экспериментальные магнитные фазовые диаграммы в системах с хаотическими магнитными узлами и случайными обменными связями, на которых кроме коллинеарных структур имеются области сосуществования неколлинеарных скошенных структур или состояний типа спиновое стекло, находятся в хорошем качественном согласии с теоретическими фазовыми диаграммами для гейзенберговского магнетика с хаотическими узлами и конкурирующими обменными взаимодействиями (см., например, [40]).

Заключение

Одним из самых значительных достижений нейтронографических исследований в ИФМ является разработка теоретических основ и экспериментальных методов магнитной нейтронографии веществ — как регулярных кристаллов, так и различных сплавов.

В области теории создан эффективный метод расшифровки магнитных структур с использованием теории симметрии кристалла. Магнитная структура с заданным волновым вектором представляется в виде разложения по неприводимым представлениям пространственной группы, при этом определению подлежит не ориентация атомных магнитных моментов кристалла, а коэффициенты смешивания базисных функций. Сами же базисные функции вычисляются для кристалла, пространственная группа для которого известна, также как позиции атомов в примитивной ячейке. Поскольку число коэффициентов смешивания невелико (определяется размерностью неприводимого представления), предлагаемый метод тем эффективней, чем сложнее исходный кристалл.

При этом предполагается, что фазовый переход происходит по *одному* неприводимому представлению, в соответствии с гипотезой Ландау в теории фазовых переходов второго рода. Сотрудниками Института физики металлов УрО РАН проведен симметричный анализ большого числа исследованных магнитных структур и сделан вывод, что они описываются *одним* неприводимым представлением. В то же время выявлены некоторые исключения из этого правила и в ряде случаев дано симметричное объяснение этим фактам. Одним из таких симметричных факторов является тот факт, что симметрия обменного гамильтониана выше симметрии кристалла, поэтому в случае малой анизотропии магнитная структура может характеризоваться не неприводимым представлением пространственной группы, а неприводимым представлением обменной группы (обменным мультиплетом).

Предложенный симметричный подход был широко использован польской группой исследователей из Кракова, издавших обширные справочники, в которых указаны ответственные неприводимые представления для всех известных в литературе магнитных структур. Разработанный уральскими физиками симметричный анализ магнитных структур широко применяют нейтронографисты во всем мире. В качестве примеров расшифровки магнитных структур с применением симметричного анализа, выполненных уральскими физиками, мы приводим здесь структуры магнетиков: Er_5Ge_3 , Er_5Si_3 , MnSn_2 , FeSn_2 , TbNi_5 , FeGe_2 .

Для описания модулированных магнитных структур используют разложение свободной энергии по степеням параметра порядка, исходя из симметричной точки зоны Бриллюэна, в окрестности которой наблюдаются магнитные сателлиты. При этом в функционал Гинзбурга—Ландау добавляют градиентные члены, ответственные за длиннопериодическую модуляцию затравочной структуры. Линейные по пространственным производным члены, иногда допускаемые симметрией кристалла, соответствуют учету слабых релятивистских взаимодействий. Если их нет, то разложение ведется по четным степеням производных и соответствует конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий. В первом случае равновесное распределение неоднородного параметра порядка описывается солитонной решеткой. Дано точное решение задачи о дифракции нейтронов на солитонной решетке и вычислена интенсивность всех сателлитов высших поряд-

ков. В случае обменной природы модулирования точного решения нет, но получена приближенная структура сателлитов высших порядков, их температурная и поляевая зависимость. Показано, что использование поляризованных нейтронов позволяет определить детали модулированной структуры, в частности для спиральной SS-структуры возможно определить ее киральность, т. е. представляет она левый или правый винт.

Среди экспериментальных исследований, проводимых уральскими нейтронографистами, необходимо отметить работы по магнитной структуре сплавов переходных металлов со смешанным обменным взаимодействием, проводимых на протяжении нескольких десятилетий. Они начались с попытки понять концентрационную зависимость спонтанного момента ферромагнитного сплава типа Fe-Mn и его исчезновение при некоторой критической концентрации Mn. Было понято, что причиной такого необычного поведения является наличие ферромагнитных (Fe-Fe, Fe-Mn) и антиферромагнитного (Mn-Mn) обменных взаимодействий. В результате конкуренции этих взаимодействий в сплаве возникает неоднородная магнитная структура с ориентацией атомных магнитных моментов, зависящих от его окружения. Такая интерпретация была подтверждена квантовомеханическими расчетами основного состояния ферромагнитной матрицы, в которую внедрены атомы с антиферромагнитной между собой обменной связью.

Оказалось, что подобных сплавов очень много, и для них были построены магнитные фазовые диаграммы, в которых соседствуют ферро- и антиферромагнитные фазы. Эти фазы являются магнитно неоднородными, и степень их неоднородности определяется данными по малоугловому рассеянию нейтронов. В связи с этим была разработана общая теория малоуглового рассеяния в неоднородных веществах, в которых существуют мелкодисперсные включения в магнитную матрицу.

Отметим, что в данной главе отмечены лишь главные направления исследований, ведущихся в Институте физики металлов по исследованию магнитного состояния вещества. Однако по этим направлениям получены фундаментальные результаты, которые объединяют и теоретические и экспериментальные методы исследования с помощью рассеяния медленных нейтронов.

Литература к главе 12

1. Ю. А. Изюмов, Р. П. Озеров, *Магнитная нейтронография*, Наука, Москва (1966); имеется перевод: Yu. A. Izyumov, R. P. Ozerov, *Magnetic neutron diffraction*, Plenum Press, New York (1970).
2. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтронография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981); имеется перевод: Yu. A. Izyumov, V. E. Naish, R. P. Ozerov, *Neutron diffraction of magnetic materials*, Consultants Bureau, New York and London (1991).
3. Ю. А. Изюмов, Н. А. Черноплеков, *Нейтронная спектроскопия*, Энергоатомиздат, Москва (1983); имеется перевод: Yu. A. Izyumov, N. A. Chernoplekov, *Neutron spectroscopy*, Consultants Bureau, New York and London (1994).
4. Ю. А. Изюмов, *Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
5. Ю. А. Изюмов, УФН **131**, 387 (1980).
6. Ю. А. Изюмов, УФН **144**, 439 (1984).
7. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Изд-во АН УССР, Киев (1961).

8. Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ **11**, 255 (1941).
9. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, В. Н. Сыромятников, С. Б. Петров, ФММ **47**, 231, 455, 679 (1979).
10. Yu. A. Izyumov, V. E. Naish, V. N. Syromyatnikov, J. Magn. Magn. Mater. **12**, 249 (1979).
11. Yu. A. Izyumov, V. E. Naish, J. Magn. Magn. Mater. **12**, 239 (1979).
12. Ю. А. Изюмов, ФТТ **21**, 1431 (1979).
13. А. П. Вохмянин, Ю. А. Дорофеев, ФТТ **45**, 1653 (2003).
14. А. П. Вохмянин, Ю. А. Дорофеев, А. И. Курбаков, А. Н. Пирогов, Ю. Н. Скрябин, Кристаллография **52**, 442 (2007).
15. А. П. Вохмянин, ФММ **107**, 126 (2009).
16. V. M. T. Barthem, E. A. Moreira da Gama, A. Y. Takeuchi, J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 1065 (1998).
17. S. Lee, A. A. Podlesnyak, K. Prokeš et al., Письма в ЖЭТФ **82**, 36 (2005).
18. A. P. Vokhmyanin, S. Lee, K.-H. Jang et al., J. Magn. Magn. Mater. **300**, E411 (2006).
19. A. N. Pirogov, J.-G. Park, A. S. Ermolenko et al., Phys. Rev. B **79**, 174412 (2009).
20. Ю. А. Дорофеев, А. З. Меньшиков, Г. Л. Будрина, В. Н. Сыромятников, ФММ **63**, 1110 (1987).
21. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **47**, 992 (1964).
22. A. Michelson, Phys. Rev. B **16**, 577, 585, 5121 (1977).
23. Ю. А. Изюмов, В. М. Лаптев, ЖЭТФ **85**, 2185 (1983).
24. Ю. А. Изюмов, ЖЭТФ **42**, 1673 (1962).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
26. Yu. N. Skryabin, Solid State Commun. **88**, 747 (1993).
27. R. J. Weiss, Phys. Rev. **83**, 379 (1951).
28. D. J. Hughes, M. T. Burgy, R. B. Heller, J. W. Wallace, Phys. Rev. **75**, 565 (1949).
29. С. В. Малеев, Б. П. Топерверг, ЖЭТФ **78**, 315 (1980).
30. S. V. Maleyev, R. V. Pomortsev, Yu. N. Skryabin, Phys. Rev. B **50**, 7173 (1994).
31. С. С. Шильштейн, В. А. Соменков, М. Каланов, Н. О. Елютин, ФТТ **18**, 3231 (1976).
32. S. G. Bogdanov, E. Z. Valiev, A. Z. Menshikov, Solid State Commun. **76**, 809 (1990).
33. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, ФММ **18**, 811 (1964).
34. С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, Phys. Stat. Solidi **16**, 737 (1966).
35. M. J. Marcinkowski, N. Brown, J. Appl. Phys. **32**, 375 (1961).
36. M. Hatherly, K. Hirakawa, R. D. Lowde et al., Proc. Phys. Soc. **84**, 55 (1964).
37. Е. И. Кондорский, В. Л. Седов, ЖЭТФ **35**, 1579 (1958).
38. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, ЖЭТФ **55**, 1117 (1969).
39. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, *Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями*, Наука, Москва (1970).
40. М. В. Медведев, Известия вузов. Физика, **10**, 3 (1984).
41. С. Ф. Дубинин, В. В. Келарев, С. Г. Теплоухов и др., *Симметричный анализ в нейтронографии магнитных структур*: Сб. статей, УНЦ АН СССР, Свердловск (1980).
42. А. З. Меньшиков, Ю. А. Дорофеев, Г. П. Гасникова и др., ФММ **47**, 1185 (1979).
43. A. Z. Menshikov, G. P. Gasnikova, Yu. A. Dorofeev, S. K. Sidorov, Physica B **123**, 96 (1983).
44. С. Г. Богданов, А. З. Меньшиков, Ю. А. Верещагин, ФММ **66**, 404 (1988).
45. Г. М. Драбкин, Е. И. Забидаров, Я. А. Касман, А. И. Огороков, ЖЭТФ **56**, 478 (1969).
46. В. В. Келарев, А. И. Козлов, А. П. Вохмянин, С. К. Сидоров, ФММ **34**, 977 (1972).
47. A. Z. Menshikov, Physica B **149**, 249 (1988).

48. А. П. Вохмянин, В. В. Келарев, А. Н. Пирогов, С. К. Сидоров, ФММ **46**, 67 (1978).
49. С. Ф. Дубинин, А. П. Вохмянин, В. В. Келарев, С. К. Сидоров, ФММ **48**, 764 (1979).
50. А. З. Меньшиков, В. А. Казанцев, Н. Н. Кузьмин, ЖЭТФ **71**, 648 (1976).
51. A. Z. Menshikov, P. Burlet, A. Chamberod, J. L. Tholence, Solid State Commun. **39**, 1093 (1981).
52. А. З. Меньшиков, Г. А. Такзей, А. Е. Теплых, ФММ **54**, 465 (1982).
53. Г. П. Гасникова, Ю. А. Дорофеев, А. З. Меньшиков, С. К. Сидоров, ФММ **55**, 1138 (1983).
54. A. Z. Menshikov, V. P. Antropov, G. P. Gasnikova et al., J. Magn. Magn. Mater. **65**, 159 (1987).

Глава 13

Магнитная рентгенография

Е. А. Кравцов и В. В. Устинов

Введение

Применение рентгеновских методов в исследованиях магнитных материалов — сравнительно новое и активно развивающееся в последние годы направление. Широкое развитие таких методов напрямую обусловлено прогрессом в совершенствовании высокоинтенсивных источников синхротронного излучения, достигнутым за последние двадцать лет. Рентгеновская магнитная дифрактометрия и рефлектометрия фактически превратились в стандартные микроскопические методики исследования магнитных материалов, во многом дополняющие нейтронные методы. В настоящей главе вводятся основные концепции рентгеновского магнитного рассеяния, а также приводятся примеры применения данной методики, иллюстрирующие ее специфические особенности.

Рентгеновские структурные исследования имеют более чем столетнюю историю. Взаимодействие фотонов с электронной зарядовой плотностью — доминирующий эффект в рентгеновском рассеянии и поглощении, он является основой для большинства методик рентгеновских структурных исследований. Поскольку фотоны способны взаимодействовать как с зарядом, так и с магнитным моментом электронов, рентгеновское излучение может быть использовано и в магнитных исследованиях. Взаимодействие фотонов с магнитным моментом электронов, хотя и мало, но достаточно для того, чтобы получить важную информацию о магнитной структуре материалов. Тем не менее использование рентгеновского излучения для магнитных исследований — сравнительно новое направление, которое стало быстро развиваться только с конца 80-х годов прошлого века в связи с открытием магнитных резонансных эффектов в рассеянии и поглощении фотонов магнитными материалами, а также в связи с появлением источников синхротронного излучения (СИ) третьего поколения.

Синхротроны (циклические ускорители электронов или позитронов) стали активно использовать в качестве источников рентгеновского излучения для исследования материалов в начале 1970-х годов. Синхротронное излучение испускается релятивистскими электронами с энергиями порядка ГэВ, которые радиально ускоряются при вращении по циркулярной орбите. СИ представляет собой интенсивные высоко-коллимированные рентгеновские пучки в широком интервале энергий.

СИ имеет хорошо определенные поляризационные характеристики (линейно поляризовано в плоскости орбиты электронов) и на много порядков превосходит по интенсивности излучение обычных рентгеновских трубок. Первые источники СИ были основаны либо на использовании паразитного излучения в ускорителях в физике высоких энергий (1 поколение), либо представляли собой накопительные кольца с поворотными магнитами (2 поколение). Источники СИ 3 поколения, которые начали строить в 90-х годах XX века, ознаменовали собой значительный прогресс в технологии и положили начало быстрому прогрессу в магнитных рентгеновских исследованиях материалов. Стало возможным прецизионное измерение слабых магнитных сигналов, на синхротронных источниках стали конструировать специализированные станции магнитного рассеяния и спектроскопии.

Как отмечено выше, взаимодействие фотонов с магнитным моментом электронов долгое время не привлекало внимания экспериментаторов. Проведенные более полувека назад расчеты показали [1, 2], что сечения магнитного рассеяния фотонов на свободных электронах как минимум на 6 порядков слабее зарядовых, после чего долгие годы не предпринимали никаких попыток наблюдать магнитные эффекты в рентгеновском рассеянии и поглощении. В 1970 году Ф. М. Плацман и Н. Цоар [3] провели первые релятивистские расчеты амплитуды рентгеновского рассеяния на магнитоупорядоченном кристалле и предсказали, что в принципе, магнитные эффекты в рентгеновском рассеянии можно наблюдать экспериментально. Спустя два года Ф. де Бержевин и М. Брюнель [4] впервые наблюдали магнитное рентгеновское рассеяние экспериментально. Используя обычную рентгеновскую трубку, они детектировали антиферромагнитные дифракционные пики от NiO, которые исчезли выше температуры Нееля NiO. Интенсивности магнитных пиков были на 8 порядков меньше интенсивностей зарядовых пиков, при этом измерение одного магнитного пика занимало 3 суток. На рисунке 13.1 приведена историческая иллюстрация из их первой работы. Позднее магнитное рентгеновское рассеяние было обнаружено также в ферромагнетиках [5].

Долгое время магнитная рентгеновская дифрактометрия оставалась экзотическим явлением, фундаментально важным, но малоприменимым для практических исследований магнитных материалов и не имеющим никаких преимуществ по сравнению с нейтронной дифрактометрией. Важным стимулом для развития рентгеновских магнитных исследований оказалась возможность использовать высокоинтенсивное синхротронное излучение, что позволило компенсировать относительную слабость магнитного сигнала. В 1985 году Д. Гиббс и др. [6, 7] провели синхротронные эксперименты по магнитному рассеянию от антиферромагнитной спирали в NiO и получили результаты, сравнимые по качеству с нейтронными данными. Годом позже была продемонстрирована эффективность магнитного рентгеновского рассеяния для исследований поверхностного магнетизма в сверхрешетках (планарных многослойных наноструктурах) Gd/Y [8]. Одновременно с экспериментальными достижениями значительный прогресс наблюдался в теории. Была построена последовательная квантовомеханическая теория рентгеновского магнитного рассеяния [9], рассчитана поляризационная зависимость магнитного рассеяния [10] и показано, что поляризационный анализ магнитного рентгеновского рассеяния позволяет экспериментально разделить спиновый и орбитальный вклады в суммарный магнитный момент атомов. Было предсказано, что при энергиях фотонов, близких к краю поглощения соответствующих магнитных элементов можно наблюдать резо-

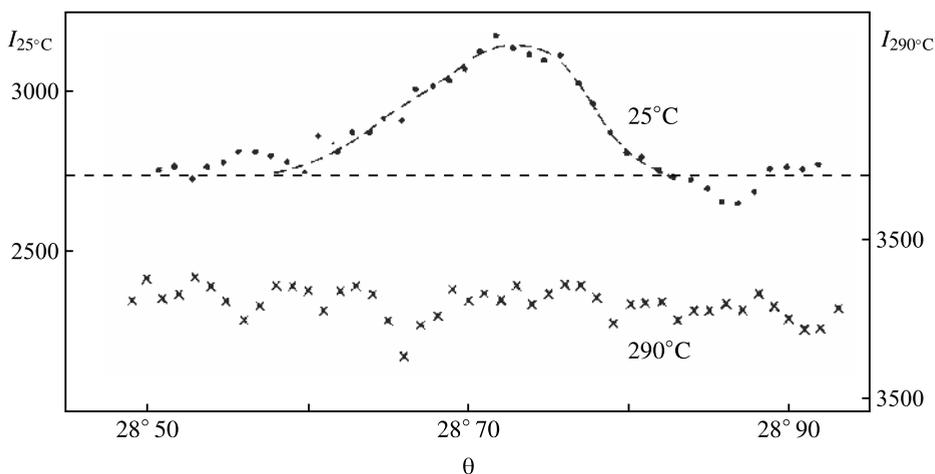


Рис. 13.1. Первое измерение рентгеновской магнитной дифракции на антиферромагнетике NiO, воспроизведенное из работы [4]; сигнал от антиферромагнитного брегговского пика $(3/2, 3/2, 3/2)$ исчезает при повышении температуры выше температуры Нееля NiO

нансные магнитные эффекты в рассеянии [9] и поглощении (магнитный дихроизм в рентгеновском поглощении) [11].

Магнитные резонансные эффекты в рассеянии и поглощении вскоре были обнаружены экспериментально, что вызвало громадный интерес к применению синхротронного излучения в исследованиях магнитных материалов. Впервые наличие резонансного магнитного вклада в поглощение фотонов ферромагнетиком (рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм) было обнаружено в 1987 году. При изменении энергии фотонов вблизи К края поглощения Fe наблюдали разность около 1% между коэффициентами поглощения излучения двух различных циркулярных поляризаций [12]. В самое непродолжительное время циркулярный магнитный дихроизм был обнаружен в большом числе $3d$ -, $4f$ - и $5f$ -соединений, на сегодняшний день это самая активно используемая методика, станции магнитного дихроизма есть практически на всех современных источниках СИ.

Другим важным открытием было обнаружение резонансного магнитного рассеяния при дифракции на магнитоупорядоченных кристаллах. Резонансное рентгеновское магнитное рассеяние было впервые открыто Д. Гиббс и др. [13] в антиферромагнитном NiO, где наблюдали 50-кратное усиление магнитного сигнала по сравнению с нерезонансным сигналом на L_3 крае поглощения. Вскоре усиление магнитного сигнала было обнаружено в других магнитных материалах, в частности, на К и L краях поглощения переходных металлов, L краях редкоземельных металлов, M краях поглощения актинидов. Усиление резонансного магнитного сигнала 10^7 раз было обнаружено в UAs на M_4 крае поглощения U [14].

В начале 90-х годов XX века с появлением источников синхротронного излучения третьего поколения, стало возможным прецизионное измерение слабых магнитных сигналов. На синхротронных источниках стали конструировать специализированные станции магнитного рассеяния и спектроскопии, чтобы в полной мере использовать преимущества СИ. Во-первых, высокая яркость рентгеновского пучка позволяет исследовать очень маленькие образцы (микрорекристаллы, тонкие пленки, поверхности) или образцы с малым магнитным моментом (до $0.01\mu_B$). Во-вторых,

высокое разрешение в обратном пространстве ввиду высокой степени коллимации и монохроматизации рентгеновского пучка способствует прецизионному определению магнитных модуляций. В-третьих, поляризационные характеристики синхротронного излучения (линейная поляризация в плоскости орбиты) в сочетании со сравнительно простой оптикой можно применять для исследования множества магнитных состояний. Наконец, возможность плавного изменения энергии фотонов вблизи краев поглощения (резонансов) различных элементов позволяет изучать магнитные вклады различных элементов в магнетизм гетерогенных систем. На сегодняшний день рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм, резонансное и нерезонансное рентгеновское магнитное рассеяние представляют собой рутинные методики, доступные на многих источниках СИ.

В данной главе мы дадим введение в магнитные рентгеновские дифракционные методики, проведем обзор современного состояния исследований, проиллюстрируем результаты применения данных методик к конкретным магнитным системам.

13.1. Взаимодействие поляризованного рентгеновского излучения с веществом: общий формализм

Рассеяние рентгеновского излучения в кристаллах традиционно описывается в терминах, введенных для классического описания рассеяния электромагнитного излучения на электронном заряде. Невзаимодействующее с электронной подсистемой квантованное электромагнитное поле описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k}, \epsilon} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(c^\dagger(\mathbf{k}, \epsilon) c(\mathbf{k}, \epsilon) + \frac{1}{2} \right), \quad (13.1)$$

где введены операторы рождения $c^\dagger(\mathbf{k}, \epsilon)$ и уничтожения $c(\mathbf{k}, \epsilon)$ фотонов с волновым вектором \mathbf{k} , поляризацией ϵ и энергией $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$. Предполагается, что электромагнитное излучение взаимодействует с электронами, локализованными вблизи атомного ядра. Для описания такого взаимодействия вводится атомная амплитуда рассеяния $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \epsilon, \epsilon', \hbar \omega_{\mathbf{k}})$, которая содержит информацию о пространственном распределении электронной плотности вблизи атомного ядра. Здесь и далее штрихованные и не штрихованные переменные характеризуют падающие и отраженные фотоны, соответственно. Поляризация фотонов описывается двухкомпонентным вектором ϵ и, таким образом, в общем случае атомная амплитуда рассеяния является тензором-матрицей 2×2 . Поскольку электроны в атоме находятся в связанных состояниях, то возможно возникновение резонансных эффектов, связанных с переходами между электронными состояниями, что проявляется в аномалиях атомной амплитуды рассеяния при изменении энергии фотонов вблизи краев поглощения отдельных элементов.

Когерентное рассеяние фотонов на совокупности атомов в кристалле описывается сечением упругого рассеяния, представленного в виде суммы по узлам n кристаллической решетки

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left| \sum_n e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_n} f_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma', \hbar \omega_{\mathbf{k}}) \right|^2, \quad (13.2)$$

где $r_0 = e^2/(mc^2)$ — классический электронный радиус, $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ — вектор рассеяния, \mathbf{R}_n — радиус-вектор n узла кристаллической решетки, f_n — атомная амплитуда

рассеяния на узле n . Сечение поглощения определяется мнимой частью амплитуды рассеяния согласно оптической теореме

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}\{\epsilon^* f_n(\mathbf{Q} = 0)\}. \quad (13.3)$$

Последовательная теория магнитного взаимодействия электромагнитного поля с электронной подсистемой была развита в работах [9, 10], основные идеи которой мы излагаем ниже. Нерелятивистский гамильтониан для системы электронов с импульсами \mathbf{P}_j , массой m и спинами \mathbf{s}_j в электромагнитном поле, описываемом векторным потенциалом \mathbf{A} , имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_j \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \right)^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \mathbf{s}_j [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)] + \\ + \frac{e\hbar}{2c(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \left[\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)}{\partial t} \times \left(\mathbf{P}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \right) \right]. \quad (13.4) \end{aligned}$$

Слагаемые в (13.4) представляют собой соответственно кинетическую энергию электронов, их кулоновское взаимодействие, зеемановское взаимодействие спина электронов с магнитным полем волны и спин-орбитальное взаимодействие. Векторный потенциал также может быть выражен через операторы рождения и уничтожения фотонов:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) = \sum_{\mathbf{k}, \epsilon} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\epsilon c(\mathbf{k}, \epsilon) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t} + \epsilon^* c^\dagger(\mathbf{k}, \epsilon) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\omega t} \right]. \quad (13.5)$$

Разобьем полный гамильтониан системы на не взаимодействующую часть \mathcal{H}_0 и возмущение \mathcal{H}'

$$\mathcal{H}_0 = \sum_j \frac{1}{2m} \mathbf{P}_j^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}) + \mathcal{H}_R, \quad (13.6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j) - \frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) (\mathbf{P}_j) - \\ - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \mathbf{s}_j [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)] - \frac{e^2\hbar}{2(mc^2)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \left[\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)}{\partial t} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right]. \quad (13.7) \end{aligned}$$

Рассмотрим переходы между исходным состоянием невозмущенного гамильтониана $|i\rangle = |a\rangle|\mathbf{k}, \epsilon\rangle$ (с фотоном в состоянии $|\mathbf{k}, \epsilon\rangle$ и электронной подсистемой в состоянии $|a\rangle$) с энергией $E_i = E_a + \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ и финальным состоянием $|f\rangle = |b\rangle|\mathbf{k}', \epsilon'\rangle$ (с фотоном в состоянии $|\mathbf{k}', \epsilon'\rangle$ и электронной подсистемой в состоянии $|b\rangle$) с энергией $E_f = E_b + \hbar\omega_{\mathbf{k}'}$.

Вероятность перехода, которая с точностью до второго порядка теории возмущений может быть записана в виде

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (13.8)$$

определяет дважды дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = W \frac{\rho_f}{I_0}, \quad (13.9)$$

где введена плотность финальных состояний, доступных для фотонов, и плотность потока падающих фотонов

$$\rho_f = \frac{V(\hbar\omega_f)^2}{(2\pi\hbar c)^2}, \quad I_0 = \frac{c}{V}. \quad (13.10)$$

Поглощение рентгеновского излучения является однофотонным процессом и определяется линейными по \mathbf{A} слагаемыми в уравнении (13.10):

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2\pi^2\hbar}{m^2\omega} \alpha \sum_f |\langle \varphi_b | \hat{O} | \varphi_a \rangle|^2 \rho_f \delta(E_i - E_f + \hbar\omega), \quad (13.11)$$

где введена постоянная тонкой структуры $\alpha = e^2/(\hbar c)$ и оператор

$$\hat{O} = (\epsilon\mathbf{P} - i\mathbf{S}[\mathbf{k} \times \epsilon])e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (13.12)$$

Часто при анализе спектров поглощения в диапазоне рентгеновских энергий вкладом магнитного поля пренебрегают и принимают $\hat{O} \approx (\epsilon\mathbf{P})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$.

Рассеяние — двухфотонный процесс, и для расчета вероятности перехода в этом случае в уравнении (13.8) необходимо оставлять квадратичные по векторному потенциалу вклады. Полагая падающую рентгеновскую волну монохроматичной и ограничиваясь рассмотрением процессов только упругого рассеяния, можно прийти к следующему выражению для амплитуды рассеяния [9, 10]:

$$\begin{aligned} f_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \epsilon, \epsilon', \hbar\omega_k) = & (\epsilon'\epsilon) \left\langle a \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} \right| a \right\rangle - \\ & - i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \left\langle a \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} \left(\frac{i\mathbf{Q}\mathbf{P}_j}{\hbar k^2} [\epsilon' \times \epsilon] + \mathbf{s}_j \mathbf{B}' \right) \right| a \right\rangle + \\ & + \frac{1}{m} \sum_c \frac{E_a - E_c}{\hbar\omega_k} \left(- \frac{\langle a | \hat{O}^\dagger(\mathbf{k}') | c \rangle \langle c | \hat{O}(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k} + \frac{\langle a | \hat{O}(\mathbf{k}) | c \rangle \langle c | \hat{O}^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_k} \right). \quad (13.13) \end{aligned}$$

Суммирование в уравнении (13.13) ведется по электронным состояниям, которые вносят вклад в различные типы процессов рассеяния. В зависимости от энергии фотонов вклад в атомную амплитуду рассеяния может быть либо нерезонансным, он содержит независимые от энергии зарядовое рассеяние f_0 и нерезонансное магнитное рассеяние f_{mag} , либо зависящим от энергии резонансным f_{res} . Резонансные слагаемые возникают в случае, когда энергия падающих фотонов лежит вблизи края поглощения соответствующего элемента и фотоны вызывают переходы электронов из основного состояния в незанятые состояния выше энергии Ферми.

Первое слагаемое в (13.13) ответственно за рассеяние фотонов на зарядовой плотности электронов, которое в случае упругого рассеяния выражается через Фурье-компоненту зарядовой плотности

$$f_0 = (\epsilon'^* \epsilon) \langle \varphi_i | e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\mathbf{r}} | \varphi_i \rangle = (\epsilon'^* \epsilon) \int |\varphi(\mathbf{r})|^2 e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (13.14)$$

Второе слагаемое в (13.13) определяет нерезонансное магнитное рассеяние, тензоры \mathbf{A}' и \mathbf{B}' отражают зависимость от поляризации падающего и отраженного пучка фотонов. Последнее слагаемое в (13.13) отвечает аномальному (резонансному) вкладу в случае, если энергия фотонов $\hbar\omega_k$ близка к характеристической

энергии $E_a - E_c$. Резонансные процессы включают в себя переход электронов из основного состояния в возбужденное и последующий переход в обратно основное состояние с излучением фотона. В общем случае атомная амплитуда рассеяния представляет собой сумму трех вкладов

$$f = f_0 + f_{\text{mag}} + f_{\text{res}}. \quad (13.15)$$

13.2. Нерезонансное магнитное рассеяние

Вдали от края поглощения ($\hbar\omega_k \gg E_c - E_a$) в уравнении (13.13) будут доминировать нерезонансные слагаемые. Согласно [9], вклад в нерезонансное магнитное рассеяние можно выразить через Фурье-компоненты орбитальной $\mathbf{L}(\mathbf{Q})$ и спиновой $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$ плотности намагниченности

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \left\langle a \left| \sum_j \mathbf{s}_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} \right| a \right\rangle, \quad \mathbf{L}(\mathbf{Q}) = \left\langle a \left| \sum_j \mathbf{l}_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} \right| a \right\rangle. \quad (13.16)$$

в следующем виде

$$f_{\text{mag}}(\mathbf{Q}) = -i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \left(\frac{1}{2} \mathbf{L}(\mathbf{Q}) \mathbf{A}' + \mathbf{S}(\mathbf{Q}) \mathbf{B}' \right), \quad (13.17)$$

где введены вектора, описывающие поляризационную зависимость магнитных процессов рассеяния:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= 2 \left(1 - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}'}{k^2} \right) [\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}] + \frac{[\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}'](\mathbf{k}'\boldsymbol{\epsilon})}{k^2} - \frac{[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}](\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon}')}{k^2}, \\ \mathbf{B}' &= [\boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon}] + \frac{[\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}'](\mathbf{k}'\boldsymbol{\epsilon})}{k^2} - \frac{[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}](\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon}')}{k^2} - \frac{[\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}'](\mathbf{k}\boldsymbol{\epsilon})}{k^2}. \end{aligned} \quad (13.18)$$

В качестве базисных векторов поляризации обычно выбирают вектора, соответствующие линейно поляризованному излучению перпендикулярно (σ -поляризация) и параллельно (π -поляризация) плоскости рассеяния. Если выбрать систему координат, как показано на рисунке 13.2, то выражение для нерезонансной магнитной

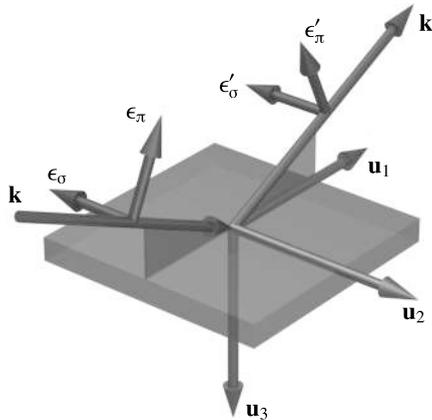


Рис. 13.2. Система координат, используемая при анализе рентгеновского магнитного рассеяния

амплитуды рассеяния можно записать в компактном виде, удобном для анализа рентгеновских данных:

$$f_{\text{mag}}(\mathbf{Q}) = -i \frac{\hbar \omega_k}{mc^2} \times \begin{pmatrix} M_{\sigma\sigma} & M_{\pi\sigma} \\ M_{\sigma\pi} & M_{\pi\pi} \end{pmatrix}, \quad (13.19)$$

где

$$\begin{aligned} M_{\sigma\sigma} &= S_2 \sin 2\Theta, \\ M_{\pi\sigma} &= -2 \sin^2 \Theta [\cos \Theta (L_1 + S_1) - \sin \Theta S_3], \\ M_{\sigma\pi} &= 2 \sin^2 \Theta [\cos \Theta (L_1 + S_1) + \sin \Theta S_3], \\ M_{\pi\pi} &= \sin 2\Theta [2L_2 \sin^2 \Theta + S_2]. \end{aligned}$$

Как видно из (13.19), с помощью нерезонансного магнитного рассеяния можно разделить орбитальный и спиновый вклады в суммарную плотность намагниченности, используя поляризационный анализ и подбирая соответствующую геометрию рассеяния. В частности, рассеяние в поляризационном канале $\sigma \rightarrow \sigma$ определяется исключительно спиновым вкладом в намагниченность. Возможность экспериментального определения отношения L/S в магнитоупорядоченном состоянии является основным достоинством нерезонансного магнитного рассеяния и активно используется для исследования антиферромагнитных и модулированных структур, в которых магнитные и зарядовые дифракционные пики не перекрываются в обратном пространстве.

13.3. Резонансное магнитное рассеяние

В зависимости от энергии падающего пучка фотонов, рентгеновское магнитное рассеяние может иметь резонансный характер, когда энергия падающих фотонов близка к краю поглощения соответствующих элементов. В этом случае в выражении (13.13) будет доминировать третье слагаемое. Если в (13.13) ограничиться дипольным приближением ($\langle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \rangle \sim (1 + i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$) и сохранить слагаемые, дающие основной вклад в магнитное рассеяние, то амплитуда резонансного магнитного рассеяния может быть представлена в виде [15]:

$$f_{\text{res}} = -\frac{1}{m} \sum_c \frac{E_a - E_c}{\hbar \omega_k} \frac{\langle a | \sum_j e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon}' \mathbf{P}_j | c \rangle \langle c | \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{P}_j | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar \omega_k - i\Gamma_c/2}. \quad (13.20)$$

Если перейти к мультипольному разложению экспонент, то можно видеть, что в резонансное усиление дают вклад переходы различного порядка, подробное рассмотрение данного вопроса можно найти в [16–18]. В большинстве случаев, однако, доминируют электродипольные переходы, и выражение для амплитуды резонансного рассеяния может быть представлено сравнительно простым выражением [15, 19]:

$$f_{\text{res}} = F^0(\boldsymbol{\epsilon}_f \boldsymbol{\epsilon}_i) - iF^1[\boldsymbol{\epsilon}_f \times \boldsymbol{\epsilon}_i] \mathbf{m}_n + F^2(\boldsymbol{\epsilon}_f \mathbf{m}_n)(\boldsymbol{\epsilon}_i \mathbf{m}_n), \quad (13.21)$$

где $\boldsymbol{\epsilon}_f$ и $\boldsymbol{\epsilon}_i$ — конечный и начальный вектора поляризации, \mathbf{m}_n — единичный вектор в направлении магнитного момента атома, F^1 , F^2 , F^0 — комплексные величины, описывающие амплитуду рассеяния для соответствующего перехода. Первое слагаемое в формуле (13.21) описывает аномальное рассеяние, происходящее без изменения поляризации. Второе слагаемое линейно зависит от намагниченности и меняет знак

при изменении магнитного поля, он приводит также к разнице в знаке для коэффициентов рассеяния циркулярно поляризованных фотонов с противоположными поляризациями. Третье слагаемое квадратично по намагниченности, значительно меньше первых двух. Полезное выражение для амплитуды резонансного рассеяния в системе координат, приведенной на рисунке 13.2, было получено в работе [19]:

$$f_{\text{res}} = F^0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\Theta \end{pmatrix} - iF^1 \begin{pmatrix} 0 & z_1 \cos \Theta + z_3 \sin \Theta \\ -z_1 \cos \Theta + z_3 \sin \Theta & -z_2 \sin 2\Theta \end{pmatrix} + F^2 \begin{pmatrix} z_2^2 & -z_2(z_1 \sin \Theta - z_3 \cos \Theta) \\ z_2(z_1 \sin \Theta + z_3 \cos \Theta) & -z_2^2 \sin^2 \Theta - z_3^2 \cos^2 \Theta \end{pmatrix}. \quad (13.22)$$

13.4. Экспериментальные исследования с использованием рентгеновского магнитного и резонансного рассеяния

Нерезонансное магнитное рассеяние обладает тем преимуществом, что позволяет из анализа поляризационной зависимости интенсивности рассеяния получить количественную информацию о величине спиновых и орбитальных моментов атомов, дающих вклад в рассеяние. С другой стороны, магнитный сигнал как минимум на 6 порядков меньше зарядового сигнала, что ограничивает применение методики объемными монокристаллическими системами, в которых зарядовые и магнитные пики не перекрываются, а именно антиферромагнетиками и модулированными структурами.

Впервые нерезонансное рассеяние было успешно применено в 1985 году для исследования магнитной структуры Ho [6, 7, 20, 21]. При температуре ниже температуры Нееля $T_N = 132$ К в Ho формируется геликоидальное упорядочение магнитных моментов: магнитные моменты лежат в базовой ГПУ плоскости, а их ориентация меняется при переходе от одного монослоя к другому в направлении оси c на некоторый зависящий от температуры угол. Ниже $T = 20$ К формируется коническая структура, когда моменты частично выходят из базовой плоскости. На основании нейтронных данных считали, что период геликоида непрерывно меняется с температурой и поэтому несоизмерим с периодом кристаллической решетки, а переход в коническую фазу связан с формированием соизмеримой магнитной периодической структуры с периодом в 12 атомных монослоев. Синхротронные эксперименты показали, что фаза, которую считали несоизмеримой, на самом деле представляет собой набор последовательных соизмеримых фаз. В экспериментах [6, 7, 20, 21] измерения проводили таким образом, что вектор рассеяния \mathbf{Q} был направлен вдоль геликоидальной оси c . В этом случае вблизи основных фундаментальных рефлексов должны наблюдать пару сателлитов, расстояние между которыми определяет период геликоида в гольмии. На рисунке 13.3 представлена температурная зависимость $(004)^+$ сателлита в Ho в температурном интервале от 24.5 до 130 К, в котором реализуется геликоидальное магнитное упорядочение [7]. Изменение положения и интенсивности сателлита с температурой отражает изменение магнитного момента Ho и периода геликоида с температурой.

Наиболее интересные результаты получены при измерении ниже температуры 25 К, когда в Ho формируется коническая магнитная структура. На рисунке 13.4 приведены результаты измерений температурной зависимости $(004)^+$ сателлитов при понижении температуры от 25 до 17 К. Видно, что при понижении температуры возникает еще один дифракционный пик с правой стороны от магнитного са-

теллита. Поскольку согласно формулам (13.19) нерезонансное магнитное рассеяние смешивает два канала рассеяния σ - σ и σ - π , для понимания природы возникновения этих сателлитов был проведен поляризационный анализ отраженного пучка. На рисунке 13.5 приведены дифрактограммы, полученные при температуре 19 К с анализатором и без анализатора. Без анализатора детектируются все отраженные фотоны, в то время как анализатор пропускает рассеянные фотоны σ -поляризации. Резкий пик, соответствующий рассеянию σ - π , имеет чисто магнитное происхождение, более широкий пик соответствует σ - σ рассеянию и определяется чисто зарядовым рассеянием. Таким образом, резкий магнитный сателлит соответствует модуляции магнитного упорядочения, в то время как более широкий — модуляции параметра кристаллической решетки вдоль направления c .

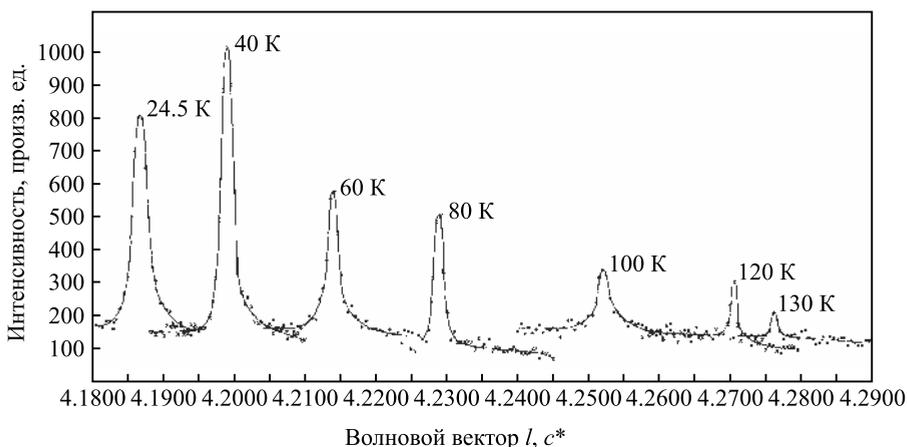


Рис. 13.3. Температурная зависимость $(004)^+$ сателлита в Ho $(00l)$ в температурном интервале от 24.5 до 130 К. Данные работы [7]

В качестве еще одного примера использования нерезонансного магнитного рассеяния рассмотрим определение спинового и орбитального моментов в NiO [22]. NiO кристаллизуется в ГЦК структуру, ниже температуры Нееля 523 К в нем формируется антиферромагнитная структура. При этом магнитные моменты образуют ферромагнитные плоскости, которые упорядочены антиферромагнитно вдоль направления (111) , в каждой плоскости (111) моменты ориентированы вдоль $(11\bar{2})$. Если проводить измерения с вектором рассеяния, ориентированным вдоль направления (111) , то можно детектировать магнитные рефлексы $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, $(3/2\ 3/2\ 3/2)$, $(5/2\ 5/2\ 5/2)$. Используя интегральные интенсивности зарядового и магнитного рассеяния для каждого рефлекса, в [22] было определено отношение $L(Q)/2S(Q)$, как показано на рисунке 13.6. После сравнения зарядовых и магнитных интегральных интенсивностей и введения стандартных поправок, стало возможным получить значения спинового и орбитального форм-факторов в абсолютных единицах, как показано на рисунке 13.7. Экстраполяция результатов на значение $Q = 0$ дает оценку эффективного отношения $L/S = 0.34$ в NiO. Такой результат оказался неожиданным, т. к. противоречит общему представлению о заморозке орбитального момента соединениях переходных металлов, однако последующие исследования показали наличие аналогичных эффектов и в других оксидах переходных металлов, например, CuO и CoO [23].

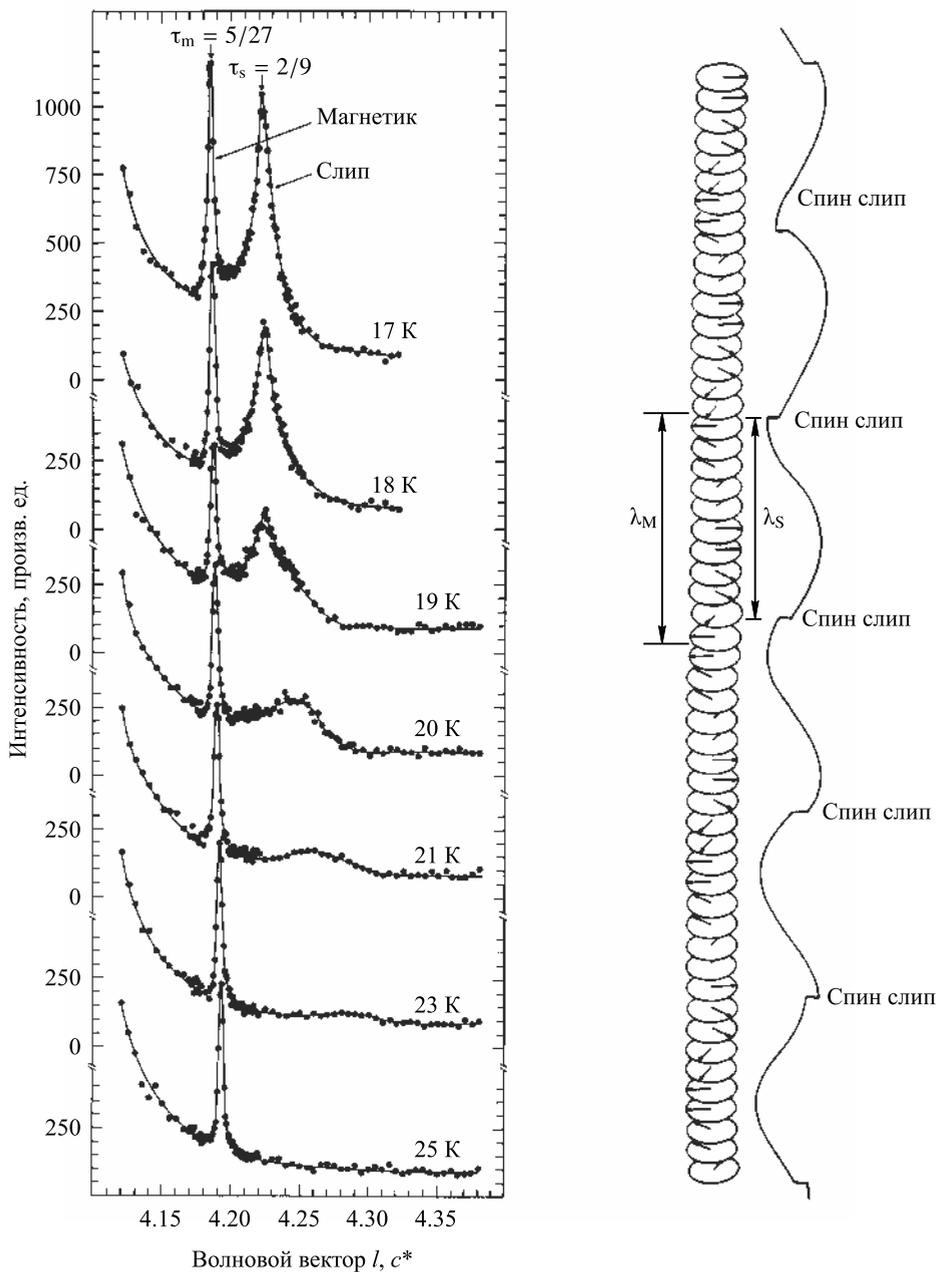


Рис. 13.4. Температурная зависимость $(004)^+$ спутников в Ho $(00l)$, соответствующих модуляции магнитного порядка и модуляции параметра решетки. Диаграмма справа иллюстрирует модель магнитного упорядочения, описывающую наблюдаемые результаты. Данные работы [20]

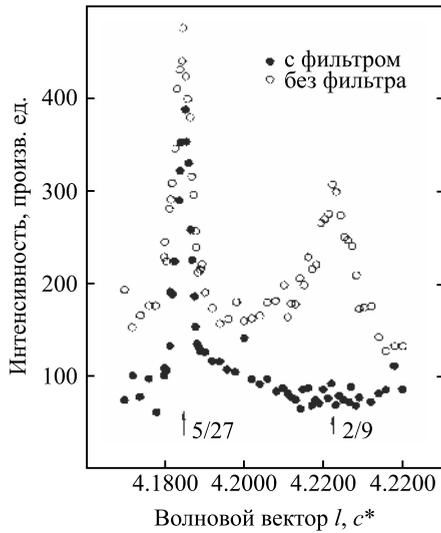


Рис. 13.5. Дифрактограммы от монокристалла NiO (00l), измеренные при температуре 19 К без поляризационного анализа (открытые символы) и с поляризационным анализом (сплошные символы). Анализатор пропускает только σ -поляризованные фотоны, т. е. рассеяние имеет чисто магнитное происхождение. Данные работы [7]

В отличие от нерезонансного магнитного рассеяния, которое обусловлено взаимодействием фотонов с магнитными моментами и не обладает элементной чувствительностью, резонансное магнитное рассеяние связано с мультипольными переходами между основным атомным уровнем и незаполненной атомной оболочкой выше уровня Ферми. Таким образом, важной особенностью резонансного магнитного рассеяния является элементная чувствительность и чувствительность к электронным состояниям. Варьирование энергии фотонов вблизи соответствующего края поглощения конкретного элемента позволяет усилить вклад в амплитуду рассеяния

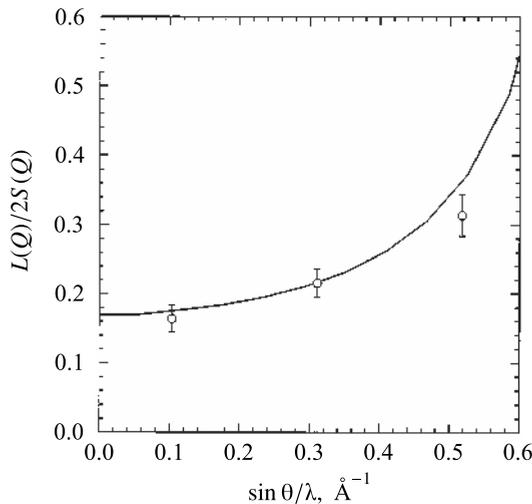


Рис. 13.6. Экспериментальные значения $L(Q)/2S(Q)$ как функция $Q/4\pi$ в NiO при $T = 300$ К. Данные работы [22]

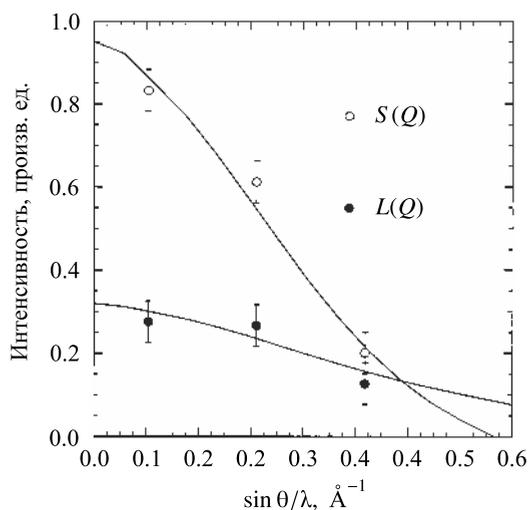


Рис. 13.7. Абсолютные значения спинового и орбитального форм-факторов в NiO при $T = 300$ К как функция вектора рассеяния. Данные работы [22]

от соответствующего валентного состояния данного элемента. С другой стороны, резонансное магнитное рассеяние может дать информацию лишь об относительной величине магнитного момента, т. к. оно не зависит от конкретных величин спинового и орбитального момента, в соответствующие формулы для амплитуды резонансного рассеяния (13.21)–(13.22) входят проекции полного магнитного момента. Величины F^1 , F^2 , F^3 , определяющие амплитуду рассеяния для соответствующего перехода, могут быть приблизительно оценены, что позволяет оценить величину резонансного усиления для различных серий магнитных элементов. В таблице 13.1 приведена информация о крае поглощения серий различных элементов, доступных для экспериментов по резонансному магнитному рассеянию, соответствующие им энергии, длины волн, электронные переходы и оценки амплитуды резонансного магнитного рассеяния I_{RXMS} (Resonant X-ray Magnetic Scattering, RXMS) в единицах r_0 (классический электронный радиус) [24, 25].

Таблица 13.1

Характеристики переходов для различных серий магнитных элементов [24, 25]

Серия элементов	Край поглощения	Энергия, кэВ	Длина волны, Å	Переходы	$I_{\text{RXMS}}(r_0)$
3d	К	4.5 – 9.5	1.3 – 2.7	$1s \rightarrow 3d, 4d$	~0.01
	L _{2,3}	0.4 – 1.0	12 – 30	$2p \rightarrow 3d$	~100
5d	L _{2,3}	5.4 – 14	0.9 – 2.2	$2p \rightarrow 5d$	~1 – 10
4f	L _{2,3}	5.7 – 10.3	1.2 – 2.2	$2p \rightarrow 5d, 4f$	~0.1
	M _{4,5}	0.9 – 1.6	7.7 – 13.8	$2d \rightarrow 4f$	~100
5f	L _{2,3}	17 – 21	0.6 – 0.7	$2p \rightarrow 6d$	~0.1
	M _{4,5}	3.5 – 4.5	2.7 – 6	$3p \rightarrow 3f$	~10

Как видно из таблицы, наибольшее усиление амплитуды резонансного магнитного рассеяния наблюдается в области мягкого рентгеновского излучения на L краях поглощения переходных металлов и M краях редкоземельных металлов. Характерные для этого энергетического диапазона длины волн достаточно велики по сравнению с межатомными расстояниями, и для большинства кристаллов регистрация брегговских рефлексов невозможна. Измерения в этом диапазоне ведутся, в основном, на многослойных наноструктурах (рефлектометрия), на длиннопериодических магнитных структурах, например, в редкоземельных гелимагнетиках, на кристаллах с достаточно большим параметром кристаллической решетки. В области жесткого рентгеновского излучения измерения возможны на K краях переходных металлов, L краях редкоземельных металлов, на L и M краях актинидов. Характерные длины волн в этом случае хорошо подходят для дифракционных исследований большинства кристаллов.

В качестве примера применения мягкого резонансного магнитного рассеяния к исследованию длиннопериодических магнитных структур рассмотрим рассеяние на тонких пленках Ho [26]. Как уже отмечали, ниже температуры Нееля 132 К в Ho формируется геликоидальная антиферромагнитная структура. При проведении магнитных синхротронных измерений в этом случае вблизи фундаментальных рефлексов ($00L$) должны наблюдаться сателлиты, в том числе вблизи нулевого рефлекса (000). В работе [26] такой рефлекс был детектирован с помощью рефлектометрии мягкого рентгеновского излучения от пленки Ho на M_5 краю поглощения. На рисунке 13.8 представлены энергетическая зависимость рентгеновского поглощения вблизи M_5 краю поглощения, а также кривые рентгеновской рефлектометрии от пленки Ho толщиной 110 монослоев вдали от резонанса, а также на энергиях вблизи резонанса при температуре $T = 40$ К.

На рефлектометрической кривой, измеренной вдали от резонанса, видны осцилляции от пленки. На энергии 1340 эВ вблизи резонанса появляется магнитный сигнал от сателлита (000)⁺. При дальнейшем увеличении энергии до максимума резонанса на 1353.2 эВ осцилляции от пленки полностью пропадают, а магнитный сателлит значительно усиливается. Этот эффект объясняется сильным поглощением в пленке, когда глубина проникновения становится меньше толщины пленки.

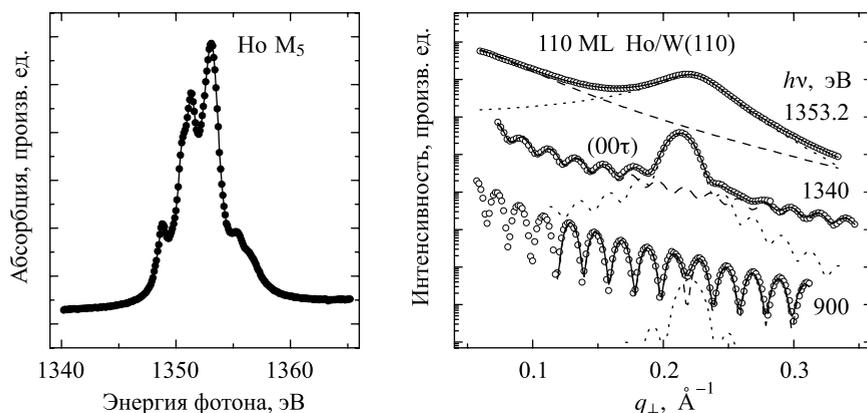


Рис. 13.8. Рентгеновское поглощение вблизи M_5 края поглощения гольмия (слева). Кривые рентгеновской рефлектометрии от пленки гольмия, измеренные вдали от резонанса (900 эВ) и на резонансных энергиях. Измерения проведены при $T = 40$ К. Данные работы [25]

Использование резонансного рентгеновского рассеяния в режиме жесткого рентгеновского излучения проиллюстрируем опять-таки на примере гольмия. Резонансное магнитное рассеяние гольмия впервые наблюдали в 1988 году [13] на L_3 краю поглощения. На рисунке 13.9 приведены сканы через положение магнитного сателлита $(002)^+$ в Но при температуре 32 К при различных энергиях вблизи резонанса, а также зависимость поглощения и интегральной интенсивности рефлекса от энергии. Измерения проводили без анализа поляризации, т. е. детектировали сигнал сразу от двух каналов σ - σ и σ - π .

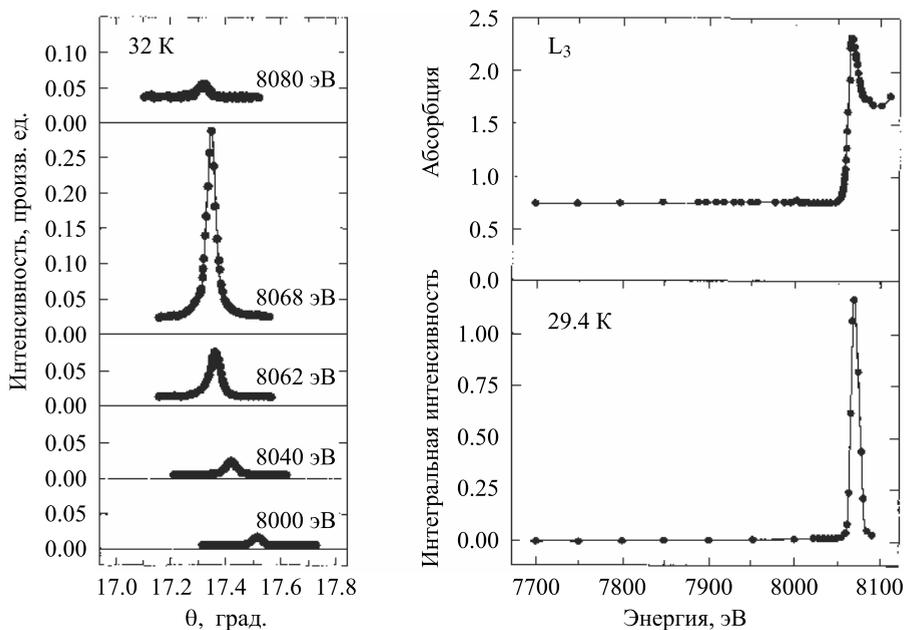


Рис. 13.9. Сканы через положение магнитного сателлита $(002)^+$ в Но при различных энергиях вблизи L_3 резонанса (слева); зависимость поглощения и интегральной интенсивности сателлита от энергии (справа). Данные работы [21]

Пик, наблюдаемый вдали от резонанса при 8000 эВ, обусловлен нерезонансным магнитным рассеянием. При приближении к резонансу его интенсивность возрастет примерно в 50 раз и составляет примерно 0.1% от интенсивности фундаментального зарядового пика $(002)_{\text{Но}}$. Такое значительное усиление магнитного сигнала в резонансном режиме позволяет эффективно использовать методику для исследования наноструктур с малым количеством материала, тонких пленок и сверхрешеток [27–29].

При работе с циркулярно-поляризованным излучением резонансное рентгеновское магнитное рассеяние может быть использовано для определения киральности (направления поворота магнитных моментов) геликоидально упорядоченных магнетиков. При рассеянии такого излучения на киральных магнетиках в зависимости от знака киральности будет наблюдаться только один сателлит вблизи фундаментального зарядового пика. Например, в [29] было проведено сканирование образца монокристалла Но с одновременным измерением $(004)^+$ и $(004)^-$ сателлитов, что позволило визуализировать распределение киральных магнитных доменов в образце. На рисунке 13.10 приведены карты интенсивности $(004)^+$ и $(004)^-$ сателлитов,

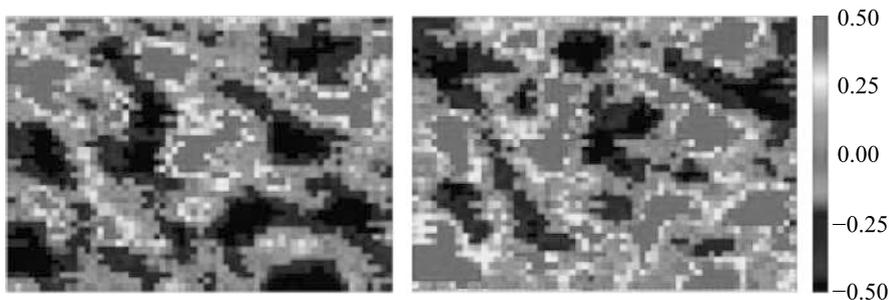


Рис. 13.10. Карты распределения интенсивности $(004)^+$ (слева) и $(004)^-$ (справа) спутников при сканировании пучка по поверхности монокристалла Ni размером $600 \times 450 \text{ мм}^2$. Данные работы [29]

измеренные на площади $600 \times 450 \text{ мм}^2$ кристалла Ni при температуре $T = 60 \text{ К}$ и энергии фотонов 8071 эВ . Зеркальное изменение контраста для интенсивности $(004)^+$ и $(004)^-$ спутников, измеренных независимо, подтверждает правильность проведенной визуализации доменной структуры.

Заключение

Мы рассмотрели применение методов рассеяния синхротронного излучения в исследованиях магнитных материалов, широкое развитие которых напрямую обусловлено прогрессом в совершенствовании высокоинтенсивных источников синхротронного излучения, достигнутым за последние двадцать лет. Рентгеновская магнитная дифракция и рефлектометрия фактически превратились сегодня в стандартные микроскопические методики исследования магнитных материалов, во многом дополняющие нейтронные методы. Несомненно, быстрое развитие синхротронных методов и строительство источников нового поколения сделает эти методы еще более доступными и будет способствовать развитию новых методик исследования магнитных материалов.

Литература к главе 13

1. M. Gell-Mann, M. L. Goldberger, Phys. Rev. **96**, 1433 (1954).
2. F. E. Low, Phys. Rev. **96**, 1428 (1954).
3. P. M. Platzman, N. Tzoar, Phys. Rev. B **2**, 3556 (1970).
4. F. de Bergevin, M. Brunel, Phys. Lett. A **39**, 141 (1972).
5. F. de Bergevin, M. Brunel, Acta Crystallogr. A **37**, 314 (1981).
6. D. Gibbs, D. E. Moncton, K. L. D'Amico, J. Appl. Phys. **57**, 3619 (1985).
7. D. Gibbs, D. E. Moncton, K. L. D'Amico et al., Phys. Rev. Lett. **55**, 234 (1985).
8. C. Vettier, D. B. McWhan, E. M. Gyorgy et al., Phys. Rev. Lett. **56**, 757 (1986).
9. M. Blume, J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
10. M. Blume, D. Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988).
11. B. T. Thole, G. van der Laan, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **55**, 2086 (1985).
12. G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
13. D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 1241 (1988).
14. E. D. Isaacs, D. B. McWhan, C. Peters et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 1671 (1989).

15. J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
16. Y. Joly, S. Di Matteo, C. R. Natoli, Phys. Rev. B **69**, 224401 (2004).
17. I. Marri, P. Carra, Phys. Rev. B **69**, 113101 (2004).
18. E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer, K. Jean-Paul, *Magnetism and synchrotron radiation: New trends*, Springer, Berlin (2010).
19. J. P. Hill, D. F. McMorrow, Acta Cryst. A **52**, 236 (1996).
20. J. Bohr, D. Gibbs, D. E. Moncton et al., Physica A **140**, 349 (1986).
21. D. Gibbs, G. Grübel, D. R. Harshman et al., Phys. Rev. B **43**, 5663 (1991).
22. V. Fernandez, C. Vettier, F. de Bergevin et al., Phys. Rev. B **57**, 7870 (1998).
23. W. Neubecka, C. Vettier, F. de Bergevin et al., J. Phys. Chem. Solids **62**, 2173 (2001).
24. C. Vettier, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **117–118**, 113 (2001).
25. E. Weschke, H. Ott, E. Schierle et al., Physica B **357**, 16 (2005).
26. G. Helgesen, J. P. Hill, T. R. Thurston et al., Phys. Rev. B **50**, 2990 (1994).
27. E. Weschke, H. Ott, E. Schierle et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 157204 (2004).
28. H. Ott, C. Schüßler-Langeheine, E. Schierle et al., Phys. Rev. B **82**, 214408 (2010).
29. J. C. Lang, D. R. Lee, D. Haskel et al., J. Appl. Phys. **95**, 6537 (2004).

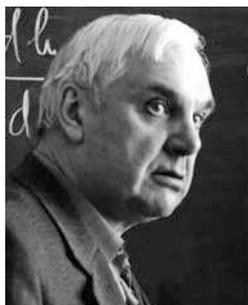
Авторы. Curriculum vitae



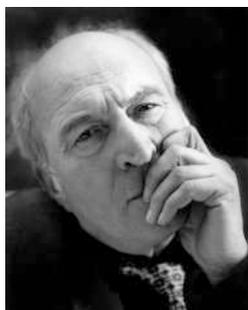
АНИСИМОВ Владимир Ильич. Окончил Новосибирский государственный университет (1973), с 1976 года работает в Институте физики металлов. С 2000 года руководит лабораторией оптики металлов. Доктор физико-математических наук (1990), профессор. Лауреат международной премии фонда А. Гумбольдта (2000). Автор более 200 научных работ, 3 монографий. Область научных интересов — теория конденсированного состояния, расчеты электронной структуры, сильно коррелированные системы. Создатель новых подходов в расчетах электронной структуры соединений переходных металлов с аномальными физическими свойствами. Разработал методы расчета электронной структуры соединений с сильными корреляциями LDA+ U и LDA+DMFT, активно используемые в настоящее время в мировой науке.



БАРАНОВ Николай Викторович. Окончил Уральский государственный университет им. А. М. Горького (1972), где затем прошел путь от младшего научного сотрудника до заместителя директора НИИ физики и прикладной математики. Заведующий кафедрой физики конденсированного состояния УрГУ (1996—2016), с 2002 года работает в Институте физики металлов, с 2009 года — заведующим лабораторией микромагнетизма. Доктор физико-математических наук (1997). Научная деятельность связана с исследованиями различных физических свойств соединений и сплавов на основе переходных и редкоземельных металлов в области магнитных фазовых превращений, а также с исследованиями магнетизма низкоразмерных систем, в частности, интеркалированных соединений.



БЕБЕНИН Николай Георгиевич. Окончил Уральский государственный университет им. А. М. Горького (1972). С 1978 года работает в Институте физики металлов, где прошел путь от инженера до главного научного сотрудника. Доктор физико-математических наук (1996). Автор более 100 научных статей. Основное направление научной деятельности связано с теоретическим обоснованием экспериментально наблюдаемых кинетических, высокочастотных и оптических эффектов в магнитных полупроводниках, магнитных сверхрешетках и редкоземельных манганитах, обладающих колоссальным магнитосопротивлением. Значительный вклад внес также в исследования взаимодействия электромагнитных и упругих волн в нормальных металлах и периодических структурах «металл/диэлектрик».



БОРИСОВ Александр Борисович. Окончил Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова. Прошел стажировку в лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). Исследовано (совместно с В. И. Огиевецким) спонтанное нарушение аффинной и конформных групп симметрии. Установлена глубокая связь теории тяготения с голдстоуновскими возбуждениями в конденсированных средах. С 1975 года работает в Институте физики металлов. С 1999 года заведует созданной им лабораторией нелинейной механики (в настоящее время — теории нелинейных явлений). Доктор физико-математических наук (1987), профессор (1989), член-корреспондент РАН (2011). Автор более 120 научных работ и 6 монографий. Один из ведущих специалистов в математической теории солитонов, теории нелинейных явлений, солитонов и локализованных структур в конденсированных средах, в особенности магнитных средах. Научная деятельность связана с развитием метода обратной задачи рассеяния, предсказанием и описанием на этой основе нелинейных волн и солитонов в квазиодномерных магнетиках. В последние годы предложил дифференциально-геометрический метод интегрирования нелинейных уравнений, с помощью которого изучены двумерные и трехмерные пространственно-неоднородные структуры в конденсированных средах. Предсказаны новые двумерные и трехмерные структуры в широком классе магнетиков: «мишени», кноидальные «ежи», спиральные вихревые структуры, локализованные источники и т. д. Провел полное их аналитическое описание. Предложил метод построения новых интегрируемых моделей и дифференциально-геометрический метод интегрирования нелинейных уравнений.



ВОНСОВСКИЙ Сергей Васильевич. Окончил Ленинградский университет. С 1932 года — инженер в Уральском физико-техническом институте. В годы ВОВ работал по специальным заданиям Главного артиллерийского управления в оборонной промышленности Урала. В 1939 году защитил кандидатскую диссертацию, в 1943 году — докторскую. Член-корреспондент АН СССР (1953), академик АН СССР (1966). В 1971—1986 годы возглавлял Уральский научный центр АН СССР. В 1987—1998 годы — почетный председатель УрО РАН (АН СССР). Иностраннный

член Германской и Польской академий наук. Депутат Верховных Советов РСФСР и СССР нескольких созывов. Дважды лауреат Государственной премии СССР, лауреат Демидовской премии. Герой Социалистического Труда, награжден Золотой медалью им. С. И. Вавилова. Отмечен многими правительственными наградами, в т. ч. тремя орденами Ленина. Автор более 130 научных статей, нескольких монографий. Почетный гражданин г. Свердловска. Основатель уральской школы физиков-теоретиков. Наибольшую известность получил благодаря работам по квантовой теории твердого тела.

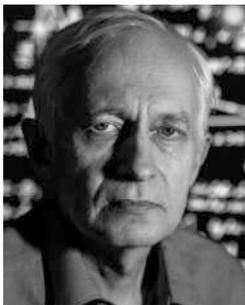


ГЕРАСИМОВ Евгений Германович. Окончил Уральский государственный университет. С 1988 года работает в Институте физики металлов в лаборатории ферромагнитных сплавов. С 2005 года возглавляет центр сильных импульсных магнитных полей, с 2020 заведующий лабораторией перспективных магнитных материалов. Кандидат физико-математических наук (1997). Автор более 100 научных работ. Основное направление научной деятельности — исследование магнитных свойств и магнитных фазовых переходов в различных интерметаллических соединениях на основе редкоземельных металлов и $3d$ переходных элементов.



ЖАКОВ Сергей Васильевич. Окончил физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького по специальности «Теоретическая физика». С 1971 года работает в Институте физики металлов. Кандидат физико-математических наук (1979). Старший научный сотрудник (1986) лаборатории прикладного магнетизма отдела магнитных материалов. Область научных интересов: динамика процессов перемагничивания и магнитоупругие эффекты в ферромагнетиках, разработка оптимальных магнитных систем. В числе основных

научных результатов — разработка метода оптимизации магнитных систем из постоянных магнитов, разработка оптимальных магнитных систем для лазерной техники, СВЧ электроники и ЯМР спектроскопии.



ИРХИН Валентин Юрьевич. Работает в Институте физики металлов после окончания с отличием Уральского государственного университета им. А. М. Горького (1982). Под руководством академика С. В. Вонсовского защитил кандидатскую диссертацию (1985), доктор физико-математических наук (1992); с 2014 года — заведующий лабораторией квантовой теории конденсированного состояния. Автор около 200 научных статей и обзоров, а также ряда учебных пособий и книг — по физике твердого тела, философии науки, семиотике и герменевтике. Один из

ведущих специалистов в области многоэлектронных моделей твердого тела, квантовой теории магнетизма, физики сильно коррелированных электронных систем, переходных и редкоземельных металлов. Научные интересы также включают низкоразмерные соединения, сильные проводящие ферромагнетики, высокотемпературные сверхпроводники, системы с промежуточной валентностью и тяжелыми фермионами. Среди наиболее важных результатов: разработка теории аномального магнетизма решеток Кондо, выявление особенностей кинетических свойств полуметаллических ферромагнетиков, вычисление температур фазовых переходов в слоистых и цепочечных магнетиках.



КАТАНИН Андрей Александрович. Окончил с отличием физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького (1992), профессор Московского физико-технического института и главный научный сотрудник Института физики металлов. Кандидат физико-математических наук (1996), доктор физико-математических наук (2011). Область научных интересов: сильно коррелированные многоэлектронные системы. Наиболее значимые научные результаты: количественное описание низкоразмерных магнетиков в рамках аналитических

подходов, построение фазовых диаграмм двумерной модели Хаббарда, развитие метода функциональной ренормгруппы и создание приближения динамической вершины, а также их применение к описанию корреляций в низкоразмерных системах.



КРАВЦОВ Евгений Алексеевич. Окончил физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького по специальности «Теоретическая физика» и с 1991 года работает в Институте физики металлов. Кандидат физико-математических наук (1995), доктор физико-математических наук (2017). В 2002–2009 годы работал в Рур-университете (Бохум, Германия) и в Аргоннской национальной лаборатории США. Главный научный сотрудник лаборатории квантовой наноспинтроники ИФМ УрО РАН, профессор кафедры физики Уральского федерального университета. Специалист в области применения поляризованных нейтронов и синхротронного излучения для исследования магнитных наноструктур. Область научных интересов: исследование структуры и магнитных свойств металлических наноструктур методами рентгеновского и нейтронного рассеяния.

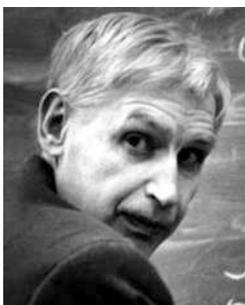


ЛЕОНОВ Иван Васильевич. С отличием окончил Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ (2001). С 2002 по 2017 годы учеба и работа в Университете г. Аугсбурга (ФРГ) и международном центре теоретической физики имени Абдуса Салама (Италия). С 2018 года работает в Институте физики металлов, ведущий научный сотрудник лаборатории оптики металлов. Dr. rer. nat. с особым отличием (Аугсбург, 2006), доктор физико-математических наук (2018). Область научных интересов — теория сильно коррелированных электронных систем, магнетизм, переход Мотта диэлектрик—металл, системы со спиновым, орбитальным и зарядовым упорядочением, физика высоких давлений, соединения с тяжелыми фермионами, сверхпроводимость в соединениях переходных металлов. Внес существенный вклад в разработку методов расчета электронной структуры, магнитных и решеточных свойств соединений с сильными корреляциями, DFT+DMFT.



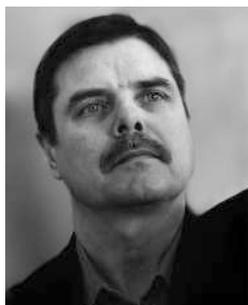
ЛУКШИНА Вера Анатольевна. Окончила физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького по специальности «Физика» и с 1975 года работает в Институте физики металлов. В 1988 году защитила кандидатскую диссертацию. Старший научный сотрудник лаборатории микромагнетизма отдела магнитных материалов. Специалист в области термомеханомагнитной обработки и магнитных явлений в магнитомягких металлах и сплавах. Область научных интересов: магнитная анизотропия, наведенная в магнитомягких сплавах в процессе

термомагнитных и термомеханических обработок. Исследовала корреляции структуры и магнитных свойств железо-кремнистых сплавов.

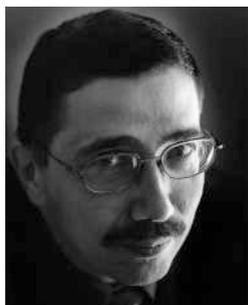


МЕНЬШЕНИН Владимир Васильевич. Окончил Уральский политехнический институт. С 1977 года работает в Институте физики металлов: заместитель директора по научной работе (1998–2011), заведующий отделом теоретической и математической физики (с 2005) и заведующий лабораторией теоретической физики (с 2009). Доктор физико-математических наук (1999). Автор более 80 научных работ и монографии. Область научных интересов — теория конденсированного состояния: динамика спиновой и решеточной подсистемы кристаллических и пространственно

неупорядоченных сред, фазовые переходы и симметрия кристаллов, калибровочные теории, кинетика магнитоупорядоченных систем, нелинейные явления. Автор теории магнитоакустических явлений в пространственно неупорядоченных магнетиках и антиферромагнетиках, допускающих существование магнитоэлектрического эффекта, теории фазовых переходов в несоизмеримых магнитных структурах, сопровождающихся появлением электрической поляризации в манганатах, а также — калибровочной теории этих явлений в магнитных средах с большим числом линейных дефектов.



МИЛЯЕВ Михаил Анатольевич. Окончил физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького и с 1985 года работает в ИФМ УрО РАН. Кандидат физико-математических наук (2004), доктор физико-математических наук (2017). Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией квантовой наноспинтроники. Область научных интересов: спинтроника, синтез и исследование магнитных металлических наноструктур с эффектом гигантского магнитосопротивления, разработка магниторезистивных наноматериалов для высокочувствительных сенсоров магнитного поля. К основным научным результатам относятся: получение анизотропных сверхрешеток Fe/Cr с множественными спин-флип переходами, сопровождающимися многоступенчатым изменением намагниченности и магнитосопротивления, синтез металлических сверхрешеток и спиновых клапанов с рекордными магниторезистивными характеристиками.



МУШНИКОВ Николай Варфоломеевич. Окончил Уральский государственный университет им. А. М. Горького (1982), аспирантуру УрГУ (1985). С 1986 года работает в Институте физики металлов, с 2005 года — заведующий лабораторией ферромагнитных сплавов, с 2009 года — заведующий отделом магнитных материалов. Доктор физико-математических наук (2004), профессор (2009), член-корреспондент РАН (2011), академик РАН (2016). Член Президиума УрО РАН, зам. председателя УрО РАН (2008). Директор Института физики металлов УрО РАН (с 2018). Автор более 250 публикаций в рецензируемых журналах. Специалист в области магнетизма редкоземельных интерметаллических соединений, в которых высокая анизотропия и гигантская магнитострикция f -металлов сочетается с высокими температурами магнитного упорядочения, характерными для металлов группы железа. Занимается экспериментальным исследованием магнитообъемных эффектов, магнитной анизотропии и магнитострикции ряда редкоземельных и актинидных интерметаллидов, изучением влияния водорода на магнитные свойства соединений, магнитных фазовых переходов в слоистых магнетиках, разработкой новых магнитных материалов.



ПОПОВ Александр Гервасиевич. Окончил физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького, с 1973 года работает в Институте физики металлов. Кандидат физико-математических наук (1991). Область научных интересов: гистерезисные свойства магнитотвердых материалов, разработка технологий получения редкоземельных постоянных магнитов. Основные научные результаты: обнаружение аномальной температурной зависимости коэрцитивной силы в сплавах Sm-Co-Fe-Cu-Zr; получение нанокристаллических сплавов Nd-

Fe-B методом интенсивной пластической деформации; разработка низкокислородной технологии получения высокоэнергоемких магнитов Nd-Fe-B.

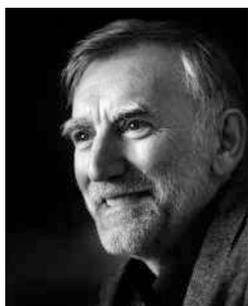


ПОТАПОВ Анатолий Павлович. Окончил физико-математический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького и с 1961 года работал в Институте физики металлов. Доктор физико-математических наук (2009). Ведущий научный сотрудник лаборатории микромагнетизма (2010—2017). Область научных интересов: изменение магнитных свойств магнитомягких аморфных и нанокристаллических материалов под действием термомеханической обработки, термомагнитной обработки в постоянных и переменных магнитных полях. В числе основных результатов: получение дестабилизированной доменной структуры, приводящей к высоким значениям магнитомягких характеристик, получение сдвинутой петли гистерезиса.

получение дестабилизированной доменной структуры, приводящей к высоким значениям магнитомягких характеристик, получение сдвинутой петли гистерезиса.



СЕЛЕЗНЕВА Надежда Владимировна. Окончила физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького по специальности «Физика» в 1994 году. В 2011 году защитила кандидатскую диссертацию. Доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем, заведующий лабораторией рентгеновской аттестации веществ и материалов Института естественных наук и математики УрФУ. Область научных интересов — синтез халькогенидов переходных металлов, исследование их кристаллической структуры дифракционными методами, а также изучение фазовых превращений, магнитных и транспортных свойств. Получены результаты, которые вносят значительный вклад в обоснование структурной обусловленности физических свойств катион-дефицитных халькогенидных соединений со структурой типа NiAs, включая формирование магнитных моментов, магнитного упорядочения и гистерезисных свойств.



СКРЯБИН Юрий Николаевич. Окончил Уральский государственный университет им. А. М. Горького и аспирантуру при кафедре теоретической физики. С 1969 года работает в Институте физики металлов, заведующий лабораторией магнитной нейтронографии (2000—2005), заведующий отделом работ на атомном реакторе и заведующий лабораторией нейтронных исследований вещества (2005—2012), с 2012 — Научный руководитель Отдела радиационной физики и нейтронной спектроскопии, главный научный сотрудник. Доктор физико-математических наук (1989), профессор по кафедре теоретической физики УГТУ-УПИ (1996). Автор более 100 научных работ, 1 авторского свидетельства и 4 монографий. Построил общую теорию малоуглового многократного рассеяния нейтронов на крупномасштабных неоднородностях в дифракционном и рефракционном режимах. Область научных интересов — физика конденсированного состояния: магнетизм, сверхпроводимость, фазовые переходы и неупорядоченные системы, сильно коррелированные системы, магнитная нейтронография.



СУХОРУКОВ Юрий Петрович. Окончил Архангельское мореходное училище, а в 1978 году — Уральский государственный университет им. А. М. Горького. С 1978 года работает в Институте физики металлов, где прошел путь от стажера-исследователя до заведующего лабораторией (с 1998). Главный научный сотрудник лаборатории магнитных полупроводников. Доктор физико-математических наук (2008). Автор свыше 150 научных печатных работ. Научная деятельность связана с исследованиями оптических, магнитооптических, магнитотранспортных свойств и элект-

ронной структуры монокристаллов, нанокристаллов, пленок и гетероструктур магнитных полупроводников, разработкой оптоэлектронных устройств, работающих на основе магнитооптических эффектов. Обнаружив эффекты гигантского магнитопротекания и оптического отклика на переход металл—изолятор в инфракрасной области спектра в магнитных полупроводниках.



УСТИНОВ Владимир Васильевич. Окончил с отличием физический факультет Уральского государственного университета им. А. М. Горького (1971) и аспирантуру Института физики металлов (1974). Доктор физико-математических наук (1986), профессор (1992). Член-корреспондент РАН по Отделению общей физики и астрономии РАН, специальность «физика» (1997), академик РАН по Отделению нанотехнологий и информационных технологий, специальность «физика наноструктур, нанотехнологии» (2008). Директор Института физики металлов

УрО РАН (1998—2017). С 2018 года — научный руководитель института, заведующий отделом наноспинтроники, главный научный сотрудник лаборатории квантовой наноспинтроники. Член Президиума УрО РАН (с 1998), Комиссии по магнетизму Международного союза чистой и прикладной физики IUPAP (1999—2005, 2011—2017). Главный редактор журнала «Физика металлов и металловедение» (с 1999). Награжден Орденом Дружбы (2002), Орденом Почета (2010). Научные награды: Золотая медаль имени С. В. Вонсовского УрО РАН (2010), Премия имени А. Ф. Иоффе РАН (2011), Премия имени В. Н. Татищева и Г. В. де Геннина (2011), Медаль имени члена-корреспондента М. Н. Михеева УрО РАН (2016). Автор более 200 научных работ, 4 изобретений. Разработав теоретические основы поверхностных и размерных эффектов в спин-электронных транспортных явлениях в металлах, обеспечил становление и успешное развитие в России новой перспективной области физической кинетики — спинтроники металлических наноструктур.

Научное издание

Физика магнитных материалов и наноструктур

Под редакцией В. В. Устинова, Н. В. Мушникова, В. Ю. Ирхина

Рекомендовано к изданию
Объединенным ученым советом по физико-техническим наукам
Уральского отделения Российской академии наук

Рецензенты: *В. О. Васьковский, В. Г. Шавров*

Редакторы: *А. В. Зарубин, Е. И. Шредер*

Технические редакторы: *И. Ю. Арапова, А. В. Зарубин*

Верстка — *А. В. Зарубин*

Оформление обложки — *П. А. Агзамова*

Использованы фотографии *В. В. Арашкевича, С. Г. Новикова*
и из личных архивов авторов



Оригинал-макет изготовлен в ИФМ УрО РАН

<http://www.imp.uran.ru/>

ISBN 978-5-6045774-0-0



9 785604 577400

Подписано в печать 22.12.2020. Формат 70 × 108 1/16.

Гарнитура Таймс. Бумага мелованная матовая. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 57,925. Тираж 500 экз. Заказ № 1112.

Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН

620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.

<http://www.imp.uran.ru/> E-mail: physics@imp.uran.ru Тел./факс: +7 (343) 374 02 30

Отпечатано АО «ИПП „Уральский рабочий“»

620990, г. Екатеринбург, ул. Ленина, д. 49Б.