

**MAGNETIC STRUCTURES
IN CRYSTALLINE AND
AMORPHOUS MATERIALS**

S. A. NIKITIN

The modern physical models of main types of magnetic structures in the crystalline and amorphous substances are considered. The principal features of ferromagnetic, antiferromagnetic, ferrimagnetic, spiral structures, speromagnetics, asperomagnetics, and sperimagnetics are described with particular emphasis on effects of atomic structure, exchange, and magnetocrystalline interactions.

Приводятся современные физические представления об основных типах магнитных структур в кристаллических и аморфных веществах. Основные характеристики ферромагнитных, антиферромагнитных, ферримагнитных, спиральных структур, а также сперомагнетизма, асперомагнетизма и сперимагнетизма рассматриваются в связи с особенностями атомной структуры, обменных и магнитокристаллических взаимодействий в кристаллических и аморфных магнетиках.

© Никитин С.А., 1996

**МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВАХ**

С. А. НИКИТИН

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Вплоть до первой половины нашего века развивались теоретические представления о магнетизме и проводились экспериментальные исследования магнитоупорядоченных веществ с коллинеарным расположением магнитных моментов. К ним относятся прежде всего ферромагнетики с одинаковой параллельной ориентацией магнитных моментов ниже температуры Кюри. Это такие классические ферромагнетики, как железо, кобальт, никель и их многочисленные сплавы, по которым и были выполнены основные исследования по магнетизму. Затем было обнаружено, что наряду с коллинеарными ферромагнетиками существуют такие, где магнитные моменты подрешеток атомов антипараллельны либо образуют небольшой угол. Важный прорыв в области исследования магнитного упорядочения стал возможен после появления нейтронографического метода. Благодаря тому что нейтрон обладает магнитным моментом, дифракция нейтронов позволила по магнитным дифракционным рефлексам идентифицировать сложные спиральные и периодические магнитные структуры в магнитоупорядоченных веществах. В настоящее время исследуется магнитное упорядочение различных сплавов, металлических и полупроводниковых соединений, изоляторов, кристаллических и аморфных веществ. Для объяснения необычных магнитных структур некоторых магнетиков необходимо дальнейшее развитие теории магнетизма.

Новые магнитные материалы все шире внедряются в технику. Они обладают рекордными магнитными параметрами или оптимальным сочетанием магнитных и других физических характеристик. В то же время классические магнитные материалы не могут обеспечить потребности быстро развивающейся техники. В современной учебной литературе (школьных и вузовских учебниках и учебных пособиях) рассматриваются в качестве сильномагнитных веществ только ферромагнетики. Все это сузит представление о магнетизме. Чтобы устранить этот пробел в знаниях по физике твердого тела, и была подготовлена настоящая статья.

НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Магнитное упорядочение (упорядоченное пространственное расположение магнитных моментов) наиболее изучено в твердых телах, обладающих дальним порядком в расположении атомов и кристаллической решеткой, в узлах которой периодически располагаются атомы с магнитными моментами. Физики и материаловеды интенсивно изучают также физические (в том числе и магнитные) свойства аморфных материалов, где существует только ближний порядок в расположении атомов. К ним относятся, в частности, металлические сплавы, получаемые быстрой закалкой из жидкого состояния (металлические стекла). Аморфная структура этих материалов характеризуется неупорядоченным расположением атомов, что приводит иногда к сильным изменениям их магнитных и других физических свойств по сравнению с их кристаллическими аналогами. В статье рассмотрены особенности магнитных свойств магнитоупорядоченных веществ в связи с особенностями атомной структуры как кристаллических, так и аморфных веществ.

Простейшая интерпретация физических механизмов, ответственных за упорядоченное пространственное расположение магнитных атомных моментов в твердых телах, основывается на следующих представлениях. Прежде всего надо отметить, что необходимым условием такого упорядочения является наличие у атомов собственных магнитных моментов, благодаря чему возможно образование спонтанного магнитного момента даже при отсутствии магнитного поля. В магнетиках, где существуют только магнитные моменты, локализованные на атомах, магнитный момент образца \mathbf{M} складывается из магнитных моментов атомов μ_i (i – номер атома)

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем магнитным атомам. Намагниченность есть магнитный момент единицы объема V

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{M}}{V}. \quad (2)$$

Часто рассматривают удельную намагниченность σ – магнитный момент на 1 г вещества. Внешнее магнитное поле создает дополнительную намагниченность за счет ориентации магнитных моментов и индуцирования диамагнитного момента. Эта намагниченность складывается со спонтанной. Кроме того, магнитное поле может деформировать и даже разрушать магнитную структуру.

В общем случае намагниченность образца не может быть получена как сумма магнитных моментов изолированных и невзаимодействующих ионов, поскольку в металлах и сплавах большую роль играет коллективизация электронов, которые образуют магнитный момент электронной подсистемы. В кристаллических и аморфных веществах сильное взаимодействие между электронами внешних (или валентных) оболочек соседних атомов приводит к образованию энергетической зоны делокализованных электронных состояний.

Делокализованные электроны вносят существенный вклад в результирующую намагниченность. Электронные подоболочки элементов группы железа (с незаполненной $3d$ -подоболочкой) и группы лантанидов – редких земель (с незаполненной $4f$ -подоболочкой) в разной мере подвергаются воздействию соседних ионов. $4f$ -подоболочка экранирована вышележащими электронными слоями $5s^25p^6$ от действия электростатических полей окружающих ионов и сравнительно слабо изменяется, то есть сохраняет свои атомные и магнитные характеристики (за исключением некоторых легких редкоземельных ионов). $3d$ -подоболочка слабо экранирована, и для электронных плотностей $3d$ -электронов существует в кристаллической решетке заметное перекрытие с электронными плотностями окружающих электронов. В кристаллических и аморфных металлах и сплавах $3d$ -элементы, как правило, не сохраняют свои атомные магнитные моменты, характерные для изолированных атомов и ионов.

В случае изоляторов и полупроводников коллективизация $3d$ -электронов выражена не столь резко, однако большую роль приобретают эффекты, обусловленные действием кристаллических полей на электронные состояния, в результате чего энергетические уровни $3d$ -электронов расщепляются. В нормальном (основном) состоянии заняты нижние энергетические уровни и $3d$ -ион может иметь различные значения магнитного момента в зависимости от своего атомного окружения в кристаллической решетке. Некоторые ионы редких земель (особенно легкие, такие, как церий) также обнаруживают изменение величины магнитного момента иона при действии электростатических полей, создаваемых окружающими ионами. Таким образом, в кристаллических и аморфных веществах природа магнитных моментов, обусловленных $3d$ - и $4f$ -ионами, сложна и многообразна.

Величина намагниченности, измеренной при определенной температуре, зависит не только от значений атомных магнитных моментов, но и от взаимодействий между ними. Магнитного взаимодействия магнитных моментов недостаточно, чтобы объяснить наблюдающиеся на опыте значения температур Кюри ферромагнетиков. Теплового движения при температурах в десятки доли Кельвина

уже достаточно, чтобы разрушить магнитное упорядочение за счет магнитного взаимодействия.

Другое необходимое условие магнитного упорядочения заключается в наличии в твердых телах обменного взаимодействия [1]. Оно является частью электростатического взаимодействия, зависящего от ориентации спинов взаимодействующих электронов. Обменное взаимодействие возникает благодаря квантовомеханическим эффектам и изменяется с расстоянием между магнитными ионами. Взаимное геометрическое расположение ионов также оказывает влияние на его величину.

В. Гейзенберг получил общее выражение для энергии обменного взаимодействия

$$\mathcal{E}_{\text{обм}} = - \sum_{ij} A_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3)$$

где \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j – спины взаимодействующих электронов, а A_{ij} – обменный интеграл, зависящий от расстояний между электронами r_{ij} . Суммирование ведется по всем спинам i и j , входящим в систему.

На магнитный момент иона как в кристаллическом, так и в аморфном магнетике действует также электростатическое поле, создаваемое окружающими ионами. Это поле называют локальным кристаллическим полем. Оно создает локальную ось легкого намагничивания, вдоль которой и располагается магнитный момент. В простейшем случае энергия спина в этом поле (энергия локальной магнитной анизотропии) имеет вид

$$\mathcal{E}_{\text{обм}} = -D S_z^2, \quad (4)$$

где D – константа локальной магнитной анизотропии, а S_z – проекция спина иона на направление локальной оси z .

Суммарная энергия обменных взаимодействий и энергий локальной анизотропии получится суммированием соотношений (3) и (4)

$$\mathcal{E} = - \sum_{ij} A_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_i D_i (S_z)_i^2. \quad (5)$$

В кристаллическом веществе ось легкого намагничивания совпадает с одним из кристаллографических направлений, в аморфном – локальные оси легкого намагничивания разбросаны по всем направлениям беспорядочно.

Из соотношения (5) следует, что соответствующая минимуму энергии магнитная структура – взаимная ориентация спинов будет определяться величиной и знаком обменных интегралов и констант локальной анизотропии.

Обменное взаимодействие приводит к появлению некоторого эффективного обменного поля, которое ниже определенной температуры T_C преодолевает дезориентирующее действие теплового движения. В результате при $T < T_C$ возникает коопе-

ративный эффект – магнитное упорядочение. Эту температуру T_C называют температурой магнитного упорядочения. Магнитное упорядочение характеризуется упорядоченным расположением магнитных моментов атомов, которое возникает при $T < T_C$ даже при отсутствии внешнего магнитного поля. В этом состоит отличие кооперативного магнетизма от некооперативного (парамагнетизм и диамагнетизм), где магнитные моменты ионов ведут себя совершенно независимо.

ФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

На первом этапе изучения магнитного упорядочения твердых тел физики имели дело с ферромагнетизмом, который характеризуется параллельным (коллинеарным) дальним порядком в расположении магнитных моментов в системе. В ферромагнетиках обменное взаимодействие преодолевает дезориентирующее действие теплового движения при $T < T_C$ и ориентирует магнитные моменты параллельно. Некоторый разброс в ориентации магнитных моментов вследствие теплового движения подавляется обменным взаимодействием при $T \rightarrow 0$ К. В ферромагнетиках обменные интегралы положительны ($A_{ij} > 0$) и обменное взаимодействие преобладает над другими видами взаимодействий, чувствительными к ориентации магнитных моментов. Наличие макроскопической намагниченности образца сильно увеличивает магнитостатическую энергию. Ее минимизация происходит тогда, когда образец разбивается на домены, внутри которых есть спонтанная намагниченность вдоль оси легкого намагничивания, которой является одна из кристаллических осей. Температурная зависимость спонтанной намагниченности I_s приведена на рис. 1, а. Видно, что величина I_s монотонно уменьшается с нагреванием и исчезает при $T > T_C$. При $T > T_C$ имеет место парамагнитное состояние с хаотической ориентацией магнитных моментов при $H = 0$, при $T < T_C$ возникает ферромагнитное состояние с параллельной ориентацией магнитных моментов (рис. 1, б).

При увеличении магнитного поля H намагниченность образца возрастает за счет смещения границ доменов и процессов вращения спонтанной намагниченности. Первый процесс связан с ростом объема доменов, у которых направление \mathbf{I}_s ориентировано наиболее выгодно энергетически по отношению к полю (угол между \mathbf{I}_s и \mathbf{H} наименьший). Второй процесс – вращение – обусловлен поворотом векторов \mathbf{I}_s от оси легкого намагничивания к направлению приложенного магнитного поля.

В парамагнитной области при $T > T_C$ для магнитной восприимчивости χ выполняется закон Кюри–Вейсса

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C}, \quad (6)$$

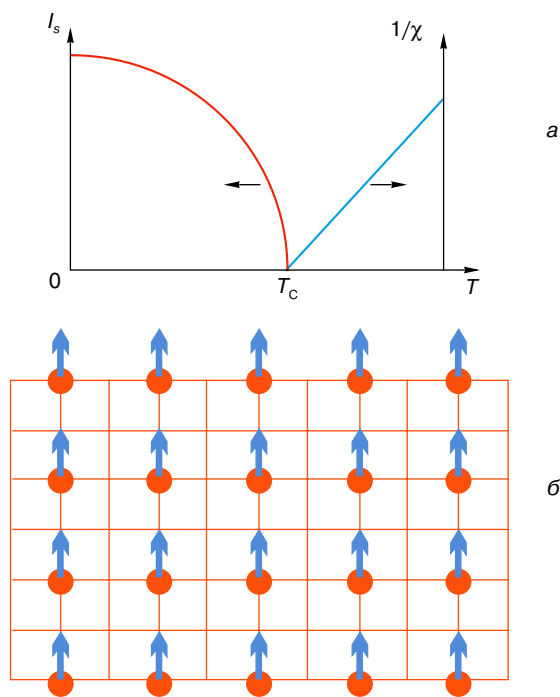


Рис. 1. а – температурные зависимости спонтанной намагниченности I_s и обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ ферромагнетика; б – ферромагнитная структура.

где θ_p – парамагнитная точка Кюри, а C – постоянная Кюри–Вейсса. Как можно видеть на рис. 1, а, величина $1/\chi$ для ферромагнетиков изменяется линейно с температурой. В изотропных однородных по составу ферромагнетиках с малой магнитной анизотропией T_C и θ_p имеют близкие значения. В анизотропных ферромагнетиках величина θ_p принимает разные значения для оси легкого намагничивания и оси трудного намагничивания, а также заметно отличается от температуры Кюри T_C .

В ферромагнетиках, где магнитные моменты электронов локализованы на ионах (например, неметаллические ферромагнетики, редкоземельные металлы иттриевой подгруппы Gd, Tb, Dy), спонтанная намагниченность образца складывается из магнитных моментов изолированных ионов. Постоянная Кюри–Вейсса связана с эффективным магнитным моментом иона $\mu_{эф}$ в ферромагнетиках с локализованными магнитными моментами:

$$C = \frac{\mu_{эф}^2}{3k_B}, \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Для редких земель хорошо выполняется соотношение

$$\mu_{эф} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}. \quad (8)$$

Здесь J – квантовое число полного механического момента для данного иона, g_J – фактор Ландэ (определяется квантовыми числами, характеризующими энергетическое состояние иона), μ_B – магнетон Бора (единица измерения атомных магнитных моментов и собственный магнитный момент электрона). Величина $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс.

Из величины удельной намагниченности насыщения $\sigma_s(0)$ при температурах, близких к $T = 0$ К (обычно при $T = 4,2$ К), можно найти магнитный момент μ_0 , приходящийся на атом в ферромагнетике в магнитоупорядоченном состоянии:

$$\mu_0 = \frac{M \sigma_s(0)}{N}, \quad (9)$$

где M – молекулярный вес вещества, N – число Авогадро ($N = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$), $\sigma_s(0)$ – удельная намагниченность (на 1 г) при $T = 4,2$ К.

Ферромагнетики находят широкое применение в технике. На их основе разработаны магнитные материалы: магнитомягкие (высокие значения магнитной проницаемости), магнитожесткие (высокие значения коэрцитивной силы и магнитной энергии), материалы для магнитной записи и др. [1–3].

Для ферромагнетиков на основе редких земель с локализованными моментами $4f$ -электронов

$$\mu_0 = \mu_B g_J J. \quad (10)$$

Здесь $J = L + S$, где L и S – орбитальное и спиновое квантовые числа. Для неметаллических ферромагнетиков на основе $3d$ -элементов, где орбитальный момент “заморожен” кристаллическим полем ($L = 0$):

$$\mu_0 = 2\mu_B S. \quad (11)$$

В металлических ферромагнетиках, таких, как железо, кобальт, никель и их сплавы, ферромагнетизм обусловлен коллективизированными электронами. Он возникает вследствие неодинаковой заселенности этими электронами двух энергетических зон: первая зона со спинами электронов, ориентированными в одну сторону, и вторая зона со спинами в противоположную сторону. Различают сильный и слабый ферромагнетизм коллективизированных электронов. У первых магнитные электроны полностью заполняют одну из зон. У вторых магнитные электроны содержатся в обеих подзонах. Величина спонтанной намагниченности и температура магнитного упорядочения – температура Кюри – определяются формой кривой плотности энергетических состояний электронов $g(\epsilon)$ вблизи уровня Ферми. Плотность энергетических состояний $g(\epsilon)$ – это число энергетических состояний на единичный интервал энергии зонных электронов. Спонтанный момент M пропорционален разности чисел электронов в зоне + и в зоне –:

$$M = \mu_B (N_+ - N_-). \quad (12)$$

Поскольку N_+ и N_- различаются по величине, спонтанный момент не равен нулю. Он, как правило, не кратен магнетону Бора.

Значительное внимание уделяется зонным ферромагнетикам, где ферромагнетизм обусловлен коллективизированными и делокализованными электронами. Оказалось, что в ряде случаев ферромагнетизм может возникать даже тогда, когда у атомов, входящих в состав сплава, отсутствуют магнитные моменты в изолированном состоянии (например, Sc_3In). У зонных магнетиков для магнитной восприимчивости также выполняется закон Кюри–Вейсса. Однако постоянная Кюри–Вейсса C в формуле (7) определяется не величиной локализованных магнитных моментов $\mu_{\text{эф}}$, а средним квадратом локальной амплитуды спиновых флуктуаций в парамагнитной области.

АНТИФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

В идеальном антиферромагнетике одинаковые магнитные ионы занимают в кристаллической решетке кристаллографически эквивалентные позиции и образуют две взаимопроникающие ферромагнитные подрешетки, магнитные моменты которых ориентированы противоположно, в результате чего спонтанная намагниченность образца отсутствует. Антиферромагнетизм – это также кооперативное явление, которое характеризуется дальним порядком в системе магнитных моментов [2]. Каждый ион окружен ионами с магнитными моментами, ориентированными противоположно его магнитному моменту. Это обусловлено тем, что обменные интегралы A_{ij} являются отрицательными ($A_{ij} < 0$) и превышают по абсолютной величине магнитокристаллические взаимодействия.

Магнитная восприимчивость χ антиферромагнетика имеет максимум при температуре Нееля T_N . При $T > T_N$ тепловое движение разупорядочивает дальний антиферромагнитный порядок и вещество становится парамагнетиком. Магнитная восприимчивость при $T > T_N$ удовлетворяет закону Кюри–Вейсса (6) с отрицательным значением парамагнитной температуры Кюри θ_p .

Наиболее простое магнитное поведение у антиферромагнитных окислов (MnO , CoO , FeO) и хлоридов Fe , Co и Ni . Некоторые $3d$ -элементы (Cr , $\alpha\text{-Mn}$) и $4f$ -элементы (Pr , Nd и др.) имеют более сложные антиферромагнитные структуры, для описания которых недостаточно модели двух подрешеток. Недавно обнаружен антиферромагнетизм в полупроводниках (халькогениды Mn , Cr , Eu и Gd). В последнее время вызывают значительный интерес антиферромагнитные редкоземельные ферриты-гранаты, в которых ионы железа замещены алюминием и галлием ($\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). В них наблюдаются трансформации антиферромагнитной структуры при действии магнитного поля. Эти со-

единения представляют интерес в качестве магнитных хладагентов для получения низких температур методом магнитного охлаждения в магнитных холодильных машинах.

В некоторых веществах комбинация обмена и спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что магнитные моменты подрешеток становятся не строго антипараллельными, вследствие чего возникает слабый ферромагнитный момент M . Такие магнетики называют слабыми ферромагнетиками. Слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков был открыт и объяснен А.С. Боровиком-Романовым и И.Е. Дзялошинским. К их числу относятся редкоземельные ортоферриты (TbFeO_3), гематит Fe_2O_3 , CoCO_3 и др.

ФЕРРИМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

Ферримагнетик, так же как и антиферромагнетик, состоит из двух ферромагнитных подрешеток, магнитные моменты которых ориентированы навстречу друг другу (рис. 2, а). Однако в отличие от антиферромагнетиков эти магнитные моменты не равны друг другу, в результате чего образуется результирующая спонтанная намагниченность, которая исчезает выше температуры Кюри T_C . Различие магнитных моментов подрешеток обусловлено тем, что подрешетки образуются из ионов разных элементов либо из ионов одного и того же элемента, но с разной валентностью. Интересно отметить, что

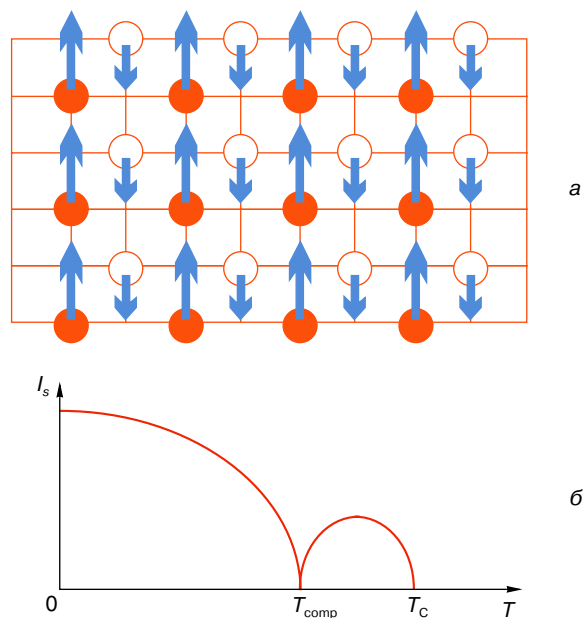


Рис. 2. а – ферримагнитная структура; б – температурная зависимость спонтанной намагниченности I_s для ферримагнетика с температурой магнитной компенсации.

магнетит Fe_3O_4 , первое сильномагнитное вещество, известное в глубокой древности, является ферримагнетиком. Одна подрешетка магнетита образована узлами кристаллической решетки с тетраэдрическим кристаллическим окружением, в которых располагаются ионы Fe^{3+} , другая подрешетка – узлами с октаэдрическим окружением, занятыми в равной доле ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Таким образом, спонтанная намагниченность ферримагнетика равна разности намагниченностей подрешеток \mathbf{I}_a и \mathbf{I}_b

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_b - \mathbf{I}_a. \quad (13)$$

В случае магнетита $|\mathbf{I}_b| > |\mathbf{I}_a|$ и кривая температурной зависимости $I_s(T)$ напоминает аналогичную кривую для ферромагнетика. Однако существуют ферримагнетики, в которых магнитные моменты ионов в разных подрешетках находятся в неодинаковых эффективных обменных полях, что приводит к сильно различающейся температурной зависимости намагниченностей подрешеток $I_b(T)$ и $I_a(T)$. Например, в ферритах-гранатах с общей формулой $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (для $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) существует температура (ниже точки Кюри T_C), где магнитные моменты подрешеток редкой земли I_R и железа I_{Fe} компенсируют друг друга, в результате чего спонтанная намагниченность обращается в ноль (рис. 2, б). Эта температура называется температурой магнитной компенсации T_{comp} .

В этих соединениях обменное поле H_R , действующее на ионы редких земель, значительно меньше, чем обменное поле, действующее на ионы железа H_{Fe} . Вследствие этого тепловое движение преодолевает ориентирующее действие H_R на магнитные моменты редких земель при температуре более низкой, чем температура Кюри T_C . При $T = T_C$ тепловое движение преодолевает в основном ориентирующее действие обменного поля H_{Fe} на магнитные моменты атомов железа. Например, в феррите-гранате гадолиния редкоземельная подрешетка сильно разупорядочивается в основном при $T_H \sim 100$ К, в то время как подрешетка железа – при $T_C \sim 550$ К. В результате намагниченность I_R с температурой падает очень резко уже при $T_H \sim 100$ К, в то время как I_{Fe} начинает сильно уменьшаться только при $T \cong T_C = 550$ К. При $T = T_{\text{comp}}$ происходит магнитная компенсация $I_R = I_{\text{Fe}} \cdot T_{\text{comp}}$ существует не только в ферритах-гранатах, но и в металлических ферримагнитных соединениях ErFe_2 , ErFe_3 и др.

В рассмотренных ферримагнетиках $I_{R(0)} > I_{\text{Fe}(0)}$ при $T = 0$ К. Однако в ряде соединений, например $\text{Tm}_6\text{Fe}_{23}$, при всех температурах $I_{R(0)} < I_{\text{Fe}(0)}$. В этом случае магнитной компенсации не наблюдается. Спонтанная намагниченность $I = I_{\text{Fe}} - I_R$ при возрастании температуры от $T = 0$ К сильно увеличивается в некотором интервале, что необычно по сравнению с классическими ферромагнетиками, где спонтанная намагниченность при нагревании только уменьшается.

В металлических ферримагнетиках обменное поле H_R существенно выше (в несколько раз), чем в ферримагнетиках-изоляторах и полупроводниках. Этот эффект обусловлен тем, что коллективизированные $3d$ -электроны, подмагниченные собственным обменным взаимодействием, наводят сильную поляризацию в системе электронов проводимости. Эта поляризация сохраняется в металлах на сравнительно больших расстояниях от $3d$ -атомов и создает сильные обменные поля H_R , что обеспечивает высокую степень магнитного упорядочения в редкоземельной подрешетке при высоких температурах. Благодаря такому обменному механизму уникальные свойства ионов редких земель проявляются в практически важной области комнатных температур.

При $T > T_C$ ферримагнетик превращается в парамагнетик, однако магнитная восприимчивость χ изменяется с температурой по более сложному, чем в ферромагнетиках, закону Нееля. В этом случае кривая $1/\chi = f(T)$ является нелинейной. В последние годы были разработаны новые редкоземельные ферримагнитные металлические материалы – мощные постоянные магниты и материалы с гигантской магнитострикцией [3, 4]. Широко используются в современной технике ферримагнитные полупроводники ферриты-шпинели MeOFe_2O_3 ($\text{Me}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), ферриты-гранаты $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, ферриты $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и др. Благодаря низким потерям на высоких частотах ферриты применяются как сердечники магнитопроводов в дросселях, трансформаторах, магнитных антеннах, а также для управления электромагнитными колебаниями в устройствах сверхвысоких частот.

СПИРАЛЬНЫЕ И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

Спиральный магнетизм характеризуется спиральным расположением магнитных моментов относительно некоторых кристаллических осей. Он является частным случаем более общего явления – магнитного упорядочения с периодическим изменением компонентов атомных магнитных моментов вдоль кристаллографических направлений.

Наиболее простой случай таких структур – антиферромагнитная спираль, или геликоид. Она встречается в редкоземельных металлах $\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, в соединении MnAu_2 и некоторых окисных соединениях. Эту структуру можно представить как последовательность атомных плоскостей, перпендикулярных оси геликоида. Все атомы одной и той же плоскости имеют одинаково направленные магнитные моменты и образуют магнитный слой.

Компоненты магнитных моментов атомов по декартовым осям X и Y , проведенным в плоскости магнитного слоя, осциллируют:

$$S_X = S_{0X} \sin kz, \quad S_Y = S_{0X} \cos kz. \quad (14)$$

В то же время проекции магнитных моментов на ось геликоида — кристаллографическую ось, перпендикулярную плоскостям магнитных слоев, равны нулю. Результирующий магнитный момент геликоида — антиферромагнитной спирали равен нулю.

В случае, если $S_z \neq 0$, имеем ферромагнитную спираль с некоторым результирующим моментом. Если осциллирует также и S_z по гармоническому закону

$$S_z = S_{Oz} \sin kz, \quad (15)$$

то образуется структура, называемая сложной магнитной спиралью.

Представляет интерес синусоидальная структура или статическая продольная спиновая волна, для которой компоненты S_x и S_y отсутствуют, а компонента по оси Z осциллирует:

$$S_x = 0, \quad S_y = 0, \quad S_z = S_{Oz} \sin kz. \quad (16)$$

Такая структура реализуется в некотором интервале температур ниже точки Нееля в металлических хроме и эрбии, непроводящих и полупроводниковых соединениях $MnSe_2$, $TbMnO_3$, $NpAs$.

Физические механизмы, приводящие к образованию периодических магнитных структур, весьма сложны и неодинаковы [4]. В наиболее простом случае образование спиральных магнитных структур объясняют конкуренцией положительных (ферромагнитных) обменных взаимодействий ($A_1 > 0$) между ближайшими магнитными слоями и отрицательных (антиферромагнитных) обменных взаимодействий ($A_2 < 0$) между слоями, следующими за ближайшими. В результате такой конкуренции и происходит поворот магнитных моментов на некоторый угол, величина которого определяется отношением $|A_2|/A_1$.

В металлических спиральных магнетиках период этих структур часто не совпадает с периодом кристаллической решетки. Это объясняют тем, что в металлах спиральное магнитное упорядочение локализованных электронов (например, $4f$ -электронов) зависит от специфических особенностей энергетического спектра электронов проводимости (s -электроны), которые поляризуются за счет $s-f$ -обменного взаимодействия. Спиральное расположение магнитных моментов $4f$ -электронов приводит к образованию плоскостей энергетических разрывов и энергетических щелей в энергетическом спектре электронов проводимости, что существенно модифицирует этот спектр.

В результате спиральное и периодическое расположение магнитных моментов становится энергетически более выгодным, чем простое ферромагнитное. В этом случае период магнитной структуры определяется предельным импульсом электронов проводимости — импульсом Ферми [4].

В последние годы в магнетиках было обнаружено большое число модулированных магнитных структур, период которых не связан с периодом кристаллической решетки (несоизмеримые структуры). Период модуляции может непрерывно изменяться с температурой, при этом его значения не совпадают с периодом кристаллической решетки. Однако при достижении некоторых значений, соотносимых с периодом кристаллической решетки, период модулированной структуры в некотором интервале температур не изменяется. Другое новое явление, обнаруженное недавно, заключается в появлении в ряде магнетиков дополнительной модуляции периодической магнитной структуры (спин-слип-структуры). Здесь параллельные магнитные моменты соседних слоев как бы соединяются в небольшие блоки, а переход от одного блока к другому сопровождается поворотом магнитных моментов блоков на некоторый угол.

СПЕРОМАГНЕТИЗМ

В парамагнитном состоянии магнитный момент μ каждого отдельно выбранного иона испытывает сильные флуктуации, поэтому среднее значение по времени для проекции μ_i на любое направление равно нулю (при $H = 0$). Представим себе, что мы охлаждаем парамагнетик, в котором обменные интегралы A_{ij} между соседними ионами i и j могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. За счет обменных полей тепловые флуктуации ниже некоторой температуры $T_{сп}$ будут подавлены, однако магнитный момент μ , подвергается противодействию локальных микроскопических полей в отличие от ферро- и антиферромагнетиков. В результате образуется магнитное состояние, в котором локализованные магнитные моменты μ испытывают сильные пространственные флуктуации. Проекция μ_i отдельного иона на выбранное направление (средняя по времени) имеет некоторое неравное нулю значение, как и в ферромагнетике, однако в целом по образцу ситуация меняется кардинально.

В самом деле проведем усреднение по микроскопическому объему, включающему ближайших соседей этого иона. Мы обнаружим, что в некоторых кристаллических и аморфных магнетиках существует равновероятное распределение магнитных моментов μ_i в любом микроскопическом объеме (за пределами ближайших соседей), вследствие чего спонтанная намагниченность равна нулю (рис. 3, а). Такие магнетики называются сперомагнетиками [5]. У них температура сперомагнитного упорядочения $T_{сп}$ обнаруживается по размытому максимуму магнитной восприимчивости. При $T > T_{сп}$ существует обычный парамагнетизм. Сперомагнетик обладает бесконечно большим числом различных расположений магнитных моментов, которые обладают спонтанной намагниченностью, равной нулю, и имеют одно и то же значение энергии. В

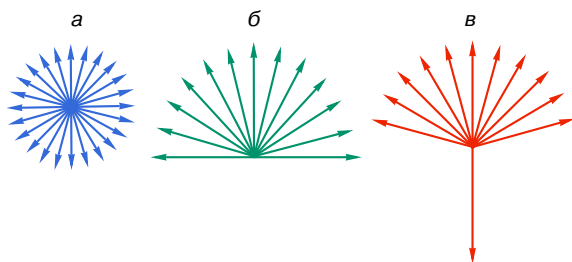


Рис. 3. Сперомагнитная (а), асперомагнитная (б) и сперимагнитная (в) структуры.

них существуют громадное число равновероятных метастабильных состояний, переход между которыми приводит к термическому гистерезису намагниченности и временной нестабильности магнитных свойств. В этих метастабильных состояниях локальные распределения магнитных моментов ближайших ионов, окружающих данный ион, могут различаться. Такие состояния называются фрустрированными.

Какие физические механизмы могут приводить к фрустрациям? В металлических магнетиках возникает обменное взаимодействие между электронами незаполненных $4f$ - (или $3d$ -) подоболочек атомов переходных элементов и электронами проводимости. Энергия этого $s-f$ -обменного взаимодействия может быть записана в виде [1]

$$\mathcal{E}_{sf} = -A_{sf} \mathbf{S}_e \mathbf{S}_{4f}, \quad (17)$$

где A_{sf} – интеграл $s-f$ -обменного взаимодействия, \mathbf{S}_{4f} – спин незаполненной $4f$ -подоболочки, \mathbf{S}_e – спин электрона проводимости. В результате $s-f$ -обменного взаимодействия электроны проводимости подмагничиваются и приобретают некоторую поляризацию, которая осциллирует с затухающей амплитудой с удалением от $4f$ -иона. Окружающие ионы могут попасть в область как с положительной, так и с отрицательной поляризацией. Знак обменного интеграла определяется направлением поляризации электронов проводимости и расстоянием между ионами [4]. Наличие положительных и отрицательных обменных интегралов и приводит к сперомагнетизму в некоторых сплавах с невысокой концентрацией парамагнитных ионов (например, CuMn , некоторые аморфные сплавы редких земель с $3d$ -переходными элементами). Знакопеременные значения обменного интеграла возникают иногда и при прямом перекрытии волновых функций $3d$ -элементов, если расстояния между взаимодействующими ионами имеют некоторый разброс в своих значениях. В аморфных магнетиках [6] и прямое и косвенное (через электроны проводимости) обменные взаимодействия могут создать распределения значений A_{ij} с положительным и отрицательным знаками.

Сперомагнетизм также часто возникает в “спиновых” стеклах [5–7] – системах, являющихся твердыми растворами с небольшой концентрацией магнитных ионов в матрице из “немагнитных” ионов. В последние годы к спиновым стеклам проявляется значительный интерес как со стороны физиков-экспериментаторов, так и теоретиков. Для объяснения их необычных магнитных свойств требуется развитие принципиально новых теоретических моделей. В принципе они могут служить и в практическом отношении как среды с чрезвычайно высокой плотностью записи информации, в частности благодаря тому, что в них отсутствует доменная структура.

АСПЕРОМАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

В асперомагнетиках локализованные магнитные моменты ниже некоторой температуры магнитного упорядочения $T_{\text{асп}}$ ориентируются в различных атомных позициях случайным образом, но с преимущественной ориентацией вдоль некоторого направления. Средние значения проекций μ_i на эту ось не равны нулю, вследствие чего возникает спонтанная намагниченность.

Асперомагнетизм довольно часто встречается в аморфных материалах – сплавах и соединениях $4f$ - и $3d$ -элементов. В ряде этих магнетиков флуктуации обменных полей выражены менее резко, поэтому в асперомагнетиках имеется некоторое преимущественное направление для магнитных моментов. Среднее значение интеграла обмена A превышает константу локальной магнитной анизотропии D : $|A| > |D|$. Примером могут служить аморфные сплавы Gd-Al , Gd-Ag . Другой механизм, приводящий к асперомагнетизму, возможен в материалах, где $|D| > |A|$. В этом случае магнитные моменты стремятся ориентироваться в направлении локальных осей анизотропии, и, если бы не было обменных взаимодействий, это могло бы привести к сперомагнетизму. Однако обменное поле стягивает магнитные моменты в пределах полусферы (см. рис. 3, б). Асперомагнетизм такого типа встречается в аморфных сплавах типа Tb-Ag , Dy-Ni и др.

СПЕРИМАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

При наличии флуктуаций обменных и магнито-кристаллических взаимодействий в магнетике, состоящем из двух (или более) магнитных подсистем, связанных между собой отрицательными обменными взаимодействиями, возможно образование сперимагнитной структуры. Она до некоторой степени похожа на ферримагнитную структуру. В ней также магнитные моменты подрешеток (в кристаллических материалах) или подсистем (в аморфных материалах) направлены противоположно друг другу. Отличие заключается в том, что в сперимагнетике магнитные моменты в одной или обеих подсистемах ориентируются случайным образом в пределах

некоторого пространственного конуса (рис. 3, в). Такая ситуация возникает как в кристаллических, так и в аморфных материалах, если ионы одного сорта обладают сильной локальной одноионной анизотропией D , которая несколько меньше интеграла A обменного взаимодействия между ионами из разных магнитных подсистем (например, аморфные соединения Tb–Fe, Tb–Co).

Более полная информация о магнитных структурах и магнитном упорядочении, а также ссылки на оригинальные работы и сведения по истории развития исследований магнитных структур содержатся в монографиях, книгах и обзорах [1–7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал дает только предварительные сведения о магнитных структурах. Проблема магнитного упорядочения в твердых телах вряд ли будет решена в ближайшие годы. Можно ожидать новых необычных явлений. Каждый год обнаруживают новые магнетики, многие из которых имеют довольно сложные магнитные структуры, предсказать которые из общих соображений иногда почти невозможно. Это говорит о том, что в теории магнетизма еще многое предстоит сделать, чтобы понять природу и многообразие магнитных структур в конденсированных веществах.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1984. 207 с.
2. *Каганов М.И., Цукерник В.М.* Природа магнетизма. М.: Наука, 1982. 192 с.
3. *Белов К.П., Бочкарев Н.Г.* Магнетизм на земле и в космосе. М.: Наука, 1983. 192 с.
4. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: МГУ, 1989. 248 с.
5. *Херд К.М.* Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // Успехи физ. наук. 1984. Т. 142. № 2. С. 331–335.
6. *Золотухин И.В.* Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Metallургия, 1986. 176 с.
7. Металлические стекла. Вып. 2 / Пер. под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта. М.: Мир, 1986. 456 с.

* * *

Сергей Александрович Никитин, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией аморфных и кристаллических редкоземельных сплавов кафедры общей физики для естественных факультетов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: физика магнитных явлений и физика редкоземельного магнетизма. Автор и соавтор монографий, 225 статей и девяти изобретений.