

УДК 537.6  
ББК 22.334  
Б 83

Боровик Е. С., Еременко В. В., Мильнер А. С. **Лекции по магнетизму.** — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 512 с. — ISBN 5-9221-0577-9.

Кратко изложены основные представления о магнитных свойствах вещества, а также основы учения о природе самопроизвольной упорядоченности в ферро- и антиферромагнетиках и технической кривой намагничивания. Даны краткие сведения о взаимодействии магнетиков с электромагнитным излучением: ядерном и электронном парамагнитном резонансах, ферро- и антиферромагнитном резонансах, о гамма-резонансе (эффекте Мессбауэра). Предполагается, что читатель знает основы термодинамики и знаком с квантовой теорией в объеме курса атомной физики.

Для студентов, специализирующихся в области магнетизма и изучающих общий курс физики в объеме, соответствующем программе физических факультетов университетов.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	9
<b>Глава 1. Магнитные свойства электронной оболочки атома . . . . .</b>	<b>11</b>
§ 1.1. Планетарная модель атома. . . . .	11
§ 1.2. Модель атома Бора–Зоммерфельда. Атом водорода . . . . .	12
§ 1.3. Пространственное квантование. . . . .	14
§ 1.4. Простая планетарная модель сложных атомов. . . . .	15
§ 1.5. Экспериментальные факты, не объясняемые простой планетарной моделью . . . . .	16
§ 1.6. Спин. Собственный магнитный момент электрона . . . . .	19
§ 1.7. Векторная модель атома . . . . .	21
§ 1.8. Магнитный момент атома. Фактор Ланде. . . . .	25
§ 1.9. Эффект Зеемана . . . . .	26
§ 1.10. Диамагнетизм электронной оболочки атома . . . . .	28
<b>Глава 2. Термодинамика магнитных явлений . . . . .</b>	<b>31</b>
§ 2.1. Общие закономерности . . . . .	31
§ 2.2. Идеальные магнетики. . . . .	32
§ 2.3. Магнито-термические и магнито-калорические соотношения . . . . .	33
§ 2.4. Теплоёмкость . . . . .	34
§ 2.5. Особенности термодинамического поведения некоторых магнетиков. . . . .	35
§ 2.6. Вычисление магнитного момента тела . . . . .	36
<b>Глава 3. Экспериментальные методы исследования магнитной восприимчивости . . . . .</b>	<b>38</b>
§ 3.1. Источники магнитного поля. . . . .	38
§ 3.2. Макроскопические характеристики магнитных свойств вещества и основные методы их измерения . . . . .	42
§ 3.3. Методы измерения восприимчивости слабомагнитных тел . . . . .	46
§ 3.4. Методы исследования тел с большой восприимчивостью . . . . .	49
<b>Глава 4. Парамагнитные вещества . . . . .</b>	<b>53</b>
§ 4.1. Классическая теория Ланжевена . . . . .	53
§ 4.2. Свойства парамагнетиков в малых полях . . . . .	54

§ 4.3. Сравнение с экспериментом. Пары щелочных металлов. Соли редкоземельных элементов . . . . .	54
§ 4.4. Магнитные свойства ионов переходных элементов и влияние поля кристаллической решётки . . . . .	58
§ 4.5. Некоторые парамагнитные молекулы . . . . .	60
§ 4.6. Свойства парамагнетиков в сильных полях. . . . .	61
§ 4.7. Адиабатическое размагничивание и свойства парамагнетиков при температурах меньше 1 К . . . . .	63
<b>Глава 5. Диамагнитные вещества.</b> . . . .	68
§ 5.1. Диамагнитная восприимчивость атомов и ионов . . . . .	68
§ 5.2. Свойства химических соединений . . . . .	70
<b>Глава 6. Магнитные свойства металлов</b> . . . . .	73
§ 6.1. Свойства электронов проводимости в металле. . . . .	73
§ 6.2. Парамагнетизм свободных электронов . . . . .	76
§ 6.3. Диамагнетизм свободных электронов . . . . .	77
§ 6.4. Экспериментальные данные о магнитной восприимчивости металлов. Сравнение с теорией . . . . .	80
§ 6.5. Свойства переходных металлов . . . . .	84
<b>Глава 7. Ферромагнетизм: основные опытные факты и формальная теория Вейсса</b> . . . . .	86
§ 7.1. Кривая намагничивания и особенности свойств ферромагнетиков . . . . .	86
§ 7.2. Формальная теория ферромагнетизма . . . . .	90
§ 7.3. Гиромагнитные опыты. . . . .	95
<b>Глава 8. Природа ферромагнитного состояния</b> . . . . .	98
§ 8.1. Основные идеи . . . . .	98
§ 8.2. Некоторые сведения из квантовой механики. . . . .	99
§ 8.3. Молекула водорода и обменная энергия . . . . .	102
§ 8.4. Обменное взаимодействие и критерий ферромагнетизма . . . . .	107
§ 8.5. Зависимость свойств ферромагнетиков от температуры. Атомные магнитные моменты ферромагнитных элементов . . . . .	112
<b>Глава 9. Антиферромагнетизм и ферримагнетизм</b> . . . . .	118
§ 9.1. Антиферромагнетизм . . . . .	118
§ 9.2. Ферримагнетики . . . . .	121
<b>Глава 10. Энергия ферромагнитного состояния</b> . . . . .	127
§ 10.1. Характеристики технической кривой намагничивания . . . . .	127
§ 10.2. Энергия естественной, или кристаллографической, магнитной анизотропии . . . . .	130
§ 10.3. Энергия магнитострикционной деформации . . . . .	134



§ 10.4. Экспериментальное определение констант магнитной анизотропии и их зависимость от температуры и состава ферромагнетика	141
§ 10.5. Энергия упруго деформированного ферромагнетика . . . . .	147
§ 10.6. Энергия взаимодействия ферромагнетика с магнитным полем . .	149
<b>Глава 11. Магнитострикция.</b> . . . .	150
§ 11.1. Магнитострикция поликристаллических ферромагнетиков . . . .	150
§ 11.2. Экспериментальные методы измерения магнитострикции . . . . .	151
§ 11.3. Упругие напряжения и магнитострикция . . . . .	155
<b>Глава 12. Доменная структура ферромагнетиков.</b> . . . .	159
§ 12.1. Причина образования доменов . . . . .	159
§ 12.2. Переходные слои между доменами . . . . .	160
§ 12.3. Доменная структура в одноосном ферромагнитном кристалле . .	163
§ 12.4. Экспериментальное изучение ферромагнитных областей . . . . .	168
§ 12.5. Доменная структура в магнитно-многоосном кристалле . . . . .	173
§ 12.6. Тонкая структура доменной границы . . . . .	177
§ 12.7. Цилиндрический магнитный домен . . . . .	180
§ 12.8. Однодоменная структура . . . . .	184
§ 12.9. Сверхпарамагнетизм . . . . .	186
<b>Глава 13. Кривые намагничивания.</b> . . . .	188
§ 13.1. Два типа процессов намагничивания . . . . .	188
§ 13.2. Начальный участок кривой намагничивания . . . . .	189
§ 13.3. Обратимые и необратимые процессы смещения границ . . . . .	191
§ 13.4. Обратимые процессы вращения. Теория Акулова . . . . .	195
§ 13.5. Влияние упругих напряжений на намагничивание ферромагнетиков . . . . .	199
§ 13.6. Эффект Гопкинсона . . . . .	200
<b>Глава 14. Магнитный гистерезис</b> . . . . .	201
§ 14.1. Причины и типы гистерезиса . . . . .	201
§ 14.2. Гистерезис, обусловленный задержкой смещения границ между доменами . . . . .	201
§ 14.3. Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемангничивания . . . . .	203
§ 14.4. Гистерезис, обусловленный необратимым процессом вращения	206
§ 14.5. Магнитная анизотропия у антиферромагнетиков и смещённая петля гистерезиса . . . . .	212
<b>Глава 15. Ферромагнетики в нестационарных магнитных полях.</b> . .	215
§ 15.1. Магнитная вязкость (магнитное последствие) . . . . .	215
§ 15.2. Ферромагнетики в переменных магнитных полях . . . . .	217
§ 15.3. Определение комплексной магнитной проницаемости и тангенса угла потерь . . . . .	222

§ 15.4. Дисперсия магнитной проницаемости . . . . .	225
<b>Глава 16. Магнитные свойства ядер атомов . . . . .</b>	<b>230</b>
§ 16.1. Обнаружение магнитных свойств ядер. . . . .	230
§ 16.2. Энергия взаимодействия ядра с электронной оболочкой . . . . .	233
§ 16.3. Эффект Зеемана для сверхтонкой структуры . . . . .	238
§ 16.4. Правила перехода . . . . .	242
§ 16.5. Методы определения величины магнитных моментов ядер . . . . .	243
§ 16.6. Измерение магнитного момента нейтронов . . . . .	246
§ 16.7. Основные результаты измерения магнитных моментов ядер. . . . .	249
§ 16.8. Магнитные моменты нечётно-чётных ядер . . . . .	251
<b>Глава 17. Электронный и ядерный парамагнитный резонанс . . . . .</b>	<b>257</b>
§ 17.1. Открытие парамагнитного резонанса . . . . .	257
§ 17.2. Теория ядерного парамагнитного резонанса . . . . .	258
§ 17.3. Экспериментальные методы наблюдения ЯПР . . . . .	265
§ 17.4. Применение ЯПР . . . . .	267
§ 17.5. Теория электронного парамагнитного резонанса . . . . .	271
§ 17.6. Методы наблюдения ЭПР . . . . .	276
§ 17.7. Применение ЭПР в химии и биологии . . . . .	280
§ 17.8. Влияние внутрискристаллического поля и анизотропия $g$ -фактора . . . . .	284
§ 17.9. Квантовые парамагнитные усилители . . . . .	289
<b>Глава 18. Ферромагнитный резонанс . . . . .</b>	<b>294</b>
§ 18.1. Введение . . . . .	294
§ 18.2. Влияние формы образца на резонансную частоту . . . . .	295
§ 18.3. Влияние магнитной анизотропии на резонансную частоту. . . . .	299
§ 18.4. Влияние доменной структуры на резонансную частоту. . . . .	301
§ 18.5. Фактор Ланде . . . . .	302
§ 18.6. Ферромагнитный резонанс ферромагнетиков . . . . .	304
§ 18.7. Ширина линий ферромагнитного резонансного поглощения. . . . .	306
<b>Глава 19. Ядерный гамма-резонанс (эффект Мёссбауэра) . . . . .</b>	<b>307</b>
§ 19.1. Резонансная флуоресценция гамма-квантов ядрами свободных атомов. Аналогия с оптической флуоресценцией. . . . .	307
§ 19.2. Флуоресценция ядер в кристалле — эффект Мёссбауэра . . . . .	310
§ 19.3. Разрешающая способность, значение эффекта Мёссбауэра. Схема опыта . . . . .	312
§ 19.4. Применение эффекта Мёссбауэра к проблемам физики твёрдого тела. . . . .	314
§ 19.5. Экспериментальные методы исследования эффекта Мёссбауэра . . . . .	322
§ 19.6. Результаты экспериментальных исследований магнитоупорядоченных кристаллов методом ядерного гамма-резонанса. . . . .	328

<b>Глава 20. Стационарные магнитные структуры и влияние на них внешнего поля . . . . .</b>	<b>349</b>
§ 20.1. Нейтронографические исследования магнитоупорядоченных кристаллов и типы их магнитных структур . . . . .	349
§ 20.2. Магнитная симметрия . . . . .	356
§ 20.3. Теоретические методы отыскания магнитных структур . . . . .	358
§ 20.4. Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру кристалла . . . . .	360
§ 20.5. Экспериментальное исследование опрокидывания магнитных подрешёток . . . . .	362
<b>Глава 21. Динамика магнитной решётки. Спиновые волны . . . . .</b>	<b>365</b>
§ 21.1. Общие представления о спиновых волнах . . . . .	365
§ 21.2. Полуклассическая теория спиновых волн в ферромагнетике . . .	366
§ 21.3. Спиновые волны в антиферромагнетике . . . . .	369
§ 21.4. Спектр спиновых волн в области малых квазиимпульсов . . . . .	372
§ 21.5. Экспериментальная проверка теории спиновых волн. Термодинамические свойства антиферромагнетиков . . . . .	382
§ 21.6. Неупругое рассеяние нейтронов в магнитоупорядоченных кристаллах . . . . .	386
<b>Глава 22. Антиферромагнитный резонанс и взаимодействие антиферромагнетиков со светом. . . . .</b>	<b>391</b>
§ 22.1. Антиферромагнитный резонанс — метод определения энергетической щели в спин-волновом спектре антиферромагнетика . . .	391
§ 22.2. Поглощение света в антиферромагнетиках. Исследование спин-волнового спектра вблизи границы зоны Бриллюэна . . . . .	406
§ 22.3. Рассеяние света в магнитоупорядоченных кристаллах . . . . .	418
<b>Глава 23. Магнитные материалы для статического и низкочастотного режима эксплуатации . . . . .</b>	<b>424</b>
§ 23.1. Введение . . . . .	424
§ 23.2. Железо — мягкий магнитный материал . . . . .	426
§ 23.3. Электротехническая железо-кремнистая сталь . . . . .	427
§ 23.4. Железоникелевые сплавы . . . . .	431
§ 23.5. Мягкие магнитные материалы с особыми магнитными свойствами . . . . .	436
<b>Глава 24. Высокочастотные магнитные материалы и их применение . . . . .</b>	<b>442</b>
§ 24.1. Ферриты. . . . .	442
§ 24.2. Магнитные свойства ферритов . . . . .	443
§ 24.3. Некоторые магнито-оптические явления в ферритах. . . . .	447
§ 24.4. Некоторые применения высокочастотных ферромагнетиков . . . .	449

§ 24.5. Основные типы ферритов, применяемых в технике высоких частот. . . . .	450
<b>Глава 25. Материалы для постоянных магнитов . . . . .</b>	<b>456</b>
§ 25.1. Характеристики постоянных магнитов. . . . .	456
§ 25.2. Магнитножесткие сплавы . . . . .	459
§ 25.3. Материалы из порошков и ферритов . . . . .	464
<b>Глава 26. Динамика магнитных доменов и их применение для записи информации . . . . .</b>	<b>468</b>
§ 26.1. Предельная скорость доменной границы . . . . .	468
§ 26.2. Вынужденное движение доменных границ . . . . .	474
§ 26.3. Излучение звука при движении доменной границы . . . . .	479
§ 26.4. Динамика цилиндрического магнитного домена . . . . .	481
<b>Глава 27. Применение магнитных материалов . . . . .</b>	<b>485</b>
§ 27.1. Запись информации в магнитофоне. . . . .	485
§ 27.2. Запись информации на ЦМД. . . . .	486
§ 27.3. Технологические основы ЦМД-устройств. . . . .	490
§ 27.4. Перспективы развития магнитной памяти. . . . .	491
Приложение . . . . .	503
Список литературы . . . . .	503

# Предисловие

Предлагаемая книга является изложением курса лекций, читаемых по специальности магнетизм в Харьковском университете на протяжении многих лет.

В издательстве Харьковского университета курс лекций по магнетизму публиковался трижды: в 1960 г. — «Лекции по ферромагнетизму», в 1966 г. — «Лекции по магнетизму» и в 1972 г. — «Лекции по магнетизму» (дополнительные главы). Предлагаемая книга представляет собой наиболее полный курс лекций.

Современная физика магнитных явлений развивается чрезвычайно интенсивно, и в одной книге осветить её состояние невозможно. Можно лишь рекомендовать сравнительно недавно появившиеся книги и обзоры, посвящённые наиболее актуальным аспектам магнетизма — физике нелинейных явлений и солитонов, магнитооптике и её применениям, многослойным магнитным системам. Цель же нашей книги — предложить учебник, в котором были бы собраны только основные теоретические и экспериментальные сведения о магнетизме.

Магнетизм — существенно квантовое явление, поэтому при его изучении нельзя обойтись без квантовых представлений. При пользовании книгой предполагается знание основ термодинамики и знакомство с квантовой теорией в объёме курса атомной физики. Необходимые дополнения содержатся в книге.

Первые главы книги посвящены магнитным свойствам атомов, термодинамике магнитных явлений и свойствам пара- и диамагнетиков в постоянных полях. Затем даны основы теории самопроизвольного упорядочения в ферро- и антиферромагнетиках: рассматриваются методы изучения стационарных магнитоупорядоченных структур (рассеяние нейтронов, эффект Мёссбауэра). Ряд глав посвящён резонансным явлениям в переменных полях: ядерному магнитному резонансу, электронному парамагнитному резонансу, ферро- и антиферромагнитному резонансу.

Кратко изложены теория спиновых волн и основные сведения об экспериментальных методах изучения спин-волнового спектра (неупругом рассеянии нейтронов и света, поглощении света).

Не обойдены вниманием доменные структуры и динамика магнитных доменов, прежде всего цилиндрических. Глава 26 заимствована из книги «В мире магнитных доменов». Один из нас (В.В. Ерёменко) благодарит авторов этой книги — В.Г. Барьяхтара и Б.А. Иванова,

разрешивших такое заимствование, а также Н. Н. Агашкову за помощь в подготовке настоящего издания.

В последних главах описываются ферромагнитные материалы. При этом значительное внимание уделено ферритам.

Книга рассчитана на студентов, специализирующихся в области магнетизма и изучающих общий курс физики в объёме, соответствующем программе физических факультетов университетов. Предполагается знакомство с основами термодинамики и квантовой теорией в объёме курса атомной физики.

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ АТОМА

## § 1.1. Планетарная модель атома

Ещё в 1820 г. Ампер предположил, что магнитные свойства вещества связаны с существованием в нём незатухающих круговых электрических токов. Однако природа этих токов до начала двадцатого века оставалась неясной. В начале XX-го века на основании изучения рассеяния  $\alpha$ -частиц в веществе Резерфорд пришёл к выводу, что положительный заряд атома сконцентрирован в весьма малом объёме в его центре и в этом положительном ядре сосредоточена почти вся масса атома.

Резерфорд предложил планетарную модель атома, в которой вокруг тяжёлого положительного ядра вращаются электроны. С этой точки зрения круговые токи Ампера отождествлялись с вращающимися вокруг ядра электронами. Рассмотрим магнитные свойства такой модели атома.

Из учения об электричестве [74] известно, что магнитный момент замкнутого линейного тока составляет

$$\mu = \frac{i}{c} S, \quad (1.1)$$

где величина  $S$  в простейшем случае плоского контура численно равна площади внутри контура с током  $i$ ;  $c$  — скорость света.

Рассмотрим один из электронов, вращающихся вокруг ядра. Создаваемый им магнитный момент можно вычислить по формуле (1.1), подставив вместо  $i$  среднюю величину тока  $i = e/T$ , где  $e$  — заряд электрона, а  $T$  — период обращения. Для простоты предположим, что его орбита является круговой с радиусом  $r$ :

$$\mu = \frac{e}{c} \frac{S}{T} = \frac{e}{cT} \pi r^2 = \frac{e}{2mc} m \omega r^2 = \frac{e}{2mc} p, \quad (1.2)$$

где  $p$  — момент импульса;  $m$  — масса электрона. Аналогичный результат получится и для эллиптической орбиты. Следовательно, между магнитным моментом  $\mu$ , создаваемым электроном при движении вокруг

ядра, и его моментом импульса  $p$  существует универсальная связь:

$$\frac{\mu}{p} = \frac{e}{2mc}. \quad (1.3)$$

Проверка соотношения (1.3) может служить одним из доказательств правильности планетарной модели. Однако, хотя, как мы увидим ниже, это соотношение и выполнено, сама классическая планетарная модель внутренне противоречива.

Действительно, известно, что заряд, движущийся с ускорением, излучает электромагнитные волны; поэтому электрон, движущийся по замкнутой орбите, должен непрерывно терять энергию, и следовательно, планетарная модель неустойчива.

## § 1.2. Модель атома Бора–Зоммерфельда. Атом водорода

Бор разрешил указанное выше противоречие, предположив, что существуют некоторые орбиты, на которых электрон не излучает. Эти орбиты определяются из следующего условия: момент импульса должен быть целым кратным некоторой универсальной постоянной, то есть

$$p = m\omega r^2 = n \frac{h}{2\pi}, \quad (1.4)$$

где  $h \cong 6,6 \cdot 10^{-27}$  эрг · с — постоянная Планка;  $n$  — целое число. Для атома водорода, в котором имеется лишь один электрон, вращающийся вокруг ядра, легко, пользуясь классическими соотношениями и формулой (1.4), вычислить энергию электрона на этих стационарных орбитах:

$$\varepsilon_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2 (1 + m/M)}, \quad (1.5)$$

где  $M$  — масса ядра атома.

Казавшиеся первоначально произвольными предположения Бора привели, однако, к блестящему успеху в объяснении линейного спектра водорода и затем получили обоснование с развитием квантовой механики.

Первым обобщил теорию Бора Зоммерфельд, включивший в число разрешённых орбит эллиптические и сформулировавший в общем виде правило квантования:

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad (1.6)$$

где  $q_i$  — периодически меняющаяся координата;  $p_i$  — соответствующий импульс;  $n_i$  — целое число.

В частности, для плоского движения по эллипсу положение электрона определяется двумя координатами —  $r$  и  $\varphi$ . Величина  $p_\varphi = m\omega r^2$



при движении в поле центральных сил сохраняется и может быть вынесена из-под интеграла:

$$\oint p_{\varphi} d\varphi = p_{\varphi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p_{\varphi} = n_{\varphi} h,$$

где  $n_{\varphi} = 1, 2, 3, \dots$  — целое число. Значение  $n_{\varphi} = 0$  исключается, поскольку оно отвечает траектории, проходящей через ядро. Соответственно, для  $p_r$

$$\oint p_r dr = n_r h,$$

где  $n_r = 1, 2, 3, \dots$ ;  $n_r = 0$  отвечает круговой орбите.

Энергия электрона атома водорода по-прежнему определяется выражением (1.5), а величина  $n$ , носящая название главного квантового числа, связана с  $n_{\varphi}$  и  $n_r$  соотношением

$$n = n_{\varphi} + n_r.$$

При заданном  $n$  величина  $n_{\varphi}$  может принимать значения  $n_{\varphi} = 1, 2, \dots, n$ . Поскольку момент импульса может иметь только определённые, целые, кратные некоторой универсальной постоянной значения, в силу соотношения (1.3) магнитный момент атома также может иметь только определённые значения и квантуется:

$$\mu = \frac{e}{2mc} p_{\varphi} = \frac{eh}{4\pi mc} n_{\varphi} = \mu_B n_{\varphi}. \quad (1.7)$$

Таким образом, магнитный момент атома в этой модели должен быть целым кратным  $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ . Величина  $\mu_B = 0,9273 \cdot 10^{-20}$  эрг/Э называется магнетоном Бора.

Как выяснилось при дальнейшем развитии квантовой теории, несмотря на то что некоторые основные черты планетарной модели атома и правильно отражают действительность, при более глубоком рассмотрении приходится отказаться от представления о движении электрона по определённым траекториям. Оказывается, возможно вычислить лишь вероятность нахождения электрона в том или ином месте. При этом в квантовой теории сохраняется квантование момента импульса, хотя соответствующие формулы несколько изменяются:

$$p_{\varphi} \rightarrow p_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}; \quad \mu_l = \sqrt{l(l+1)} \mu_B, \quad (1.8)$$

где  $l$  — целое число. Будем называть его орбитальным квантовым числом.

При заданном главном квантовом числе  $n$  величина  $l$  может принимать значения  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ .

Поскольку в квантовой механике нельзя говорить об определённой траектории, отпадает и необходимость исключения значения  $l = 0$ . Здесь оно означает лишь сферически-симметричное распределение ве-

роятности нахождения электрона в различных точках пространства. Опыт показывает, что состояния с равным нулю орбитальным моментом действительно существуют.

### § 1.3. Пространственное квантование

При помещении атома в магнитное поле возникает взаимодействие его магнитного момента с этим полем. Энергия взаимодействия равна [74]

$$W_H = -H\mu \cos \varphi = -H\mu_H,$$

где  $\mu_H$  — составляющая магнитного момента атома вдоль магнитного поля;  $\varphi$  — угол между векторами магнитного поля и магнитного момента.

Оказывается, что проекция магнитного момента  $\mu_H$  не может принимать произвольные значения; она должна быть целой кратной от магнетона Бора:

$$\mu \cos \varphi = \mu_H = -m_l \mu_B. \quad (1.9)$$

Здесь  $m_l$  — целое число, носящее название орбитального магнитного квантового числа;  $m_l$  может принимать следующие значения:

$$m_l = -l, (-l+1), \dots, -1, 0, +1, \dots, (l-1), l.$$

Указанное явление носит название пространственного квантования. Оно было экспериментально обнаружено Штерном и Герлахом (см. §1.5). Рассмотрим на конкретном примере более подробно картины пространственного квантования, соответствующие модели Бора–Зоммерфельда

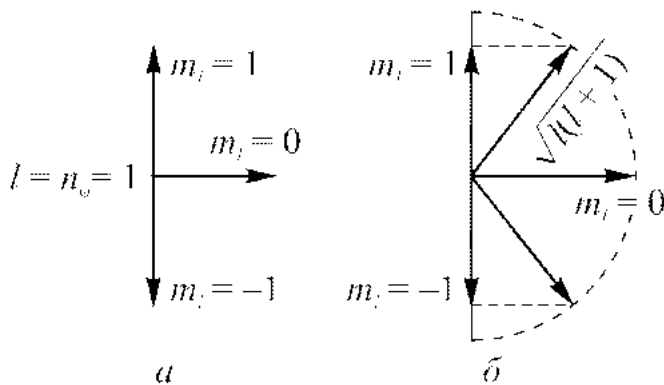


Рис. 1.1. Пространственное квантование орбитальных моментов

и современной квантовой теории. В случае атома водорода с электроном, находящимся в состоянии с  $l = 1$ ,  $m_l$  может иметь три значения:  $m_l = -1, 0, +1$ .

В модели Бора–Зоммерфельда состояние с  $l = 1$  соответствует  $n_\varphi = 1$ , а три возможные значения  $m_l$  отвечают ориентации магнитного момента параллельно, перпендикулярно и антипараллельно полю (рис. 1.1, а).

В квантовой теории магнитный момент не может быть направлен параллельно полю (рис. 1.1, б). Это видно как непосредственно, так и из выражения (1.9):

$$|\cos \varphi| = \left| \frac{\mu_H}{\mu} \right| = \left| \frac{-m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \right| < 1. \quad (1.10)$$

Рисунок 1.1, б точнее отражает действительность. Он удовлетворяет требованиям квантовой механики, согласно которым все три составля-

ющие вектора момента импульса не могут одновременно иметь точно определённые значения.

Одновременно точные значения могут иметь абсолютная величина момента импульса и одна из его составляющих. Вследствие возникновения прецессии магнитного момента вокруг направления поля поперечные составляющие магнитного момента и, следовательно, момента импульса на рис. 1.1, б остаются неопределёнными, тогда как согласно рис. 1.1, а при ориентации магнитного момента параллельно полю они равны нулю.

Несмотря на меньшую точность картины рис. 1.1, а, мы иногда будем ею пользоваться, так как она проще, а величина проекций магнитного момента в обоих случаях одинакова.

## § 1.4. Простая планетарная модель сложных атомов

При расчёте модели сложных атомов следует учесть взаимодействие электронов не только с ядром, но и друг с другом, т. е. решить механическую задачу со многими взаимодействующими телами. Между тем даже задача трёх тел не может быть решена точно.

Таким образом, при решении задачи о структуре сложного атома приходится прибегать к приближённым методам. Один из простейших методов заключается в следующем. Предполагается, что возможные квантовые состояния электрона в сложном атоме такие же, как в атоме водорода, а его состояние определяется тройкой квантовых чисел  $(n, l, m_l)$ . В основном, невозбуждённом состоянии атома электроны находятся на наинизших возможных квантовых уровнях. При этом для получения результатов, отвечающих опыту, пришлось предположить, что в одном квантовом состоянии, определяющемся тройкой квантовых чисел  $n, l, m_l$ , может находиться не более двух электронов. Последняя закономерность была указана Паули и носит название принципа (или запрета) Паули. Энергия квантовых состояний по-прежнему в основном определяется главным квантовым числом  $n$ , но, в отличие от атома водорода, состояния с различными  $l$  обладают разной энергией из-за электрического взаимодействия между электронами. Минимальную энергию имеют состояния с малыми  $l$ . Состояния с большими  $l$  отвечают большей энергии. При  $H = 0$  состояния с различными  $m_l$  обладают одинаковой энергией. В табл. 1.1 приведено количество мест для электронов в различных квантовых состояниях.

Таблица 1.1

$n = 1$	$n = 2$		$n = 3$		
$l = 0$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
$m_l = 0$	$m_l = 0$	$m_l = -1, 0, +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1, 0, +1$	$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$
2 электрона	2	6 электронов	2	6	10 электронов

При построении схемы сложных атомов мы заполняем низшие квантовые состояния имеющимися в данном атоме электронами. При этом в наружном слое периодически появляются группы электронов с одинаковыми орбитальными квантовыми числами. Например, у лития и у натрия в наружной оболочке имеется по одному электрону в состоянии  $l = 0$ . Химические свойства определяются поведением внешних электронов. Последнее объясняет периодичность химических свойств, открытую Менделеевым ещё задолго до создания атомной теории.

У всех элементов первой группы (Li, Na, K и т.д.) кроме заполненных оболочек имеется один внешний валентный электрон, находящийся в состоянии  $l = 0$ . У элементов второй группы (Be, Mg, Zn, Cd и т.д.) в состоянии  $l = 0$  находятся два валентных электрона. Элементы нулевой группы имеют полностью заполненные электронные оболочки и 8 электронов в наружной оболочке. Несмотря на очевидный успех простой планетарной модели, учитывающей лишь заряд и орбитальный магнитный момент электрона, она оказывается недостаточной для объяснения ряда свойств атомов (в частности, их магнитных свойств).

## § 1.5. Экспериментальные факты, не объясняемые простой планетарной моделью

*Опыт Штерна и Герлаха.* Штерн и Герлах, а затем и ряд их последователей произвели прямое измерение магнитного момента атомов и обнаружили пространственное квантование. Идея опыта заключалась в следующем. На магнитный момент, помещённый в магнитное поле, в направлении градиента поля действует сила, пропорциональная величине этого градиента и параллельной полю проекции магнитного момента.

Штерн и Герлах пропускали распространяющийся в вакууме пучок атомов вдоль полюсов электромагнита, создающего сильно неоднородное поле, и изучали возникающее в результате отклонение этого пучка от первоначального направления.

Если атомы не обладают магнитным моментом, то при включении магнитного поля смещения пучка не произойдёт, а если обладают, то с классической точки зрения должно наблюдаться размытие пучка, так как возможны любые ориентации магнитного момента относительно поля. При наличии пространственного квантования пучок должен разбиться на несколько пучков, отвечающих возможным значениям проекции магнитного момента. Например, при  $l = 1$  возникает три пучка: несмещённый ( $m_l = 0$ ) и два смещённые в противоположные стороны ( $m_l = \pm 1$ ).

Согласно рассмотренной выше планетарной модели у атомов элементов первой и второй групп периодической системы Менделеева магнитный момент равен нулю.

Для атомов второй группы (Zn, Cd и Hg) отклонения действительно не наблюдалось.

Однако для атомов первой группы (Li, Na, K, Cu, Ag, Au) результат оказался неожиданным. Пучок разбился на два симметрично смещённых пучка, причём из величины смещения было определено, что проекция магнитного момента составляет

$$\mu_H = \pm \mu_B.$$

Этот результат совершенно не укладывается в рамки развитых выше представлений, так как даже если предположить, что в щелочных металлах валентный электрон находится в состоянии  $l = 1$ , то мы должны были бы наблюдать не два, а три пучка, отвечающие значениям проекции магнитного момента

$$\mu_H = 0, \pm \mu_B \quad (m_l = 0, \pm 1).$$

*Тонкая структура спектральных линий.* При достаточно точном анализе линейчатых спектров выясняется, что почти все линии имеют тонкую структуру — состоят из ряда близких линий. При этом у щелочных металлов (Li, Na, K и т. д.) все линии двойные (дублеты), у щёлочноземельных (Be, Mg, Ca, Zn и т. д.) — простые и тройные (синглеты и триплеты), у элементов третьей группы (B, Al, Ga и т. д.) — дублеты и квартеты, у элементов четвёртой (C, Si и т. д.) — синглеты, триплеты и квинтеты и т. д. Подобное расщепление линий совершенно не предусмотрено описанной выше моделью.

*Эффект Зеемана.* Эффектом Зеемана называется расщепление линий при помещении излучающего вещества в магнитное поле. Оно возникает из-за изменения энергетического состояния атома вследствие взаимодействия его магнитного момента с внешним полем.

Действительно, энергия атома, помещённого в магнитное поле, равна

$$W = W_0 - \mu_H H, \quad (1.11)$$

где  $W_0$  — энергия атома при отсутствии поля. Как было указано выше (см. (1.9)),  $\mu_H = -m_l \mu_B$ ; следовательно,

$$W = W_0 + \mu_B m_l H. \quad (1.12)$$

Таким образом, в присутствии магнитного поля состояния с различными  $m_l$  имеют различную энергию, а единый уровень энергии, отвечающий данному значению  $l$  и различным  $m_l$ , расщепляется на несколько подуровней. На рис. 1.2 показана схема расщепления двух уровней:  $l = 2$  и  $l = 3$ . Уровень с  $l = 3$  распадается на семь, а уровень  $l = 2$  — на пять подуровней. Как следует из формулы (1.12), разность энергий соседних подуровней зависит только от величины магнитного поля и одинакова для всех энергетических состояний:

$$\Delta W = \mu_B H. \quad (1.13)$$

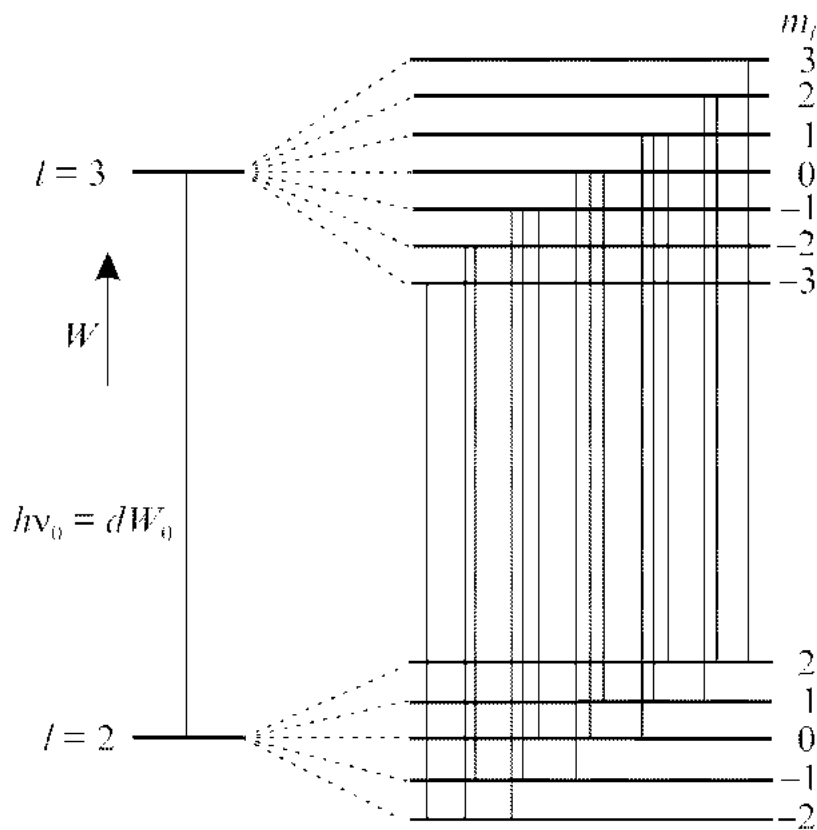


Рис. 1.2. Расщепление энергетических уровней в магнитном поле

Для определения изменений в спектре нужно рассмотреть переходы между уровнями. Из оптических экспериментов следует, что не все мыслимые переходы между квантовыми состояниями возможны, некоторые из них «запрещены». «Запрещённые» переходы могут осуществляться лишь в особых случаях, однако обычно они крайне маловероятны. Разрешённые переходы определяются так называемыми правилами отбора изменения квантовых чисел при переходе.

Для нашего случая правила отбора имеют вид

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (1.14)$$

Изменение главного квантового числа  $n$  не ограничено. Переходы, отвечающие условиям (1.14), показаны на рис. 1.2 вертикальными линиями.

Если магнитное поле отсутствует, то при переходе излучаются электромагнитные волны с частотой  $\nu_0$  и энергией кванта  $h\nu_0 = \delta W_0$ , равной разности энергий состояний. В присутствии магнитного поля возможно большое число различных переходов, но из-за одинакового расщепления уровней и требований правил отбора получается лишь три различные энергии кванта:

$$h\nu_1 = \delta W_0 - \Delta W = \delta W_0 - \mu_B H,$$

$$h\nu_2 = h\nu_0 = \delta W_0,$$

$$h\nu_3 = \delta W_0 + \Delta W = \delta W_0 + \mu_B H.$$

Иначе говоря, вместо первоначальной линии с частотой  $\nu_0$  получаются три: одна с прежней частотой и две сдвинутые по частоте на равные расстояния по обе стороны от неё:

$$\Delta\nu = \pm \frac{\mu_B H}{h} = \pm \frac{eH}{4\pi mc}.$$

Такое расщепление, носящее название нормального эффекта Зеемана, лишь иногда наблюдается экспериментально [33]. Гораздо чаще имеет место более сложная картина. Линии жёлтого дублета натрия расщепляются на 4 и 6 компонент. В спектре хрома одна из линий септета распадается на 21 компоненту и т. д.

Сложное расщепление линий в магнитном поле носит название аномального эффекта Зеемана. Исследования в очень больших, в частности импульсных [126], магнитных полях, показали, что в них картина упрощается и аномальный эффект Зеемана переходит в нормальный.

Простая планетарная модель не может объяснить ни существования аномального эффекта Зеемана, ни зависимости его от величины поля.

## § 1.6. Спин. Собственный магнитный момент электрона

Как уже говорилось, ряд экспериментальных фактов не объясняется простой планетарной моделью. Гаудсмит и Юленбек предположили, что электрон обладает собственным механическим и магнитным моментом, отвечающим в первоначальной трактовке собственному вращению электрона. Они показали, что влиянием собственного — спинового (от англ. spin — крутиться, вращаться) — момента можно объяснить все рассмотренные выше факты. Было предположено, что спиновый механический момент электрона равен  $p_s = \frac{1}{2} \left( \frac{h}{2\pi} \right)$ , или, по точной формуле,

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \frac{h}{2\pi}, \quad (1.15)$$

где  $s = 1/2$  — спиновое квантовое число. В отличие от орбитального момента,  $s$  не целое, а так называемое полуцелое число.

Проекция спина на некоторое выбранное направление определяется магнитным спиновым числом  $m_s$ , которое может принимать для одного электрона лишь два значения:  $m_s = \pm 1/2$ .

Нетрудно видеть, что взаимодействием спинового магнитного момента с орбитальным можно объяснить появление тонкой структуры спектральных линий.

На рис. 1.3 продемонстрированы сложение спиновых моментов и их пространственное квантование в упрощённой векторной схеме. При наличии одного внешнего электрона возможны два значения проекции его спинового момента на орбитальный. Их взаимодействие приводит

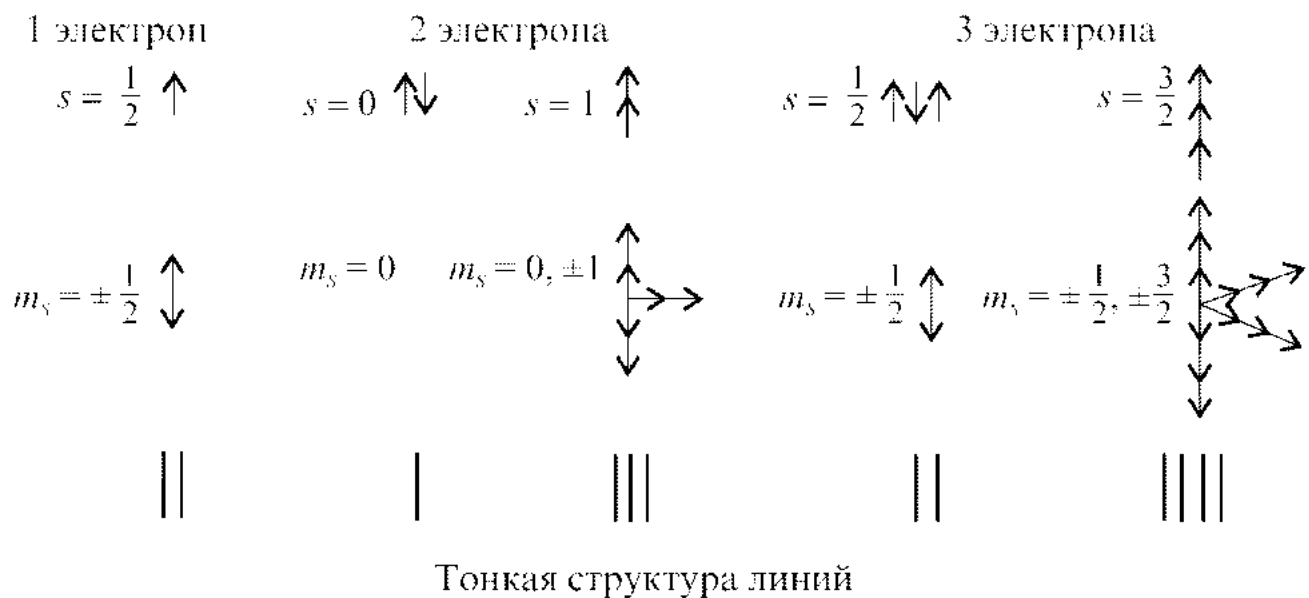


Рис. 1.3. Пространственное квантование спиновых моментов и тонкая структура спектров

к расщеплению каждого уровня с заданным  $l$  на два и появлению дублетов в спектре. При наличии двух электронов может иметь место два случая: их спиновые моменты антипараллельны ( $s = 0$  и  $m_s = 0$  — расщепление отсутствует); спиновые моменты параллельны ( $s = 1$ ,  $m_s = 0, \pm 1$  — каждый уровень расщепляется на три). В спектре этому соответствуют две системы линий — одиночных и тройных. Аналогично получается мультиплетность для случая трёх валентных электронов и т. д.

По результатам расщепления можно выяснить величину проекции спинного магнитного момента электрона. Несмотря на то, что  $m_s$  полуцелое, она всегда составляет целое кратное магнетону Бора:

$$\mu_{sH} = 2m_s\mu_B. \quad (1.16)$$

Это означает, что для спинного момента отношение магнитной составляющей к механической вдвое больше, чем для орбитального (см. (1.3)):

$$\frac{\mu_s}{p_s} = \frac{2\sqrt{s(s+1)}\mu_B}{\sqrt{s(s+1)}h/(2\pi)} = \frac{e}{mc}. \quad (1.17)$$

Введение спина объясняет результаты опытов Штерна и Герлаха. Действительно, хотя валентный электрон в атомах элементов первой группы находится в состоянии  $l = 0$ , он обладает спинным магнитным моментом. Проекция последнего может иметь два значения ( $\mu_H = \pm\mu_B$ ), что вызывает расщепление атомного пучка на два (в полном соответствии с результатами опыта).

Несколько более сложное объяснение эффекта Зеемана мы рассмотрим ниже.

В заключение заметим, что первоначальную наглядную трактовку спинного момента как результата собственного вращения электрона в дальнейшем пришлось отбросить. Такому объяснению противоречит,



в частности, то, что спин одного электрона может иметь только две ориентации в пространстве, а также аномальная величина отношения его магнитного момента к механическому (см. (1.17)). Полное объяснение происхождения спина даётся в релятивистской квантовой механике. Здесь мы не будем его рассматривать. Для нас существенно, что введение спина позволяет получить полностью отвечающие опыту свойства электрона и, следовательно, более полно и правильно, чем в § 1.4, рассмотреть свойства сложных атомов.

## § 1.7. Векторная модель атома

В модели атома, учитывающей спин электрона, энергетическое состояние последнего по-прежнему в основном определяется главным квантовым числом  $n$ . Однако кроме орбитального момента, определяющегося квантовым числом  $l$ :

$$|\mathbf{p}_l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1), \quad (1.18)$$

электрон обладает ещё и собственным спиновым моментом импульса, определяющимся квантовым числом  $s$ :

$$|\mathbf{p}_s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad \left(s = \frac{1}{2}\right). \quad (1.19)$$

Проекции этих моментов на направление внешнего поля  $H$  или внутриатомного поля определяются орбитальным и спиновым магнитными числами:

$$\begin{aligned} p_{lH} &= m_l \hbar \quad (m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l), \\ p_{sH} &= m_s \hbar \quad \left(m_s = \pm \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Магнитные моменты и их проекции, связанные с орбитальным и спиновым моментами импульса, даются формулами

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{\mu}_l| &= \sqrt{l(l+1)} \mu_B; \quad |\boldsymbol{\mu}_s| = 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B; \\ \mu_{lH} &= m_l \mu_B; \quad \mu_{sH} = 2m_s \mu_B. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется четвёркой квантовых чисел —  $n, l, m_l, m_s$ . Каждому главному квантовому числу отвечает  $2n^2$  различных квантовых состояний с различными возможными значениями квантовых чисел  $l, m_l, m_s$ . Модель сложного атома строится по схеме, рассмотренной в § 1.4. Электроны находятся в тех же квантовых состояниях, что и в атоме водорода, и занимают в нормальном состоянии атома низшие энергетические состояния, разрешённые принципом Паули, который теперь формулируется так: в одном квантовом состоянии, определяющемся четвёркой квантовых чисел  $n, l, m_l, m_s$ , может находиться не более одного электрона.

Состояния с различными  $m_l$  и  $m_s$  в первом приближении энергетически равноценны. Состояния с различными  $l$  обладают разной энергией из-за различия в электрическом взаимодействии электронов.

Схема нормальной последовательности квантовых состояний приведена в табл. 1.2.

Таблица 1.2

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

Входящие в таблицу буквы  $s, p, d, f, g$  — общепринятые обозначения состояний с орбитальными квантовыми числами  $l = 0, 1, 2, 3, 4$ . В этих обозначениях состояния электронов в атоме неона, десятом элементе периодической системы Менделеева ( $Z = 10$ ), имеющем полностью заполненные оболочки с главными квантовыми числами  $n = 1$  и  $n = 2$ , записываются как  $(1s^2, 2s^2, 2p^6)$ .

При рассмотрении электронной структуры атомов, находящихся в середине и конце периодической системы элементов, следует учитывать, что из-за взаимодействия электронов состояния с малыми  $n$  и большими  $l$  могут оказаться менее выгодными, чем состояния с большим  $n$ , но меньшим  $l$ . Это приводит к нарушению нормальной последовательности заполнения уровней. Например, состояние с  $n = 3$  и  $l = 2$  энергетически менее выгодно, чем состояние с  $n = 4$  и  $l = 0$ . Вследствие этого у калия, следующего за аргоном ( $Z = 18$ ), имеющим электронную структуру  $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6)$ , начинается постройка не  $3d$ -, а  $4s$ -состояния, и электронная структура 19-го элемента, калия, имеет вид  $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1)$ . Лишь после кальция ( $Z = 20$ ), со скандия ( $Z = 21$ ) начинается достройка  $3d$ -электронного состояния, продолжающаяся до никеля ( $Z = 28$ ), электронная структура которого —  $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^2)$ . С прибавлением ещё одного электрона  $3d$ -оболочка скачком достраивается, в  $4s$ -оболочке остаётся один электрон. Начиная с меди ( $Z = 29$ ), имеющей электронную структуру  $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1)$ , снова в нормальной последовательности идёт постройка  $4s$ - и  $4p$ -оболочек.

Элементы, имеющие частично занятые  $d$ -состояния, носят название переходных. К ним относятся и три ферромагнитных элемента: Fe, Co, Ni.

Ещё менее выгодным, чем  $d$ -состояние, оказывается  $f$ -состояние. Его заполнение начинается с ещё большим запозданием. Электронные

структуры всех элементов периодической системы даны в табл. I приложения.

Следует отметить, что указание состояния каждого отдельного электрона в сложном атоме является условным, так как с точки зрения современной квантовой теории в системе взаимодействующих электронов имеют смысл лишь суммарные квантовые характеристики всей их совокупности.

В сложном атоме векторы механических и магнитных моментов, связанные с отдельными электронами, складываются, образуя суммарный механический и магнитный момент атома. Существует два способа сложения моментов: либо сначала складываются спиновый и орбитальный моменты каждого электрона, а затем их суммарные моменты, образуя общий момент атома; либо отдельно складываются орбитальные моменты всех электронов, образуя суммарный орбитальный момент, и их спиновые моменты, образуя суммарный спиновый момент, и уже в результате сложения полученных результатов находится общий момент атома.

Вследствие малой величины спин-орбитального взаимодействия почти всегда осуществляется второй тип связи между моментами. Вычисление суммарных моментов атома облегчается тем, что как суммарный спиновый, так и суммарный орбитальный моменты полностью застроенных оболочек равны нулю; поэтому следует принимать во внимание лишь электроны, занимающие частично заполненные квантовые состояния с заданными  $l$  и  $n$ . Суммарные спиновые и орбитальные моменты и полный момент атома квантуются так же, как моменты отдельных электронов. Будем характеризовать суммарный орбитальный момент квантовым числом  $L$ , суммарный спиновый момент — числом  $S$  и полный момент — квантовым числом  $J$ . Соответствующие значения моментов импульса имеют вид

$$|\mathbf{P}_L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar; \quad |\mathbf{P}_S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar;$$

$$|\mathbf{P}_J| = \sqrt{J(J+1)} \hbar.$$

Максимально возможное значение числа  $L$  равно сумме квантовых чисел  $l$  для отдельных электронов, входящих в расчёт; минимальное отвечает минимальному значению алгебраической суммы орбитальных чисел  $l$ ; возможны также все промежуточные целочисленные значения  $L$ . Например, если имеется два электрона с квантовыми числами  $l_1 = 2$  и  $l_2 = 1$ , то  $L$  может иметь значения  $L = l_1 + l_2 = 3$ ,  $L = l_1 - l_2 = 1$  и промежуточное значение  $L = 2$ .

Поскольку для отдельного электрона спиновое квантовое число  $s = 1/2$ , максимальное значение суммарного спинового числа равно просто половине количества электронов, входящих в расчёт, а минимальное —  $1/2$  для нечётного количества электронов и нулю для чётного. Например, если имеется два внешних электрона, то  $S = 1/2 + 1/2 = 1$  и  $S = 1/2 - 1/2 = 0$ ; если три, то  $S = 3/2$ ;  $1/2$ .

Суммарное квантовое число определяет момент, получающийся при сложении спинowego и орбитального моментов атома. Его максимальным значением является  $J = L + S$ , а минимальным —  $J = |L - S|$ ; возможны все промежуточные значения, отличающиеся от крайних на целое число. Суммарное квантовое число  $J$  может быть целым или полуцелым в зависимости от значения  $S$ . Например, если  $L = 2$ ,  $S = 1/2$ , то возможны два значения:  $J = 5/2$ ;  $J = 3/2$ , а если  $L = 2$ ,  $S = 1$ , то  $J = 3$ ,  $J = 2$  и  $J = 1$ .

Энергия электронной оболочки атома при заданном главном квантовом числе определяется в основном величиной суммарного орбитального момента, т.е. квантовым числом  $L$ . Отвечающие данному значению  $L$  различные  $J$  соответствуют состояниям с разными ориентациями спина относительно орбитального момента. Их различие по энергии мало, так как оно обусловлено энергией взаимодействия спиновых и орбитальных магнитных моментов, которая много меньше энергии электрического взаимодействия.

Таким образом, различные значения  $J$  при заданном  $L$  дают семейство близко расположенных уровней — тонкую структуру уровней энергии. Количество подуровней, входящих в семейство, очевидно, определяется значением суммарного спинowego числа и равняется  $2S + 1$ . Количество подуровней, отвечающих данному  $L$ , называют мультиплетностью уровня или терма энергии. Последний термин возник в спектроскопии ещё до создания теории атома и сохранился в общем употреблении до сих пор. Для обозначения суммарного орбитального квантового числа общеприняты приведённые ниже буквенные обозначения.

$L$	0	1	2	3	4	5
Буквенные обозначения	$S$	$P$	$D$	$F$	$Q$	$H$

Продemonстрируем полное обозначение уровня (или терма) энергии на следующих примерах.

У натрия имеется один валентный электрон. Следовательно, его суммарный спин  $S = 1/2$ . Если перевести электрон на уровень с  $L = 1$ , то возможны два значения  $J$ :  $3/2$  и  $1/2$ . Эти состояния записываются как

$$3^2P_{1/2}; \quad 3^2P_{3/2},$$

т.е. справа от буквенного обозначения величины  $L$  в виде нижнего индекса приводится значение  $J$ , слева сверху — величина мультиплетности. Перед обозначением терма пишут главное квантовое число (в данном случае 3).

Основное невозбуждённое состояние атома натрия записывается как  $3^2S_{1/2}$ . Хотя оно не расщеплено, поскольку орбитальный момент равен нулю, для симметрии и здесь пишут значок мультиплетности, означающий две возможные ориентации спина.

## § 1.8. Магнитный момент атома. Фактор Ланде

Спиновый и орбитальный магнитные моменты не одинаково связаны с соответствующими механическими моментами (см. (1.3) и (1.17)). Для спинового момента отношение магнитной составляющей к механической вдвое больше, чем для орбитального. Последнее приводит к тому, что векторное сложение  $\mu_S + \mu_L$  даёт суммарный вектор  $\mu$ , находящийся под углом к  $\mathbf{P}_J$  (рис. 1.4). Наличие суммарного механического момента  $\mathbf{P}_J$  с классической точки зрения означает вращение всего атома вокруг оси, параллельной  $\mathbf{P}_J$ . При этом среднее значение перпендикулярной составляющей всех векторов равно нулю; ненулевое значение имеет лишь проекция вектора магнитного момента на направление  $\mathbf{P}_J$ . Величина  $\mu_J$  представляет собой магнитный момент атома. Справедливы следующие равенства:

$$\mu_J = \mu_L \cos(\widehat{\mathbf{P}_L \mathbf{P}_J}) + \mu_S \cos(\widehat{\mathbf{P}_S \mathbf{P}_J}); \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned} \mu_L &= \sqrt{L(L+1)} \mu_B, \\ \mu_S &= 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B; \end{aligned} \quad (1.23)$$

$$\begin{cases} \cos(\widehat{\mathbf{P}_L \mathbf{P}_J}) = \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)}\sqrt{J(J+1)}}, \\ \cos(\widehat{\mathbf{P}_S \mathbf{P}_J}) = \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)}\sqrt{J(J+1)}}. \end{cases} \quad (1.24)$$

Сопоставляя формулы (1.22)–(1.24), получаем

$$\begin{aligned} \mu_J &= \left[ 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \sqrt{J(J+1)} \mu_B = \\ &= g\sqrt{J(J+1)} \mu_B. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Величина

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.26)$$

называется фактором Ланде.

В предельных случаях для чисто орбитального момента  $g = 1$  ( $S = 0, J = L$ ), а для чисто спинового  $g = 2$  ( $L = 0, J = S$ ). Поскольку

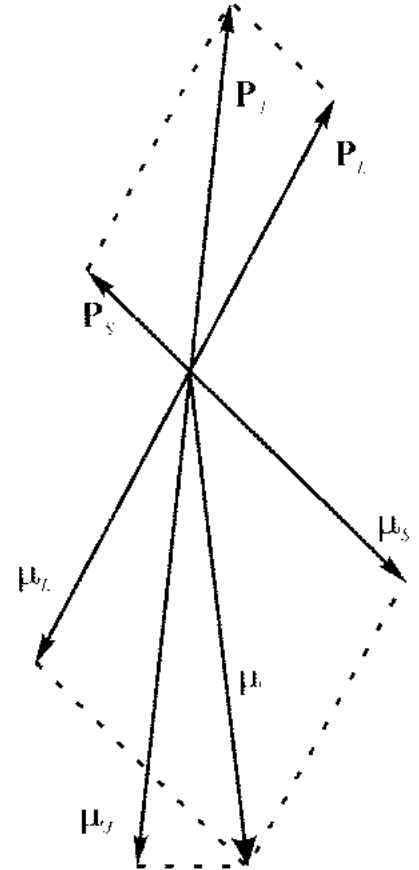


Рис. 1.4. Сложение спиновых и орбитальных моментов

в общем случае  $g$  — не целое число, проекция магнитного момента атома на направление внешнего поля, равная

$$\mu_H = -gm_J\mu_B, \quad \text{где } m_J = J, (J-1), \dots, (-J+1), (-J), \quad (1.27)$$

не является целым кратным  $\mu_B$ .

## § 1.9. Эффект Зеемана

При помещении атома в магнитное поле энергия его взаимодействия с полем равна

$$W_H = -\mu_H H = gm_J\mu_B H, \quad (1.28)$$

а уровень, отвечающий заданному  $J$ , расщепляется на  $2J+1$  подуровней. Если выражать энергетическое смещение уровней в единицах  $\mu_B H$ , то оно будет определяться величиной  $gm_J$ .

Рассмотрим эффект Зеемана на линиях жёлтого дублета натрия. Эти линии связаны с переходами из  $3^2P_{1/2}$ - в  $3^2S_{1/2}$ -состояние (линия  $D_1$ ), и из  $3^2P_{3/2}$ - в то же  $3^2S_{1/2}$ -состояние (линия  $D_2$ ). Характеристики указанных состояний натрия, а также возможные значения  $m_J$  и  $gm_J$  приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Терм	$L$	$S$	$J$	$g$	$m_J$	$gm_J$
$3^2S_{1/2}$	0	1/2	1/2	2	1/2; -1/2	1; -1
$3^2P_{1/2}$	1	1/2	1/2	2/3	1/2; -1/2	1/3; -1/3
$3^2P_{3/2}$	1	1/2	3/2	4/3	3/2; 1/2; -1/2; -3/2	2; 2/3; -2/3; -2

На рис. 1.5 приведена схема расположения уровней и их расщепления в магнитном поле. Как расщепление тонкой структуры (расстояние между  $P_{1/2}$ - и  $P_{3/2}$ -уровнями), так и расщепление в магнитном поле сильно преувеличены по сравнению с расстоянием между  $S$ - и  $P$ -уровнями.

Переходы при отсутствии поля подчиняются правилам отбора  $\Delta L = \pm 1$  и  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Для рассматриваемого случая оба возможных перехода разрешены. В присутствии магнитного поля существенны дополнительные правила отбора:  $\Delta m_J = 0, \pm 1$ ; поэтому не все возможные переходы оказываются разрешёнными. (На рисунке разрешённые переходы показаны вертикальными линиями.) Переходы, отвечающие  $\Delta m_J = 0$ , дают линии с поляризацией, соответствующей  $\pi$ -компоненте нормального эффекта Зеемана для  $\Delta m_l = 0$ . Однако, в отличие от нормального эффекта, они оказываются по-разному смещёнными для разных переходов, поскольку расщепление на верхних и нижних уровнях не одинаково. По этой же причине различно и смещение для  $\sigma$ -компонент, получающихся при переходах, отвечающих  $\Delta m_J = \pm 1$ .

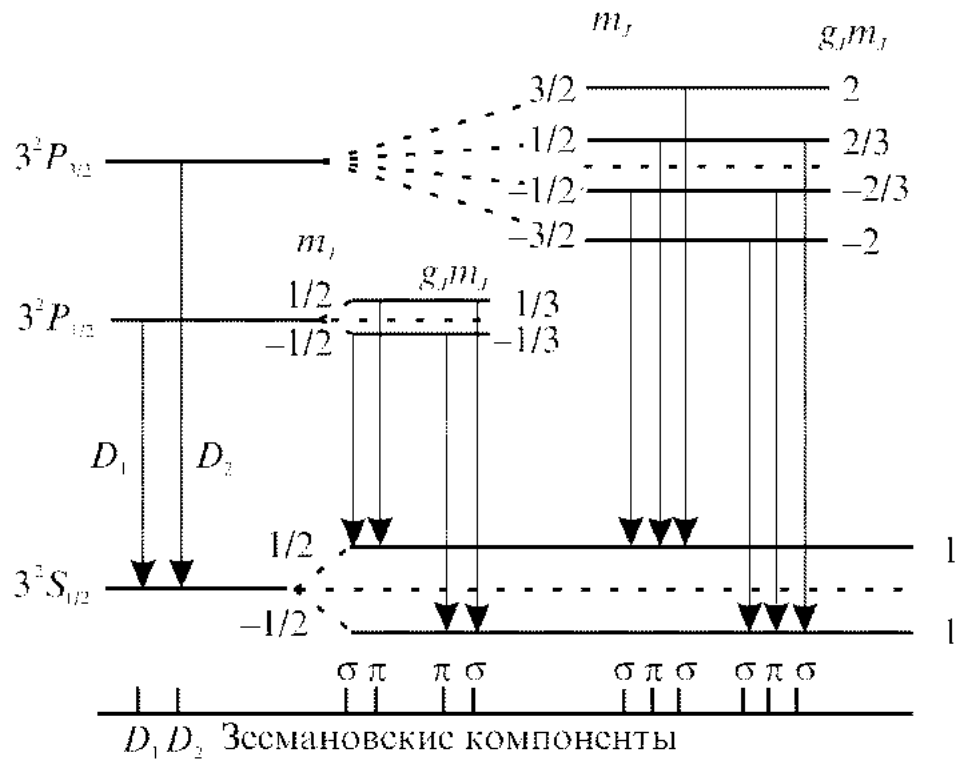


Рис. 1.5. Расщепление уровней в магнитном поле и разрешённые переходы в  $D$ -дублете натрия

Общая картина точно соответствует экспериментальным данным как для натрия [33], так и для других веществ.

Таким образом, причина усложнения эффекта Зеемана — различие в величине расщепления разных уровней, вызванное различием в значениях фактора Ланде.

В сильных магнитных полях картина расщепления линий снова упрощается. Так, например, для жёлтого дублета натрия при полях около  $180\,000$  Э имеет место нормальный эффект Зеемана с нормальным расщеплением  $h\Delta\nu = \mu_B H$ . Для линии лития ( $\lambda = 6708 \text{ \AA}$ ) подобное явление наблюдается уже в поле  $30\,000$  Э. Это явление называется эффектом Пашена–Бака.

Сопоставление данных для различных линий показывает, что эффект Пашена–Бака имеет место при таких полях, при которых расщепление, вызванное полем, существенно больше расщепления тонкой структуры. Для натрия расщепление тонкой структуры составляет  $\Delta\lambda_0 = 6 \text{ \AA}$ , а у упомянутой линии лития  $\Delta\lambda \cong 0,13 \text{ \AA}$ . Энергия взаимодействия орбитального и спинного моментов с внешним полем оказывается больше, чем энергия спин–орбитального взаимодействия. Поэтому можно предположить, что в столь больших полях спин–орбитальная связь разрывается, а орбитальный и спиновый магнитные моменты ориентируются порознь. В результате добавочная энергия атома в поле состоит из двух частей:

$$W_H = W_{HL} + W_{HS} = (m_L + 2m_S)\mu_B H. \quad (1.29)$$

Картина расщепления приведена на рис. 1.6. Верхний двойной  $P$ -уровень расщепляется на пять, отстоящих друг от друга на равные

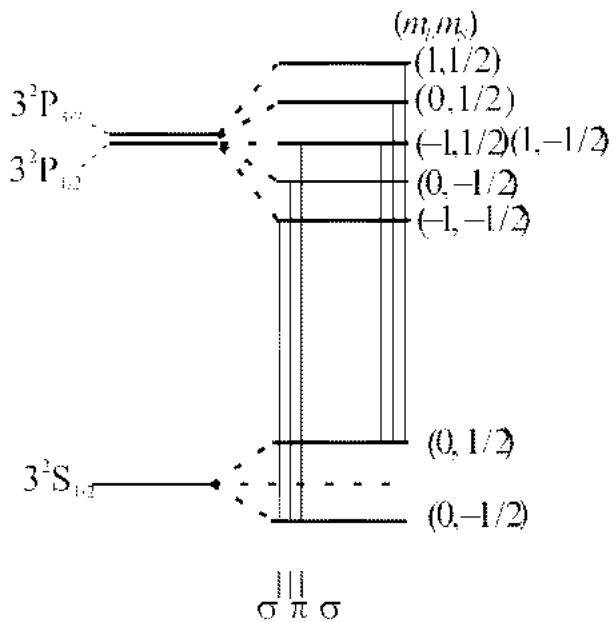


Рис. 1.6. Расщепление уровней  $D$ -дублета натрия в сильном магнитном поле. Эффект Пашена–Бака

взаимодействия спинowego и орбитального моментов позволяют полностью объяснить эффект Зеемана, расщепление тонкой структуры и результаты опытов Штерна и Герлаха.

энергетические интервалы  $\mu_B H$ . Нижний уровень распадается на два, смещённые вверх и вниз относительно первоначального положения на  $\mu_B H$ . В скобках указаны значения магнитных квантовых чисел  $m_l$  и  $m_s$ . Вертикальными линиями показаны разрешённые переходы, подчиняющиеся правилам отбора  $\Delta m_L = 0, \pm 1$  и  $\Delta m_S = 0$ . Как видно из схемы, шесть разрешённых переходов дают лишь три линии: несмещённую  $\pi$ -компоненту ( $\Delta m_L = 0$ ) и две  $\sigma$ -компоненты ( $\Delta m_L = \pm 1$ ), смещённые на величину  $h\Delta\nu = \pm\mu_B H$ .

Таким образом, введение спинowego момента электрона и учёт вза-

## § 1.10. Диамагнетизм электронной оболочки атома

До сих пор мы предполагали, что характер движения электрона в атоме, помещённом в магнитное поле, не меняется, а величина магнитного момента атома не зависит от поля. Энергия атома во внешнем поле сводилась к энергии взаимодействия его магнитного момента как целого с полем или, в больших полях, к энергии взаимодействия с полем отдельно спинowego и орбитального магнитных моментов.

В действительности изменение движения электронов происходит; это приводит к изменению магнитного момента атома. Согласно теореме Лармора при достаточно медленном включении магнитного поля система движущихся зарядов сохраняет неизменным характер движения в системе координат, вращающейся с так называемой ларморовой стотой, равной

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc}, \quad (1.30)$$

или, другими словами, вращается в магнитном поле как целое с угловой частотой  $\omega_L$  [74]. Рассмотрим это явление подробнее на конкретном примере электрона, вращающегося по круговой орбите вокруг ядра с зарядом  $+e$ .



При отсутствии магнитного поля скорость движения электрона определяется равенством

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv_0^2}{r} = m\omega_0^2 r. \quad (1.31)$$

Положим теперь, что электрон движется по той же круговой орбите в присутствии магнитного поля  $\mathbf{H}$ , перпендикулярного плоскости орбиты. Тогда кроме силы притяжения ядром  $-e^2/r^2$  на него будет действовать ещё и сила Лоренца  $-\mathbf{f} = (e/c)[\mathbf{v}\mathbf{H}]$ , а уравнение (1.31) примет вид

$$\frac{e^2}{r^2} \pm \frac{e}{c} \omega r H = m\omega^2 r. \quad (1.32)$$

Знак плюс или минус в (1.32) выбирается в зависимости от направления поля и скорости электрона.

Используя (1.31) и (1.30), можно переписать (1.32) в виде

$$m\omega_0^2 r \mp 2\omega_L \omega m r = m\omega^2 r,$$

или

$$\omega^2 \pm 2\omega_L \omega - \omega_0^2 = 0. \quad (1.33)$$

В условиях движения электрона внутри атома ( $\omega_L \ll \omega_0$ ) действительно получаем  $\omega_L = eH/(2mc)$ .

Из (1.31) следует, что

$$\omega_0 = \frac{e}{r^{3/2} m^{1/2}} = \frac{e}{2mc} \frac{2cm^{1/2}}{r^{3/2}} \simeq \frac{e}{2mc} \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 3 \cdot 10^{-14}}{10^{-12}} \simeq \frac{e}{2mc} \cdot 10^9.$$

Таким образом,  $\omega_L$  будет сравнимо с  $\omega_0$  только в полях  $\sim 10^9$  Э. Следовательно,  $\omega_L \ll \omega_0$  во всех практически достижимых полях и с большой точностью решением уравнения (1.33) является

$$\omega = \omega_0 \mp \omega_L. \quad (1.34)$$

Вычислим изменение энергии вращающегося электрона при включении магнитного поля:

$$\Delta W = \frac{m}{2} r^2 \left[ (\omega_0 \mp \omega_L)^2 - \omega_0^2 \right] = \mp m r^2 \omega_0 \omega_L + m r^2 \omega_L^2, \quad (1.35)$$

а если воспользоваться формулой (1.2)  $\left( \mu = \frac{e}{2c} \omega_0 r^2 \right)$  и ввести обозначение

$$\Delta \mu = \frac{e}{2c} \omega_L r^2, \quad (1.36)$$

то

$$\Delta W = \mp \mu H + \Delta \mu H. \quad (1.37)$$

Первый член формулы (1.37) представляет собой энергию взаимодействия орбитального магнитного момента с внешним полем. В зависимости от ориентации магнитного момента он будет положительным или отрицательным. Второй член представляет собой энергию взаимодействия дополнительного магнитного момента, возникшего из-за

изменения угловой скорости обращения электрона. Он всегда положителен. Это значит, что дополнительный магнитный момент всегда направлен против поля.

К данному явлению можно подойти и с другой точки зрения. При всяком изменении величины магнитного поля возникает вихревое электрическое поле (явление электромагнитной индукции). Это электрическое поле вызывает изменение движения электрона. Согласно правилу Ленца, возникающие изменения движения должны быть такими, чтобы они создавали магнитное поле, противоположное внешнему при его включении, т.е. магнитный момент, направленный против внешнего поля. Вычисления, проведённые таким образом, дают тот же результат, что и выше. С этой точки зрения возникновение дополнительного направленного против поля диамагнитного момента атома оказывается просто следствием явления электромагнитной индукции.

Полученный нами для круговых орбит результат не претерпевает существенных изменений в случае эллиптических орбит, а также при квантовомеханическом рассмотрении. В общем случае в формулу (1.36) следует вместо квадрата радиуса подставить среднее значение квадрата эффективной величины радиуса орбиты, точнее, его проекции на плоскость, перпендикулярную полю.

Поскольку  $\omega_L \ll \omega$ , диамагнитный момент атома  $\Delta\mu$  много меньше орбитального; поэтому в общем случае его присутствие даёт лишь малую поправку. Однако если сумма всех орбитальных и спиновых моментов оболочки равна нулю (например, у инертных газов), он выступает на первый план, так как диамагнитные моменты всех орбит направлены одинаково и складываются.

Таким образом, мы установили, что магнитный момент электронной оболочки атома состоит из орбитальных и спиновых магнитных моментов его электронов. Оба эти момента имеют величину порядка магнетона Бора:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,927 \cdot 10^{-27} \frac{\text{эрг}}{\text{Э}},$$

а их проекции на направление поля целочисленно кратны  $\mu_B$ . Из-за того что для спинового момента отношение магнитной составляющей к механической вдвое больше, чем для орбитального, проекция суммарного момента атома на направление поля в общем случае есть целое кратное произведению магнетона Бора на фактор Ланде. Магнитные моменты заполненных оболочек атома равны нулю, поэтому магнитный момент атома определяется только незаполненными его оболочками.

При помещении атома в магнитное поле вследствие эффекта электромагнитной индукции возникает добавочный диамагнитный момент, направленный против поля.

# ТЕРМОДИНАМИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

## § 2.1. Общие закономерности

В противоположность первой главе, здесь мы будем подходить к изучению магнитных явлений с сугубо макроскопической точки зрения и приведём те сведения о них, которые можно получить из термодинамических соотношений. Предполагается, что читатель знаком с основными соотношениями термодинамики [44, 85]; внимание обращается лишь на особенности этих соотношений, связанные с учётом магнитных явлений.

Из электродинамики известно, что изменение энергии единицы объёма тела в магнитном поле определяется соотношением

$$dW_H = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}), \quad (2.1)$$

а поскольку  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I}$ , то

$$dW_H = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} d\mathbf{H} + \mathbf{H} d\mathbf{I}, \quad (2.2)$$

где  $\mathbf{I}$  — магнитный момент единицы объёма. Он может быть произвольной функцией  $\mathbf{H}$ , однако мы исключим из рассмотрения необратимые процессы (гистерезис) и будем считать  $\mathbf{I}$  однозначной функцией  $\mathbf{H}$  при заданных прочих параметрах ( $T, V$ ). Кроме того, без нарушения общности рассуждений можно считать тело изотропным (т.е.  $\mathbf{I} \parallel \mathbf{H}$ ). Учёт анизотропии приведёт лишь к усложнению ряда формул, не меняя их сущности.

Первый член формулы (2.2) представляет собой энергию магнитного поля в вакууме; поэтому при рассмотрении работы, затрачиваемой на намагничивание тела, он может быть опущен.

Рассмотрим некоторое тело, имеющее объём  $V$  и находящееся при температуре  $T$  в однородном магнитном поле  $\mathbf{H}$ . Его магнитный момент будет равен  $\mathbf{M} = \int_V \mathbf{I} dV$ . Согласно предположению об изотропии  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$ . Работу, совершаемую телом, условимся считать положительной. Тогда она будет состоять из двух частей:  $dA' = p dV$  — работы,

связанной с изменением объёма, и  $dA'' = -H dM$  — работы, связанной с изменением намагничивания. Таким образом, полный элемент работы

$$dA = p dV - H dM, \quad (2.3)$$

а первый закон термодинамики запишется в виде

$$dQ = dU + dA = dU + p dV - H dM,$$

где  $dQ$  — количество тепла, сообщённое телу;  $dU$  — изменение его внутренней энергии.

Задача теории полностью решена, если определены так называемые уравнения состояния тела:

$$\begin{cases} U = U(T, V, H) & \text{— калорическое уравнение состояния;} \\ p = p(T, V, H) & \text{— термическое уравнение состояния;} \\ M = M(T, V, H) & \text{— магнитное уравнение состояния.} \end{cases} \quad (2.4)$$

Какие именно три из шести величин —  $U, p, M, T, V, H$  — считать независимыми переменными, зависит от условий решаемой задачи. Приведённый выше выбор является лишь частным случаем. Следует оговорить, что непосредственно из законов термодинамики нельзя установить вид уравнений состояния; для этого требуются дополнительные предположения.

## § 2.2. Идеальные магнетики

Первое приложение термодинамики к рассмотрению магнитных явлений было осуществлено Ланжевенем.

Согласно второму закону термодинамики приращение энтропии

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dA}{T} = \frac{dU + p dV}{T} - \frac{H}{T} dM \quad (2.5)$$

является полным дифференциалом. Ланжевен предположил, что существуют вещества, у которых не только  $dS$ , но и входящие в формулу (2.5) слагаемые

$$dS' = \frac{dU + p dV}{T} \quad \text{и} \quad dS'' = -\frac{H}{T} dM$$

являются полными дифференциалами.

Тогда из определения полного дифференциала следует, что коэффициент при  $dM$  должен быть функцией только  $M$ , то есть

$$\frac{H}{T} = f(M), \quad \text{или} \quad M = f\left(\frac{H}{T}\right). \quad (2.6)$$

Иначе говоря, намагниченность однозначно определяется отношением магнитного поля к температуре. При малых полях  $M \sim H$ ;  $I = \kappa H$  и, следовательно,

$$\kappa = \frac{C}{T}, \quad (2.7)$$

то есть магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. Подобные тела действительно существуют в природе. Зависимость типа (2.7) была впервые установлена Кюри, поэтому формула (2.7) носит название закона Кюри.

Тела, магнитные свойства которых определяются формулами (2.6) и (2.7), называются идеальными парамагнетиками. Разумеется, эти формулы действительны далеко не всегда. При внимательном исследовании оказывается, что даже для тел, свойства которых, по-видимому, определяются указанными соотношениями, последние выполняются лишь приблизительно, и свойства идеальных парамагнетиков примерно так же относятся к свойствам реальных веществ, как свойства идеальных газов к свойствам реальных. Это особенно ясно прослеживается при рассмотрении сущности приведённых выше формальных предположений.

Действительно, если  $dS' = \frac{dU + p dV}{T}$  — полный дифференциал, то внутренняя энергия и давление не зависят от намагниченности, а уравнения состояния имеют вид

$$U = U(T, V); \quad p = p(T, V); \quad M = f\left(\frac{H}{T}\right). \quad (2.8)$$

Поскольку внутренняя энергия не зависит от намагниченности, энергией взаимодействия между магнитными моментами атомов можно пренебречь.

### § 2.3. Магнето-термические и магнето-калорические соотношения

Как уже говорилось, без дополнительных предположений термодинамика не может дать вид уравнений состояния. Однако она может указать ряд полезных связей между величинами. Преимуществом этих соотношений является то, что они не связаны с какими-либо ограничивающими предположениями.

При рассмотрении термодинамических явлений широко используются так называемые термодинамические потенциалы. Напомним определения некоторых из них при отсутствии магнитного поля.

Внутренняя энергия  $dU = T dS - p dV$ ;  $U = U(S, V)$ . Свободная энергия  $F = U - TS$ ;  $dF = -S dT - p dV$ ;  $F = F(T, V)$ .

Термодинамический потенциал  $\Phi = U - TS + pV$ ;  $d\Phi = -S dT + V dp$ ;  $\Phi = \Phi(T, p)$ .

В присутствии магнитного поля

$$dU = T dS - p dV + H dM. \quad (2.9)$$

Аналогом величины  $pV$  является величина  $HM$ . В соответствии с этим определим термодинамический потенциал в присутствии поля:

$$\Phi = U - TS + pV - HM; \quad d\Phi = -S dT + V dp - M dH. \quad (2.10)$$

Поскольку  $\Phi$  — функция состояния, а  $d\Phi$  — полный дифференциал, то

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{pH}; \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{TH}; \quad M = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right)_{Tp}. \quad (2.11)$$

Продифференцировав соотношения (2.11), можно составить уравнения, связывающие производные. Например,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{pT} = \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right); \quad \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{TH} = -\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right),$$

откуда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{TH}.$$

Аналогично получаются и другие соотношения:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{pT} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{TH}; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{TH} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pH}; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{Tp} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH}. \end{cases} \quad (2.12)$$

## § 2.4. Теплоёмкость

Как известно, при отсутствии магнитного поля различаются две теплоёмкости: теплоёмкость при постоянном объёме ( $C_V$ ) и теплоёмкость при постоянном давлении ( $C_p$ ). Величина  $C_p$  почти всегда больше, чем  $C_V$ , поскольку при нагревании при постоянном давлении тепло тратится не только на изменение внутренней энергии тела, но и на работу против внешних сил, действующих на тело. В присутствии магнитного поля возникает два новых параметра — магнитный момент тела  $M$  и магнитное поле  $H$ . В результате, если опыт производится, например, при постоянном давлении, надо различать два новых вида теплоёмкости.

Теплоёмкость при постоянном намагничивании и постоянном давлении даётся выражением

$$C_{pM} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{pM} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pM}, \quad (2.13)$$

а теплоёмкость при постоянном поле и постоянном давлении — выражением

$$C_{pH} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{pH} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pH}. \quad (2.14)$$

Очевидно, что первая из них ( $C_{pM}$ ) не отличается от теплоёмкости при отсутствии поля, поскольку работа намагничивания

$$dA'' = -H dM = 0.$$

Во втором случае часть тепла тратится на работу намагничивания ( $dA'' \neq 0$ ); соответственно соотношение между теплоёмкостями  $C_{pM}$  и  $C_{pH}$  аналогично соотношению между  $C_p$  и  $C_V$  при отсутствии магнитного поля.

Вычислим разность теплоёмкостей  $C_{pH}$  и  $C_{pM}$ . Будем считать, что независимыми являются переменные  $p, T, H$ , а энтропию  $S$  представим как сложную функцию:  $S = S[T, p, M(p, T, H)]$ . Тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Hp} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pM} + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{pT} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{pT} \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{pT}, \quad \text{а согласно (2.12)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH}.$$

Отсюда

$$C_{pH} - C_{pM} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{Hp} - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pM} = T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH}^2 \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{pT}. \quad (2.15)$$

Поскольку  $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{pT} > 0$ , для большинства веществ  $C_{pH} - C_{pM} > 0$ ; лишь в случае  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} = 0$  имеет место равенство  $C_{pH} - C_{pM} = 0$ .

## § 2.5. Особенности термодинамического поведения некоторых магнетиков

Рассмотрим свойства так называемых классических диамагнетиков, у которых  $M = -aH$ , где  $a = \text{const}$  и не зависит от температуры и давления.

Приращение внутренней энергии при намагничивании тела составляет

$$dU' = H dM \equiv H d(-aH) \equiv -aH dH = M dH = -dA''. \quad (2.16)$$

Отсюда, если  $dV = 0$  и  $dU = dU'$ , имеем

$$dQ = dU + p dV - H dM = M dH - H dM = 0, \quad (2.17)$$

т. е. при намагничивании классических диамагнетиков работа совершается телом за счёт внутренней энергии без участия внешних источников тепла. Процесс намагничивания одновременно является и адиабатическим, и изотермическим.

В общем случае последнее неверно. Если процесс намагничивания вести при постоянной температуре, то происходит выделение или поглощение тепла, т. е. изменение энтропии, а если вести его адиабатически (при постоянной энтропии), то изменяется температура тела.

Рассмотрим адиабатический процесс ( $dS = \frac{dQ}{T} = 0$ ). Будем считать, что независимыми являются переменные  $T$ ,  $p$  и  $H$ , а  $S = S(p, T, H)$ . Поскольку  $dS$  — полный дифференциал, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{pH} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{HT} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{pT} dH = 0. \quad (2.18)$$

Используя (2.12) и (2.14), получаем

$$C_{pH} \frac{\partial T}{\partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pH} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} dH = 0. \quad (2.19)$$

Для процесса при постоянном давлении ( $dp = 0$ )

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{Sp} = -\frac{T(\partial M/\partial T)_{pH}}{C_{pH}}. \quad (2.20)$$

Для классических диамагнетиков  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} = 0$  и  $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{Sp} = 0$ . Для парамагнитных тел  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{pH} < 0$  и  $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{Sp} > 0$ , т. е. у парамагнетиков, намагничиваемых без притока тепла, должно наблюдаться повышение температуры, а при размагничивании — её понижение.

Последний эффект — понижение температуры при адиабатическом размагничивании — используется для получения очень низких температур ( $10^{-2} \div 10^{-3}$  К). Это явление будет подробно рассмотрено в четвёртой главе.

## § 2.6. Вычисление магнитного момента тела

Если известен термодинамический потенциал  $\Phi$  системы, то магнитный момент можно вычислить по формуле (2.11). Однако термодинамика непосредственно не даёт сведений о виде термодинамического потенциала. Для его вычисления надо прибегнуть к статистической физике [44], устанавливающей связь между макроскопическими величинами и свойствами отдельных частиц, и использовать свойства атомов, исследованные нами в предыдущей главе.

Для выяснения указанной связи воспользуемся принципом Больцмана, согласно которому вероятность нахождения частицы в состоянии с энергией  $\varepsilon$  пропорциональна  $e^{-\varepsilon/(kT)}$ . Предположим, что принцип Больцмана сохраняет свою силу и для частиц, энергия которых квантуется. Пусть имеется совокупность невзаимодействующих атомов, электронные оболочки которых могут находиться в состояниях, характеризующихся квантовыми числами  $j$  с энергией  $\varepsilon_j$ . Вероятность состояния с этой энергией пропорциональна  $W_j \sim e^{-\varepsilon_j/(kT)}$ . Если данной  $\varepsilon_j$  отвечает несколько квантовых состояний  $q_j$ , то, очевидно, вероятность состояния с энергией  $\varepsilon_j$  также будет пропорциональна и числу этих состояний:  $W_j \sim q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}$ .



Если мы хотим определить абсолютное значение вероятности, то её надо нормировать так, чтобы сумма вероятностей всех значений энергии была равна единице. Этому условию удовлетворяет формула

$$W_j = \frac{q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_j q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}. \quad (2.21)$$

Величина

$$Z = \sum_j q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)} \quad (2.22)$$

называется статистической суммой.

Воспользуемся формулой (2.21) для вычисления среднего значения составляющей магнитного момента атома, параллельной полю.

Изменение энергии атома в магнитном поле равно

$$\delta \varepsilon_j = \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial H} dH = -\mu_{jH} dH, \quad (2.23)$$

где  $\mu_{jH}$  — составляющая магнитного момента атома в направлении поля в состоянии с квантовым числом  $j$  ( $j$  условно есть совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние).

Среднее значение магнитного момента атома в направлении поля

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_H &= \sum_j \mu_{jH} W_j = - \sum_j \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial H} W_j, \\ - \sum_j \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial H} W_j &= \frac{\sum_j \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial H} q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}}{\sum_j q_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}} = kT \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Окончательно получаем

$$M_H = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial H} \right)_{pT} = N \bar{\mu}_H = NkT \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z). \quad (2.25)$$

Формула (2.25) является основной в наших дальнейших вычислениях при рассмотрении магнитных свойств вещества.

Пользуясь следующей из (2.25) связью между  $\Phi$  и  $Z$ :  $\Phi = -NkT \ln Z$ , можно из (2.11) получить значение энтропии:

$$S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{pH} = Nk \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z). \quad (2.26)$$

Наш вывод не является строгим. В частности, формула Больцмана лишь в некоторых предельных случаях применима к квантованным системам. Однако окончательный результат — выражение (2.25) — не изменяется при точном выводе. В большинстве нужных нам приложений формула Больцмана справедлива, и можно пользоваться выражением (2.22) для статистической суммы.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

## § 3.1. Источники магнитного поля

Одним из самых широко распространённых источников магнитного поля является соленоид. В однослойном и достаточно длинном соленоиде поле однородно и связано с силой тока в обмотке соотношением

$$H = 0,4\pi \frac{N}{l} i, \quad (3.1)$$

где  $l$  — длина соленоида в см;  $N$  — число витков;  $i$  — ток в А. Более точная формула для поля на оси соленоида, учитывающая его конечную длину и толщину обмотки, существенно сложнее:

$$H = 0,4\pi \frac{N}{l} i \left[ \frac{l/2 + x}{2(b-a)} \ln \frac{b+s_2}{a+s_1} + \frac{l/2 - x}{2(b-a)} \ln \frac{b+r_2}{a+r_1} \right]. \quad (3.2)$$

Здесь  $x$  — расстояние по оси от середины соленоида;  $2a$  и  $2b$  — внутренний и наружный диаметры обмотки соленоида соответственно (рис. 3.1);

$$s_1^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2} + x\right)^2; \quad r_1^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2} - x\right)^2;$$

$$s_2^2 = b^2 + \left(\frac{l}{2} + x\right)^2; \quad r_2^2 = b^2 + \left(\frac{l}{2} - x\right)^2.$$

Поле соленоида спадает к краям. В тех случаях, когда необходимо удлинить область однородного поля, на края соленоида наматывают дополнительные обмотки (на рис. 3.1 они показаны пунктиром).

Без специальных мер охлаждения в соленоидах удаётся получать поля  $200 \div 400$  Э. В соленоидах с водяным охлаждением обычно получают поля до нескольких тысяч эрстед. При дальнейшем увеличении поля затраты энергии становятся столь велики, что поля выше нескольких тысяч эрстед выгоднее получать другим способом — в электромагнитах.

Схема одной из конструкций электромагнита показана на рис. 3.2. Основой электромагнита являются железное ярмо и сердечники, на которые одеты катушки, создающие поле. Роль железного сердечника

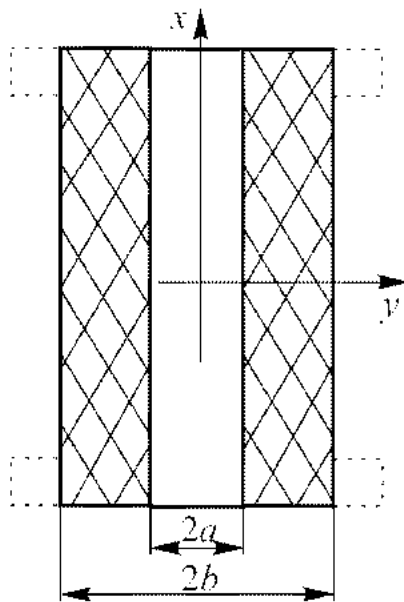


Рис. 3.1. Соленоид

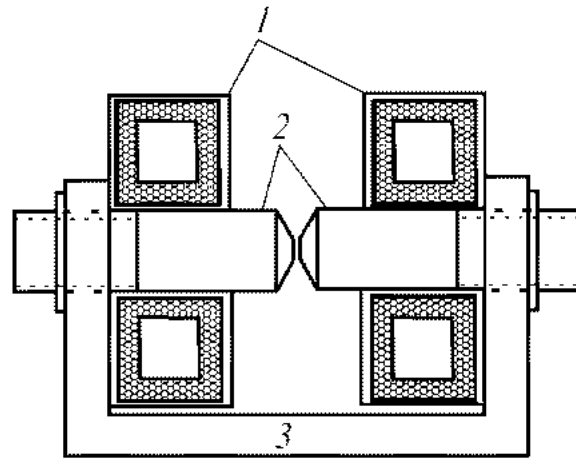


Рис. 3.2. Схема электромагнита: 1 — обмотки; 2 — сердечники; 3 — ярмо

в электромагните ясна из следующих рассуждений: магнитная восприимчивость железа весьма велика, поэтому достаточно очень небольших полей для того, чтобы создать в нём индукцию  $B_{\text{Fe}}$  до  $10^4$  Э.

В силу условия непрерывности нормальной составляющей индукции, в воздушном зазоре она будет такой же, как и в железе. В воздухе  $B_{\text{в}} = H_{\text{в}}$ . Таким образом, в воздушном зазоре достигается поле в тысячи эрстед. Источником поля в электромагните, как и в соленоиде, является магнитное поле тока в катушках; величина поля определяется интегральным соотношением Максвелла:

$$\oint H_l dl = \frac{4\pi}{c} \int_s j_n ds = \frac{4\pi}{c} Ni. \quad (3.3)$$

Однако из-за наличия железа поле на большей части  $l_{\text{Fe}}$  контура интегрирования сильно ослаблено и

$$\oint H_l dl \cong H_{\text{в}} l_{\text{в}}. \quad (3.4)$$

Если  $l_{\text{в}}$  меньше размера катушек ( $2l_{\text{к}}$ ), то мы получаем усиление поля по сравнению с полем  $H_{\text{к}}$ , которое можно создать в тех же катушках без железа.

Если  $i$  выражать в амперах, то поле, созданное катушками в воздушном зазоре электромагнита, даётся формулой

$$H_{\text{в}} \sim \frac{4\pi}{10} \frac{N}{l_{\text{в}}} i. \quad (3.5)$$

Поле в тех же катушках без железа

$$H_{\text{к}} = \frac{4\pi}{10} k \frac{N}{2l_{\text{к}}} i, \quad (3.6)$$

где  $k$  — коэффициент, зависящий от формы катушек. Он может быть вычислен по формуле (3.2). В практически важных случаях  $0,6 < k < 0,8$ . Таким образом, максимально возможный выигрыш в величине поля составляет  $H_B/H_K \sim 2l_K/(kl_B)$ .

Формула (3.5) справедлива до тех пор, пока поле в железе ничтожно мало по сравнению с полем в воздушном зазоре. Магнитная восприимчивость железа быстро уменьшается при индукциях  $B > 10\,000$  Гс. Для повышения максимального поля в зазоре наконечники электромагнита делают коническими. Благодаря такой форме наконечников индукция в большей части сердечника сохраняется на уровне  $B < 10\,000$  Гс и удаётся почти в полной мере сохранить полученное от использования железа преимущество вплоть до полей  $(15 \div 20) \cdot 10^3$  Э. Правда, при этом объём железа существенно увеличивается по сравнению с объёмом, в котором создаётся поле.

При полях выше  $20 \cdot 10^3$  Э индукция в зазоре становится больше индукции насыщения, что приводит к быстрому росту потребляемой мощности и снижению выигрыша, получаемого за счёт железа. В результате в большинстве мощных магнитов, применяемых в лабораториях, максимальные поля составляют  $\sim 30\,000$  Э.

Подобные магниты имеют следующие типичные характеристики: при весе ярма 1 т и зазоре  $l_B = 2$  см в объёме  $V = 50$  см<sup>3</sup> получаются поля  $20\,000$  Э при мощности 1,5 кВт и  $28\,000$  Э при мощности 8 кВт.

В магните Французской академии наук в Париже было получено поле в  $70\,000$  Э. Вес ярма этого магнита  $\sim 8$  т, а поле указанной величины создавалось в объёме  $V \cong 15$  см<sup>3</sup>.

Для полей выше  $40\,000$  Э преимущество, возникающее при использовании железа, незначительно и приходится опять возвращаться к соленоидам. Мощность, которую необходимо затратить для получения в соленоиде поля определённой величины, даётся формулой

$$W = A \frac{\rho a H^2}{\eta}. \quad (3.7)$$

Здесь  $W$  — джоулево тепло, выделяющееся в обмотке соленоида, Вт;  $\rho$  — удельное сопротивление, Ом/см;  $a$  — внутренний радиус соленоида, см;  $\eta$  — коэффициент заполнения обмотки;  $A$  — безразмерный коэффициент, зависящий от конструкции катушки (отношений  $\beta = l/(2a)$  и  $\alpha = b/a$ ; см. рис. 3.1).

Для практически интересных случаев  $\beta = 2 \div 8$ ,  $\alpha = 3 \div 6$ , а величина  $A = 36 \div 40$ .

Расчёт по формуле (3.7) показывает, что при  $a \cong 1$  см для создания поля  $H = 10^5$  Э требуется мощность  $10^3$  кВт, а при  $H = 3 \cdot 10^5$  Э  $W \cong 10^4$  кВт.

В 1939 г. Биттеру удалось преодолеть трудности, связанные с охлаждением катушек [175], и получить поле в  $10^5$  Э в объёме, имеющем диаметр 3 см и длину 10 см, при затрате мощности в 1700 кВт. С тех пор построено несколько таких установок. Например, Международная

лаборатория сильных магнитных полей (г. Гренобль, Франция) имеет электромагнит, в котором достигается поле в 200 000 Э. Однако из-за больших величин необходимых мощностей подобные установки до сих пор мало распространены.

Достаточно перспективным является получение больших магнитных полей в катушках, охлаждённых до весьма низких температур. Так, удельное сопротивление чистой меди при температуре кипения жидкого водорода ( $T = 20,4$  К) в 1000 раз меньше, чем при комнатной; соответственно в 1000 раз уменьшается и мощность, выделяющаяся в катушке. Подобным образом в 1957 г. были получены поля  $\sim 70\,000$  Э с продолжительностью существования в несколько минут [209]. Однако достигнутое на данный момент по этому пути преимущество в затрате энергии невелико из-за малого КПД машин для ожижения водорода.

В последнее время магнитные поля всё чаще стараются получать с помощью соленоидов из сверхпроводников.

При изготовлении соленоида из сверхпроводника затраты энергии на поддержание поля равны нулю, так как джоулевы потери отсутствуют. Однако сверхпроводимость разрушается при превышении некоторого значения  $H_{\text{крит}}$  магнитного поля, называемого критическим  $H_{\text{крит}}$ . Применение соленоидов из сверхпроводников до последнего времени ограничивалось малыми значениями критических полей; например, при 4 К у свинца  $H_{\text{крит}} \cong 570$  Э, у ниобия  $H_{\text{крит}} \sim 2000$  Э.

На сегодняшний день найден ряд сплавов и соединений с существенно большими критическими полями. На практике наиболее широко применяются сплав Nb–Zr и соединение Nb<sub>3</sub>Sn. Из них изготавливаются соленоиды, дающие поля до 120 кЭ [36]. Препятствием к широкому распространению этих соленоидов является высокая цена материала.

Таким образом, достигнутый в настоящее время предел величины стационарных магнитных полей составляет  $\sim 100\,000$  Э.

В 1924 г. Капица [125] указал, что если создавать магнитные поля в течение короткого промежутка времени, то даже при очень большой мощности общая величина энергии, выделяющейся в катушке в виде джоулева тепла, окажется невелика и теплоёмкости катушки будет достаточно для того, чтобы её температура за время импульса не превысила допустимого предела. При таком импульсном режиме основная часть энергии источника переходит непосредственно в энергию магнитного поля в объёме катушки. При продолжительности импульса  $\tau \sim 10^{-2}$  с Капице удалось получить поля до  $3 \cdot 10^5$  Э. Основными проблемами при получении столь мощных импульсных магнитных полей являются создание источников энергии, обладающих достаточным запасом энергии и способностью отдавать её в короткое время, и конструирование катушки, способной выдержать механические напряжения, которые возникают в ней в столь мощных полях. Капица применял три источника энергии: конденсаторы, специально

сконструированные аккумуляторы и динамомашину. Им было установлено, что наиболее удачным источником энергии для импульсов продолжительностью  $10^{-2}$  с являются динамомшины со специально сконструированной обмоткой с малым внутренним сопротивлением (так называемый ударный генератор). Якорь ударного генератора при разомкнутой цепи раскручивается мотором и по достижении нужного числа оборотов замыкается на катушку. При замыкании цепи ротор резко тормозит и  $\sim 10\%$  его кинетической энергии используется для создания поля в катушке.

В последнее время в качестве источника энергии чаще всего применяют конденсаторы. Уже удалось получить поле  $\sim 10^6$  Э в импульсе продолжительностью  $\tau \sim 10^{-5}$  с [196].

Следует отметить, что и по отношению к импульсным полям охлаждение до низких температур даёт существенные преимущества. При низких температурах возрастают прочность чистых металлов и отношение  $c/\rho$  их теплоёмкости к удельному сопротивлению. Рост величины  $c/\rho$  (для чистой меди  $c/\rho$  при 20 К в 30 раз больше, чем при 300 К) позволяет увеличить длительность импульса. Таким образом были получены поля в несколько сот килоэрстед с длительностью импульса в несколько десятых секунды в катушках из простой медной проволоки [99].

### § 3.2. Макроскопические характеристики магнитных свойств вещества и основные методы их измерения

При изучении магнитных свойств тела в стационарных магнитных полях задача сводится к определению его магнитного момента и зависимости последнего от величины магнитного поля, температуры и т. д.

При заданных внешних параметрах следует определить вид функции

$$\mathbf{I} = f(\mathbf{H}), \quad (3.8)$$

где  $\mathbf{I}$  — магнитный момент единицы объёма. В изотропном случае  $\mathbf{I} \parallel \mathbf{H}$ , поэтому можно, опуская знаки вектора, записать

$$I = \kappa H. \quad (3.9)$$

Коэффициент  $\kappa$  называется объёмной магнитной восприимчивостью или просто магнитной восприимчивостью; в общем случае  $\kappa$  является функцией поля. В качестве примера на рис. 3.3 приведена зависимость  $\kappa = f(H)$  для ферромагнетиков. Соотношение между макроскопическими величинами, характеризующими состояние изотропного тела, имеет вид

$$B = H + 4\pi I = (1 + 4\pi \kappa)H = \mu H, \quad (3.10)$$

где  $B$  — индукция, определяющая среднюю величину сил, действующих на движущийся в намагниченном теле заряд;  $\mu = 1 + 4\pi \kappa$  — магнитная проницаемость. (В анизотропном случае формулу (3.10)

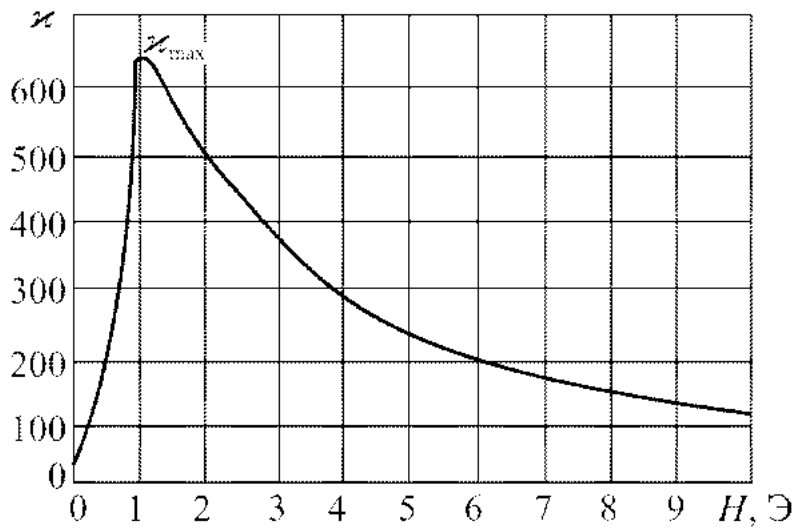


Рис. 3.3. Зависимость магнитной восприимчивости ферромагнетика от поля

надо писать в векторном виде, а величины  $\mu$  и  $\kappa$  — тензоры второго ранга).

В абсолютной системе единиц размерности  $B$ ,  $H$  и  $I$  одинаковы:

$$[B] = [H] = [I] = [M^{1/2}L^{-1/2}t^{-1}], \quad (3.11)$$

а  $\kappa$  и  $\mu$  безразмерны. Однако единицы измерения носят различные наименования:  $H$  измеряется в эрстедах,  $B$  и  $I$  — в гауссах. Как известно, система единиц, в которой  $B$ ,  $H$  и  $I$  были выражены выше, называется системой CGSM. Мы как правило будем пользоваться так называемой симметричной гауссовой системой единиц, в которой магнитные величины выражаются в CGSM, а электрические — в CGSE. Отклонения (как в начале этой главы) будут каждый раз отдельно оговариваться. Теперь в уравнениях, связывающих электрические и магнитные величины, появится электродинамическая постоянная — скорость  $c$  света в вакууме. Например, закон электромагнитной индукции примет вид

$$E = -\frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt}.$$

В настоящее время международным соглашением принята единая система единиц СИ. В ней, наряду с массой  $M$ , длиной  $L$  и временем  $t$ , в число основных величин входит сила тока  $i$ . В СИ индукция  $B$  измеряется в единицах, носящих название тесла ( $1 \text{ Т} = 10^4 \text{ Гс}$ ), а магнитное поле и намагниченность — в амперах на метр ( $1 \text{ А/м} = 1/79,5775 \text{ Э}$ ). Таким образом, в этой системе единиц размерности магнитной индукции и магнитного поля не одинаковы:

$$[B] = [Mt^{-2}i^{-1}]; \quad [H] = [L^{-1}i].$$

В результате приходится ввести не имеющее физического смысла понятие магнитной проницаемости вакуума —  $\mu_0$ . Величина  $\mu_0$  имеет размерность

$$[\mu_0] = [LMt^{-2}i^{-2}]$$

и измеряется в единицах генри на метр:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} = 1,256\,637 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}.$$

Уравнения, связывающие индукцию и поле, в этом случае приобретают вид

$$B = \mu_0 \mu H = 1,256\,637 \cdot 10^{-6} \mu H = 1,256\,637 \cdot 10^{-6} (H + 4\pi I).$$

Величина  $\mu_a = \mu_0 \mu$  носит название абсолютной магнитной проницаемости, а величина  $\mu$ , совпадающая с  $\mu$  в формуле (3.10), называется относительной магнитной проницаемостью.

В уравнения, описывающие электрические величины, войдёт диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon_0$ . В результате из уравнений электромагнитного поля в некоторых случаях выпадет скорость света  $c$ , однако в них войдут две новые константы,  $\mu_0$  и  $\epsilon_0$ , не имеющие физического смысла.

Таким образом, система СИ в применении к учению о магнетизме имеет ряд недостатков по сравнению с симметричной гауссовой системой, и мы ограничимся указанием связи величин в системе СИ с гауссовой, которой пользуются в подавляющем большинстве монографий.

В практике измерений, кроме основного понятия безразмерной величины магнитной восприимчивости единицы объёма, пользуются и несколько изменёнными понятиями.

Поскольку определить с большой точностью массу тела легче, чем объём, результаты измерений часто выражают не в виде объёмной ( $\kappa$ ), а в виде массовой ( $\kappa_\rho$ ) восприимчивости:

$$\kappa_\rho = \frac{1}{\rho} \kappa, \quad (3.12)$$

где  $\rho$  — плотность вещества.

При сравнении магнитных свойств разных тел целесообразно сравнивать магнитные моменты, приходящиеся на 1 г·моль вещества. Соответственно вводят молярную восприимчивость:

$$\kappa_m = m \kappa_\rho = \frac{m}{\rho} \kappa = V_m \kappa, \quad (3.13)$$

где  $m$  — молекулярный вес;  $V_m$  — молярный объём.

По значениям  $\kappa$  вещества можно разделить на три группы:

I	II	III
$\kappa < 0$	$\kappa > 0$	$\kappa > 0$
$ \kappa  \ll 1$	$ \kappa  \ll 1$	$ \kappa  > 1$
(диамагнетики)	(парамагнетики)	(ферромагнетики)

Конечно, подобная характеристика только по знаку и абсолютной величине восприимчивости груба; она не указывает на физическую сущность явлений.



С точки зрения измерительной техники вещества можно ещё более грубо разделить на два класса: слабомагнитные, у которых  $|\chi| \ll 1$ , и вещества с большей восприимчивостью —  $\chi > 1$ .

При исследовании первой группы веществ основной трудностью является измерение малой величины магнитного момента. Почти все методы, применяемые для изучения свойств слабомагнитных тел, основаны на измерении силы, действующей на тело в неоднородном магнитном поле (см. § 3.3). При большой восприимчивости магнитный момент тела достаточно велик и его можно измерить более грубыми методами. Для этого используют или явление электромагнитной индукции (баллистический метод), или взаимодействие магнитного момента тела с магнитной стрелкой (магнитометрический метод).

При исследовании свойств тел с большой восприимчивостью основной трудностью является определение истинной величины поля, действующего на тело. Эта трудность вызвана тем, что при большой намагниченности и ограниченных размерах тела на него, кроме поля, созданного внешним источником, оказывает влияние поле, созданное поверхностными магнитными зарядами на границе тела (рис. 3.4).

Обозначим через  $H_e$  поле, созданное внешними источниками, а через  $H_\infty$  — созданное поверхностными магнитными зарядами на границе тела. Действующее на тело суммарное поле равно

$$H = H_e + H_\infty. \quad (3.14)$$

Поле, созданное поверхностными зарядами, тем больше, чем больше намагниченность тела, и направлено против вектора его магнитного момента (рис. 3.4). Поэтому можно написать

$$H_\infty = -NI. \quad (3.15)$$

Формула (3.15) строго справедлива лишь в случае, когда тело имеет форму эллипсоида вращения. Тогда размагничивающее поле  $H_\infty$  однородно по всему его объёму, а величина  $N$ , называемая размагничивающим фактором, зависит только от отношения осей эллипсоида. Для тел, форма которых отличается от эллипсоида вращения, размагничивающее поле  $H_\infty$  неоднородно и нелинейно зависит от величины намагниченности; поэтому для них, строго говоря, нельзя пользоваться формулой (3.15). Несмотря на это, на практике её можно с достаточной точностью применять для расчёта поля в центральной части цилиндрического образца. При этом, однако, необходимо помнить, что величина  $N$  для цилиндра зависит не только от формы, но и от магнитной восприимчивости  $\chi$  образца.

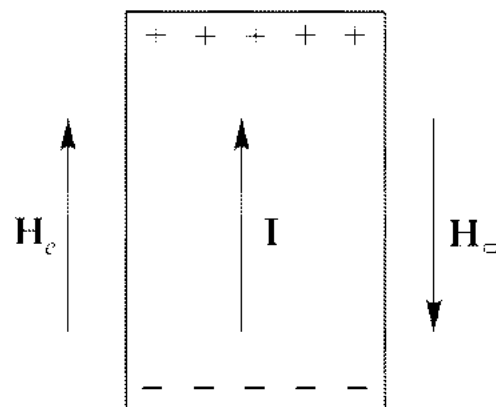


Рис. 3.4. Схема возникновения размагничивающего поля

В табл. 3.1 приведены значения размагничивающего фактора для вытянутых эллипсоидов и цилиндров.

Таблица 3.1

Отношение длины к диаметру ( $l/d$ )	$N$		
	Эллипсоид	Цилиндр	
		$\mu = \infty$	$\mu = 100$
0	$4\pi = 12,58$	$4\pi$	$4\pi$
1	4,19	3,39	3,39
2	2,18	1,76	1,76
5	0,701	0,503	0,5
10	0,255	0,216	0,2
20	0,0848	0,0755	0,05
50	0,0181	0,0162	0,006
100	0,0054	0,0045	—
500	0,00030	0,00018	—
1000	0,000082	0,000045	—

Влияние размагничивающего поля при исследовании свойств ферромагнитных материалов с большой восприимчивостью весьма велико. В самом деле,

$$H = H_e - NI = H_e - N\kappa H, \quad (3.16)$$

откуда

$$H = \frac{1}{1 + \kappa N} H_e. \quad (3.17)$$

Для железа  $\kappa \cong 1000$ ; таким образом, даже для  $k = 100$  величина  $\kappa N = 5$  и истинное поле, действующее на ферромагнетик, в шесть раз отличается от внешнего.

Методы исследования свойств тел, обладающих большой восприимчивостью, а также способы исключения влияния их формы будут рассмотрены в § 3.4.

### § 3.3. Методы измерения восприимчивости слабомагнитных тел

Как уже говорилось, большинство методов исследования свойств слабомагнитных тел основано на измерении сил, действующих на них в неоднородном поле. Энергия тела в магнитном поле равна

$$U = - \int H dM = -\Delta V \int H dI = -\Delta V \int_0^H H \kappa dH = -\frac{1}{2} \kappa H^2 \Delta V, \quad (3.18)$$

откуда

$$f_x = -\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{1}{2} \Delta V \kappa \frac{\partial}{\partial x} (H^2) = \Delta V \kappa H \frac{\partial H}{\partial x}. \quad (3.19)$$

Метод, непосредственно основанный на использовании формулы (3.19), был предложен Фарадеем, а затем широко применялся Кюри и рядом других исследователей. Его преимуществом является небольшое количество необходимого для измерения вещества, а недостатком — необходимость измерения не только величины поля, но и производной от неё по координате.

На рис. 3.5 схематически показана зависимость величин  $H$ ,  $\partial H/\partial x$  и  $H\partial H/\partial x$  от координаты для одной из используемых форм полюсов. Как видно из рисунка, величина произведения  $H\partial H/\partial x$  имеет довольно резкий максимум в точке  $x = x_0$ , поэтому наиболее выгодным для измерений является помещение тела в эту точку. Для того чтобы погрешности от неточности определения местоположения тела были наименьшими, желательно иметь широкий максимум произведения  $H\partial H/\partial x$ . Он достигается специальным выбором формы полюсов. Однако затруднения в точном определении производной  $\partial H/\partial x$  столь велики, что обычно рассматриваемый метод употребляется как относительный. Сравниваются величины сил, действующих на тела с известной и искомой восприимчивостью, а из их отношения вычисляется неизвестная восприимчивость. Различные модификации метода Фарадея преимущественно отличаются способом измерения сил, действующих на тело. Для измерения силы применяются обычные микроаналитические весы, крутильные весы и различные модификации пружинных весов.

Остроумный способ исключения погрешностей, связанных с неточным помещением тела в точку  $x_0$ , был использован Кюри и Шенево. Они перемещали магнит относительно образца, подвешенного на крутильных весах, и определяли максимальное отклонение весов, т. е.

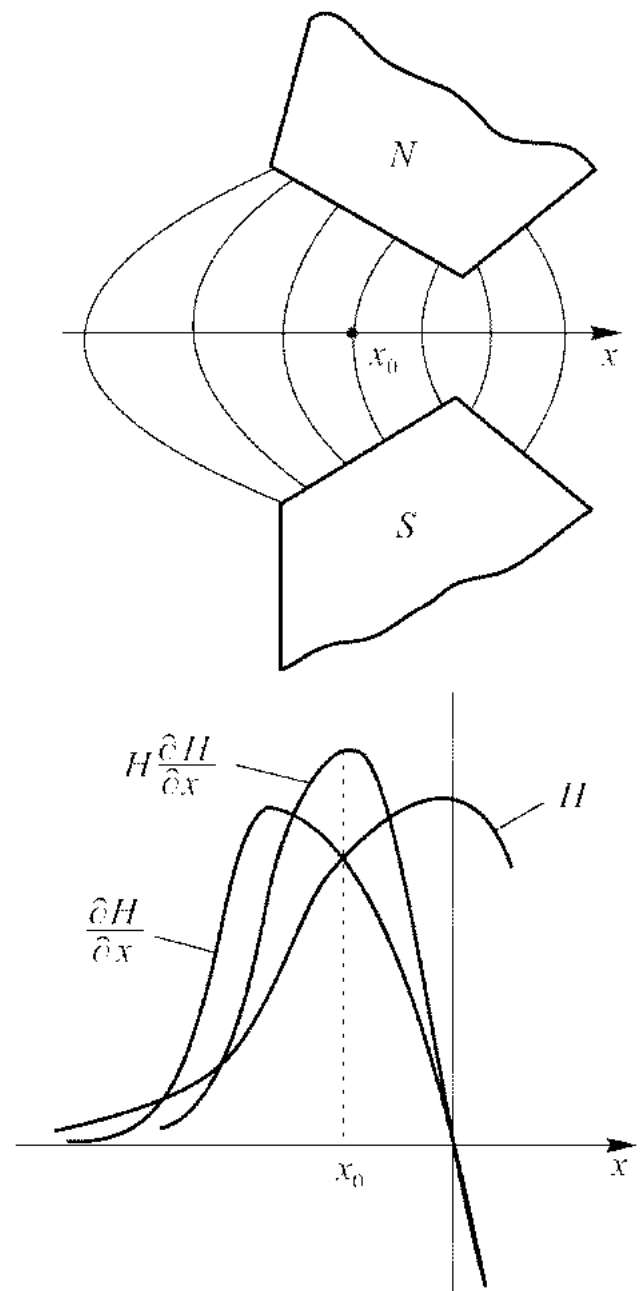


Рис. 3.5. Метод Фарадея. Распределение поля

максимальную силу, действующую на образец (рис. 3.6). Очевидно, что максимальное значение силы получится в момент, когда образец будет проходить точку максимума произведения  $H \partial H / \partial x$ .

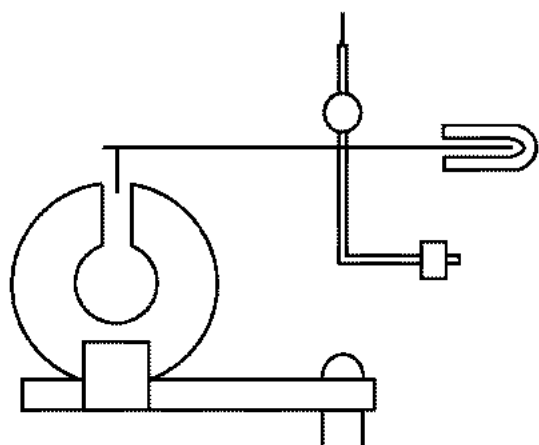


Рис. 3.6. Метод Кюри–Шенево

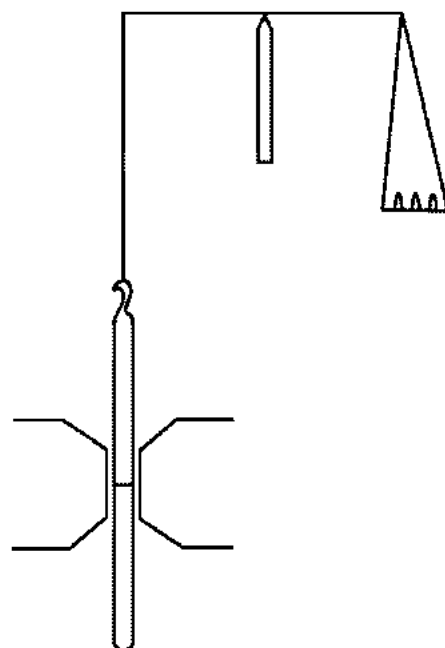


Рис. 3.7. Метод Гуи

Гуи разработал метод, в котором применяются образцы значительных размеров, так что уже нельзя, как в методе Фарадея, считать поле на протяжении образца неизменным. Суммарная сила, действующая на образец, в этом случае определяется интегралом из формулы (3.19) по объёму образца. Схема одного из вариантов метода Гуи показана на рис. 3.7. Образец занимает нижнюю часть пробирки, помещённой между полюсами электромагнита. Пробирка расположена симметрично относительно полюсов; при достаточно точном её изготовлении действующая на неё суммарная сила равна нулю. Верхний конец образца находится между полюсами в области однородного поля. Направим ось  $x$  вдоль оси образца. Обозначим координаты верхнего и нижнего концов образца через  $x_1$  и  $x_2$ , значения поля в этих точках — через  $H_1$  и  $H_2$ , а площадь поперечного сечения образца — через  $S$ . В результате интегрирования (3.19) получаем

$$F_x = \int_V \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} dV = \int_{x_2}^{x_1} \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} S dx = \frac{1}{2} \kappa S (H_1^2 - H_2^2). \quad (3.20)$$

Таким образом, нам нужно знать значения поля только в двух точках, а если образец имеет достаточную длину и в (3.20) можно пренебречь  $H_2^2$ , то даже в одной точке. В качестве измерителя силы в методе Гуи обычно используются микровесы. Этот метод обладает хорошей чувствительностью. Результаты измерений слабо реагируют на небольшие смещения образца. Точность измерений в основном определяется правильностью его формы. Недостатком данного метода

являются сравнительно большие размеры образцов. При обработке результатов измерений необходимо иметь в виду, что если они производятся не в вакууме, то в формулы (3.19) и (3.20) следует вместо  $\kappa$  подставить  $\kappa - \kappa_1$ , где  $\kappa_1$  — магнитная восприимчивость среды, в которой производятся измерения (например, воздуха).

Существенным фактором, искажающим результаты измерений, может оказаться наличие даже небольшого количества ферромагнитных примесей. Доказательством их отсутствия является независимость измеренного значения восприимчивости от величины поля. При небольшом изменении измеренных значений можно исключить влияние примесей, экстраполируя результаты измерений к бесконечно большому полю.

### § 3.4. Методы исследования тел с большой восприимчивостью

При исследовании свойств тел с большой восприимчивостью наибольшее распространение получил так называемый баллистический метод. В этом методе для измерения используется явление электромагнитной индукции. На образец надевается катушка, соединённая с гальванометром. При изменении намагниченности образца изменяется поток  $\Phi$ , пронизывающий катушку, и в ней возникает ЭДС электромагнитной индукции  $E$ . Если время, в течение которого изменяется намагниченность, мало по сравнению с периодом гальванометра, то отброс последнего будет пропорционален

$$\int E dt = k \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} dt = k(\Phi_2 - \Phi_1). \quad (3.21)$$

Таким образом, отброс гальванометра пропорционален изменению потока магнитной индукции в образце.

Баллистический метод можно применять и для исследования слабомагнитных тел с восприимчивостью вплоть до  $\kappa = 10^{-4}$ . При столь малых значениях  $\kappa$  точность измерений определяется чувствительностью гальванометра.

При исследовании ферромагнитных тел главной трудностью является, влияние размагничивающего поля (см. § 3.2).

Наиболее совершенные результаты получаются при использовании образцов в виде тороидов (или колец). В этом случае размагничивающее поле равно нулю. Рассматриваемый метод был теоретически обоснован и применён для измерений кривой намагничивания А.Г. Столетовым в 1872 г. Типичная схема баллистических измерений на кольцевых образцах показана на рис. 3.8. На кольцо наматываются две обмотки. Образец намагничивается полем, создаваемым первичной обмоткой  $P$ , витки которой равномерно распределены по его длине. Ключи

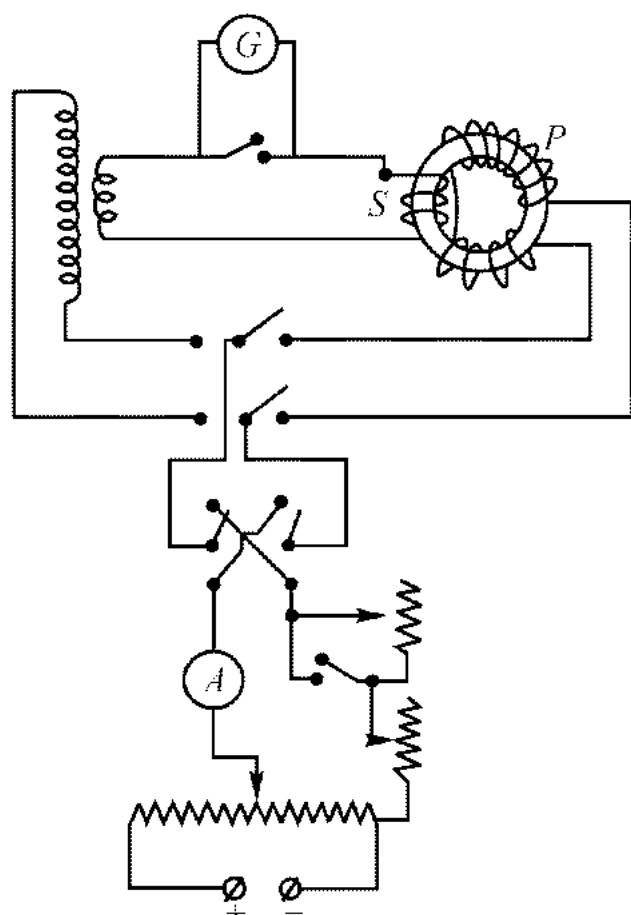


Рис. 3.8. Схема баллистической установки

шения влияния размагничивающего поля их концы замыкают ярмом из мягкого железа; такое устройство носит название пермеаметра. Принципиальная схема пермеаметра показана на рис. 3.9. Концы образца  $O$  замкнуты ярмом  $Я$ . Магнитное поле создается обмоткой  $\omega_1$ . Индукция в образце измеряется баллистическим методом с помощью обмотки  $\omega_2(B)$ . В такой магнитной цепи нельзя вычислить поле, намагничивающее образец, и его приходится определять экспериментально. Определение поля основано на условии непрерывности его тангенциальной составляющей. Согласно этому условию поле вблизи поверхности образца в воздухе равно полю внутри образца; расположив тонкую катушку  $\omega_2(H)$  вблизи поверхности образца, можно баллистическим методом измерить величину поля.

При всех измерениях с ферромагнетиками нужно иметь в виду, что индукция в образце зависит от его предыстории. Поэтому следует

и реостаты в схеме питания позволяют устанавливать нужное значение тока и скачком изменять его на заданную величину. Вторичная обмотка  $S$  обычно состоит из большого количества плотно уложенных на образце витков тонкой проволоки. Она соединена с гальванометром и градуировочной катушкой, надетой на центральную часть так называемого нормального соленоида. Последний представляет собой достаточно длинную однослойную катушку, поле в которой можно с хорошей точностью вычислять по формуле (3.1). Изменяя ток в «нормальном соленоиде», мы можем определить постоянную в формуле (3.21).

Для массовых испытаний кольцевая форма образца неудобна. Поэтому используются прямые образцы, а для умень-

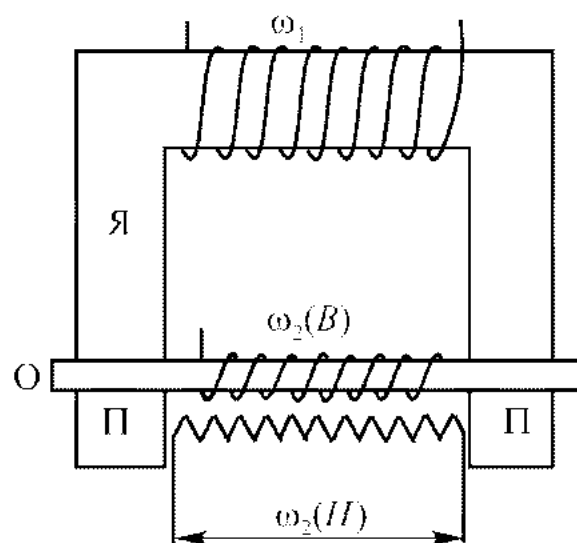


Рис. 3.9. Схема пермеаметра

принимать меры к тому, чтобы начальное состояние образца было точно известно. Обычно в качестве последнего либо выбирают полностью размагниченное состояние, либо намагничивают образец до насыщения.

Вторым широко используемым методом является магнетометрический. Он основан на отклонении маленькой магнитной стрелки под влиянием магнитного момента образца. Для исключения влияния внешних полей применяют астатический магнетометр, схема которого показана на рис. 3.10. В приборе, изображённом на рис. 3.10, две стрелки с равными магнитными моментами укрепляются одна под другой на одном подвесе. Стрелки направлены в противоположные стороны. Образец, длина которого приблизительно равна расстоянию между стрелками, располагается параллельно оси подвеса. Каждый из полюсов образца сообщает магнитной стрелке крутящий момент, причём направления моментов совпадают. Образец намагничивается соленоидом  $M_1$ .

Для компенсации влияния на подвижную систему поля соленоида  $M_1$  с противоположной стороны устанавливается соленоид  $M_2$ , расположение которого подбирается так, чтобы при отсутствии образца включение тока в соленоидах  $M_1$  и  $M_2$  не вызывало отклонения стрелок. Измерения большей частью ведутся компенсационным методом. Для этого внутрь соленоида  $M_2$  помещают компенсирующую катушку, размеры которой приблизительно совпадают с размерами образца. Компенсирующую катушку располагают симметрично образцу относительно оси подвеса магнитной системы. Измеряется ток, необходимый для компенсации влияния образца на магнитную систему. При этом магнитный момент катушки оказывается приблизительно равным магнитному моменту образца. Чувствительность магнетометрического метода больше, чем баллистического. Он позволяет измерять магнитные свойства тонких проволок и плёнок. Однако точность этого метода невелика, поскольку измерения принципиально ведутся в открытой магнитной цепи и положение полюсов образца не вполне определено.

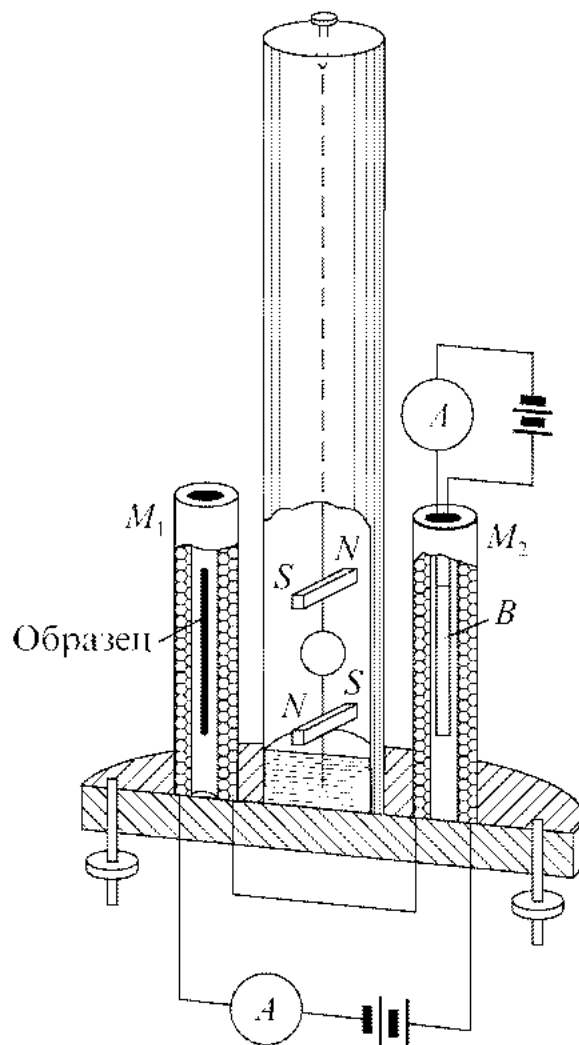


Рис. 3.10. Схема астатического магнетометра

В заключение рассмотрим сущность методов измерения анизотропии магнитной восприимчивости. В анизотропном случае восприимчивость представляет собой тензор второго ранга. Если поместить тело, имеющее форму сферы, в однородное магнитное поле, то оно будет стремиться установиться таким образом, чтобы параллельно полю оказалась расположена кристаллографическая ось с наибольшим значением восприимчивости. Если отклонить тело от положения равновесия и измерить момент действующей на него силы, то можно определить разность главных значений его восприимчивостей. Этот метод был использован Акуловым для измерения энергии анизотропии ферромагнетиков (см. § 10.4). Он применяется для исследования анизотропии как сильно-, так и слабомагнитных тел. В последнем случае влияние формы тел мало, поэтому их не обязательно делать круглыми или цилиндрическими.

В настоящей главе мы рассмотрели лишь некоторые наиболее распространённые методы измерений. Более подробные сведения содержатся в книгах Кифера [37] и Чечерникова [84].



## ПАРАМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

### § 4.1. Классическая теория Ланжевена

Ланжевен рассматривал парамагнитное вещество как совокупность невзаимодействующих друг с другом магнитных стрелок с магнитным моментом  $\mu_0$ . Энергия взаимодействия магнитного момента  $\mu_0$  с внешним полем равна

$$\varepsilon = -\mu_0 H \cos \vartheta. \quad (4.1)$$

Подход Ланжевена к взаимодействию магнитного момента с полем являлся классическим (его работа появилась в 1905 г.), поэтому согласно его модели магнитный момент может принимать все возможные ориентации, а угол  $\vartheta$  — различные значения от 0 до  $\pi$ . Тогда вместо статистической суммы в формуле (2.25) будет фигурировать интеграл, а поскольку энергия взаимодействия зависит лишь от ориентации магнитного момента, можно сразу произвести интегрирование по всем координатам, кроме  $\vartheta$ . Обозначим оставшуюся часть статистического интеграла, зависящую от ориентации магнитного момента, через

$$O(T, H) = \int_0^\pi e^{\mu_0 H \cos \vartheta / (kT)} \cdot 2\pi \sin \vartheta d\vartheta. \quad (4.2)$$

После интегрирования получаем

$$O(T, H) = 4\pi \frac{kT}{\mu_0 H} \frac{e^{\mu_0 H / (kT)} - e^{-\mu_0 H / (kT)}}{2} = 4\pi \frac{kT}{\mu_0 H} \operatorname{sh} \frac{\mu_0 H}{kT}. \quad (4.3)$$

В соответствии с формулой (2.25) магнитный момент единицы объёма равен

$$I = \frac{N}{V} kT \frac{\partial}{\partial H} \ln O(T, H) = \frac{N}{V} \mu_0 \left[ \operatorname{cth} \left( \frac{\mu_0 H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_0 H} \right]. \quad (4.4)$$

Функция

$$L\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) = \operatorname{cth} \left( \frac{\mu_0 H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_0 H} \quad (4.5)$$

носит название функции Ланжевена.

В следующем параграфе мы рассмотрим поведение такой модели парамагнетика в малых полях.

## § 4.2. Свойства парамагнетиков в малых полях

Малыми, очевидно, следует считать поля, при которых энергия взаимодействия магнитного момента с полем мала по сравнению с энергией теплового движения, или, иначе говоря, аргумент функции Ланжевена  $x = \mu_0 H / (kT) \ll 1$ .

В таком случае функцию Ланжевена можно разложить в ряд:

$$L(x) = \operatorname{cth}(x) - \frac{1}{x} = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots - \frac{1}{x} \cong \frac{x}{3}. \quad (4.6)$$

Подставляя это разложение в формулу (4.4), получаем

$$I = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_0 H}{3kT}. \quad (4.7)$$

Отсюда магнитная восприимчивость

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{N}{V} \frac{\mu_0^2}{3kT}. \quad (4.8)$$

Формула (4.8) представляет собой широко известный экспериментальный закон, открытый Кюри в 1895 г. При сравнении с экспериментом следует, однако, учитывать, что мы рассматривали лишь магнитную восприимчивость, созданную ориентацией постоянных магнитных моментов атомов, и не останавливались на индуцированных магнитных моментах, которые, впрочем, значительно меньше (см. § 1.10).

Рассмотрим, как изменится формула (4.8) при учёте квантовых явлений. В соответствии с выражениями гл. 1 магнитный момент атома  $\mu_0 = g\sqrt{J(J+1)} \mu_B$ , где

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

Очевидно, что квантовая формула должна иметь вид, аналогичный классической формуле (4.8). Конечно, входящий в неё коэффициент  $1/3$  может измениться. Однако оказывается, и при точном квантовомеханическом выводе этот коэффициент сохраняется. После подстановки значений  $\mu_0$  в формулу (4.8) получаем

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{J(J+1)g^2\mu_B^2}{3kT}. \quad (4.9)$$

## § 4.3. Сравнение с экспериментом.

### Пары щелочных металлов.

### Соли редкоземельных элементов

Формулу (4.9) естественно было бы применить для вычислений магнитных характеристик. Однако оказывается, что число возможных объектов сравнения весьма невелико, так как большинство газов имеет многоатомные молекулы; одноатомны лишь пары металлов и инертные

газы. Магнитный момент атомов инертных газов равен нулю, а упругость паров большинства металлов имеет заметную величину только при высоких температурах. Таким образом, доступными для наблюдений объектами являются лишь пары некоторых металлов. Например, для калия в пределах температур  $600 \div 800^\circ\text{C}$  упругость пара составляет  $0,5 \div 40$  мм рт. ст. Хотя измерения восприимчивости при таких низких давлениях достаточно трудны, они были проведены. В результате оказалось, что восприимчивость подчиняется закону Кюри, а её численное значение  $\chi_a = 0,38/T$ . Терм основного состояния калия —  $2^2S_{1/2}$ ; в соответствии с этим формула (4.9) принимает вид

$$\chi_a = \frac{N\mu_B^2}{kT} = \frac{0,372}{T}.$$

Таким образом, мы имеем хорошее согласие расчётных значений с результатами измерения. Подобное согласие наблюдается и для других исследованных металлов.

Дорфман (1924 г.), а затем Хунд (1925 г.) обратили внимание на то, что в силу особенности строения электронной оболочки редкоземельных элементов некоторые их соли представляют собой подходящий объект для сравнения с теорией магнитной восприимчивости идеального газа магнитных моментов. Это объясняется следующими обстоятельствами. У редкоземельных элементов происходит застройка  $4f$ -оболочки (см. табл. П.1). У трёхвалентных ионов редкоземельных элементов магнитный момент будет определяться свойствами незастроенной  $f$ -оболочки; например, магнитные свойства такого соединения, как  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , будут определяться магнитным моментом трёхвалентных ионов празеодима. Магнитный момент, принадлежащий  $f$ -оболочке, экранирован от воздействия соседних атомов заполненными  $5s$ -,  $5p$ -оболочками ионов празеодима; с другой стороны, магнитные взаимодействия ионов последнего невелики, поскольку они находятся на значительном расстоянии друг от друга.

Таким образом, магнитные свойства солей редкоземельных элементов будут действительно подобны свойствам газа магнитных стрелок; разумеется, при сравнении теории с экспериментом нужно учесть квантовую природу магнитного момента и сравнивать результаты опыта с формулой (4.9). Для определения входящих в формулу (4.9) величин надо знать терм основного состояния ионов. В табл. 4.1 приведены данные о квантовых характеристиках основного состояния трёхвалентных ионов редкоземельных элементов и результаты определения эффективного момента иона в единицах магнетона Бора. Данные об основном состоянии получены из соответствующих спектров редкоземельных элементов.

Экспериментальные данные и результаты вычислений по формуле (4.9), предложенной Хундом, графически представлены на рис. 4.1. Как видно из таблицы и рисунка, формула (4.9) в общем хорошо отражает экспериментальные данные, однако в двух случаях (для

Таблица 4.1

Ион	Число 4 <i>f</i> -элек- тронов	Терм основного состояния	<i>S</i>	<i>L</i>	<i>J</i>	<i>g</i>	$\mu_0/\mu_B$ по (4.9)	$\mu_0/\mu_B$ по (4.10)	$\mu_0/\mu_B$ эксперим. значение
La <sup>3+</sup>	0	<sup>1</sup> <i>S</i> <sub>0</sub>	0	0	0	—	0	0	0
Ce <sup>3+</sup>	1	<sup>2</sup> <i>F</i> <sub>5/2</sub>	1/2	3	5/2	6/7	2,54	2,56	2,4
Pr <sup>3+</sup>	2	<sup>3</sup> <i>H</i> <sub>4</sub>	1	5	4	4/5	3,58	3,62	3,5
Nd <sup>3+</sup>	3	<sup>4</sup> <i>J</i> <sub>9/2</sub>	3/2	6	9/2	8,11	3,62	3,68	3,5
Pm <sup>3+</sup>	4	<sup>5</sup> <i>J</i> <sub>4</sub>	2	6	4	3/5	2,68	2,83	—
Sm <sup>3+</sup>	5	<sup>6</sup> <i>H</i> <sub>5/2</sub>	5/2	5	5/2	2/7	0,84	1,6	1,5
Eu <sup>3+</sup>	6	<sup>7</sup> <i>F</i> <sub>0</sub>	3	3	0	—	0	3,45	3,6
Gd <sup>3+</sup>	7	<sup>8</sup> <i>S</i> <sub>7/2</sub>	7/2	0	7/2	2	7,94	7,94	8,0
Tb <sup>3+</sup>	8	<sup>7</sup> <i>F</i> <sub>6</sub>	3	3	6	3/2	9,72	9,7	9,5
Dy <sup>3+</sup>	9	<sup>6</sup> <i>H</i> <sub>15/2</sub>	5/2	5	15/2	4/3	10,65	10,6	10,7
Ho <sup>3+</sup>	10	<sup>5</sup> <i>J</i> <sub>8</sub>	2	6	8	5/4	10,61	10,6	10,3
Er <sup>3+</sup>	11	<sup>4</sup> <i>J</i> <sub>15/2</sub>	3/2	6	15/2	6/5	9,58	9,6	9,5
Tu <sup>3+</sup>	12	<sup>3</sup> <i>H</i> <sub>6</sub>	1	5	6	7/6	7,56	7,6	7,3
Yb <sup>3+</sup>	13	<sup>7</sup> <i>F</i> <sub>7/2</sub>	1/2	3	7/2	8/7	4,54	4,5	4,5
Lu <sup>3+</sup>	14	<sup>1</sup> <i>S</i> <sub>0</sub>	0	0	0	—	0	0	0

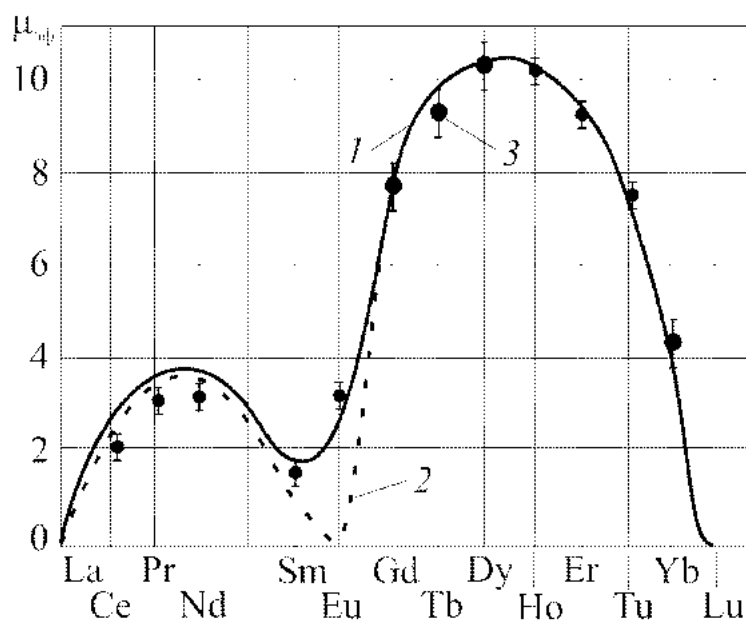


Рис. 4.1. Эффективные магнитные моменты ионов редкоземельных элементов: 1 — теория Хунда; 2 — теория Ван Флека; 3 — эксперимент

Sm<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>) имеет место большое расхождение. Причина подобного расхождения видна из рис. 4.2, на котором представлена схема уровней ионов Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>.

При выводе формулы (4.9) предполагалось, что все ионы данного элемента находятся в своём низшем энергетическом состоянии,

и согласно этому вычислялась величина магнитного момента. Однако подобное предположение строго верно лишь при абсолютном нуле. При температурах, отличных от абсолютного нуля, некоторая часть атомов будет находиться в возбуждённых состояниях. Вероятность осуществления такого состояния определяется формулой Больцмана и пропорциональна  $e^{-\varepsilon_j/(kT)}$ , где  $\varepsilon_j$  — разность энергий возбуждённого и нормального состояний. Как видно из рис. 4.2, для ионов празеодима и тербия разность энергий между первым возбуждённым и нормальным состояниями столь велика, что вероятность осуществления возбуждённых состояний при комнатной температуре ничтожно мала. Для самария и особенно европия вероятность существования возбуждённых состояний при комнатной температуре уже не столь мала.

Вычисление магнитной восприимчивости с учётом вероятностей существования возбуждённых состояний было произведено Ван Флеком. Полученная им формула имеет вид

$$\chi_p = \frac{N}{V} \frac{\sum_J \left\{ g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)/3kT + b_J \right\} (2J+1) e^{-\varepsilon_J/(kT)}}{\sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/(kT)}}. \quad (4.10)$$

Если исключить член  $b_J$ , то формула Ван Флека (4.10) будет представлять собой просто суммирование формул Хунда (4.9) по всем состояниям с учётом вероятности осуществления возбуждённых состояний. Полученное Ван Флеком выражение для  $b_J$  сложно, и мы его здесь не приводим. В табл. 4.1 и на рис. 4.1 содержатся результаты вычислений по формуле (4.10). Как видно, они достаточно точно отражают экспериментальные данные. Таким образом, формула (4.10) является обобщением (4.9) для случая слабых полей; в общем случае температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнетиков отличается от закона Кюри. К счастью, в большинстве приложений разность энергий между двумя низшими  $J$ -состояниями велика по сравнению с  $kT$ , так что можно пользоваться более простой формулой Хунда. Тепловое возбуждение атомов и молекул является лишь одной из причин, приводящих к отклонению от закона Кюри. Ниже мы рассмотрим некоторые другие причины подобного отклонения.

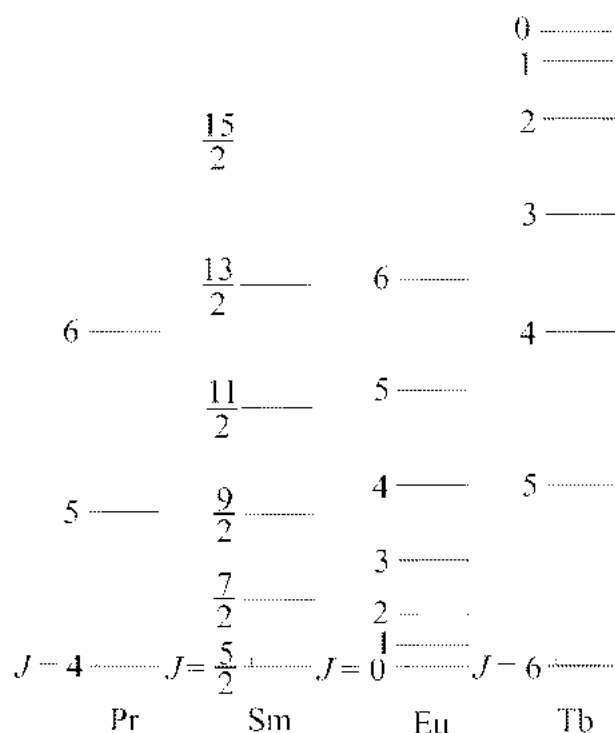


Рис. 4.2. Схемы энергетических уровней некоторых ионов редкоземельных элементов

## § 4.4. Магнитные свойства ионов переходных элементов и влияние поля кристаллической решётки

Кроме редкоземельных (от La ( $Z = 57$ ) до Lu ( $Z = 71$ )) в периодической системе есть ещё четыре группы элементов, у которых происходит достройка незаполненных внутренних слоёв:

1) группа железа — от Sc ( $Z = 21$ ) до Ni ( $Z = 28$ ) — заполняется  $3d$ -оболочка;

2) группа палладия — от Y ( $Z = 39$ ) до Pd ( $Z = 46$ ) — заполняется  $4d$ -оболочка;

3) группа платины — от Lu ( $Z = 71$ ) до Pt ( $Z = 78$ ) — заполняется  $5d$ -оболочка;

4) группа актинидов — от Ra ( $Z = 88$ ) до Md ( $Z = 101$ ); в этой группе сначала заполняется  $6d$ -оболочка, и у Th<sub>90</sub> два  $6d$ -электрона; с Pa<sub>91</sub> начинается заполнение  $5f$ -оболочки и получается типичная структура редкоземельных элементов (см. табл. П.1).

Собственно переходными элементами обычно называют группы железа, палладия и платины, у которых происходит достройка  $d$ -оболочек. Магнитные свойства соединений типа солей, содержащих ионы переходных элементов, должны определяться магнитным моментом незаполненной  $d$ -оболочки и, казалось бы, могут быть вычислены по формулам Хунда (4.9) или Ван Флека (4.10).

Оказалось, однако, что обе эти формулы дают результат, согласующийся с опытом лишь в тех случаях, когда основным состоянием иона является  $S$ -состояние с нулевым орбитальным моментом. Стонер указал, что можно согласовать вычисленные значения с экспериментальными, если предположить, что в магнитном поле ориентируется только спин электронной оболочки, а орбитальный магнитный момент закреплён. Им предложена формула

$$\chi_p = \frac{N}{V} \frac{4S(S+1)\mu_B^2}{3kT}; \quad (4.11)$$

соответственно эффективный магнитный момент равен

$$\mu_0 = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B.$$

В табл. 4.2 приведены характеристики электронных состояний некоторых ионов группы железа, а также экспериментальные и расчётные значения величины  $\mu_0/\mu_B$ .

Как видно из таблицы, формула (4.11) правильно отражает экспериментальные результаты для переходных элементов и, следовательно, орбитальный момент у них действительно закреплён.

Закрепление орбитального момента возникает под влиянием электрического поля соседних ионов кристаллической решётки твёрдого тела. Поле снимает вырождение по  $m_l$ . Некоторые направления «траектории» электронов и, следовательно, некоторые значения  $m_l$  оказываются наиболее выгодными. Это явление называют кристалличе-

ским эффектом Штарка. Спин-орбитальное взаимодействие вызывает и некоторое упорядочение спинов, но вследствие малости подобного взаимодействия эффект упорядочения ориентации спинов существенен лишь при температурах ниже 1 К.

Таблица 4.2

Ион	Число 3d-элек- тронов	Терм основного состояния	$S$	$L$	$J$	$g$	$\mu_0/\mu_B$			
							По (4.9)	По (4.10)	По (4.11)	Эксперим. значение
$Ti^{2+}$	2	${}^3F_2$	1	3	2	2/3	1,63	3,36	2,83	2,8
$Cr^{3+}$	3	${}^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2	2/5	0,77	2,97	3,87	3,8
$Mn^{3+}$	4	${}^5D_0$	2	2	0	—	0,00	3,80	4,90	4,80
$Fe^{3+}$	5	${}^6S_{5/2}$	5/2	0	5/2	2	5,92	5,92	5,92	5,94
$Fe^{2+}$	6	${}^5D_4$	2	2	4	3/2	6,70	6,54	4,90	5,33

У ионов переходных элементов незаполненная  $d$ -оболочка находится снаружи, поэтому влияние поля решётки в их случае очень велико; у ионов редкоземельных элементов незаполненная оболочка сильно заэкранирована наружными электронами, поэтому влияние поля решётки здесь меньше.

Если влияние поля решётки невелико, то в довольно широком температурном интервале восприимчивость как правило может быть представлена эмпирической формулой

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (4.12)$$

Соотношение (4.12) было впервые получено Вейссом путём рассмотрения взаимодействия элементарных магнитов и введения так называемого молекулярного магнитного поля (см. гл. 7). Поэтому оно носит название закона Кюри–Вейсса. Однако в настоящее время это выражение следует рассматривать только как эмпирическую интерполяционную формулу. Как видно из рис. 4.3, линейная зависимость  $1/\chi$  от  $T$  сохраняется лишь в некотором интервале температур. Постоянная в законе Кюри–Вейсса может быть как положительной, так и отрицательной.

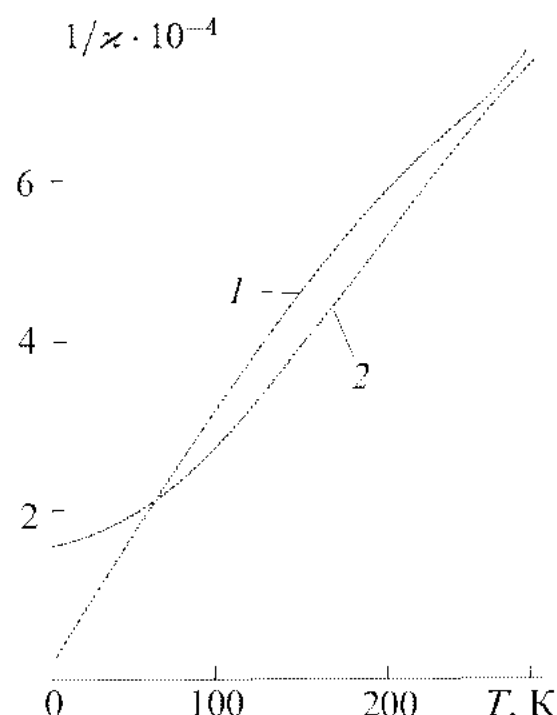


Рис. 4.3. Температурная зависимость восприимчивости солей  $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (1) и  $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  (2)

Можно отметить четыре основные причины отклонения от закона Кюри.

1. В случае мультиплетных интервалов, сравнимых с  $kT$ , постоянная Кюри сама меняется с температурой, а восприимчивость определяется формулой Ван Флека (например, Eu).

2. Второй источник отклонений — внутрикристаллический Штарк-эффект. Он был рассмотрен в настоящем параграфе.

3. Третьим источником отклонения является электростатическое обменное взаимодействие электронов, приводящее в некоторых случаях к явлению ферромагнетизма (см. гл. 8).

4. Четвёртый источник — магнитное взаимодействие магнитных моментов атома. Этот эффект существен лишь при низкой температуре.

## § 4.5. Некоторые парамагнитные молекулы

При образовании молекул в подавляющем большинстве соединений валентные электроны образуют замкнутую структуру с нулевым магнитным моментом. Однако очевидно, что если общее число валентных электронов нечётное, то суммарный магнитный момент не может быть равен нулю. Действительно, у всех подобных молекул был обнаружен постоянный магнитный момент. Кроме того, существует несколько исключений из общего правила для молекул с чётным числом электронов, в частности молекул кислорода.

Рассмотрим магнитные свойства некоторых газов, состоящих из двухатомных молекул с гомеопольной связью. В таких молекулах осью симметрии является линия, соединяющая ядра атомов, и момент импульса электронов определяется относительно этой оси. Последний квантуется так же, как и атомный орбитальный момент.

Формально на молекулы можно перенести все представления векторной модели сложных атомов, в частности способ обозначения термов (см. § 1.7). Для отличия изменим лишь буквенные обозначения последних с латинских на соответствующие греческие, т.е. вместо  $S$  будем писать  $\Sigma$ ; вместо  $P$  —  $\Pi$ ; вместо  $D$  —  $\Delta$  и т.д. Обозначение  $^2\Pi_{3/2}$  будет отвечать состоянию  $L = 1$ ,  $J = 3/2$  и  $S = 1/2$ .

Молекула кислорода имеет восемь валентных электронов. Их суммарный орбитальный момент равен нулю. Спины шести электронов попарно направлены в противоположные стороны, а у двух спины параллельны. Таким образом, молекула кислорода обладает магнитным моментом, равным двум магнетонам Бора, и восприимчивость кислорода равна

$$\chi_m = N \frac{\mu_B^2 g^2 \Sigma(\Sigma - 1)}{3kT} = \frac{8N\mu_B^2}{3kT} = \frac{0,993}{T}.$$



При 20 °С теоретическая восприимчивость  $\chi_m = 3,39 \cdot 10^{-3}$ . Результаты экспериментальных исследований подтверждают эти вычисления. Восприимчивость газообразного кислорода строго подчиняется закону Кюри, жидкого — закону Кюри–Вейсса.

Подобно кислороду, парамагнитны и пары серы. Подчеркнём ещё раз, что парамагнетизм  $O_2$  и  $S_2$  является редкой аномалией; кроме них, из молекул с чётным числом электронов аналогичными свойствами обладают лишь немногие молекулы органических соединений. Все вещества, молекулы которых имеют нечётное число электронов, парамагнитны. Типичными примерами являются  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $Cl_2O$ . Число подобных молекул невелико, и кроме того, они охотно соединяются попарно. Например, из молекул  $NO$  образуется диамагнитная молекула  $N_2O_2$  ( $2NO \rightarrow N_2O_2$ ).

В качестве примера рассмотрим свойства окиси азота ( $NO$ ). Её основное состояние —  $^2P_{1/2}$ , однако оно отделено от  $^2P_{3/2}$  лишь небольшим энергетическим интервалом  $\epsilon$ . Разность энергий  $\epsilon$  равна  $kT$  при  $T = 175$  К. Поэтому при вычислении восприимчивости следует применять формулу Ван Флека (см. (4.10)). Эффективный магнитный момент молекулы будет зависеть от температуры. Рисунок 4.4, на котором показаны экспериментальные и расчётные данные для  $\mu_0/\mu_B$ , демонстрирует хорошее согласие между ними.

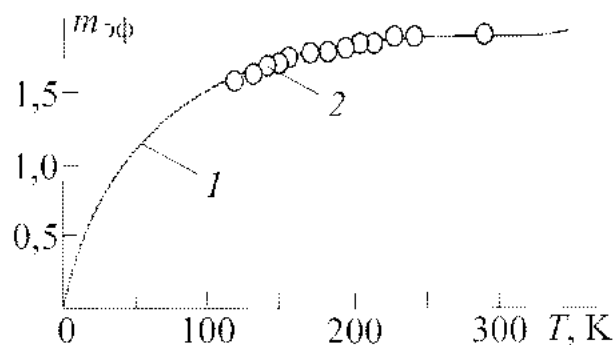


Рис. 4.4. Эффективные числа магнетонов Бора для окиси азота  $NO$ : 1 — расчёт; 2 — эксперимент

## § 4.6. Свойства парамагнетиков в сильных полях

До сих пор мы рассматривали слабые поля ( $\mu H/(kT) \ll 1$ ). Откажемся от этого ограничения и остановимся на квантовомеханическом выводе формулы для восприимчивости во всём интервале полей, от малых до больших.

Для простоты вывода рассмотрим атомы, находящиеся в  $S$ -состоянии, но обладающие спиновым магнитным моментом. Примером такой частицы может служить ион гадолиния (см. § 4.3). Терм его основного состояния —  $^2S+1S_S$ , а магнитное квантовое число  $m = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$ . Энергия в магнитном поле составляет  $-2m\mu_B H$ , откуда ориентационная часть статистической суммы

$$O(T, H) = \sum_{m=-S}^{m=S} e^{2m\mu_B H/(kT)}. \quad (4.13)$$

Суммирование даёт

$$O(T, H) = \frac{e^{(2S+1)\mu_B H/(kT)} - e^{-(2S+1)\mu_B H/(kT)}}{e^{\mu_B H/(kT)} - e^{-\mu_B H/(kT)}} = \frac{\text{sh} \{(2S+1)\mu_B H/(kT)\}}{\text{sh} \{\mu_B H/(kT)\}}, \quad (4.14)$$

откуда

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_B} = \frac{kT}{\mu_B} \frac{\partial}{\partial H} [\ln O(T, H)] = (2S+1) \text{cth} \left\{ \frac{(2S+1)\mu_B H}{kT} \right\} - \text{cth} \frac{\mu_B H}{kT}. \quad (4.15)$$

Рассмотрим последовательно область малых и больших полей. В случае малых полей (при  $\mu_B H/(kT) \ll 1$ ), воспользовавшись разложением  $\text{cth}(x) = 1/x + x/3 \dots$ , получаем уже известный нам результат:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_B} = \frac{(2S+1)^2 \mu_B H}{kT} - \frac{\mu_B H}{kT} = \frac{4S(S+1)\mu_B^2}{3kT}. \quad (4.16)$$

В больших полях (при  $\mu_B H/(kT) \gg 1$ ) с помощью формулы  $\text{cth}(x) \rightarrow 1$   $x \rightarrow \infty$  находим

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_B} = 2S. \quad (4.17)$$

Таким образом, в бесконечно большом поле среднее значение проекции равно максимально возможному, согласно квантовой механике, значению проекции вектора магнитного момента  $2S\mu_B$ , однако меньше абсолютной величины момента —  $2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ . При переходе к классическому случаю эти величины должны совпадать. Проверим это. Обозначим  $2S\mu_B = \mu_0$ . Тогда из (4.15) следует

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left\{ \frac{2S+1}{2S} \frac{\mu_0 H}{kT} \right\} - \frac{1}{2S} \text{cth} \left( \frac{1}{2S} \frac{\mu_0 H}{kT} \right). \quad (4.18)$$

При  $S \rightarrow \infty$ , что отвечает переходу к классическому случаю, получаем

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} = \text{cth} \frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 H} = L \left( \frac{\mu_0 H}{kT} \right),$$

то есть классическую формулу Ланжевена.

Рассмотрим экспериментальные условия, в которых возможно достижение больших полей. Поскольку  $\mu_B = eh/(4\pi mc) = 0,93 \times 10^{-20}$  эрг/Гс, при комнатной температуре даже выполнение условия

$$\frac{\mu_B H}{kT} = \frac{0,93 \cdot 10^{-20} H}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 1$$

требует колоссальных значений  $H$ , превышающих  $10^6$  Э. Таким образом, при комнатной температуре большие поля пока экспериментально недостижимы, точнее достижимы лишь на короткое время ( $\sim 10^{-5}$  с).

Выход заключается в понижении температуры. Действительно, при  $T = 1$  К уже в поле  $H \sim 10^4$  Э  $\mu_B H/(kT) \sim 1$ .

Опыты по изучению поведения парамагнетиков в больших полях и были произведены при низких температурах. На рис. 4.5 показаны

результаты исследования свойств  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 1,3 \text{ К}$  и  $H \leq 50000 \text{ Э}$ . Там же приведены кривые, рассчитанные по формуле (4.18) при различных значениях спинового числа  $S$ .

Экспериментальные результаты хорошо совпадают с кривой для  $S = 7/2$ . Это же значение спинового числа получается для  $\text{Gd}^{3+}$  и из спектральных данных (см. табл. 4.1).

Таким образом, теория хорошо описывает поведение парамагнетиков во всей области полей, от малых до больших, правильно указывает на существование явления насыщения намагничивания в больших полях.

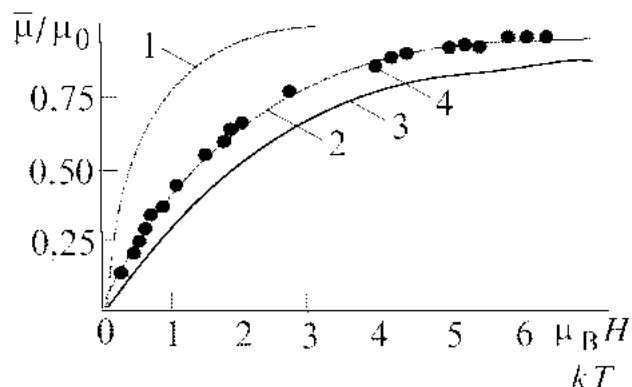


Рис. 4.5. Кривые намагничивания  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ : рассчитанные по (4.18) при  $S = 1/2$  (1),  $S = 7/2$  (2) и  $S = \infty$  (3); экспериментально полученная при  $T = 1,3 \text{ К}$  (4)

## § 4.7. Адиабатическое размагничивание и свойства парамагнетиков при температурах меньше 1 К

Исследования при низких температурах имеют ряд преимуществ. В частности, только при низких температурах достижимы большие намагниченности парамагнетиков (см. § 4.8).

Одним из эффективных способов охлаждения является адиабатическое расширение с совершением внешней работы. Как следует из формулы (2.9),

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dU + p dV - H dM) = 0. \quad (4.19)$$

Работа при расширении ( $p dV$ ) в адиабатических условиях совершается за счёт внутренней энергии тела и приводит к его охлаждению. Этот способ охлаждения действителен только до температур  $3 \div 4 \text{ К}$ . При более низкой температуре даже гелий существует в газообразном состоянии лишь при очень низких давлениях и работа расширения мала. Для жидкости и твёрдого тела работа расширения мала из-за их малой сжимаемости.

Однако кроме работы расширения существует работа, связанная с изменением намагниченности тела. Если тело размагничивается, т. е.  $dM < 0$ , то при адиабатическом процессе совершаемая им работа производится за счёт уменьшения внутренней энергии тела. Как было показано во второй главе, только для классических диамагнетиков эта работа производится за счёт внутренней энергии, не зависящей от температуры. Для парамагнетиков размагничивание приводит к понижению температуры. При обычных комнатных температурах работа размагничивания невелика, поскольку намагничивание мало, но при

температурах около 1 К легко достижимы значительные намагниченности (см. § 4.6), и здесь этот метод наиболее пригоден.

Метод получения низких температур с помощью адиабатического размагничивания парамагнетиков независимо был предложен в 1926 и 1927 годах Джоком и Дебаем. Уже в 1933 г. была достигнута температура  $\sim 0,1$  К, а в 1936 г. —  $\sim 0,004$  К.

Схема прибора для получения низких температур методом размагничивания показана на рис. 4.6. Парамагнитная соль, спрессованная

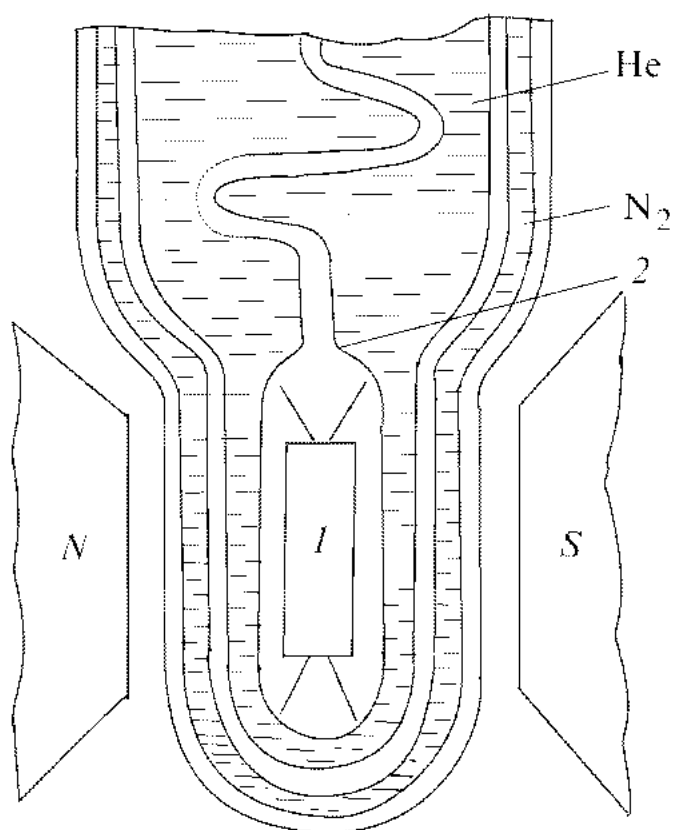


Рис. 4.6. Схема метода охлаждения адиабатическим размагничиванием: 1 — парамагнитная соль; 2 — трубка

в виде цилиндра 1, подвешенная на нетеплопроводных нитях внутри трубки 2. Трубка с солью помещена в сосуд Дьюара с жидким гелием, защищенный от теплопритока дьюаром с жидким азотом. Всё устройство помещается между полюсами электромагнита. Сначала в трубку 2 впускают газообразный гелий при давлении  $0,05 \div 0,1$  мм рт. ст. Он создаёт тепловой контакт между солью и ванной из жидкого гелия. Пары жидкого гелия в дьюаре откачивают так, чтобы он кипел при давлении около 1 мм рт. ст., что отвечает температуре около 1 К, включают в электромагните поле  $(2 \div 3) \cdot 10^4$  Э и выжидают, пока соль примет температуру жидкого гелия. Затем откачивают трубку 2 до высокого вакуума, тем самым изолируя соль.

После этого выключают магнитное поле, и соль охлаждается до  $T \sim 10^{-2}$  К. Температуру соли приблизительно определяют по её восприимчивости по закону Кюри. Существуют методы, позволяющие ввести поправки на отклонения от закона Кюри и определить точную термодинамическую температуру, но мы не будем на них останавливаться.

В качестве рабочего вещества чаще всего употребляют соли типа квасцов, содержащие ионы переходных элементов группы железа, например  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Существенное упрощение метода было предложено в 1946 г. Алексеевским [87]. Он указал, что если запаять парамагнитную соль в стеклянную ампулку с гелием, то можно подобрать давление последнего так, чтобы при  $T = 1$  К оно было достаточным для осуществления теплового контакта, а при быстром размагничивании гелий адсорби-

ровался бы на соли и автоматически осуществлялась бы вакуумная изоляция.

В 1953 г. Даунт и Хиир создали холодильную машину периодического действия, работающую по обратному магнитному циклу Карно [166].

Рассмотрим процесс магнитного охлаждения подробнее. В интересующей нас области температур энтропию можно считать состоящей из двух частей: энтропии  $S^{\text{ак}}$ , связанной с тепловыми колебаниями решётки, и энтропии  $S^{\text{спин}}$ , связанной с тепловым движением спинов (орбитальные моменты можно считать замороженными из-за Штарк-эффекта). При адиабатическом процессе

$$S^{\text{ак}}(T) + S^{\text{спин}}(HT) = \text{const}. \quad (4.20)$$

Статистическая сумма для идеального газа спиновых магнитных моментов определяется формулой (4.14), а энтропия, согласно (2.11) и (2.26), равна

$$S^{\text{спин}} = Nk \frac{\partial}{\partial t} [T \ln O(T, H)]. \quad (4.21)$$

Из (4.14) и (4.21) следует, что

$$\frac{S^{\text{спин}}}{Nk} = \frac{S^{\text{спин}}}{R} = \ln \frac{\text{sh}[(2S+1)x]}{\text{sh} x} - (2S+1)x \text{cth}(2S+1)x + x \text{cth} x, \quad (4.22)$$

где

$$x = \frac{\mu_B H}{kT}.$$

Таким образом, в малых полях (при  $x \rightarrow 0$ ) входящее в уравнение (4.22) отношение

$$\frac{S^{\text{спин}}}{R} \rightarrow \ln(2S+1). \quad (4.23)$$

Этот результат имеет простой смысл. Энтропия определяется логарифмом вероятности. Вероятность состояния с данным  $S$  определяется числом способов его осуществления. В рассматриваемом случае оно равно  $2S+1$  — числу различных значений  $m_S$  для данного  $S$ .

Для больших полей (при  $x \rightarrow \infty$ ) из (4.22) имеем  $S^{\text{спин}}/R_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ . Это естественно: в больших полях спины полностью упорядочиваются и энтропия стремится к нулю.

Часть энтропии, связанная с тепловыми колебаниями решётки, уменьшается с понижением температуры и при  $T < 10$  К

$$\frac{S^{\text{ак}}}{R} = a \frac{T^3}{\Theta_D^3}, \quad (4.24)$$

где  $\Theta_D$  — температура Дебая.

На рис. 4.7 представлена температурная зависимость энтропии железомониевых квасцов  $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ . Часть энтропии, связанная с тепловыми колебаниями решётки, заштрихована. Сплошная кривая отвечает значению энтропии в нулевом поле. Точками отмечены

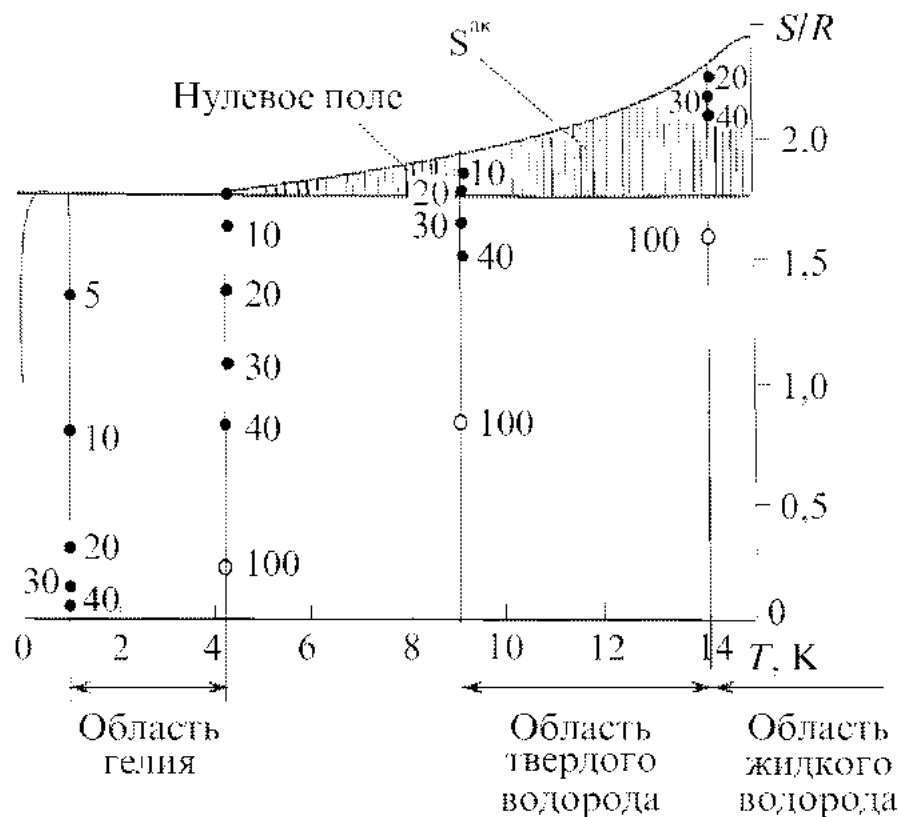


Рис. 4.7. Энтропия  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Точками отмечено значение энтропии в магнитном поле. Цифры у точек —  $H$  [кЭ]

значения энтропии в поле. Цифры около точек — напряжённость поля в килоэрстедах. Мы видим, что при температуре ниже 6 К часть энтропии, связанная с тепловыми колебаниями кристаллической решётки, ничтожно мала и равенство (4.20) можно приближённо заменить условием  $S^{\text{спин}}(H, T) = \text{const}$ , откуда, согласно формуле (4.22), следует  $H/T = \text{const}$ . Иначе говоря, уменьшение поля в несколько раз вызывает уменьшение температуры во столько же раз. Это условие приблизительно соблюдается в области температур  $6 \div 1$  К, что видно и на рис. 4.7. Энтропия при 4 К в поле  $4 \cdot 10^4$  Э приблизительно равна энтропии при 1 К в поле  $10^4$  Э. Следовательно, понижение поля в четыре раза вызовет понижение температуры с 4 до 1 К. Исходя из сказанного, можно было бы подумать, что с помощью адиабатического размагничивания возможно непосредственно получить температуру 0 К. Однако этот вывод, а также формулы (4.22) и (4.23), на которых он основан, противоречат третьему принципу термодинамики.

В самом деле, спиновая энтропия железо-аммониевых квасцов определяется величиной спина иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Основное состояние этого иона —  ${}^6S_{3/2}$ , откуда  $2S + 1 = 6$ , следовательно,  $S^{\text{спин}}/R = \ln(2S + 1) = 1,8$ . Таким образом, энтропия постоянна и не зависит от температуры. Как видно из рис. 4.7, в интервале температур  $6 \div 1$  К она действительно постоянна и равна вычисленному значению. Однако, что ниже 1 К энтропия в нулевом поле начинает уменьшаться. Очевидно, что это является следствием неучтённых нами взаимодействий, вызывающих отклонение поведения системы спинов от поведения идеального газа

магнитных стрелок. Уменьшение энтропии вызывают следующие две основные причины.

Это, во-первых, влияние электрического поля кристаллической решётки. Как указывалось в § 4.4, электрическое поле решётки уже при довольно высоких температурах вызывает закрепление орбитальных моментов. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к упорядочению спинов. Энергия этого взаимодействия невелика и для ионов переходных металлов, находящихся в эффективном  $S$ -состоянии, расщепление уровней  $\Delta_\epsilon/\kappa \sim 0,1$  К. Упорядочение спинов вызывает уменьшение энтропии от  $R \ln(2S + 1)$  до тем меньшего значения, чем меньше степень симметрии кристаллической решётки. Минимальное значение энтропии, которое при этом может получиться, составляет  $S^{\text{спин}}/R = \ln 2$ . Последнее связано с тем, что энергия взаимодействия с полем кристаллической решётки не изменяется при изменении направления магнитного момента на обратное.

Вторым эффектом, приводящим к уменьшению спиновой энтропии, является магнитное взаимодействие спинов, которое при достаточно низкой температуре вызывает полное их упорядочение и уменьшение энтропии до нуля. В солях, употребляющихся для получения низких температур, магнитное взаимодействие мало, поскольку магнитные ионы расположены далеко друг от друга и отделены большим числом немагнитных ионов. В некоторых случаях для уменьшения взаимодействия прибегают к разбавлению магнитной соли немагнитными веществами. Обычно температура упорядочения спинов  $\Theta_M \sim 10^{-2}$  К. Например, для  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   $\Theta_M = 0,02$  К. Однако для некоторых веществ она значительно ниже: для  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   $\Theta_M = (3 \div 4) \cdot 10^{-3}$  К, а для  $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  она меньше 0,003 К.

Быстрый спад энтропии до нуля при  $T < \Theta_M$  приводит к тому, что  $\Theta_M$  практически совпадает с нижним пределом температур, которые можно получить с данным веществом при адиабатическом размагничивании. Для лучших электронных парамагнетиков этот предел  $\sim 10^{-3}$  К.

Следующий шаг в направлении понижения температуры можно сделать, применив размагничивание ядерных магнитных моментов, величина которых в несколько тысяч раз меньше, чем электронных (см. гл. 17), поэтому меньше и их магнитное взаимодействие. Естественно, малая величина момента приводит к тому, что для существенного намагничивания ядер необходима начальная температура  $10^{-2} \div 10^{-3}$  К. При размагничивании меди с такой начальной температуры удалось получить температуру  $(3 \div 4) \cdot 10^{-5}$  К.

# **ДИАМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

## **§ 5.1. Диамагнитная восприимчивость атомов и ионов**

В первой главе было показано, что при помещении атома в магнитное поле орбитальный магнитный момент его электронов изменяется. Возникающий при этом дополнительный момент направлен против направления поля. Для круговой орбиты, плоскость которой перпендикулярна полю, величина дополнительного момента определяется формулой (1.36).

При расчёте диамагнитного момента атома следует учесть, что орбиты его электронов могут быть произвольно ориентированы в пространстве и отличаться по форме от круговой. Поскольку дополнительный момент есть следствие эффекта электромагнитной индукции, он, очевидно, будет пропорционален проекции площади орбиты на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, т.е. среднему значению квадрата проекции расстояния от ядра атома до электрона. Обозначим проекцию этого расстояния на плоскость, перпендикулярную полю, через  $r_1$ . Тогда для общего случая формула (1.36) примет вид

$$\Delta\mu = \frac{e\omega_L \bar{r}_1^2}{2c} = -\frac{e^2 \bar{r}_1^2 H}{4mc^2}. \quad (5.1)$$

При вычислении суммарного диамагнитного момента совокупности из  $N$  атомов следует учесть, что у каждого атома  $z$  электронов и что все ориентации орбит равновероятны. Из последнего следует, что  $\bar{r}_1^2 = 2\bar{r}^2/3$ , где  $r$  — радиус орбиты. Исходя из этого, получаем

$$\Delta\bar{M}_A = -N \frac{e^2 H}{6mc^2} \sum_{i=1}^{l=z} \bar{r}_i^2. \quad (5.2)$$

Отсюда атомная диамагнитная восприимчивость равна

$$\chi_a = \frac{\Delta\bar{M}_A}{H} = -N \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^{l=z} \bar{r}_i^2. \quad (5.3)$$



Вычислим приближённо значение восприимчивости. При этом положим  $\sum \bar{r}_i^2 \simeq z \bar{r}_1^2 \simeq z \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Тогда

$$\chi_a = -6 \cdot 10^{23} \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^{-16} z}{6 \cdot 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{20}} \simeq -2,8 \cdot 10^{-6} z.$$

При точном квантовомеханическом расчёте понятие орбиты не имеет смысла, но численные результаты оказываются такими же, как при квазиклассическом выводе.

Диамагнитная восприимчивость, вычисленная по формуле (5.3), невелика, и если у атома суммарный орбитальный или спиновый магнитный момент отличен от нуля, то его диамагнитная восприимчивость мала по сравнению с парамагнитной. Действительно, если атом имеет магнитный момент, равный одному магнетону Бора, то его восприимчивость, вычисленная по формуле (4.8), при комнатной температуре составляет

$$\chi_a = \frac{N \mu_B^2}{3kT} = 6 \cdot 10^{23} \frac{(0,9 \cdot 10^{-20})^2}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \simeq 6 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, диамагнитная восприимчивость на два порядка меньше парамагнитной. Относительную долю диамагнитной восприимчивости несколько увеличивает то обстоятельство, что суммарные орбитальные и спиновые моменты заполненных оболочек сложных атомов равны нулю и их максимальный магнитный момент не превышает нескольких магнетонов Бора, а диамагнитные моменты всех электронных орбит складываются. Поэтому для тяжёлых атомов диамагнитная доля восприимчивости может достигать до 10%. При сравнении результатов опыта с теорией для парамагнетиков приходится вводить поправки на диамагнитную восприимчивость.

Если собственный магнитный момент атома равен нулю, то диамагнетизм электронной оболочки выступает на первый план. Последнее относится к атомам инертных газов, у которых оболочка состоит из полностью заполненных слоёв, и к парам элементов второй группы периодической системы, у которых основным является  $^1S_0$ -состояние.

Сравнение экспериментальных результатов по атомной восприимчивости инертных газов с расчётами Слейтера проведено в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$-\chi_a \cdot 10^6$ , эксперимент	1,9	6,7 ÷ 7,5	18 ÷ 19	28 ÷ 29	42 ÷ 44
$-\chi_a \cdot 10^6$ , расчёт	1,85	5,7	18,9	31,7	48,0

Прослеживается достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчётных данных.

Отрицательные ионы галоидов и положительные ионы щелочных металлов обладают электронной оболочкой, подобной оболочке инертных газов. Можно ожидать, что их восприимчивости будут близки.

В табл. 5.2 сравниваются грамм-атомные и грамм-ионные восприимчивости этих веществ.

Таблица 5.2

Ион	$-\chi_{\text{и}} \cdot 10^6$	Атом	$-\chi_{\text{а}} \cdot 10^6$	Ион	$-\chi_{\text{и}} \cdot 10^6$
—	—	He	1,9	$\text{Li}^+$	1,0
$\text{F}^-$	9,1	Ne	7	$\text{Na}^+$	6,8
$\text{Cl}^-$	23,4	Ar	19	$\text{K}^+$	14,9
$\text{Br}^-$	35	Kr	28,5	$\text{Rb}^+$	22,5
$\text{I}^-$	50,6	Xe	43	$\text{Cs}^+$	35,0

Восприимчивости соответствующих ионов и атомов действительно близки, но у ионов галоидов восприимчивость больше, а у ионов щелочных металлов меньше, чем у атомов инертных газов. Дело в том, что заряд ядра у галоидов меньше, а у щелочных ионов больше, чем у соответствующих атомов инертных газов; следовательно, радиусы орбит больше у галоидов и меньше у щелочных ионов.

Скажем несколько слов о нахождении восприимчивости ионов. Она определяется из измерения восприимчивости растворов солей, например  $\text{NaCl}$ . Разумеется, при этом определяется суммарная восприимчивость  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Однако если предположить, что восприимчивость соли равна сумме восприимчивостей ионов, а последние не зависят от того, в какое соединение эти ионы входят, то легко рассчитать искомые восприимчивости из результатов нескольких измерений. Например, можно получить ионные восприимчивости для  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  из измерений восприимчивости  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaI}$  и  $\text{KI}$ . Ясно, что подобные предположения выполняются лишь приблизительно, однако точность большей частью достаточна для введения диамагнитных поправок при исследовании парамагнетиков.

Приведём ещё несколько диамагнитных поправочных постоянных, рассчитанных на грамм-ион:  $\chi_{\text{и}}(\text{NO}_3^-) = -18,9 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{и}}(\text{SO}_4^{2-}) = -40,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{и}}(\text{NH}_4^+) = -13,3 \cdot 10^{-6}$ .

Грамм-атомная восприимчивость инертных газов и грамм-ионные восприимчивости ионов не зависят от температуры. Разумеется, объёмные восприимчивости от температуры зависят, поскольку из-за теплового расширения меняется число частиц в единице объёма.

## § 5.2. Свойства химических соединений

При образовании химического соединения валентные электроны обычно образуют структуру с нулевым магнитным моментом. Поэтому химические соединения, в которые не входят атомы переходных элементов, большей частью диамагнитны.

Классическая теория диамагнетизма не распространена на многоядерные молекулы, так как теорема Лармора строго применима только

к одноядерным системам. Квантовая теория в принципе даёт полное решение, но количественный расчёт затруднителен и достаточно точные результаты получены только для водорода. В связи с этим здесь играют существенную роль полуэмпирические закономерности.

Одним из наиболее исследованных диамагнитных веществ является вода. Кроме того, вода часто применяется для градуировки и как растворитель. Поэтому остановимся на её свойствах несколько подробнее.

Наиболее точное значение массовой восприимчивости при 20 °С даёт величина  $\chi_\rho = -0,71992 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$ . Для целей градуировки обычно принимают при 20 °С  $-\chi_\rho \cdot 10^6 = 0,72 \text{ г}^{-1}$ . Относительно температурной зависимости восприимчивости воды сведения несколько разноречивы, но, видимо, она возрастает с повышением температуры, причём тем медленнее, чем температура выше. Температурный коэффициент восприимчивости убывает от  $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  при 5 °С до  $0,62 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  при 70 °С. Возможной причиной температурной зависимости являются полимеризация воды при низких температурах с образованием комплексов из нескольких молекул и распад этих комплексов при повышении температуры; после того как большая часть комплексов распалась, температурный коэффициент восприимчивости уменьшается.

Атомная восприимчивость всех диамагнитных веществ, находящихся в газообразном состоянии, не зависит от температуры. В жидком состоянии в неполярных жидкостях температурный коэффициент восприимчивости очень мал, за исключением, возможно, областей вблизи точек превращения фаз. В полярных жидкостях и твёрдых телах температурный коэффициент положителен и как правило меньше  $2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ .

Наиболее заметные изменения восприимчивости наблюдаются в точках фазового перехода. При плавлении изменение восприимчивости достигает нескольких процентов. Например, при 0 °С у воды  $\chi_\rho = -0,716 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$ , а у льда  $\chi_\rho = -0,700 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$ .

Весьма полезным обобщением результатов изучения данных по восприимчивости большого количества соединений является правило, предложенное Паскалем в виде

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_{ai} + \lambda, \quad (5.4)$$

где  $\chi_M$  — молярная восприимчивость соединения, состоящего из атомов сорта  $i$ , которым приписывается атомная восприимчивость  $\chi_{ai}$ ;  $\lambda$  — постоянная, зависящая от природы связей между атомами. Величины  $\chi_{ai}$ , носящие название постоянных Паскаля, не совпадают со значением атомных восприимчивостей простых веществ, но постоянны для широкого класса веществ. Правило Паскаля основано на том, что при образовании химических соединений внутренние оболочки атома не изменяются, и на том, что данному характеру связи отвечает более или менее неизменная электронная конфигурация. В табл. 5.3 приводятся

постоянные Паскаля для некоторых элементов, а в табл. 5.4 — поправочные постоянные  $\lambda$ .

Таблица 5.3

Элемент	$\chi_{ai} \cdot 10^6$
H	−2,93
C	−6,00
N (открытая цепь)	−5,57
N (кольцо)	−4,61
O (спирт, эфир)	−4,61
O (альдегид, кетон)	+1,73
O (карбоксильная группа)	−3,36
F	−11,5
Cl	−20,1
Br	−30,6
I	−44,6
S	−15,0
P	−26,3

Таблица 5.4

Природа связи между атомами	$\lambda \cdot 10^6$
$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C = C- \\   \quad   \end{array}$	+5,5
$\begin{array}{c}   \quad   \quad   \quad   \\ C = C - C = C \\   \quad \quad   \end{array}$	+10,6
$\begin{array}{c}   \\ -C - Cl \\   \end{array}$	+3,1
$\begin{array}{c}   \\ -C - Br \\   \end{array}$	+4,1
$\begin{array}{c}   \\ -C - I \\   \end{array}$	+4,1

Рассмотрим пример применения правила Паскаля. Для бромистого этила ( $C_2H_5Br$ )

$$\begin{aligned} \chi_M &= 2\chi_C + 5\chi_H + \chi_{Br} + \lambda = \\ &= \{-[2 \cdot 6,0 + 5 \cdot 2,93 + 30,6] + 4,1\} \cdot 10^{-6} = -53,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Его экспериментально измеренная молярная восприимчивость  $\chi_M = -53,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^{-1}$ .

Правило Паскаля подтверждается обширным опытным материалом. Оно весьма полезно для оценки ещё не измеренных экспериментально значений восприимчивости органических веществ.

Кроме рассмотренных в настоящей главе классов веществ, диамагнитны также и многие металлы. На их свойствах мы остановимся в следующей главе. Рассмотренные здесь вещества иногда называют классическими диамагнетиками. Вместе с тем свойства реальных веществ отличаются от свойств классических диамагнетиков хотя и небольшой, но существующей зависимостью восприимчивости от температуры.

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

## § 6.1. Свойства электронов проводимости в металле

Металлы отличаются от прочих тел большой величиной электропроводности. По современным представлениям, она связана с тем, что валентные электроны в металлах коллективизируются и могут свободно передвигаться от атома к атому в решётке металла. Следует оговорить, что по уточнённым сведениям коллективизация электронов осуществляется во всех твёрдых телах. Однако вследствие своеобразных квантовых условий внешнее поле не может изменить характера движения электронов в диэлектриках. В металлах внешнее поле вносит подобное изменение и вызывает появление электрического тока.

В первом приближении свойства электронов проводимости можно представить как свойства идеального газа из невзаимодействующих электронов. Этот газ свободных электронов удерживается внутри металла электрическими силами на его границе. Хотя электроны и свободны в своём движении внутри металла, они не могут выйти за его границы. Движение электронов, таким образом, ограничено в пространстве. Согласно общим принципам квантовой механики, всякое движение в ограниченном пространстве квантуется, т.е. частицы, совершающие такое движение, могут находиться не в произвольных, а лишь в определённых квантовых состояниях, характеризующихся дискретными квантовыми числами.

На свободные электроны в металле распространяется принцип Паули, согласно которому в одном квантовом состоянии, если в его характеристику не включены спиновые квантовые числа, может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Ясно, что характеристика состояний очень большого количества электронов с помощью квантовых чисел потребует введения очень больших чисел. Поэтому мы подойдём к данному вопросу несколько иначе. Предположим, что энергия и импульсы электронов могут изменяться непрерывно, но определим интервал изменения импульсов, отвечающий одному квантовому состоянию. Очевидно, что этот интервал, так же как и расстояние между уровнями энергии в атоме, должен определяться постоянной Планка  $\hbar$ . Чем больше объём тела, тем ближе должно оказаться поведение электронов в металле к поведению

электронов, свободных в безграничном пространстве, т. е. тем меньше должно быть расстояние между квантовыми состояниями. Приведённые рассуждения призваны несколько пояснить результат, который даётся без вывода. Интервал изменения импульсов, приходящийся на одно квантовое состояние, определяется формулой

$$dp_x dp_y dp_z = \frac{h^3}{V}, \quad (6.1)$$

где  $V$  — объём металла.

Обозначим через  $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$  абсолютное значение импульса электрона. Число квантовых состояний в области изменений импульса от  $p$  до  $p + dp$  равно

$$dg = \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3}.$$

Число квантовых состояний  $g$ , лежащих в интервале от  $p_1 = 0$  до  $p_2 = p$ , определяется интегралом:

$$g = \int_0^p \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp = \frac{4}{3} \pi V \frac{p^3}{h^3}. \quad (6.2)$$

Если отсчитывать энергию электронов в металле от нулевого квантового уровня, то можно целиком представить её как кинетическую:  $E = p^2/(2m)$ ; отсюда  $p = \sqrt{2mE}$ . Выразив  $p$  через  $E$ , из формулы (6.2) получаем

$$g = \frac{4}{3} \pi V \frac{(2m)^{3/2} E^{3/2}}{h^3}, \quad (6.3)$$

откуда число квантовых состояний, приходящихся на единицу интервала энергий, равно

$$\frac{dg}{dE} = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} \frac{V}{h^3}. \quad (6.4)$$

Электроны с противоположно направленными спинами попарно заполняют все низшие энергетические состояния вплоть до некоторой энергии  $E_0$ . Величина этой энергии определяется из условия равенства полного числа квантовых состояний  $2g$  от  $E = 0$  до  $E = E_0$  числу валентных электронов в металле. Из формулы (6.3) получаем

$$\frac{N}{V} = n = \frac{8}{3} \pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E_0^{3/2}, \quad (6.5)$$

где  $n$  — число электронов в единице объёма.

Отсюда число электронов, приходящихся на единицу интервала энергии, при  $E < E_0$  составляет

$$\frac{dn}{dE} = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}; \quad (6.6)$$

при  $E > E_0$   $\frac{dn}{dE} = 0$ .

Полученная зависимость  $dn/dE$  от  $E$  изображена на рис. 6.1 сплошной линией. Совершенно очевидно, что такое распределение по уровням энергии будет точно осуществляться только при абсолютном нуле температуры. При её повышении часть электронов перейдёт на более высокие уровни, но если температура не высока ( $kT \ll E_0$ ), то изменение распределения электронов по энергетическим уровням произойдёт лишь вблизи  $E_0$  в полосе энергии шириной порядка  $kT$ . На рисунке это изменение показано пунктиром. При очень высоких температурах ( $kT > E_0$ ) распределение электронов по энергиям переходит в классическое распределение Максвелла–Больцмана.

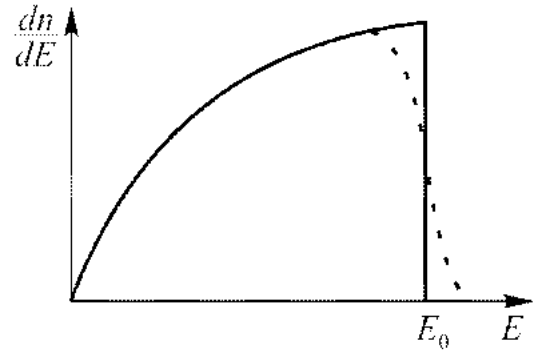


Рис. 6.1. Функция распределения электронов в металле по энергиям

Состояние газа, отвечающее изображённому на рис. 6.1 распределению, называется вырожденным. Энергия  $E_0$  носит название граничной энергии Ферми или энергии вырождения. Условие осуществления вырожденного состояния имеет вид

$$kT \ll E_0. \quad (6.7)$$

Из (6.5) имеем

$$E_0 = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.8)$$

Оценим величину  $E_0$  для одного из металлов, например меди. Медь одновалентна; следовательно, число свободных электронов в единице её объёма равно числу атомов  $n \cong 8 \cdot 10^{22}$ . Тогда

$$E_0 = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{(6,02 \cdot 10^{-27})^2 (8 \cdot 10^{22})^{2/3}}{8 \cdot 0,91 \cdot 10^{-27}} \cong 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ эрг.}$$

При комнатной температуре энергия теплового движения,  $kT = 4 \cdot 10^{-14}$  эрг, много меньше  $E_0$ , и лишь при температуре около  $8 \cdot 10^4$  К она сравняется с граничной энергией Ферми.

Таким образом, во всей области существования твёрдых тел электронный газ в металлах находится в вырожденном состоянии, а распределение электронов по энергиям мало отличается от распределения при 0 К, изображённого на рис. 6.1.

Экспериментальное изучение свойств металлов, в частности их теплоёмкости при низких температурах и формы линий мягких рентгеновских спектров, показывает, что модель свободных электронов в первом приближении правильно отражает свойства электронов проводимости. Ближе всего это касается щелочных металлов.

Своеобразие функции распределения электронов проводимости должно привести к существенному отличию их магнитных свойств от свойств классического газа магнитных стрелок. Рассмотрим магнитные свойства вырожденного газа свободных электронов.

## § 6.2. Парамагнетизм свободных электронов

При отсутствии магнитного поля суммарный магнитный момент вырожденного электронного газа равен нулю, так как в каждом квантовом состоянии находится два электрона с противоположно направленными спинами.

Изменения, происходящие при включении магнитного поля, проще всего проиллюстрировать графически. На рис. 6.2, а приведена функция распределения в поле, равном нулю, причём отдельно показано

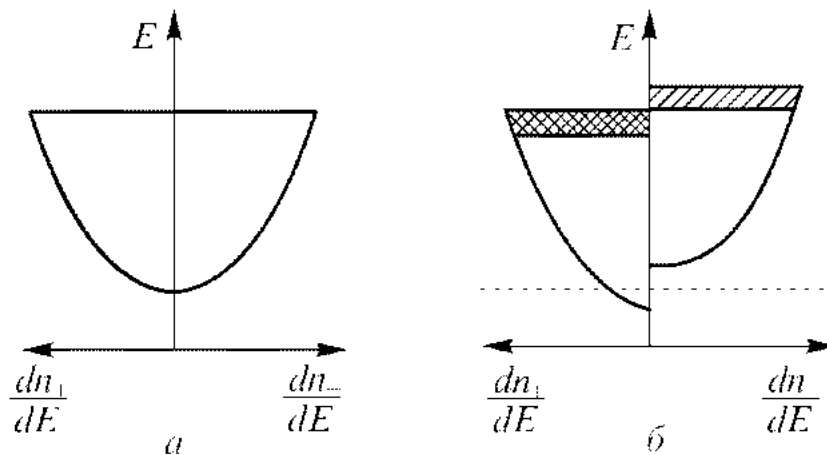


Рис. 6.2. Функция распределения свободных электронов: а) в отсутствие магнитного поля; б) в присутствии магнитного поля

распределение для электронов с условно положительным и отрицательным направлениями спинов.

При включении поля энергия электронов со спином, параллельным полю, уменьшится на  $\mu_B H$ , а с противоположным направлением спина увеличится на  $\mu_B H$ ; в результате кривые распределения сдвинутся (рис. 6.2, б). Если бы не произошло перераспределения электронов, то граничные энергии оказались бы в положениях, показанных на рисунке пунктиром. Однако такое распределение энергетически невыгодно, и часть электронов, имеющих спин, направленный против поля, и занимающих состояния внутри заштрихованной области, перейдёт в состояние со спином, параллельным полю, и займёт область, заштрихованную накрест. Обозначим приходящееся на единицу объёма число изменивших направление спина электронов через  $\Delta n$ . Это число определяется площадью одной из заштрихованных на рис. 6.2, б областей. При всех практически достижимых полях  $\mu_B H \ll E_0$ ; поэтому можно записать

$$\Delta n = \left( \frac{dn_+}{dE} \right)_{E=E_0} \mu_B H.$$

Разность количества электронов с параллельным и антипараллельным полю спинами равна  $2\Delta n$ . Магнитный момент единицы объёма составляет

$$I = 2\Delta n \mu_B = 2 \left( \frac{dn_+}{dE} \right)_{E=E_0} \mu_B^2 H = \left( \frac{dn}{dE} \right)_{E=E_0} \mu_B^2 H. \quad (6.9)$$



Согласно (6.9) и (6.6) восприимчивость

$$\chi_{\text{пар}} = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E_0^{1/2} \mu_B^2. \quad (6.10)$$

Воспользовавшись (6.5), получаем

$$\chi_{\text{пар}} = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{E_0}. \quad (6.11)$$

Формула (6.11) отличается от формулы (4.9) для восприимчивости идеальных парамагнетиков тем, что в её знаменателе вместо тепловой энергии  $kT$  стоит граничная энергия Ферми  $E_0$ . Поскольку  $E_0 \gg kT$ , восприимчивость металлов должна быть меньше восприимчивости идеальных парамагнетиков.

Второй важной особенностью металлов является отсутствие зависимости их восприимчивости от температуры. Дело в том, что функция распределения у вырожденного газа от неё почти не зависит. Следует отметить, что при более точном вычислении, с учётом изменения функции распределения с температурой, в формуле (6.11) возникает небольшой поправочный член, зависящий от  $T$ .

Магнитные свойства свободных электронов не исчерпываются спиновым парамагнетизмом. Оказывается, они обладают и диамагнитными свойствами.

### § 6.3. Диамагнетизм свободных электронов

На первый взгляд, всякая система свободных электрических зарядов должна обладать диамагнетизмом, поскольку в магнитном поле благодаря эффекту электромагнитной индукции в ней возникнут замкнутые токи, создающие магнитный момент, направленный против поля. Однако более внимательный анализ показывает, что эти токи будут затухать и в равновесном состоянии магнитный момент любой системы зарядов,двигающихся по классическим законам, равен нулю. Этот результат был получен Ван Лёвеном и затем обобщён на случай произвольных сил взаимодействия Терлецким [160].

В 1930 г. Л. Д. Ландау показал, что диамагнитный момент возникает даже в случае электронного газа, подчиняющегося классической статистике. Дело в том, что при движении электронов в магнитном поле имеет место своеобразный эффект квантования, при котором квантуется движение электрона, перпендикулярное полю. Остановимся на этом вопросе подробнее. Определение восприимчивости для вырожденного электронного газа математически сложно, поэтому рассмотрим сначала восприимчивость электронного газа с распределением Больцмана, а затем попытаемся учесть влияние вырождения.

В рассматриваемом случае статистическая сумма имеет вид  $O(T, H) = \sum_l g_l e^{-E_l/(kT)}$  и магнитный момент вычисляется по

формуле (2.25):  $M = NkT \frac{d}{dH} O(T, H)$ . Электроны в магнитном поле движутся по кругу с частотой  $\nu_H = eH/(4\pi mc)$ . Круговое движение можно рассматривать как сумму двух линейных гармонических колебаний по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Принципы квантования гармонического колебательного движения известны. Энергия осциллятора равна  $(l + 1/2)h\nu_H$ , где  $l$  — целое число. Каждому квантовому числу  $l$  соответствует два колебания вдоль взаимно перпендикулярных направлений. Следовательно, энергия

$$E_l = 2\left(l + \frac{1}{2}\right)h\nu_H = 2\frac{eh}{4\pi mc} H\left(l + \frac{1}{2}\right) = 2\mu_B H\left(l + \frac{1}{2}\right). \quad (6.12)$$

Таким образом, энергия движения электрона перпендикулярно полю квантуется. Энергия его движения вдоль поля изменяется непрерывно и, если поле параллельно оси  $Z$ , равна  $p_z^2/(2m)$ . Полная энергия электрона составляет

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_B H\left(l + \frac{1}{2}\right). \quad (6.13)$$

Теперь для вычисления статистической суммы нужно определить число квантовых состояний, отвечающих данному квантовому числу  $l$  и интервалу  $dp_z$  изменения  $p_z$ . Поступим следующим образом. Выделим в пространстве импульсов объём в виде кольца с внутренним радиусом  $p$  (рис. 6.3). Плоскость этого кольца параллельна плоскости  $p_x, p_y$ , так что  $p^2 = p_x^2 + p_y^2$ , его толщина —  $dp$ , высота —  $dp_z$ . Объём кольца равен  $2\pi p dp dp_z$ , а число квантовых состояний, отвечающих этому объёму в пространстве импульсов, согласно формуле (6.1) составляет

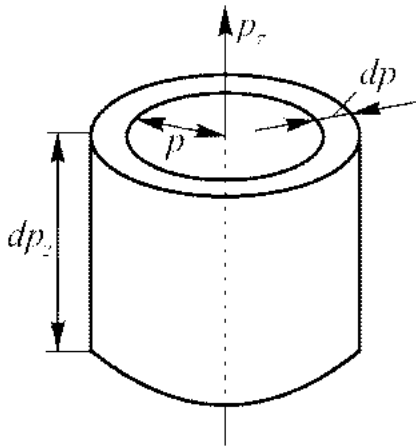


Рис. 6.3. Форма элемента объёма в пространстве импульсов

$$g = 2V \frac{2\pi p dp dp_z}{h^3}.$$

Выберем толщину кольца  $dp$  так, чтобы она отвечала изменению  $l$  на единицу. Нужная величина получается из следующих простых преобразований:

$$\frac{p^2}{2m} = E - \frac{p_z^2}{2m} = 2\mu_B H\left(l + \frac{1}{2}\right);$$

если  $\Delta l = 1$ , то  $p dp = 2\mu_B H$ , откуда число квантовых состояний

$$g_l = 2V \frac{eH}{ch^2} dp_z. \quad (6.14)$$

Учитывая непрерывность изменения  $p_z$ , при составлении статистической суммы суммирование по  $p_z$  следует заменить интегрированием. В результате имеем

$$O(T, H) = \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \frac{2eV}{h^2 c} e^{-[\mu_B H(2l+1)/(kT) + p_z^2/(2mkT)]} = \\ = \frac{eVH}{h^2 c} \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{2 \operatorname{sh}(\mu_B H/(kT))}. \quad (6.15)$$

Отсюда магнитный момент единицы объёма

$$I = NkT \frac{d}{dH} \ln O(T, H) = -N\mu_B \left[ \operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{kT} - \frac{kT}{\mu_B H} \right]. \quad (6.16)$$

Нетрудно убедиться, что этот результат, т.е. отличная от нуля магнитная восприимчивость, получается лишь при квантовании движения электронов в магнитном поле. Действительно, если в пределе перейти к классическому случаю, т.е.  $\hbar \rightarrow 0$ , то величина  $\mu_B$  в формуле (6.16) будет стремиться к нулю; тогда в соответствии с теоремой Ван Лёвен–Терлецкого формула (6.16) даст  $I \equiv 0$ .

В обычных условиях  $\frac{\mu_B H}{kT} \ll 1$ . Поэтому можно разложить входящую в (6.16) величину  $\operatorname{cth} \frac{\mu_B H}{kT}$  в ряд и ограничиться первыми членами разложения. В результате получаем

$$\chi_{\text{диам}} = -\frac{1}{3} \frac{N\mu_B^2}{kT}. \quad (6.17)$$

Таким образом, газ свободных электронов обладает как парамагнитной, так и диамагнитной восприимчивостью. Однако полученная нами формула (6.17) относится к невырожденному газу свободных электронов, имеющему классическое распределение Максвелла–Больцмана. Попытаемся использовать её для определения диамагнитных свойств вырожденного газа. Хотя в классической формуле для статистической суммы и учитывается квантование энергии, в ней не принимается во внимание запрет Паули. Это естественно, поскольку при достаточно высокой температуре в любом интервале энергии имеется большое число свободных, не занятых электронами квантовых состояний.

При низкой температуре все квантовые состояния практически вплоть до граничной энергии  $E_0$  заняты; поэтому и магнитное поле не может изменить функции распределения электронов. Только в узкой (порядка  $kT$ ) полосе энергий вблизи  $E_0$  электроны занимают лишь часть квантовых состояний. К этим электронам можно применить формулу (6.17). Их число в единице объёма,  $n'$ , составляет лишь малую долю от общего числа электронов  $n$  и по порядку величины может быть оценено как

$$n' = n \frac{3kT/2}{E_0}.$$

Если мы хотим использовать формулу (6.17) для вычисления свойств вырожденного электронного газа, то мы должны считать, что входящее в неё число  $N$  равно числу электронов  $n'$ , находящихся в полосе энергий шириной порядка энергии теплового движения. Подставив полученное выражение для  $n'$  в (6.17), находим

$$\chi_{\text{диам}} = -\frac{1}{2} \frac{n \mu_B^2}{E_0}. \quad (6.18)$$

Разумеется, наш грубый вывод не может гарантировать правильность численных коэффициентов в (6.18). Однако и более точный вывод, сделанный впервые Ландау, приводит к этой формуле.

Таким образом, вырожденный газ свободных электронов, кроме не зависящей от температуры парамагнитной восприимчивости, определяемой формулой (6.11) и связанной с ориентацией спинов в магнитном поле, обладает, в соответствии с (6.18), также и не зависящей от температуры диамагнитной восприимчивостью, которая появляется из-за квантования движения электронов в магнитном поле.

Сравнение формул (6.11) и (6.18) показывает, что диамагнитная восприимчивость составляет ровно одну треть от парамагнитной.

В следующем параграфе мы рассмотрим, в каких пределах свойства модели свободных электронов отвечают свойствам реальных металлов.

## § 6.4. Экспериментальные данные о магнитной восприимчивости металлов. Сравнение с теорией

Металлы широко распространены в природе. Более восьмидесяти процентов элементов периодической системы обладают металлическими свойствами. Однако бо́льшая часть металлов относится к так называемым переходным элементам (см. гл. 4), и их магнитные свойства в основном связаны с магнитным моментом незаполненной внутренней  $d$ - или  $f$ -оболочки.

Металлы, имеющие полностью заполненные внутренние оболочки, носят название простых непереходных металлов. К ним относятся все металлы I и II групп периодической системы элементов, Al, Ga, In и Tl из III группы, Sn (белое) и Pb из IV группы, As, Sb и Bi из V группы и Te и Po из VI группы — всего 29 элементов. У этих металлов магнитные свойства определяются восприимчивостью, связанной с электронами проводимости, и диамагнитной восприимчивостью ионов.

На рис. 6.4 показана температурная зависимость восприимчивости некоторых металлов. Как видно из рисунка, для большинства из них характерны малое значение восприимчивости и слабая зависимость её от температуры. Слабая зависимость восприимчивости от температуры получается и для модели свободных электронов. Таким образом,

качественно поведение большинства простых, и даже некоторых переходных металлов отвечает свойствам модели свободных электронов. Количественное сравнение с приведённой выше теорией затрудняется тем, что значение восприимчивости электронов проводимости мало и в экспериментально определяемой восприимчивости металла существенную часть составляет диамагнитная восприимчивость ионного остова. Последняя, как было показано в гл. 5, может быть определена лишь косвенно с небольшой точностью.

В табл. 6.1 приведены непосредственные экспериментальные данные по атомной восприимчивости металлов первых двух групп, их ионной восприимчивости и электронной восприимчивости, рассчитанной на грамм-атом. Для вычисления последней использовалось предположение об аддитивности восприимчивости:

$$\chi_{\Sigma} = \chi_{\Sigma} - \chi_{\text{и}}, \quad (6.19)$$

где  $\chi_{\Sigma}$  — измеренная молярная восприимчивость металла;  $\chi_{\Sigma}$  — восприимчивость электронов проводимости;  $\chi_{\text{и}}$  — восприимчивость ионного остова. Величина  $\chi_{\text{и}}$  определялась так, как это указано в гл. 5.

Существенно меньшей достоверностью этот способ введения поправок на диамагнетизм ионного остова обладает в применении к элементам с большим числом валентных электронов. Дело в том, что, по-видимому, не все валентные электроны участвуют в проводимости и понятие ионного остова оказывается неопределённым. Поэтому приводимые в табл. 6.2 данные для электронной восприимчивости элементов третьей и четвёртой групп неточны.

Простые металлы пятой группы обладают большой диамагнитной восприимчивостью: у Bi она составляет  $\chi_{\Sigma} = -285 \cdot 10^{-6}$ , у Sb —  $\chi_{\Sigma} = -107 \cdot 10^{-6}$ , а у As —  $\chi_{\Sigma} = -55 \cdot 10^{-6}$ . По-видимому, у этих металлов лишь очень незначительная часть валентных электронов принимает участие в проводимости. Поэтому введение поправки на восприимчивость ионного остова здесь невозможно. Как видно из таблиц 6.1 и 6.2, электронная восприимчивость у всех простых металлов групп I–IV, за исключением Be, положительна. Это качественно согласуется с результатами теории свободных электронов, согласно которой диамагнитная восприимчивость электронов составляет одну треть от парамагнитной.

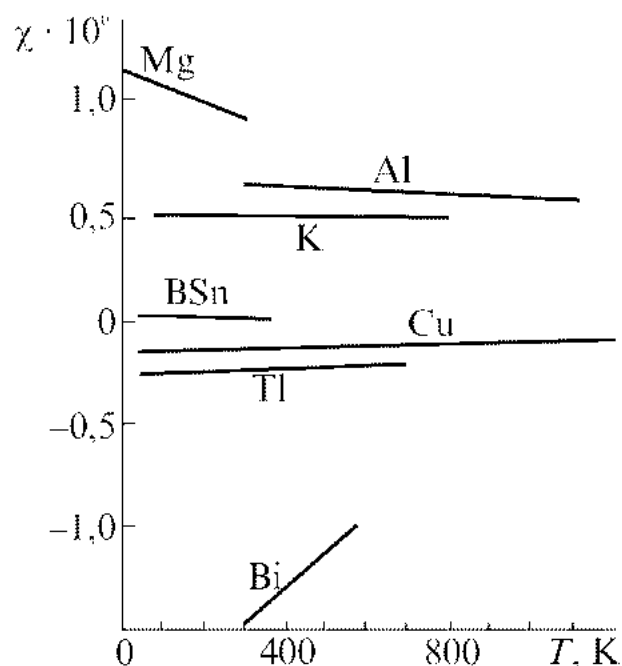


Рис. 6.4. Температурная зависимость восприимчивости некоторых металлов

Таблица 6.1

Металл	$\chi_M \cdot 10^6$	Предполагаемый ион	$-\chi_{\text{и}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{э}} \cdot 10^6$
Li	18 ÷ 25	Li <sup>+</sup>	1	17–24
Na	15,6	Na <sup>+</sup>	6,5	22
K	21,5	K <sup>+</sup>	14	35
Rb	19,2	Rb <sup>+</sup>	23	42
Cs	29,9	Cs <sup>+</sup>	36	66
Cu	–5,4	Cu <sup>+</sup>	18	12,5
Ag	–21,56	Ag <sup>+</sup>	34	12,5
Au	–29,59	Au <sup>+</sup>	40	10,5
Be	–9	Be <sup>2+</sup>	0,4	–9,4
Mg	6	Mg <sup>2+</sup>	2,9	9
Ca	44	Ca <sup>2+</sup>	10,4	54,5
Zn	–10	Zn <sup>2+</sup>	13	3
Sr	92	Sr <sup>2+</sup>	20	112
Cd	–20	Cd <sup>2+</sup>	27	7
Hg	–33,3	Hg <sup>2+</sup>	40,6	7

Таблица 6.2

Металл	$\chi_M \cdot 10^6$	Предполагаемый ион	$-\chi_{\text{и}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{э}} \cdot 10^6$
Al	16,7	Al <sup>3+</sup>	2,5	19
In	–12,6	In <sup>3+</sup>	32	21
$\alpha$ Tl	–44,0	Tl <sup>3+</sup>	48	4
Sn (белое)	4,4	Sn <sup>4+</sup>	28	32
Pb	–24,9	Pb <sup>4+</sup>	42	19

Количественное сравнение с теорией свободных электронов имеет смысл лишь для элементов первых двух групп (табл. 6.1), но даже для них экспериментальные данные согласуются с расчётными только по порядку величины. Экспериментальные значения электронной восприимчивости металлов первой группы существенно больше вычисленных по теории свободных электронов; например, для калия вычисленное значение  $\chi_{\text{э}} = 17 \cdot 10^{-6}$ , а экспериментальное  $\chi_{\text{э}} = 35 \cdot 10^{-6}$ ; для меди вычисленное  $\chi_{\text{э}} = 5 \cdot 10^{-6}$ , а экспериментальное  $\chi_{\text{э}} = 12,5 \cdot 10^{-6}$ .

У элементов второй группы такое сравнение даёт весьма различные результаты для разных металлов; восприимчивость Ca и Sr в несколько раз больше вычисленной, у Mg и Cd экспериментальное значение лишь на 30 ÷ 40 % превышает расчётное, у Zn — на 25 % меньше вычисленного и, наконец, у Be электронная восприимчивость отрицательная.

Существенным дефектом модели свободных электронов является пренебрежение взаимодействием электронов с кристаллической решёткой. В первом приближении связь электрона с решёткой можно учесть,

заменяв истинное значение его массы  $m$  некоторой эффективной массой  $m^*$ . При этом в формулах (6.11) и (6.18) изменится значение  $E$ ; теперь

$$E_0 = \frac{h^2}{2m^*} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{3/2}.$$

Величина  $\mu_B$  в формуле (6.11) не изменится, поскольку она выражает собственный спиновый момент электрона, который не зависит от его взаимодействия с окружающей средой. В противоположность этому величина  $\mu_B$  в формуле (6.18) для диамагнитной восприимчивости электронов, выражающая магнитный момент, возникающий из-за движения электрона в магнитном поле, должна определяться эффективной массой и быть заменена на

$$\mu^* = \frac{eh}{4\pi m^* c}.$$

Комбинируя формулы (6.11) и (6.18), с учётом указанных изменений получаем полное значение электронной восприимчивости, рассчитанной на грамм-атом:

$$\chi_{\text{э}} = \chi_{\text{пар}} + \chi_{\text{диам}} = 4 \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} V_a \frac{\mu_B^2 n^{1/3} m}{h^2} \left[ 3 \frac{m^*}{m} - \frac{m}{m^*} \right]. \quad (6.20)$$

Формула (6.20) позволяет за счёт подбора значения эффективной массы привести расчётные данные в соответствие с экспериментальными. В частности, она объясняет существование отрицательной восприимчивости электронов проводимости, наблюдаемой у бериллия и висмута. Однако при таком упрощённом способе учёта взаимодействия электронов с кристаллической решёткой теоретические результаты в более или менее полной мере согласуются с экспериментальными лишь для щелочных металлов. У остальных металлов имеет место ряд явлений, не укладывающихся в рамки теории. У большинства металлов имеется хотя и небольшая, но существенно превышающая теоретическую зависимость восприимчивости от температуры. При низких температурах наблюдается зависимость восприимчивости от поля. При самых низких (1 К) у ряда металлов возникает своеобразная периодическая зависимость восприимчивости от поля (рис. 6.5). Впервые она наблюдалась в 1930 г. де Хаасом и ван Альфеном на монокристаллах висмута.

Широкие исследования, предпринятые Б.И. Веркиным, Б.Г. Лазаревым [106], Д. Шёнбергом [80] и др., показали, что это явление имеет место более чем у половины простых металлов. Оно не наблюдается

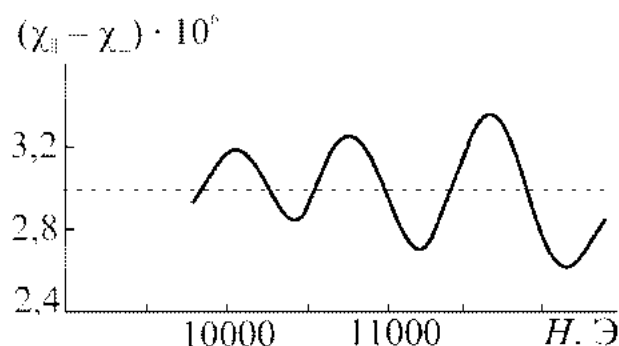


Рис. 6.5. Периодическое изменение восприимчивости монокристалла Ве в магнитном поле при  $T = 14$  К

у металлов первой группы и у металлов второй группы с большим атомным объёмом (Ca, Sr) [106].

Л. Д. Ландау показал, что осцилляции магнитной восприимчивости качественно правильно объясняются моделью свободных электронов. Попытка количественного согласования результатов эксперимента как с моделью свободных электронов, так и с более сложными приводит к необходимости предполагать существование ряда групп электронов с очень малой концентрацией ( $10^{-4} \div 10^{-6}$  от общего числа электронов проводимости) и с малой эффективной массой.

## § 6.5. Свойства переходных металлов

Магнитные свойства переходных металлов в основном определяются магнитным моментом незаполненных  $d$ - и  $f$ -оболочек. Наличие магнитного момента незаполненных оболочек приводит к тому, что все переходные металлы парамагнитны, а их восприимчивость больше, чем у простых металлов, и сильно зависит от температуры.

Магнитные моменты в металлах расположены так близко друг к другу, что нельзя пренебрегать их взаимодействием. Поэтому, в отличие от свойств парамагнитных солей переходных металлов, рассмотренных в гл. 4, простой закон Кюри для переходных металлов не соблюдается. В этом случае нужно учитывать по крайней мере три вида взаимодействия: электрическое взаимодействие электронов незаполненных оболочек между собой, магнитное взаимодействие и взаимодействие с электронами проводимости.

Первый вид взаимодействия иногда приводит к появлению упорядоченного расположения магнитных моментов при отсутствии внешнего поля — к появлению ферромагнетизма или антиферромагнетизма; эти явления будут рассмотрены позже.

Взаимодействие с электронами проводимости, наряду с усложнением температурной зависимости, ведёт к тому, что магнитный момент незаполненной оболочки в металле отличается от магнитного момента изолированного атома.

Хорошо разработанной теории магнитных свойств переходных металлов пока не существует. Поэтому мы ограничимся рассмотрением некоторых экспериментальных данных. Абсолютные значения восприимчивости переходных металлов при комнатной температуре обычно на порядок или два больше, чем у простых. Так, у Ti  $\chi_a = 1,5 \cdot 10^{-4}$ , у V  $\chi_a = 2,3 \cdot 10^{-4}$ , у Mn  $\chi_a = 5,3 \cdot 10^{-4}$ , а у Pd  $\chi_a = 5,8 \cdot 10^{-4}$ . У некоторых редкоземельных элементов восприимчивость очень велика; например, у Dy  $\chi_a = 115 \cdot 10^{-3}$ . Однако у части переходных металлов она достаточно небольшая: у Os  $\chi_a = 7,6 \cdot 10^{-6}$ , а у Ir  $\chi_a = 25 \cdot 10^{-6}$ .

Температурные зависимости восприимчивости переходных металлов также весьма разнообразны.



Лишь пять из них в ограниченном температурном интервале следуют закону Кюри–Вейсса. Их характерные параметры приведены в табл. 6.3 ( $\chi_a = C/(T - \Theta)$ ).

Таблица 6.3

Металл	$\mu_0$	$\Theta$	Интервал температур, °C
Pd	1,73	227	$-180 \div +1000$
Pt	$1,63 \div 1,7$	1300	$-30 \div +350$
Ce	2,5	0	$0 \div +500$
Pr	3,6	0	$0 \div +500$
Nd	3,65	0	$0 \div +500$

Значения магнитных моментов у редкоземельных металлов Ce, Pr, Nd довольно хорошо согласуются с соответствующими значениями для ионов  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  (см. гл. 4). В случае же Pd и Pt полученные значения моментов отличаются от возможных значений для ионов, что следует, по-видимому, приписать взаимодействию с электронами проводимости.

У ванадия, ниобия, тантала и некоторых других элементов наблюдается падение восприимчивости с ростом температуры, но по закону, отличному от закона Кюри–Вейсса. Температурная зависимость восприимчивости Ta показана на рис. 6.6.

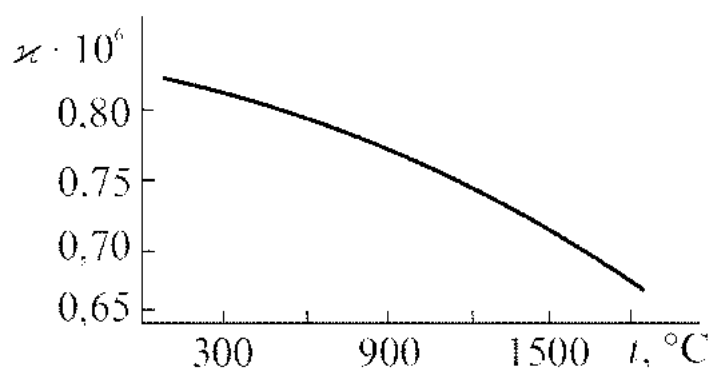


Рис. 6.6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости Ta

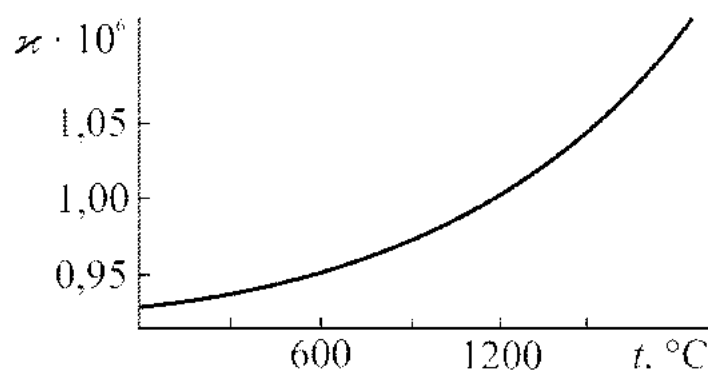


Рис. 6.7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости Mo

Приблизительно у половины переходных элементов (не считая редкоземельных) наблюдается рост восприимчивости с температурой. На рис. 6.7 приведена соответствующая кривая для молибдена. Такой характер зависимости можно было бы рассматривать как указание на наличие антиферромагнитной упорядоченности, однако антиферромагнетизм обнаружен пока только у двух переходных металлов: Mn и Cr (см. гл. 9).

# ФЕРРОМАГНЕТИЗМ: ОСНОВНЫЕ ОПЫТНЫЕ ФАКТЫ И ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ВЕЙССА

## § 7.1. Кривая намагничивания и особенности свойств ферромагнетиков

Ферромагнетики (железо, магнетит —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) были известны ещё в глубокой древности. На использовании одного из их свойств (остаточного намагничивания) основано действие такого важного прибора, как компас (широко известен в Китае с X-го в.). Исследование взаимодействия постоянных магнитов легло в основу учения о магнетизме.

Основные характерные свойства ферромагнетиков (большая магнитная восприимчивость, на 5–6 порядков превышающая восприимчивость парамагнетиков; нелинейная зависимость намагниченности от поля; явление остаточной намагниченности) также давно известны.

Однако попытки количественного изучения свойств ферромагнетиков долго не давали надёжного результата. Свойства одного и того же материала в опытах разных исследователей оказывались различными.

Причина подобных затруднений и способ их устранения были указаны Столетовым (1871 г.).

В ферромагнетиках, вследствие их большой восприимчивости, величина намагниченности даже в относительно слабых полях велика; поэтому поле внутри ферромагнетика и вблизи него может отличаться от поля в приборе при отсутствии ферромагнетика и зависит от свойств и формы образца (см. § 3.4).

Столетов разработал метод баллистических измерений намагниченности ферромагнитных колец, исключаящий влияние формы образца, и получил однозначные результаты. При характеристике свойств ферромагнетиков, наряду с магнитной восприимчивостью  $\kappa$  и намагниченностью  $I$ , пользуются магнитной проницаемостью  $\mu$  и индукцией  $B$ . В отличие от парамагнетиков  $\mu$  в этом случае значительно больше единицы, а  $B$  существенно отлично от  $H$ . Связь указанных величин определяется формулой

$$B = \mu H = H + 4\pi I = (1 + 4\pi\kappa)H;$$

здесь  $I$  нелинейно зависит от  $H$  и  $\kappa$ , причём от  $H$  она зависит даже в слабых полях.

На рисунках 7.1 и 7.2 приведены типичные зависимости  $B$  от  $H$  для некоторых ферромагнетиков при комнатной температуре. Из рисунков видно, что при больших количественных различиях этих зависимостей

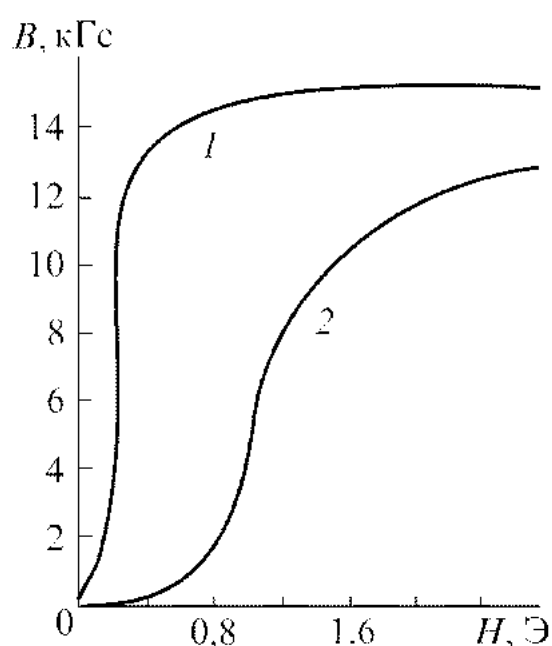


Рис. 7.1. Кривые намагничивания железа: 1 — 99,99% Fe; 2 — 99,90% Fe (армко-железо)

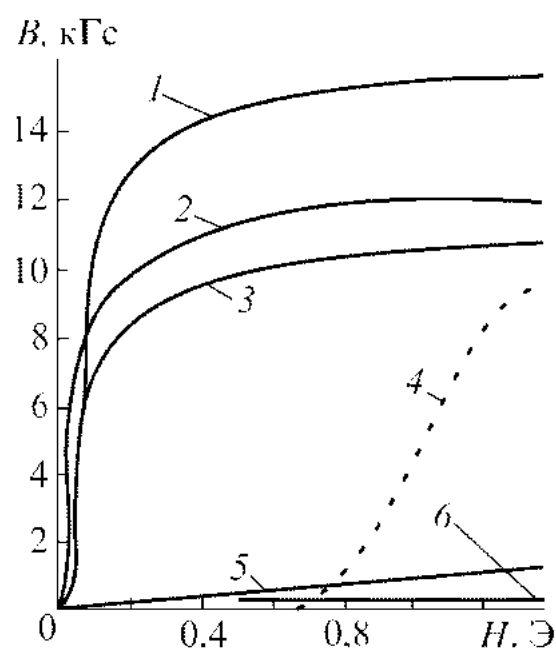


Рис. 7.2. Кривые намагничивания некоторых ферромагнетиков: 1 — железо; 2 — гайперник; 3 — пермаллой; 4 — армко-железо; 5 — никель; 6 — сплав железо-никель (26%)

для разных ферромагнетиков их форма очень похожа. Сравнительно медленный подъём в начале кривой затем ускоряется и снова замедляется, переходя в больших полях в почти горизонтальный участок. Индукция и намагниченность, отвечающие этим горизонтальным участкам, называются индукцией и намагниченностью технического насыщения и обозначаются  $I_s$  и  $B_s$  соответственно. Зависимость магнитной восприимчивости от величины поля имеет характерный максимум (рис. 7.3).

Изображённые на рисунках 7.1, 7.2 кривые, полученные при постепенном увеличении поля (причём исходным является размагниченное состояние образца), называются основными кривыми намагничивания.

Если в какой-либо точке основной кривой намагничивания при некотором поле  $H_1$  начать уменьшать поле, то кривая зависимости  $I$  и  $B$  от  $H$  пойдёт выше основной и при  $H = 0$  останется некоторое ненулевое значение намагниченности  $I_r$ . Для того чтобы размагнитить

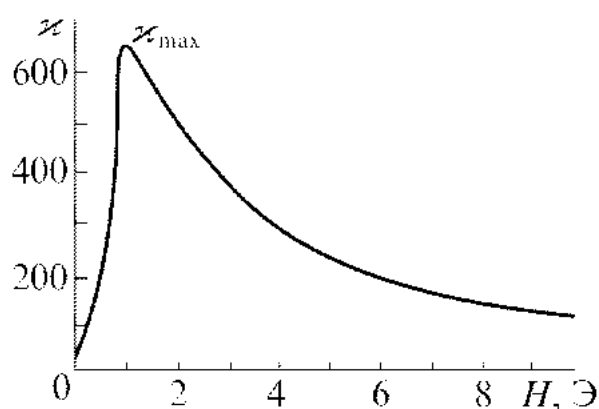


Рис. 7.3. Зависимость восприимчивости ферромагнетиков от поля

тело, придётся приложить к нему поле противоположного направления. Когда оно достигнет значения  $-H_1$ , мы попадём на нижнюю ветвь основной кривой намагничивания. При изменении поля от  $-H_1$  до  $+H_1$  получится кривая, лежащая ниже основной, и при поле  $+H_1$  мы попадём в исходную точку основной кривой.

Замкнутая кривая, получающаяся при описанном процессе изменения поля, называется петлёй гистерезиса. Типичный вид петель гистерезиса показан на рис. 7.4. Как видно из рисунка, по мере увеличения

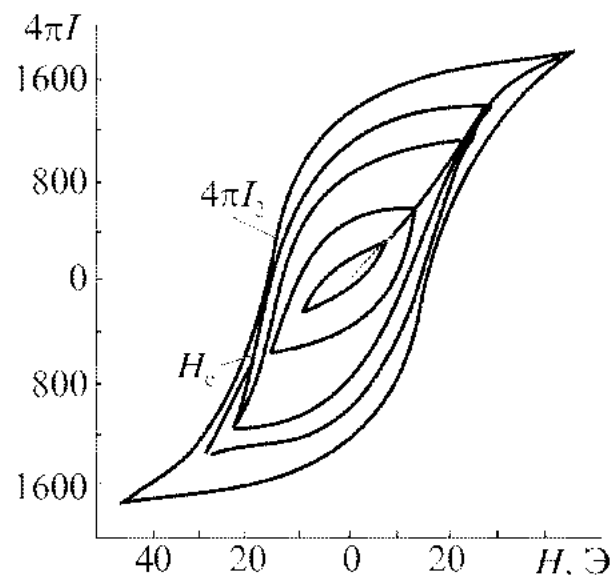


Рис. 7.4. Петли гистерезиса и основная кривая намагничивания ферромагнетиков

поля  $H_1$  петля гистерезиса расширяется, но вершины всех петель остаются на основной кривой намагничивания. После достижения поля, достаточного для намагничивания насыщения, дальнейшее расширение петли прекращается. Наибольшая петля гистерезиса называется предельной. Обычно для грубой характеристики свойств материала указывают величину  $I_r$  остаточного намагничивания на предельной петле и величину  $H_c$  поля, необходимого для размагничивания материала. Поле  $H_c$  называют коэрцитивной силой материала.

Ферромагнитные свойства имеются лишь у небольшого количества всех элементов и химических соединений. Из элементов при комнатной температуре ферромагнитны только четыре: Fe, Co, Ni, Gd. Кроме того, несколько элементов из числа редкоземельных ферромагнитны при низких температурах.

Вещества, обладающие ферромагнетизмом, сохраняют эту особенность лишь в некотором интервале температур. При нагревании выше некоторой температуры  $\Theta_f$ , носящей название температуры Кюри ферромагнетика, ферромагнетизм исчезает и вещество становится парамагнетиком. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что подобное превращение не сопровождается изменением структуры кристалла.

Исчезновение ферромагнитных свойств происходит в некотором отношении постепенно. На рис. 7.5 показана зависимость намагниченности насыщения  $I_s$  от температуры. Она резко уменьшается при приближении к температуре Кюри. Последнюю принято определять точкой пересечения линейного продолжения наиболее крутого участка спада кривой намагничивания с осью абсцисс. Реально же получается некоторый «хвост» кривой  $I_s = f(T)$ . Хотя в большой степени появление подобного «хвоста» можно отнести за счёт неоднородности материала и несовершенства техники измерения, несомненно, что и при

возможно более тщательном исключении этих побочных обстоятельств явление постепенного перехода имеет место.

В области существования ферромагнитного состояния рядом особенностей обладают и немагнитные свойства материалов. На рисунках 7.6, 7.7 приведены кривые теплоёмкости не ферромагнитных металлов (серебра и алюминия) и ферромагнитного (никеля). У никеля по мере приближения к точке Кюри наблюдаются рост теплоёмкости и последующий резкий спад её в этой точке. Выше точки Кюри теплоёмкость почти не зависит от температуры (как и у серебра при высоких температурах). На рис. 7.8 показана кривая коэффициента расширения никеля, также имеющая аномалию в точке перехода. Кривые теплоёмкости и коэффициента расширения сняты в размагниченном состоянии, но практически не изменяются, если ферромагнетик намагничен до насыщения.

Таковы основные экспериментальные факты, описывающие особенности свойств ферромагнетиков. Некоторые из них наблюдаются и у других веществ. Например, само по себе явление насыщения и нелинейной зависимости намагниченности от поля не кажется удивительным. То же самое наблюдается и у парамагнетиков при низких температурах (см. § 4.6). Однако чтобы приблизиться к насыщению при комнатной температуре, в случае парамагнетика потребовались бы по-

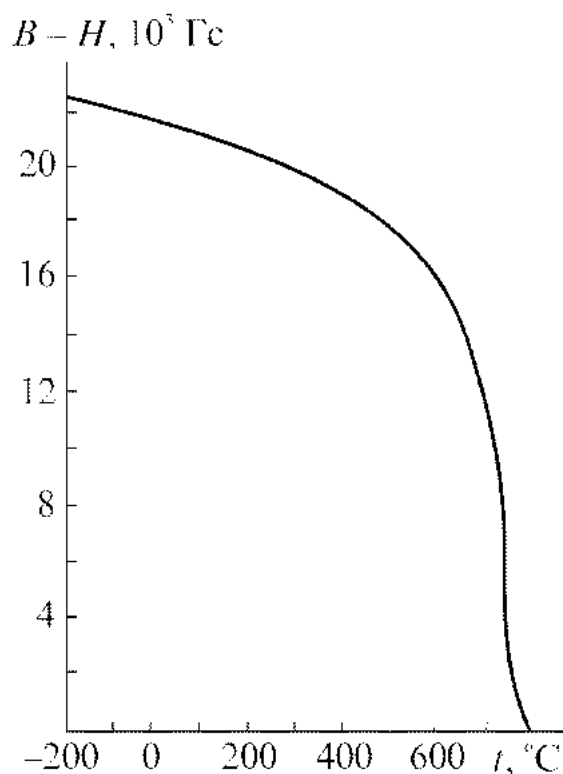


Рис. 7.5. Температурная зависимость намагниченности насыщения Fe ( $H = 10^4 \text{ Гс}$ )

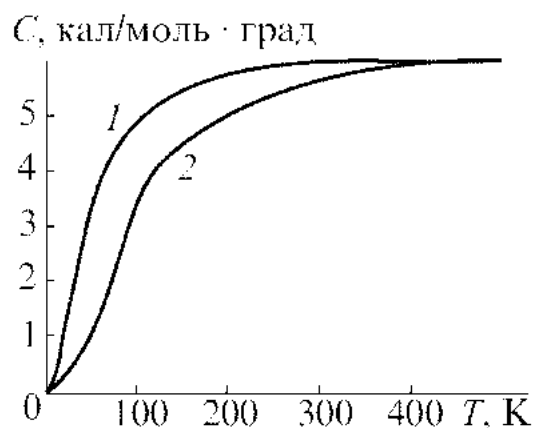


Рис. 7.6. Теплоёмкость неферромагнитных металлов: 1 — Ag; 2 — Al

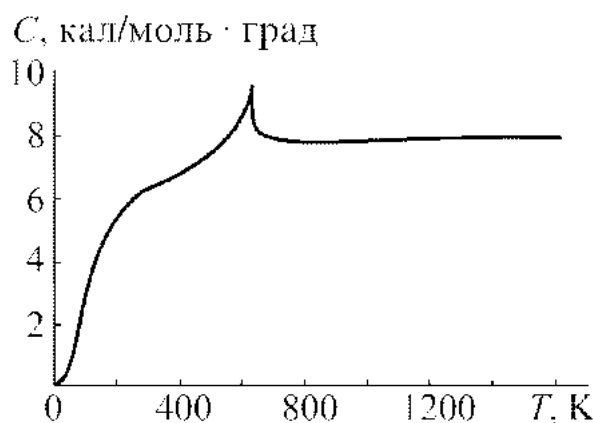


Рис. 7.7. Теплоёмкость ферромагнитного никеля

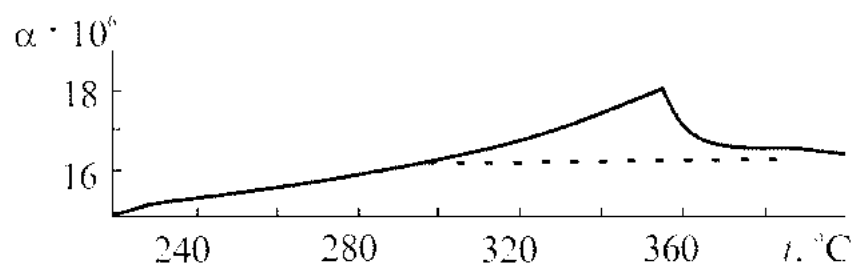


Рис. 7.8. Температурная зависимость коэффициента расширения Ni

ля  $10^6 \div 10^7$  Э. Между тем у ферромагнетиков насыщение достигается в полях  $10^1 \div 10^3$  Э.

Таким образом, возникает принципиальный вопрос: как объяснить возможность появления насыщения в столь малых полях? Он будет рассмотрен в следующих главах.

Возможно, менее принципиальным, но более важным практически является вопрос о форме основной кривой намагничивания и явлениях гистерезиса. Этому вопросу — теории технической кривой намагничивания — посвящены главы 10–14 настоящего курса.

## § 7.2. Формальная теория ферромагнетизма

Пути к объяснению явления ферромагнетизма были указаны Розингом (1892 г.) и Вейссом (1907 г.), разработавшими достаточно последовательную, хотя и формальную теорию. Ими было предположено, что намагничивание ферромагнетика обусловлено наличием в нём внутреннего молекулярного поля. Происхождение последнего не уточнялось. В соответствии с этим предполагалось, что ферромагнетик всегда, даже при отсутствии внешнего магнитного поля, намагничен до технического насыщения. Отсутствие суммарного магнитного момента в намагничённом состоянии объяснялось разбиением тела на отдельные микроскопические области — домены. Внутри каждой такой области магнитные моменты атомов параллельны, но магнитные моменты разных областей направлены различно, так что в сумме магнитный момент тела равен нулю. Тогда в процессе намагничивания тела внешнее поле лишь ориентирует магнитные моменты доменов.

Предположение о существовании доменов первоначально опиралось на опыты Баркгаузена, показавшие, что намагничивание ферромагнетиков увеличивается не плавно, а скачками, как это и должно происходить при повороте вектора намагничивания в отдельных доменах.

Затем появились другие непосредственные доказательства существования доменов и методы наблюдения за изменением их в процессе намагничивания. Более подробно домены будут рассмотрены в части, посвящённой теории технической кривой намагничивания (см. гл. 12).

Здесь же мы остановимся лишь на вопросе о спонтанном намагничивании ферромагнетика внутри домена под влиянием внутреннего поля.

Рассмотрим тело, состоящее из  $N$  атомов. Для простоты предположим, что магнитные моменты атомов таковы, что возможны лишь две их ориентации относительно выбранной оси, например вправо и влево. Обозначим число магнитных моментов, направленных вправо, через  $r$ , а влево — через  $l$ ; тогда

$$r + l = N. \quad (7.1)$$

Относительная намагниченность тела

$$y = \frac{1}{N} (r - l), \quad (7.2)$$

откуда

$$\frac{r}{N} = \frac{1}{2} (1 + y); \quad \frac{l}{N} = \frac{1}{2} (1 - y). \quad (7.3)$$

Намагниченность является функцией температуры и поля:  $y = f(H, T)$ . Её величина определяется из условия минимума свободной энергии

$$F = E - TS. \quad (7.4)$$

Рассмотрим сначала случай, когда при  $H = 0$  энергия тела не зависит от намагниченности. Тогда без ущерба для общности вывода можно положить

$$F = -TS. \quad (7.5)$$

Энтропия системы  $S$  связана со статистической вероятностью состояния  $W$  равенством

$$S = k \ln W.$$

В данном случае нас интересует часть энтропии, связанная с ориентацией магнитных моментов и, следовательно, статистическая вероятность осуществления состояния с данной намагниченностью  $y$ . Последняя пропорциональна числу возможных способов осуществления состояния с заданным  $y$ :

$$W \sim \frac{N!}{r!l!}.$$

С точностью до постоянного слагаемого  $S = k \ln [N!/(r!l!)]$ . Подставляя это значение в (7.4) и воспользовавшись формулой Стирлинга ( $\ln n! = n(\ln n - 1)$ ) и формулами (7.3), находим

$$F = -TS = \frac{1}{2} NkT[(1 + y) \ln(1 + y) + (1 - y) \ln(1 - y)]. \quad (7.6)$$

Вычислив производную  $\partial F/\partial y$  и приравняв её нулю, получаем

$$\ln(1 + y) - \ln(1 - y) = 0. \quad (7.7)$$

Единственное решение этого уравнения —  $y = 0$ .

Таким образом, если внутренняя энергия тела не зависит от намагниченности, равновесное состояние в нулевом поле отвечает нулевому магнитному моменту. При учёте взаимодействия с внешним полем мы получили бы формулу для парамагнитной восприимчивости (см. гл. 4).

Рассмотрим теперь случай, когда внутренняя энергия зависит от намагниченности:  $E = f(y)$ . Из соображений симметрии следует, что  $f(y)$  — функция чётная; рассмотрим поэтому простейший вид этой функции:

$$E = -A_1 N y^2. \quad (7.8)$$

Постоянная  $A_1$  представляет собой энергию взаимодействия, приходящуюся на одну частицу при  $y = \pm 1$ . В этом случае

$$F = E - TS = -A_1 N y^2 + \frac{1}{2} N k T [(1+y) \ln(1+y) + (1-y) \ln(1-y)]. \quad (7.9)$$

Из условия  $\partial F / \partial y = 0$  получаем уравнение

$$\frac{4A_1}{kT} y = \ln \frac{1+y}{1-y}. \quad (7.10)$$

Его решение при  $y \neq 0$  возможно лишь при условии  $A_1 > 0$ , т. е. когда намагниченность отвечает выигрышу по энергии.

Считая  $A_1 > 0$ , решим уравнение (7.10) графически. Введём вспомогательную переменную  $q$  и рассмотрим две функции:

$$q = \frac{4A_1}{kT} y; \quad q = \ln \frac{1+y}{1-y}. \quad (7.11)$$

Первая из них — прямая с наклоном, зависящим от температуры. Вторая — кривая, асимптотически приближающаяся к  $y = \pm 1$  при  $q \rightarrow \pm \infty$ . Как показано на рис. 7.9, при низких температурах  $T_1$  прямая пересекает кривую в трёх точках:  $y = 0$  и  $y = \pm y_1$ . При повышении

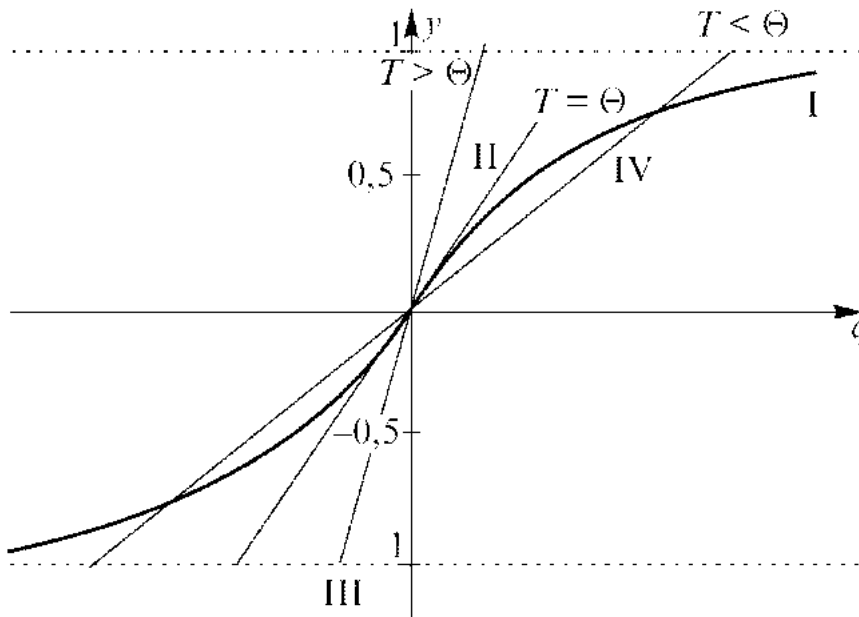


Рис. 7.9. График зависимости  $y = f(q)$

температуры крайние точки пересечения сближаются, и при некоторой температуре  $\Theta$ , при которой прямая совпадает с касательной к кривой в точке  $y = 0$ , сливаются со средней точкой пересечения ( $y = 0$ ). При температуре выше  $\Theta$  имеется лишь одна точка пересечения —  $y = 0$ .



Величина граничной температуры  $\Theta$  получается из условия совпадения углов наклона функций (7.11) в точке  $y = 0$ , откуда

$$\frac{1}{2} k\Theta = A_1. \quad (7.12)$$

Определим, какие из точек пересечения отвечают условию минимума ( $\partial^2 F / \partial y^2 > 0$ ). Рассмотрим сначала точку  $y = 0$ . Из (7.10) и (7.12) следует, что  $(\partial^2 F / \partial y^2)_{y=0} = Nk(T - \Theta)$ . Таким образом, точка  $y = 0$  отвечает положению статистического равновесия лишь при  $T > \Theta$ . При  $T < \Theta$  точка  $y = 0$  отвечает максимуму свободной энергии, а поскольку два максимума не могут находиться рядом, точки пересечения при  $y = \pm y_1$  отвечают минимуму.

Таким образом, тело, в котором внутренняя энергия зависит от намагниченности, при температуре ниже  $\Theta$  будет намагничено при отсутствии внешнего поля. Имеет место самопроизвольная намагниченность. Относительная намагниченность достигает максимума при  $T = 0$  ( $y = 1$ ). При повышении температуры она сначала медленно, а затем быстро спадает и при  $T \geq \Theta$   $y = 0$ . Качественно перечисленные свойства отвечают свойствам ферромагнетиков;  $\Theta$ , очевидно, имеет смысл температуры Кюри. На рис. 7.10 проведено сравнение температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, рассчитанной из (7.10), с экспериментальными данными по техническому насыщению железа, никеля и кобальта.

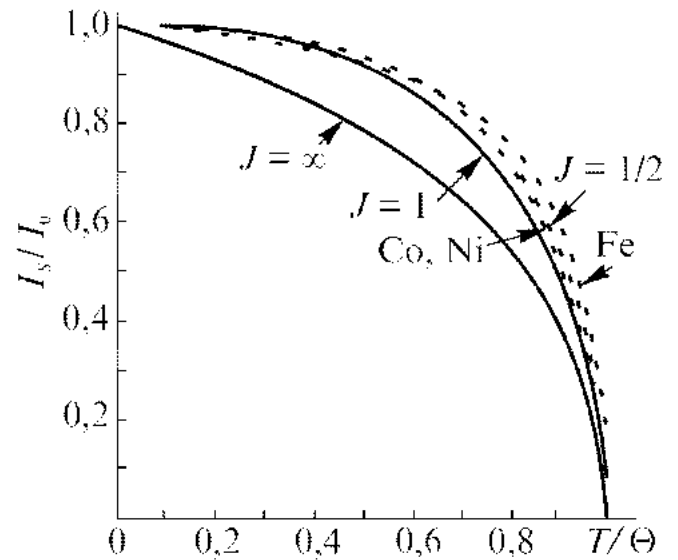


Рис. 7.10. Сравнение экспериментальной зависимости намагниченности насыщения с рассчитанной по (7.10) при различных суммарных квантовых числах  $J$

Рассмотрим поведение описываемой модели ферромагнетика в присутствии магнитного поля. В этом случае надо искать минимум термодинамического потенциала

$$\Phi = F(y_1 T) - IH = \frac{1}{2} NkT[(1 + y) \ln(1 + y) + (1 - y) \ln(1 - y)] - NA_1 y^2 - N\mu_0 yH, \quad (7.13)$$

где  $\mu_0$  — магнитный момент атома. Непосредственно из (7.13) видно, что при абсолютном нуле температуры  $\Phi$  минимален при условии  $y = 1$ , что отвечает магнитному моменту тела  $I = I_0 = N\mu_0$ .

При  $T > 0$  условие экстремума,  $\partial\Phi/\partial y = 0$ , даёт

$$\ln \frac{(1+y)}{(1-y)} = \frac{4A_1}{kT} y + \frac{2\mu_0 H}{kT},$$

или

$$y = \operatorname{th} \frac{\mu_0}{kT} \left( \frac{2A_1 y}{\mu_0} + H \right) = \operatorname{th} \frac{\mu_0}{kT} (H' + H). \quad (7.14)$$

Если  $A_1 = 0$ , то (7.13) переходит в формулу Ланжевена, а при  $H = 0$  мы получаем формулу (7.10). Член  $2A_1 y/\mu_0 = H'$  в (7.14) можно формально рассматривать как некоторое внутреннее молекулярное магнитное поле.

Определим порядок константы взаимодействия  $A_1$  и внутреннего поля  $H'$ . Температура Кюри большинства ферромагнетиков  $\Theta \sim 10^3$  К. Отсюда

$$A_1 = \frac{1}{2} k\Theta \simeq 10^{-16} \cdot 10^3 = 10^{-13} \text{ эрг} \sim 0,1 \text{ эВ}. \quad (7.15)$$

Если положить, что  $\mu_0 = \mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ , а  $y = 1$ , то

$$H' \simeq \frac{A_1}{\mu_B} = \frac{10^{-13}}{10^{-20}} = 10^7 \text{ Э}. \quad (7.16)$$

Происхождение и природа поля, приводящего к самопроизвольному намагничиванию, будут обсуждаться ниже. Пока для нас существенно лишь то, что вследствие очень большой величины этого поля внешние поля не могут существенно изменить величины намагниченности; их роль сводится лишь к тому, что одно из направлений намагниченности становится более выгодным и магнитный момент тела, созданный внутренним полем, ориентируется параллельно внешнему полю.

Рассмотрим теперь вопрос о теплоёмкости ферромагнетиков. Добавка теплоёмкости намагниченного тела, как было показано во второй главе (см. (2.15)), составляет

$$C_{pH} - C_{pM} = \Delta C = T \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_{pH}^2 \left( \frac{\partial H}{\partial I} \right)_{pT} = -T \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_I.$$

Мы рассчитываем теплоёмкость единицы объёма, заменяя при этом  $M$  на  $I$ .

Из (7.14) следует

$$d \frac{I}{I_0} = \frac{d}{dx} [\operatorname{th}(x)] \left[ \frac{\mu_0}{kT} dH - \frac{\mu_0 H + 2A_1 I/I_0}{kT^2} dT + \frac{2A_1}{kT} d \left( \frac{I}{I_0} \right) \right], \quad (7.17)$$

откуда при  $H = 0$

$$\begin{aligned} T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_I &= H + \frac{2A_1}{\mu_0} \frac{I}{I_0}, \\ \Delta C &= - \left( H + \frac{2A_1}{\mu_0} \frac{I}{I_0} \right) \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_H. \end{aligned} \quad (7.18)$$

Если учесть, что  $I_0 = N\mu_0$ , получаем

$$\Delta C = -\frac{A_1}{N\mu_0^2} \frac{dI^2}{dT}. \quad (7.19)$$

Формула (7.18) практически совпадает с (7.19), так как выше было показано, что для обычных значений  $H < 10^5$  Э и  $H \ll 2A_1/\mu_0$ . Из (7.19) и рис. 7.5 следует, что  $\Delta C = 0$  при  $T = 0$  и достигает максимума в точке  $T = \Theta$ , а затем скачком падает до нуля. Эти результаты теории также находятся в хорошем согласии с опытными данными, хотя экспериментально и получается не резкий скачок, а сравнительно быстрый спад с некоторым хвостом теплоёмкости (см. рис. 7.7).

Таким образом, формальное предположение о зависимости внутренней энергии от намагниченности, из которого вытекает существование самопроизвольной намагниченности, правильно описывает основные особенности свойств ферромагнетиков. Следующей задачей является установление природы взаимодействия, приводящего к зависимости энергии от поля. Рассмотрим сначала вопрос о природе магнитного момента ферромагнетиков.

### § 7.3. Гиромагнитные опыты

Природу магнитного момента ферромагнетиков (обусловлен ли он ориентацией орбитального, спинowego или полного момента атомов) можно установить, измерив отношение магнитного момента  $M$  к механическому  $P$ .

Отношение магнитного момента атома к механическому

$$\frac{\mu}{P} = g \frac{e}{2mc}. \quad (7.20)$$

Если  $\mu$  — чисто спиновый момент, то фактор Ланде  $g = 2$ , если орбитальный, то  $g = 1$  (см. § 1.8).

Суммарный магнитный момент ферромагнетика легко существенно изменить с помощью малого магнитного поля. Пусть ферромагнетик, имеющий вид стержня, подвешен на упругой нити внутри соленоида, который создаёт поле, достаточное для намагничивания его до насыщения.

При изменении направления поля на противоположное магнитный момент ферромагнетика изменится на величину  $\Delta M = VI_s$  (где  $V$  — объём ферромагнетика); при этом суммарный момент импульса электронов изменится на величину

$$\Delta P = \frac{2mc}{e} \frac{1}{g} \Delta M. \quad (7.21)$$

Если пренебречь влиянием подвески, то в силу закона сохранения момента импульса такое изменение вызовет вращение всего тела с мо-

ментом импульса

$$P_{\text{тсл}} = -\Delta P. \quad (7.22)$$

Под влиянием упругих сил подвески движение постепенно затормозится и тело, повернувшись на некоторый угол, остановится, а затем начнёт колебаться около положения равновесия с постепенно уменьшающейся амплитудой. Определив угол максимального отклонения тела, можно, зная упругие постоянные нити, найти  $P_{\text{тсл}}$ . К сожалению, даже в наилучших условиях подобное отклонение очень мало. Его можно значительно увеличить, если производить повторные перемагничивания ферромагнетика, согласовав частоту перемагничивания с собственной частотой крутильных колебаний тела на подвесе.

Такой резонансный метод применили Эйнштейн и де Гааз. Они питали перемагничивающий соленоид переменным током, частота которого совпадала с частотой собственных колебаний подвесной системы.

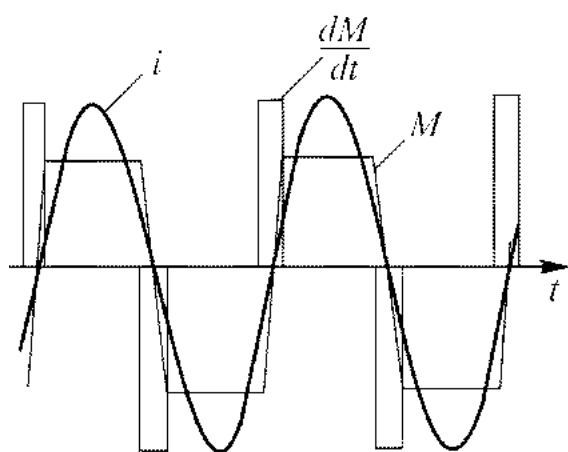


Рис. 7.11. Зависимость  $i$ ,  $M$  и  $dM/dt$  от времени в установке Эйнштейна и де Гааза

Величина тока, питающего катушку, была выбрана так, что максимальное поле в катушке во много раз превышало необходимое для насыщения. Вследствие этого перемагничивание происходило на протяжении небольшой части периода и зависимость магнитной индукции от времени имела вид, изображённый на рис. 7.11, а график  $dM/dt$  выглядел как ряд отдельных зубцов.

Влияние перемагничивания на подвешенное тело можно рассматривать как действие некоторого внешнего момента сил, величина  $\mathfrak{M}$  которого подобрана так, чтобы вызывать такое же изменение момента импульса, что и перемагничивание:

$$\mathfrak{M} = -\frac{2mc}{e} \frac{1}{g} \frac{dM}{dt}. \quad (7.23)$$

Таким образом,  $\mathfrak{M} \sim dM/dt$  и график изменения  $\mathfrak{M}$  со временем также представляет собой ряд зубцов. Величину  $\mathfrak{M}$  можно разложить в ряд Фурье:

$$\mathfrak{M} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\omega t), \quad (7.24)$$

$$\text{где } a_n = \frac{2}{T} \int_0^T \mathfrak{M} \cos(n\omega t) dt. \quad (7.25)$$

Если частота подобрана так, что выполнено условие резонанса ( $\omega = \omega_0$ ), то высшие гармоники вынуждающей силы несут существенны,

в уравнение колебаний можно подставить лишь первый член ряда Фурье и определение  $\mathfrak{M}$  сводится к вычислению коэффициента  $a_1$ .

Интегрирование облегчается тем, что в области, в которой  $\mathfrak{M} \neq 0$ ,  $\cos(\omega t) = \pm 1$ . Таким образом оно сводится к интегрированию в области одного зубца:

$$a_1 = \frac{2}{T} \cdot 2 \int_{\pi} \mathfrak{M} dt = -\frac{4}{T} \frac{2mc}{e} \frac{1}{g} \Delta M = -16 \frac{mc}{Teg} V I_s. \quad (7.26)$$

Подстановка  $\mathfrak{M} = a_1 \cos(\omega t)$  в уравнение движения  $\Theta \ddot{\varphi} + R \dot{\varphi} + D \varphi = \mathfrak{M}$  даёт решение в виде

$$\varphi = \frac{b \omega \cos(\omega t - \kappa)}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \rho^2 \omega^2}}, \quad (7.27)$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{D}{\Theta}; \quad b = -\frac{8mcVI_s}{\pi e \Theta g}; \quad \rho = \frac{R}{\Theta}; \quad \operatorname{tg} \kappa = \frac{\rho \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Величины  $\omega_0$  и  $\rho$  могут быть найдены из опыта со свободными колебаниями и формы резонансной кривой;  $I_s$  — из независимого определения магнитных свойств. Таким образом, измерение резонансной амплитуды колебаний  $B_m = b/\rho$  даёт возможность определить фактор Ланде  $g$ .

Одновременно с Эйнштейном и де Гаазом, Барнет успешно находил величину  $g$  с помощью другого гиромагнитного опыта. Он определял намагничивание, возникающее в ферромагнетике при быстром вращении. Хотя результаты первых опытов (1914–1918 гг.) обладали большой погрешностью, уже из них было ясно, что  $g > 1$ . Отметим, что в то время спиновый магнитный момент не был известен и отличие  $g$  от единицы приписывалось погрешности опыта.

В табл. 7.1 приводятся некоторые результаты гиромагнитных опытов более позднего времени (1923–1935 гг.). Определение  $g$  в них производилось методом Эйнштейна–де Гааза.

Как следует из таблицы, магнитный момент ферромагнетиков обязан своим существованием почти исключительно ориентации спинового магнитного момента. Небольшая примесь орбитального момента, связанная с ориентацией его из-за магнитного спин–орбитального взаимодействия, объясняет тот факт, что  $g$  несколько меньше двух.

Таким образом, теперь мы должны отыскать причину, по которой спины электронов в ферромагнетике самопроизвольно устанавливаются параллельно.

Таблица 7.1

Материалы	$g$
Железо	1,94 ÷ 1,98
Никель	1,90 ÷ 1,99
Кобальт	1,83 ÷ 1,94
Пермаллой (80 % Ni)	1,92
Магнетит	2,01

# ПРИРОДА ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ

## § 8.1. Основные идеи

В предыдущей главе было показано, что основной особенностью ферромагнетиков является наличие самопроизвольного намагничивания и что их магнитный момент обусловлен самопроизвольной ориентацией спинов электронов. Основные свойства ферромагнетиков удовлетворительно объясняются, если предположить, что существует некоторое взаимодействие, приводящее к выигрышу энергии при параллельной ориентации спинов электронов. Энергия такого взаимодействия в расчёте на одну частицу  $A_1 \sim 10^{-13}$  эрг = 0,1 эВ.

Нетрудно видеть, что простейшее предположение о природе этого взаимодействия — магнитное взаимодействие атомных магнитных моментов — не подходит по количественным соображениям. Действительно, внутриатомные магнитные поля имеют величину порядка  $10^4 \div 10^5$  Э. Для создания же необходимой энергии взаимодействия требуются поля порядка  $A_1/\mu_B \sim 10^{-13}/10^{-20} = 10^7$  Э, т.е. на 2–3 порядка больше.

В 1927 г. Я. Г. Дорфман [118] произвёл прямой опыт по определению величины внутреннего магнитного поля в ферромагнетиках. Он исследовал отклонение пучка электронов, проходящих через намагниченную ферромагнитную фольгу. В результате было установлено, что внутреннее поле в ферромагнетиках  $H < 10^5$  Э.

Таким образом, предположение о магнитной природе взаимодействия, обуславливающего ферромагнетизм, приходится отбросить. Магнитное взаимодействие может иметь значение только для ферромагнетиков с очень низкой точкой Кюри ( $\Theta_f \sim 1$  К).

Нам известны лишь два вида сил, играющих существенную роль в атомных явлениях, — магнитные и электрические. Поскольку магнитные силы приходится отбросить, остаётся предположить, что ферромагнетизм связан с электрическими силами. Энергия электростатического взаимодействия внешних электронов атома  $\sim 10$  эВ, так что даже небольшой её доли достаточно для достижения необходимого энергетического эффекта.

Кажется странным, что электростатическое взаимодействие может изменить магнитные свойства. Однако следует вспомнить, что мини-

мум энергии электростатического взаимодействия электронов с ядром атома получается обычно при попарном размещении электронов с противоположными направлениями спинов на низших квантовых уровнях, т. е. при минимальном спиновом магнитном моменте атомов. Правда, из этого правила имеются и некоторые исключения (например, в случае ионов редкоземельных элементов и переходных элементов; см. гл. 4).

Другим примером являются свойства газа свободных электронов, в случае которого квантование кинетической энергии в условиях вырождения приводит к попарному заполнению квантовых уровней электронами с противоположно направленными спинами.

В 1927 г. Френкель и Гайзенберг независимо и почти одновременно высказали предположение о том, что в некоторых случаях требование минимума электростатической энергии взаимодействия будет удовлетворяться при параллельном расположении спинов электронов.

Предложенная ими теория ферромагнетизма являлась обобщением простейшей задачи квантовой химии — задачи о свойствах молекулы водорода. Поэтому в следующих параграфах будет рассматриваться именно эта задача.

## § 8.2. Некоторые сведения из квантовой механики

Для рассмотрения задачи о движении электронов в молекуле водорода потребуются некоторые понятия из квантовой механики. Необходимый круг понятий достаточно элементарен и обычно излагается в курсах физики [82]. Предполагая нужные нам представления известными, напомним некоторые из них.

Опыт показывает, что электроны, в отличие от обычных макроскопических частиц, обладают существенными волновыми свойствами. Со свободно движущимся электроном связано волновое поле с длиной волны

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}.$$

Для электрона, обладающего энергией 1 эВ,  $\lambda = 12 \text{ \AA}$ . Волновые свойства электронов обнаруживаются в экспериментах, аналогичных классическим экспериментам по интерференции и дифракции в оптике. Однако правильные интерференционные максимумы получаются лишь в опытах с большим числом электронов; предсказать же путь каждого отдельного электрона оказывается невозможно. Можно указать лишь вероятность его попадания в данную область пространства.

Согласно классической механике, если заданы поля, в которых движется частица, а также её начальное состояние, то однозначно определяются координаты и импульс этой частицы во все последующие моменты времени. В квантовой механике в общем случае в результате решения подобной задачи получаются лишь вероятности значений фи-

зических величин. Например, вероятность нахождения частицы в некотором интервале координат от  $q_1$  до  $q_1 + dq_1, \dots$ , от  $q_n$  до  $q_n + dq_n$  равна

$$W(q_1, q_2, \dots, q_n, t) dq_1 dq_2 \dots dq_n, \quad (8.1)$$

где  $W(q, t)$  — плотность вероятности.

Обычно в результате решения задачи определяют не непосредственно плотность вероятности, а некоторую комплексную волновую функцию  $\psi(q, t)$ , которая связана с плотностью вероятности соотношением

$$W(q, t) = \psi^*(q, t)\psi(q, t) = |\psi(q, t)|^2. \quad (8.2)$$

Волновая функция тесно связана с волновыми свойствами электрона. Так, для свободно движущегося электрона, обладающего постоянным импульсом, волновая функция

$$\psi_p(x, y, z, t) = Ae^{2\pi i \frac{Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{h}} \quad (8.3)$$

представляет собой плоскую волну с длиной  $\lambda = h/p$ .

Задаваемая формулой (8.3) величина  $|\psi_p(x, y, z, t)|^2$  не зависит от координат и времени, и частица, описываемая волновой функцией  $\psi_p$ , с равной вероятностью локализована в любой точке пространства. Разумеется, всякая реальная частица в определённой степени взаимодействует с окружающими телами и волновая функция в виде плоской волны отражает некоторое идеализированное состояние.

Сумма вероятностей всех возможных значений координат должна быть равна единице, поэтому

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(q, t)\psi(q, t) dq = 1. \quad (8.4)$$

Функции  $\psi(q, t)$  должны быть однозначны, конечны и на бесконечности стремиться к нулю.

В некоторых случаях интеграл (8.4) расходится (например, для функции вида (8.3)). Тогда  $|\psi|^2$  не определяет абсолютного значения вероятности, но отношение значений  $|\psi|^2$  в двух разных точках задаёт отношение соответствующих вероятностей.

Одним из важнейших законов, определяющих свойства волновых функций, является принцип суперпозиции, который можно сформулировать следующим образом: если система может находиться в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi_1(q, t)$ , и в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi_2(q, t)$ , то любая линейная комбинация этих функций также описывает состояние системы.

Поскольку определены лишь вероятности нахождения частицы в данной точке пространства, постольку в общем случае в квантовой механике могут быть определены лишь средние значения физических величин. Средние значения величин, зависящих только от координат, определить легко. Действительно, если задана некоторая функция



координат  $F(q)$ , то её среднее значение  $\overline{F(q, t)}$  в некоторый момент времени даётся формулой

$$\overline{F(q, t)} = \int \psi^*(q, t) F(q) \psi(q, t) dq, \quad (8.5)$$

следующей из определения волновой функции.

Сложнее определить среднее значение импульса или некоторой его функции. Оказывается, в этом случае получается выражение формально подобное (8.5), но содержащее вместо самой функции некоторый оператор. Например, среднее значение составляющей импульса

$$p_k = \int \psi^*(q, t) \hat{p}_k \psi(q, t) dq = \int \psi^*(q, t) \left( \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \psi(q, t) dq. \quad (8.6)$$

Формула (8.6) означает, что операцию дифференцирования  $\frac{\partial}{\partial q_k}$  нужно применять к функции  $\psi(q, t)$ , стоящей справа от оператора  $\hat{p}_k$ . Оператор импульса, таким образом, определяется как

$$\hat{p}_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}. \quad (8.7)$$

В общем случае

$$\overline{F(p, q, t)} = \int \psi^*(q, t) F \left\{ \left( \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \right), q \right\} \psi(q, t) dq. \quad (8.8)$$

Итак, для нахождения среднего значения произвольной функции координат и импульсов следует в этой функции все величины импульсов заменить их операторами по формуле (8.7), «зажать» получившийся оператор между  $\psi^*(q, t)$  и  $\psi(q, t)$  и проинтегрировать по всем возможным значениям координат  $q$ .

В квантовой механике уравнения движения классической механики заменяются уравнением Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (8.9)$$

Входящий в (8.9) оператор  $\hat{H}$  носит название оператора Гамильтона и имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V(q) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + V(q), \quad (8.10)$$

где  $V(q)$  — потенциальная энергия,  $\hbar = h/(2\pi)$ .

Оператор Гамильтона получается заменой квадрата импульса на квадрат оператора импульса из классической функции Гамильтона:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \left( p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2 \right) + V(q).$$

В атомных системах в большинстве случаев мы имеем дело с так называемыми стационарными состояниями, в которых распределение вероятностей не зависит от времени, т.е.  $W(q, t) \rightarrow W(q)$ . Последнему условию удовлетворяет волновая функция  $\psi(q, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \psi_0(q)$ , где  $E$  — постоянная, смысл которой будет выяснен ниже. Подстановка этой функции в (8.9) даёт  $\hat{H}\psi = E\psi$ , и после сокращения экспоненциального множителя  $e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$  получаем

$$\hat{H} \left( \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q \right) \psi_0(q) = E\psi_0(q). \quad (8.11)$$

Выясним смысл параметра  $E$ . По общему правилу (см. (8.8))

$$\overline{H} = \int \psi^* \hat{H} \psi dq = E; \quad \overline{H^n} = \int \psi^* (\hat{H})^n \psi dq = E^n,$$

откуда  $(H)^n = H^n = E^n$ . Однако такое равенство возможно лишь в случае, когда энергия  $H$  имеет точно определённое значение, равное  $E$ .

Следовательно, для конкретной системы частиц при данном виде оператора Гамильтона решение уравнения (8.11) возможно лишь при некоторых дискретных значениях  $E = E_1, E_2 \dots E_n$  энергии системы. Разрешённые значения  $E_k$  называются собственными значениями оператора энергии. Волновые функции, являющиеся решениями стационарного уравнения Шрёдингера (8.11), носят название собственных функций системы.

Таким образом, квантование энергии, являющееся в квазиклассической теории атома Бора–Зоммерфельда следствием произвольных предположений, в квантовой механике естественно получается из основных уравнений.

### § 8.3. Молекула водорода и обменная энергия

Задача о движении электронов в молекуле водорода была решена в 1927 г. Гайтлером и Лондоном [24]. Френкель и Гейзенберг использовали идеи этого решения для объяснения явления ферромагнетизма.

Молекула водорода состоит из двух положительно заряженных ядер (протонов) и двух электронов. Обозначим ядра буквами  $a$  и  $b$ , расстояние между ними — буквой  $R$ , а электроны — цифрами 1 и 2. На рис. 8.1 показано обозначение нужных нам расстояний.

Ввиду большой массы ядер их можно рассматривать как классические объекты и в первом приближении считать неподвижными. Задача заключается в определении зависимости энергии системы от  $R$ .

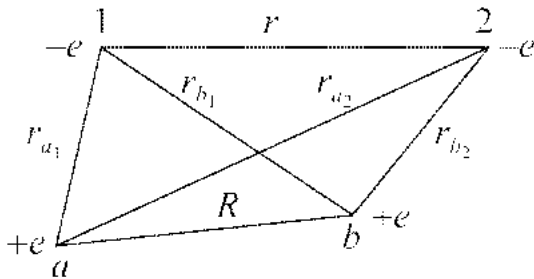


Рис. 8.1. Обозначение расстояний в молекуле водорода

Уравнение Шрёдингера для всей молекулы будет иметь вид

$$\left\{ \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - V(R, r, r_{a_1}, r_{a_2}, r_{b_1}, r_{b_2}) \right] \right\} \psi = 0; \quad (8.12)$$

$$V = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}}; \quad \psi = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2),$$

где  $x_1, y_1, z_1$  — координаты первого электрона, а  $x_2, y_2, z_2$  — координаты второго;

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}; \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

Непосредственно решить уравнение (8.12) невозможно, поэтому придётся прибегнуть к методу последовательных приближений. В качестве нулевого приближения выберем случай бесконечно удалённых ядер,  $R = \infty$ . В этом случае задача распадается на две задачи об атоме водорода. Обозначим низший уровень энергии в атоме водорода через  $E_0$ . Для первого атома уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\left[ \Delta_1 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E_0 - \frac{e^2}{r_{a_1}} \right) \right] \psi_a(q_1) = 0. \quad (8.13)$$

При написании уравнения (8.13) было предположено, что вблизи ядра находится первый электрон. В соответствии с этим волновая функция зависит лишь от координат первого электрона  $(x_1, y_1, z_1)$ . Обозначим решение уравнения (8.13) через  $\psi_a(q_1)$ . Уровни энергии и волновые функции атома водорода хорошо известны [24], но нам сейчас не важен их конкретный вид, достаточно лишь знать, что они существуют.

Вблизи второго ядра находится второй электрон; низшим уровнем энергии опять является  $E_0$ . Уравнение Шрёдингера примет вид

$$\left[ \Delta_2 + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E_0 - \frac{e^2}{r_{b_1}} \right) \right] \psi_b(q_2) = 0. \quad (8.14)$$

Обозначим его решение через  $\psi_b(q_2)$ .

Если теперь рассматривать совокупность этих двух удалённых атомов как единую систему, то её волновая функция будет равна произведению волновых функций отдельных электронов, поскольку электроны движутся независимо, а вероятность совпадения независимых событий равна произведению вероятностей. Таким образом, состояние подобной системы определяется волновой функцией  $\psi_0(q_1, q_2) = \psi_a(q_1)\psi_b(q_2)$ , а её энергия  $E = 2E_0$ .

При сближении ядер может возникнуть и такое состояние, при котором вблизи первого ядра будет находиться второй электрон, а вблизи второго — первый. Решение, очевидно, окажется совершенно аналогичным приведённому выше, и волновая функция системы будет определяться произведением  $\psi_a(q_2)\psi_b(q_1)$ , а её энергия по-прежнему будет составлять  $E = 2E_0$ .

В силу принципа суперпозиции состояния системы также описываются произвольной линейной комбинацией произведений первого и второго вида:

$$\psi_0(q_1, q_2) = \alpha \psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + \beta \psi_a(q_2) \psi_b(q_1). \quad (8.15)$$

Будем считать входящие в (8.15) функции нормированными, т. е.

$$\int |\psi_a(q)|^2 dq = \int |\psi_b(q)|^2 dq = 1,$$

и полагать, что функции, относящиеся к разным ядрам, ортогональны, т. е.

$$\int \psi_a^*(q) \psi_b(q) dq = 0,$$

где  $dq$  — элемент конфигурационного пространства электрона, а  $q$  — совокупность трёх его координат. Предположение об ортогональности функций основано на том, что волновые функции достаточно быстро убывают при удалении от ядра. При достаточном сближении ядер

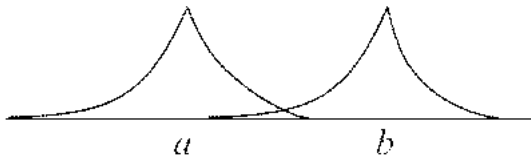


Рис. 8.2. Перекрывание волновых функций

волновые функции частично перекрываются (рис. 8.2) и условие ортогональности соблюдается неточно, однако учёт этой неточности даёт поправку второго порядка малости.

Перейдём к рассмотрению следующего первого приближения. При сближении ядер неучтённые в (8.13) и (8.14) взаимодействия электронов и ядер приведут к изменению собственных значений энергии системы:  $E = 2E_0 + E'$ . Предположим, что волновая функция (8.15) является решением и полного уравнения Шрёдингера (8.12). Подстановка (8.15) и энергии  $E = 2E_0 + E'$  в уравнение (8.12) с учётом (8.13), (8.14) и симметричных им уравнений с переставленными электронами даёт

$$\begin{aligned} \alpha \left( E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) \psi_a(q_1) \psi_b(q_2) + \\ + \beta \left( E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \psi_a(q_2) \psi_b(q_1) = 0. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Таким образом, задача сводится к подбору значений  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $E'$ , удовлетворяющих уравнению (8.16).

Чтобы свести уравнение (8.16) к алгебраическому, помножим его на  $\psi_a^*(q_1) \psi_b^*(q_2)$  и проинтегрируем по всем значениям координат обоих электронов, затем помножим на  $\psi_a^*(q_2) \psi_b^*(q_1)$  и снова проинтегрируем. При интегрировании воспользуемся нормированностью и ортогональностью  $\psi_a$  и  $\psi_b$ . В результате получатся выражения двух видов. Обо-

значим первое из них буквой  $C$ :

$$C = \frac{e}{R} + \int \left( \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) |\psi_a(q_1)|^2 |\psi_b(q_2)|^2 dq_1 dq_2. \quad (8.17)$$

Величина  $C$ , очевидно, выражает обычную электростатическую энергию взаимодействия, так как  $e|\psi(q)|^2$  есть плотность заряда электрона в данной точке пространства. Величину второго типа,

$$A = \int \left( \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \psi_a^*(q_1) \psi_b(q_1) \psi_b^*(q_2) \psi_a(q_2) dq_1 dq_2, \quad (8.18)$$

истолковать несколько сложнее. Очевидно, это тоже некоторая электрическая энергия взаимодействия, не имеющая классического аналога. Её появление связано с принципиальной неразличимостью частиц в квантовой механике. Величину  $A$  называют обменной энергией или обменным интегралом. Если назвать  $\psi_a^*(q_1) \psi_b(q_2) e = \rho_{ab}$  обменной плотностью заряда, то  $A$  будет иметь вид, формально аналогичный обычной электростатической энергии.

При умножении (8.16) на  $\psi_a^*(q_2) \psi_b^*(q_1)$  и интегрировании возникнут выражения, аналогичные (8.17) и (8.18), но с заменой индексов 1 на 2 и 2 на 1, а поскольку свойства молекулы не могут зависеть от того, какой электрон мы назовём первым, а какой — вторым, они будут тождественно равны  $C$  и  $A$  из (8.17) и (8.18).

В зависимости от распределения вероятностей  $|\psi|^2$  как  $C$ , так и  $A$  могут иметь положительный или отрицательный знак.

Используя обозначения (8.17) и (8.18), получим результаты интегрирования в виде двух уравнений:

$$\alpha(E' - C) - \beta A = 0; \quad \alpha A - \beta(E' - C) = 0. \quad (8.19)$$

Решение системы (8.19) возможно, если её определитель равен нулю ( $\alpha$  и  $\beta$  рассматриваются как неизвестные):

$$\begin{vmatrix} (E' - C), & -A \\ A, & -(E' - C) \end{vmatrix} = 0. \quad (8.20)$$

Из (8.19) и (8.20) находим  $E' = C \pm A$ ;  $\alpha = \pm\beta$ . Следовательно, решение уравнения Шрёдингера (8.12) в первом приближении имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(1)}(q_1, q_2) &= \alpha[\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) + \psi_a(q_2)\psi_b(q_1)], & E^{(1)} &= 2E_0 + C + A; \\ \Psi_0^{(2)}(q_1, q_2) &= \alpha[\psi_a(q_1)\psi_b(q_2) - \psi_a(q_2)\psi_b(q_1)], & E^{(2)} &= 2E_0 + C - A. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Таким образом, вырожденное основное состояние нулевого приближения распадается на два с различной энергией. В зависимости от знака обменного интеграла энергетически более выгодным может оказаться состояние  $\Psi_0^{(1)}$  или  $\Psi_0^{(2)}$ .

При выводе мы совершенно не учитывали наличие у электрона спина и магнитного момента; учитывалось только электростатическое взаимодействие электронов. Тем не менее оказывается, что каждая из

волновых функций  $\Psi_0$  связана с определённым значением суммарного спина.

Полная волновая функция системы должна зависеть не только от пространственных координат, но и от спинов электронов. Обозначим через  $\sigma_1, \sigma_2$  спиновые координаты электронов, показывающие ориентацию спинов в пространстве. Если пренебречь магнитным взаимодействием электронов, то вероятность распределения по координатам не будет зависеть от направления спинов и полную волновую функцию можно представить как произведение функций, зависящих от пространственных и от спиновых координат:

$$\Psi(q, \sigma) = \Psi_0(q_1, q_2)\varphi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (8.22)$$

К полной волновой функции системы электронов предъявляется требование, чтобы она была антисимметрична относительно перестановки двух электронов, т. е. меняла бы знак при перестановке всех пространственных и спиновых их координат. Это требование — обобщение принципа Паули — есть следствие неразличимости частиц в квантовой механике. Действительно, поскольку свойства системы одинаковых частиц представляются единым волновым полем, нельзя различить отдельные частицы. Обозначим совокупность трёх пространственных и спиновой координат частицы  $(x, y, z, \sigma)$  через  $\varepsilon$  и рассмотрим систему из двух частиц. Требование неразличимости будет выполнено, если  $|\Psi|$  не изменится при перестановке координат  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Отсюда  $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = e^{i\alpha}\Psi(\varepsilon_2, \varepsilon_1)$ . Если произвести перестановку ещё раз, то  $\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = e^{2i\alpha}\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ . Следовательно,  $e^{2i\alpha} = +1$  или  $e^{i\alpha} = \pm 1$ , откуда

$$\Psi(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \pm \Psi(\varepsilon_2, \varepsilon_1). \quad (8.23)$$

Опыт показывает, что для электронов должен быть выбран знак минус, т. е. полная волновая функция системы электронов должна быть антисимметричной относительно перестановки координат двух частиц. Отсюда непосредственно следует и принцип Паули в обычной его формулировке. Действительно, если два электрона находятся в одинаковых состояниях, то перестановка их координат не изменит волновую функцию; с другой стороны, она должна быть антисимметричной, т. е. изменить знак. Обоим требованиям можно удовлетворить только в случае, если модуль волновой функции равен нулю. Это значит, что вероятность существования подобных состояний ничтожно мала.

Вернёмся к молекуле водорода. Согласно (8.22) её полная волновая функция является произведением функций пространственных и спиновых координат. Поэтому если координатная функция симметрична, то спиновая должна быть антисимметричной, а при антисимметричной координатной спиновая должна быть симметричной функцией; только тогда полная волновая функция будет антисимметричной.

Если спины расположены параллельно, то спиновая функция будет симметричной. Следовательно, решение  $\Psi_0^{(2)}$  отвечает параллельному расположению спинов в молекуле водорода, а решение  $\Psi_0^{(1)}$  — антипа-

параллельному. Таким образом, энергия молекулы водорода оказывается связанной с расположением спинов. В зависимости от знака обменного интеграла более выгодным может оказаться как параллельное, так и антипараллельное их расположение.

Следует ещё раз подчеркнуть, что указанная разница в энергии связана не с магнитным, а с обменным электростатическим взаимодействием электронов. Магнитное взаимодействие в теории атома приводит к небольшому расщеплению уровней — тонкой структуре (см. гл. 1). Обменное взаимодействие электронов велико, иногда даже больше классического (величины  $C$  из формулы (8.17)).

На рис. 8.3 приведены зависимости энергии молекулы водорода от расстояния между ядрами, выраженного в единицах боровского радиуса атома водорода.

На рисунке также отдельно нанесена величина  $C$ . Обменный интеграл  $A$  для молекулы водорода при расстояниях больших боровского радиуса отрицателен, и энергетически более выгодным оказывается состояние  $\Psi_0^{(1)}$  с антипараллельным расположением спинов. Мы видим, что классическая электростатическая энергия взаимодействия  $C$  существенно меньше обменной. Энергия состояния  $\Psi_0^{(1)}$  —  $E(R)$  отрицательна и имеет минимум при  $R/a = 1,6$ . Минимум  $E'$  определяет равновесное состояние и энергию диссоциации молекулы водорода. Для сравнения здесь же пунктиром показана экспериментально найденная зависимость энергии. Прослеживается достаточно хорошее согласие экспериментальной и расчётной кривых.

При очень малых расстояниях между ядрами обменный интеграл становится положительным и более выгодными оказываются состояния с параллельным расположением спинов. Однако достижение подобной ситуации практически невозможно: необходимые для этого давления слишком велики.

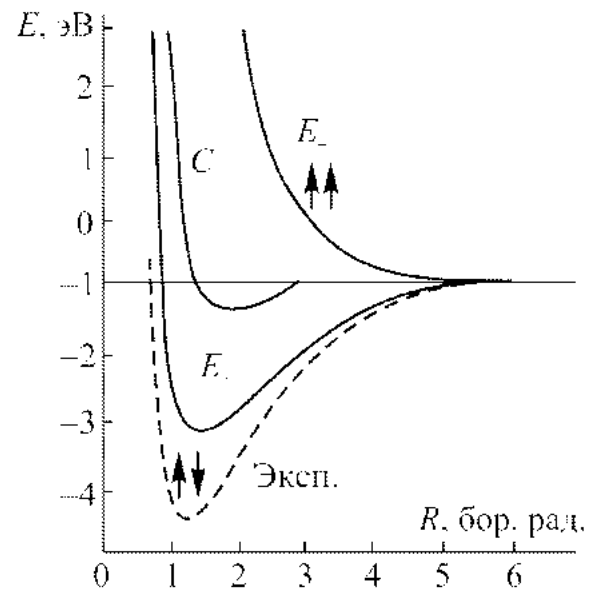


Рис. 8.3. Энергия взаимодействия двух атомов водорода

## § 8.4. Обменное взаимодействие и критерий ферромагнетизма

Основная идея Френкеля и Гейзенберга заключалась в том, что они предположили существование зависимости энергии ферромагнетика от намагниченности (такой же, как в формальной теории Вейсса). Эта зависимость проявилась в виде интеграла обмена, т. е. как электро-

статическое взаимодействие. Результаты, изложенные в предыдущем параграфе, показывают, что подобная связь действительно может возникнуть.

Первоначальные расчёты Гейзенберга являлись прямым обобщением решения задачи о свойствах молекулы водорода. Рассматривалась система, состоящая из  $N$  водородоподобных атомов, электроны в которых находятся в  $S$ -состоянии. Таким образом, имелось  $N$  электронов, причём у  $r$  из них спины были ориентированы в одну сторону, а у  $l$  — в другую;  $r + l = N$ ; относительная намагниченность  $y = (r - l)/N$ .

Оператор Гамильтона для такой системы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^N \Delta_{\alpha} + \sum_{\alpha,i} g_i(q_{\alpha}) + \sum_{\alpha < \alpha'} V_{\alpha\alpha'}(|q_{\alpha} - q_{\alpha'}|), \quad (8.24)$$

где  $g_i(q_{\alpha})$  — энергия взаимодействия  $\alpha$ -го электрона с ионом  $i$ , а  $V_{\alpha\alpha'}(|q_{\alpha} - q_{\alpha'}|)$  — энергия взаимодействия электронов  $\alpha$  и  $\alpha'$  между собой.

Как и в случае молекулы водорода, решение ведётся методом последовательных приближений. В нулевом приближении рассматривают систему изолированных атомов. Уравнение Шрёдингера для каждого из них имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\alpha} + g_i(q_{\alpha}) \right] \varphi_i(q_{\alpha}) = E_0 \varphi_i(q_{\alpha}). \quad (8.25)$$

Затем предполагается, что решения  $\varphi_i(q_{\alpha})$  уравнения (8.25) являются также частными решениями общего уравнения (8.24). Общее решение представляется в виде антисимметричной комбинации произведений функций  $\varphi_i(q_{\alpha})$ . Его подстановка в (8.24) даёт возможность найти следующее приближение для энергии с учётом взаимодействия электронов. Таким образом, ход вычислений такой же, как для молекулы водорода. Однако из-за большого числа частиц вычисления оказываются гораздо сложнее и для их выполнения приходится прибегать к дополнительным упрощениям задачи. Мы рассмотрим лишь результаты вычислений.

Суммарная энергия системы будет отличаться от энергии нулевого приближения дополнительной энергией обычного электростатического взаимодействия электронов и ионов и обменной энергией. Обменный интеграл для двух атомов  $i$  и  $j$  будет иметь вид

$$A_{ij} = \int \varphi_i^*(q) \varphi_j^*(q) \varphi_i(q') \varphi_j(q') \left[ V_{ij}(|q - q'|) + g_i(q') + g_j(q) \right] dq dq'. \quad (8.26)$$

Суммарную энергию обменного взаимодействия можно представить в виде

$$W_{об} = -2 \sum_{ij} A_{ij} (\sigma_i \sigma_j), \quad (8.27)$$



где  $\sigma_i, \sigma_j$  — векторы электронных спинов атомов  $i$  и  $j$  в единицах  $\hbar$ . При параллельном расположении спинов  $(\sigma_i \sigma_j) = 1/4$ , при антипараллельном  $(\sigma_i \sigma_j) = -1/4$ . Как и в молекуле водорода, обменный интеграл входит в суммарную энергию со знаком минус при параллельном расположении спинов во взаимодействующих атомах. Выражение (8.27) можно несколько упростить, если учесть, что  $A_{ij}$  быстро убывает по мере увеличения расстояния между атомами. Поэтому можно ограничиться лишь учётом обменного взаимодействия между соседними атомами. Если каждый атом имеет  $z$  ближайших соседей и спины всех атомов параллельны, то  $W_{об} = -NzA$ , где  $A = A_{ij}$  для ближайших соседей. Если не все спины параллельны, то вероятность того, что данный атом имеет спин выбранного направления, приблизительно равна относительной намагниченности ( $y$ ), а вероятность того, что два соседних атома имеют параллельные спины, пропорциональна  $y^2$ . Обменная энергия в этом случае равна

$$W_{об} = -Ny^2zA. \quad (8.28)$$

Если обменный интеграл для соседних атомов  $A$  положителен, то минимум обменной энергии получится при  $y = 1$ , т.е. при полной намагниченности тела.

Формула (8.28) совершенно аналогична формуле (7.8) формальной теории Вейсса, только вместо величины  $A_1$  здесь фигурирует  $zA$ .

Принципиальным моментом является то, что в теории Вейсса зависимость энергии от намагниченности постулировалась, здесь же она получается из расчётов; кроме того, известно происхождение этой зависимости — обменная электростатическая энергия.

Первоначальная теория Гейзенберга–Френкеля слишком груба для того, чтобы от неё можно было требовать количественного согласия с опытом. Однако из неё следует два важнейших принципиальных вывода: 1) если обменный интеграл (8.26) положителен, то может возникнуть состояние самопроизвольной намагниченности — ферромагнетизм; 2) величина энергии обменного взаимодействия достаточна для возникновения ферромагнетиков с температурами Кюри порядка  $10^3$  К. Связь между энергией обменного взаимодействия и температурой Кюри можно получить из сравнения с формальной теорией Вейсса. Вместо константы взаимодействия  $A_1$  мы должны подставить  $zA$ , и формула (7.12) примет вид

$$\frac{1}{2} k\Theta = zA. \quad (8.29)$$

Обменная энергия для молекулы водорода достигает нескольких эВ (см. рис. 8.3). Для получения температуры Кюри  $10^3$  К необходима величина порядка 0,1 эВ. Поэтому даже если в ферромагнетиках интеграл обмена на порядок меньше, чем в молекуле водорода, этого будет достаточно для получения нужных значений температуры Кюри.

Рассмотрим, при каких условиях обменный интеграл будет положительным.

Энергия взаимодействия электронов между собой,  $V_{ij}(|q - q'|)$  (см. (8.26)), как и любая энергия взаимодействия одноимённых зарядов, положительна; энергия взаимодействия электронов и ядер,  $g_i(q')$  и  $g_j(q)$ , отрицательна. Следовательно, для того чтобы обменный интеграл был положителен, необходимо выполнение неравенства

$$\left| \int \varphi_i^*(q) \varphi_j^*(q) \varphi_i(q') \varphi_j(q') V_{ij}(|q - q'|) dq dq' \right| > \\ > \left| \int \varphi_i^*(q) \varphi_j^*(q) \varphi_i(q') \varphi_j(q') [g_i(q') + g_j(q)] dq dq' \right|. \quad (8.30)$$

Здесь  $V_{ij}$ ,  $g_i$  и  $g_j$  — заданные функции расстояний между электронами и ионами, поэтому выполнение условия (8.30) определяется видом волновых функций электронов.

Если волновые функции  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  велики вблизи ядер, то правая часть (8.30) также велика, поскольку  $g_i$  и  $g_j$  вблизи ядер имеют большие значения. Таким образом, для того чтобы обменный интеграл был положителен, волновые функции вблизи ядер должны иметь возможно меньшую величину. Этому условию удовлетворяют волновые функции квантовых состояний с большими орбитальными числами  $l$ . Разумеется, электронная оболочка с большим  $l$  может содержать несколько электронов, однако она не должна быть заполнена, чтобы её суммарный спиновый момент не был равен нулю. Этим требованиям удовлетворяют атомы переходных элементов.

Волновые функции  $\varphi(q)$  достаточно быстро изменяются с расстоянием, поэтому величина входящих в (8.30) интегралов в основном определяется величиной подынтегрального выражения в точке максимума произведения  $\varphi_\alpha^*(q) \varphi_\beta^*(q) \varphi_\alpha(q') \varphi_\beta(q)$ . Для того чтобы обменный интеграл  $A$  был положителен, этот максимум должен находиться достаточно далеко от ядер, т. е. атомы ферромагнитного вещества должны располагаться достаточно далеко друг от друга.

Перечисленные условия действительно соблюдаются на практике. Все ферромагнитные элементы принадлежат к числу переходных. Ферромагнитные сплавы и соединения обязательно содержат в себе переходные элементы.

Лишь немногие переходные элементы являются ферромагнетиками. Данный факт объясняется тем, что только для небольшого числа элементов расстояние между атомами достаточно велико. Очевидно, при оценке этого расстояния следует принимать во внимание не абсолютное его значение, а отношение  $V$  к диаметру незамкнутых внутренних орбит. Соответствующие отношения для ряда переходных металлов приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Металл	Незаполненная оболочка	$V$	Температура Кюри, К
Ti	3d	1,12	
Cr	3d	1,13	
Mn	3d	1,47	
Fe	3d	1,63	1040
Co	3d	1,82	1400
Ni	3d	1,97	630
Mo	4d	0,92	
Gd	4f	3,1	290
W	5d	0,79	
Pt	5d	1,23	

У всех ферромагнитных элементов отношение  $V$  больше 1,5. На рис. 8.4 показана вычисленная Бете зависимость обменного интеграла от отношения  $V$  постоянной решётки к диаметру незаполненной оболочки.

Положение элементов на кривой нельзя считать фиксированным, так как с изменением электронного состояния атома или симметрии решётки кривая должна несколько изменяться. Несмотря на это, кривая рис. 8.4 правильно отражает характер зависимости обменного интеграла от расстояния.

У гадолиния и некоторых других редкоземельных элементов  $V$  уже очень велико; поэтому обменный интеграл у них хотя и положителен, но мал, и точки Кюри низкие.

Марганец имеет слишком маленькое расстояние между атомами, но на границе с переменной знака обменного интеграла.

Небольшое увеличение постоянной решётки марганца должно превратить его в ферромагнетик. Действительно, добавление к марганцу небольших примесей азота, увеличивающих постоянную решётки, приводит к появлению ферромагнетизма.

Ферромагнитными являются также некоторые сплавы переходных элементов и интерметаллические соединения. Например, ферромагнитны сплавы Mn–Cu–Al (сплавы Гейслера), соединения MnSb, MnBi и т. д. Во всех этих сплавах и соединениях атомы марганца находятся достаточно далеко друг от друга.

В следующей главе будут рассмотрены более сложные случаи появления ферромагнетизма из-за так называемого косвенного обменного взаимодействия несоседних атомов.

Во всех случаях появления ферромагнетизма у элементов и соединений он связан с переходными элементами. Таким образом, первона-

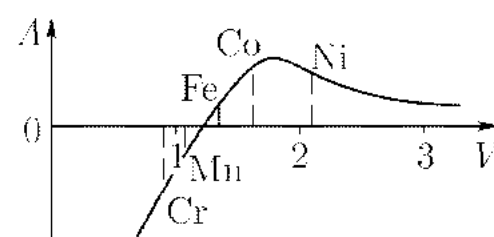


Рис. 8.4. Вычисленная Бете зависимость  $A(V)$  (для  $d$ -состояния)

чальная модель Гейзенберга, в которой предполагалось, что электроны находятся в  $S$ -состоянии, представляет собой довольно грубое приближение к действительности, хотя основная идея обменного взаимодействия правильна.

Первым шагом дальнейшего уточнения обменной теории ферромагнетизма явилась теория спиновых волн Блоха. В этой уточнённой теории ферромагнетизм последовательно рассматривается как кооперативное явление, т. е. как результат сильного электростатического взаимодействия между электронами и решёткой металла. Последовательное рассмотрение возможно лишь при низких температурах.

Следующим шагом в теории стал учёт того, что все ферромагнитные элементы, да и вообще большинство практически применяющихся ферромагнетиков, являются металлами. В результате возникает необходимость учёта взаимодействия  $d$ - и  $s$ -электронов (например,  $4s$  и  $3d$  для Fe, Ni и Co). Развитие теории в этом направлении осуществлено С. В. Вонсовским и его учениками [108, 167]. Мы не можем здесь рассматривать эти теории, но некоторые вытекающие из них результаты будут приведены в следующем параграфе.

### § 8.5. Зависимость свойств ферромагнетиков от температуры. Атомные магнитные моменты ферромагнитных элементов

Температурная зависимость намагниченности насыщения ферромагнетиков в первом приближении была определена уже в формальной теории Вейсса (см. § 7.2). В соответствии с обменной теорией формула (7.14) несколько преобразуется ( $A_1$  заменяется на  $zA$ ) и принимает вид

$$y = \frac{I}{I_0} = \operatorname{th} \left( \frac{2zAy}{kT} + \frac{\mu_0 H}{kT} \right), \quad (8.31)$$

где  $I_0 = N\mu_0$  при  $T < \Theta$ ,  $H = 0$ ;  $I = I_s$  — намагниченности насыщения:

$$y = \frac{I_s}{I_0} = \operatorname{th} \left( \frac{2zA}{kT} \frac{I_s}{I_0} \right) = \operatorname{th} \left( \frac{\Theta}{T} \frac{I_s}{I_0} \right). \quad (8.32)$$

Согласно результатам гироманитных опытов магнитный момент ферромагнетиков — почти целиком спиновый, а величина  $\mu_0$  равна максимальной величине проекции спинового момента атома:

$$\mu_0 = 2S\mu_B, \quad (8.33)$$

где  $S$  — суммарное спиновое число электронной оболочки атома.

При температурах выше температуры Кюри и на некотором удалении от неё можно считать намагниченность малой и разложить в ряд гиперболический тангенс в правой части (8.31). Тогда

$$y = \operatorname{th}(x) \cong x = \frac{2zAy}{kT} + \frac{\mu'_0 H}{kT},$$

откуда

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{I_0 \mu'_0}{k(T - \Theta)} = \frac{N(\mu'_0)^2}{k(T - \Theta)}, \quad (8.34)$$

где  $k\Theta = 2zA$ .

Как было показано в § 4.6, величина эффективного момента для слабых полей отличается от её значения в сильных полях; поэтому здесь она обозначена  $\mu'_0$ . Из формулы (4.16) следует

$$\mu'_0 = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B. \quad (8.35)$$

Зависимость свойств ферромагнетика от температуры описывается формулами (8.32) и (8.34). Выше температуры Кюри восприимчивость изменяется по закону Кюри–Вейсса, ниже возникает самопроизвольная намагниченность, являющаяся универсальной для всех ферромагнетиков функцией отношения температуры к температуре Кюри.

На рис. 8.5 приведены температурные зависимости самопроизвольной намагниченности и магнитной восприимчивости выше температуры Кюри. Зависимость  $I_s/I_0$  от  $T/\Theta$  для Ni и Fe и теоретические кривые для различных спинов были даны на рис. 7.10.

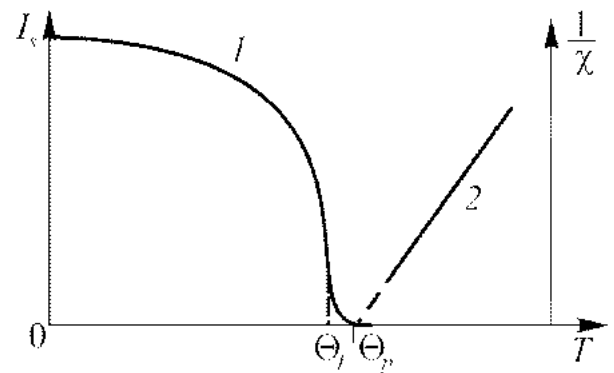


Рис. 8.5. Зависимость намагниченности насыщения (1) и парамагнитной восприимчивости (2) ферромагнетиков от температуры

Следует отметить, что измерение намагниченности насыщения вблизи точки Кюри сопряжено со значительными как техническими, так и принципиальными трудностями. Дело в том, что здесь очень сильна зависимость намагниченности от поля. Причины, приводящие к этому, и методы измерения вблизи точки Кюри будут рассмотрены ниже.

Как видно из рис. 7.10, хотя теоретическая кривая не сильно отклоняется от экспериментальной, детали температурной зависимости не совпадают.

В частности, важнейшим отклонением является вид зависимости при низких температурах. Формула (8.32) даёт вблизи абсолютного нуля экспоненциальную зависимость, явно противоречащую экспериментальным данным.

Важным достижением теории спиновых волн Блоха является получение правильной температурной зависимости намагниченности насыщения при низких температурах. Она имеет вид

$$I_s = I_0(1 - \alpha T^{3/2}), \quad (8.36)$$

где коэффициент зависит от типа решётки и интеграла обмена. При высоких температурах вблизи температуры Кюри из (8.32) получается

$$y = \frac{I_s}{I_0} = \sqrt{3} \sqrt{1 - T/\Theta}. \quad (8.37)$$

Опытные данные действительно дают такую зависимость, хотя численный коэффициент под корнем у никеля составляет около 5, а у железа — 4,3. Следует отметить, что формула вида (8.37) может быть получена при чисто термодинамическом рассмотрении превращения в точке Кюри как фазового перехода второго рода, т.е. закономерность вида  $y \sim \sqrt{1 - T/\Theta}$  получается независимо от модельных предположений.

Из рис. 8.5 видно, что при малых намагниченностях наблюдается отклонение от зависимости вида (8.37). Кривая самопроизвольной намагниченности приближается к оси температур, постепенно образуя так называемый хвост, простирающийся за температуру Кюри. В некоторых случаях образование такого хвоста частично можно отнести за счёт неоднородности материала; однако подобное явление имеет место и для самых чистых и однородных материалов.

В связи с этим принято определять точку Кюри экстраполяцией экспериментальных данных по закону  $y \sim \sqrt{1 - T/\Theta}$  из области, где он ещё соблюдается, до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 8.5). Определённая таким образом температура Кюри называется ферромагнитной точкой Кюри и обозначается  $\Theta_f$ .

Точку Кюри можно также определить, исходя из формулы (8.34), как точку, в которой парамагнитная восприимчивость обращается в бесконечность. Экспериментальная кривая вблизи температуры Кюри отклоняется от зависимости, задаваемой формулой (8.34). Поэтому температуру Кюри определяют, экстраполируя прямолинейную зависимость  $1/\chi$  от  $T$ , наблюдающуюся при высоких температурах, до пересечения с осью абсцисс (см. рис. 8.5). Полученную таким образом температуру называют парамагнитной точкой Кюри и обозначают  $\Theta_p$ . Значения  $\Theta_f$  и  $\Theta_p$  не совпадают.

Несовпадение  $\Theta_f$  и  $\Theta_p$  было объяснено С. В. Вонсовским, Стильбансом и др. на основе предположения о существовании в ферромагнетике при температурах выше  $\Theta_f$  ближнего порядка в расположении спинов.

По величине  $I_0$  намагниченности насыщения при 0 К можно с помощью формулы (8.33) определить спиновое число  $S$ . Величину  $S$  можно также найти с помощью формулы (8.35) из наклона прямой  $1/\chi = f(T)$

для восприимчивости выше температуры Кюри. Обозначим величину  $2S$ , определённую первым способом, через  $P_f$ , а вторым — через  $P_p$ . В табл. 8.2 приведены значения  $P_f$  и  $P_p$  для некоторых ферромагнетиков и, для сравнения, величина  $2S$ , полученная из спектральных данных для отдельных атомов.

Таблица 8.2

	$P_f$	$P_p$	$2S$
Fe	2,22	4,2	4,0
Co	1,71	3,2	3,0
Ni	0,60	1,6	2,0
Gd	7,10	6,9	7,0

Величины  $P_f$  и  $P_p$  представляют собой рассчитанный на один атом магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора. Лишь для гадолиния все три величины приблизительно совпадают. Для железа только  $P_p$  приблизительно совпадает с величиной  $2S$ , определённой из спектральных данных: наблюдаемое отличие и дробность можно объяснить, предположив некоторое участие в намагничивании при высоких температурах орбитального момента.

Гораздо существеннее различие значений  $P_f$  и  $2S$ . Значения  $P_f$  не только дробны, но и отличаются от  $2S$  почти в два раза.

Было предпринято множество попыток объяснения малого и дробного значения  $P_f$ , однако, по-видимому, удовлетворительное объяснение содержится лишь в теории, основанной на  $(s-d)$ -обменной модели, разработанной С. В. Вонсовским и его учениками. В этой модели предполагается, что электроны проводимости —  $s$ -электроны — взаимодействуют с  $d$ -электронами; в результате такого обменного взаимодействия спины электронов проводимости частично упорядочиваются и устанавливаются параллельно или антипараллельно спинам  $d$ -электронов.

Согласно теории Вонсовского средний магнитный момент абсолютного насыщения, приходящийся на один атом, равен

$$\mu_0 = (n_d + \alpha n_s) \mu_B, \quad (8.38)$$

где  $n_d$  — число  $d$ -электронов на атом;  $n_s$  — число  $s$ -электронов на атом;  $\alpha$  — коэффициент, который может быть положительным или отрицательным и характеризует степень ориентации  $s$ -электронов под действием  $d$ -электронов.

Числа  $n_d$  и  $n_s$  — целые. Для железа  $n_d = 4$  (см. табл. 1.2), а  $n_s = 2$ . Коэффициент  $\alpha$  зависит от величины обменных интегралов и лишь случайно может оказаться целым. О знаке  $\alpha$  можно судить по опытным данным о температурной зависимости намагниченности насыщения вблизи температуры Кюри. Оказывается, если численный коэффициент в (8.37) больше трёх, то  $\alpha < 0$ . Поскольку (см. выше) у железа и никеля он больше трёх, у обоих металлов  $\alpha < 0$ . Следует отметить, что теория Вонсовского качественно объясняет и ряд аномалий электропроводимости, наблюдающихся у ферромагнетиков.

У гадолиния ферромагнетизм обусловлен внутренними  $4f$ -электронами, которые существенно меньше взаимодействуют с электронами проводимости, поскольку они заэкранированы заполненными  $5s$ - и  $5p$ -оболочками. Поэтому  $P_f$  у гадолиния почти не отличается от  $2S$ .

В заключение скажем несколько слов об изменении намагниченности ферромагнетиков под влиянием поля — о так называемом парапроцессе или истинном намагничивании ферромагнетиков. Размагниченное состояние ферромагнетика, при котором суммарный магнитный момент тела равен нулю, получается за счёт его разбиения на домены таким образом, что сумма магнитных моментов последних равна нулю. Каждый из доменов намагничен до технического насыщения  $I_s$ , задаваемого формулой (8.32). Величина  $I_s$  определяется обменными си-

лами и температурой тела. При включении поля домены, направление намагниченности которых ближе к направлению поля, увеличиваются в объёме за счёт сокращения объёма доменов с менее благоприятным расположением магнитного момента. Затем в больших полях происходит поворот вектора намагничивания в доменах; он устанавливается параллельно магнитному полю; достигается состояние технического насыщения. При абсолютном нуле температуры техническое насыщение совпадает с абсолютным ( $I_s = I_0$ ) и никакое дальнейшее увеличение поля не даёт увеличения намагниченности. При температурах, отличных от 0 К,  $I_s < I_0$  и из-за влияния теплового движения остаётся некоторое количество спинов, не ориентированных вдоль поля.

Дальнейшее увеличение поля может привести к ориентации оставшихся неупорядоченными спинов, и рост намагниченности продолжится. Поскольку описанный процесс подобен процессу намагничивания парамагнетика, при котором влияние поля должно преодолевать влияние теплового движения, его называют парапроцессом. Иногда говорят о процессе истинного намагничивания ферромагнетика. При этом подразумевается, что в течение процесса технического намагничивания не происходит изменения величины намагниченности внутри доменов, а изменяется лишь направление их магнитных моментов.

В действительности парапроцесс начинается с самых малых полей (см. (8.31)). Однако поскольку поле, необходимое для достижения технического насыщения, обычно невелико, влияние содержащего его в (8.31) члена мало вплоть до технического насыщения.

Можно ввести понятие восприимчивости парапроцесса. Присвоим этот термин отношению приращения абсолютной величины намагниченности единицы объёма к величине поля.

Восприимчивость парапроцесса, очевидно, равна нулю при 0 К. При повышении температуры она возрастает, поскольку увеличивается число неупорядоченных спинов. Особенно резкий рост восприимчивости парапроцесса и её относительного влияния наблюдается вблизи температуры Кюри. В самой точке Кюри для идеально однородного ферромагнетика восприимчивость парапроцесса в слабых полях стремится к бесконечности. Этот результат можно получить строго термодинамически. Следует он и из формальной теории Вейсса (см. § 7.2). Обратимся к рис. 7.9 и формулам (7.11). При  $T = \Theta$  прямая  $q = \frac{4A_1}{kT} y$  совпадает с касательной к кривой  $q = \ln \frac{1+y}{1-y}$ . Наложение поля эквивалентно сдвигу прямой  $q = \frac{4A_1}{kT} y$  на величину  $\frac{\mu_0 H}{2A_1}$  по оси абсцисс. При большом значении  $y$  такой сдвиг приведёт к появлению пересечения зависимостей даже при малой величине поля, т. е. в пределе — к бесконечной восприимчивости.

Не следует путать максимум восприимчивости парапроцесса при  $T = \Theta$  с максимумом восприимчивости в малых полях, наблюдающим-



ся вблизи температуры Кюри в области технической кривой намагничивания (эффектом Гопкинсона).

Наряду с уменьшением самопроизвольной намагниченности увеличение восприимчивости парапроцесса вблизи точки Кюри приводит к тому, что здесь невозможно определить самопроизвольную намагниченность непосредственно из вида кривой намагничивания. В результате в этой области температур приходится определять  $I_s$  различными косвенными методами.

Одним из таких методов является наблюдение за изменением температуры при адиабатическом намагничивании (так называемый магнитокалорический эффект). Повышение температуры в области технической кривой намагничивания невелико, а в области парапроцесса оно пропорционально  $I^2$ . Для нахождения  $I_s$  строят зависимость температуры от  $I^2$  и линейную часть кривой экстраполируют до пересечения с осью абсцисс. Значение  $I$ , получившееся в точке пересечения, и принимают за  $I_s$ .

# АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ФЕРРИМАГНЕТИЗМ

## § 9.1. Антиферромагнетизм

В предыдущей главе было показано, что электрическое обменное взаимодействие электронов приводит к упорядоченному расположению их спинов. При положительном знаке обменного интеграла энергетически более выгодным является параллельное расположение спинов — ферромагнитное состояние.

При отрицательном знаке обменной энергии соседние спины должны устанавливаться антипараллельно; такое состояние называется антиферромагнитным.

Судя по кривой рисунка 8.4 и данным табл. 8.1, антиферромагнитное состояние должно встречаться даже чаще ферромагнитного. Как мы увидим, это действительно так, хотя непосредственные заключения, которые можно сделать на основании данных табл. 8.1, не всегда оправдываются. Из упомянутых в ней элементов антиферромагнетизм обнаружен лишь у Cr и Mn (см. ниже).

Если явление ферромагнетизма приводит к повышению восприимчивости по сравнению с парамагнетиками, то, очевидно, в антиферромагнитном состоянии восприимчивость должна быть меньше, чем в парамагнитном.

Экспериментально антиферромагнетизм был обнаружен раньше создания теории обменного взаимодействия при изучении магнитных свойств различных соединений (например, MnO). На рис. 9.1 показана типичная для антиферромагнетика зависимость восприимчивости от температуры. Точка  $\Theta_{af}$  излома кривой называется антиферромагнитной точкой Кюри (в последнее время её чаще называют точкой Нееля).

Выше  $\Theta_{af}$  вещество находится в парамагнитном состоянии, а его восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейсса:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k(T - \Delta)}. \quad (9.1)$$

Ниже  $\Theta_{af}$  восприимчивость с понижением температуры падает.

Как у ферромагнетиков в точке Кюри, у антиферромагнетиков в точке Нееля наблюдается максимум теплоёмкости, скачком уменьшающейся при дальнейшем повышении температуры. На рис. 9.2 при-

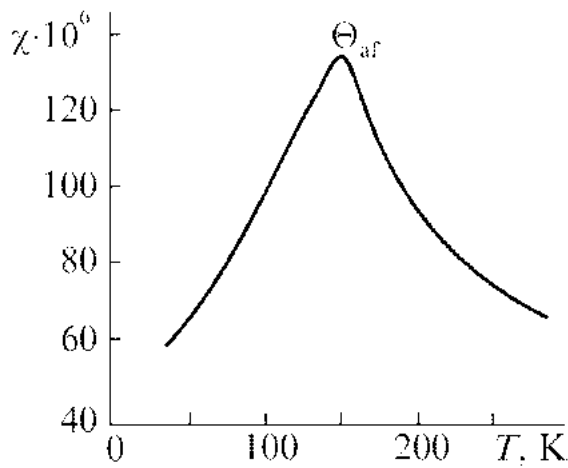


Рис. 9.1. Температурная зависимость восприимчивости антиферромагнетиков

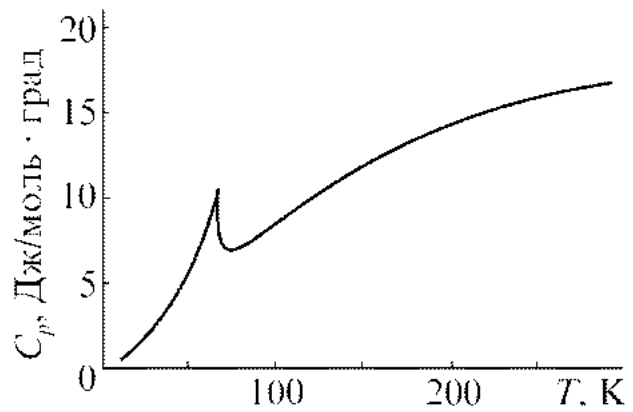


Рис. 9.2. Теплоёмкости  $\text{MnF}_2$

ведена теплоёмкость  $\text{MnF}_2$ . Кроме того, имеют место аномалии коэффициента расширения и электропроводности, подобные аномалиям в ферромагнетиках.

С термодинамической точки зрения антиферромагнитная точка Кюри во всём подобна ферромагнитной; это тоже фазовый переход второго рода со скачком теплоёмкости и других производных от термодинамических потенциалов, но с непрерывным изменением самих потенциалов, отсутствием скачка объёма и скрытой теплоты перехода.

В 1933 г. Л. Д. Ландау впервые создал теорию антиферромагнетизма на примере слоистых структур типа галоидных солей железа. Предполагая отрицательное обменное взаимодействие между электронами в соседних слоях, он на основании термодинамического рассмотрения показал, что в этих веществах спины электронов из соседних слоёв устанавливаются антипараллельно.

Почти одновременно Неелем было высказано предположение о антипараллельном расположении соседних спинов в кубических антиферромагнитных окислах. Теория Нееля является обобщением формальной теории Вейсса для сложной решётки. Он предложил рассматривать решётку антиферромагнетика как две вставленные друг в друга подрешётки, внутри каждой из которых спины параллельны, но по отношению друг к другу направления спинов в подрешётках антипараллельны. Это положение иллюстрирует рис. 9.3, на котором показана магнитная структура  $\text{MnO}$ . Как видно из рисунка, ионы марганца с противоположными

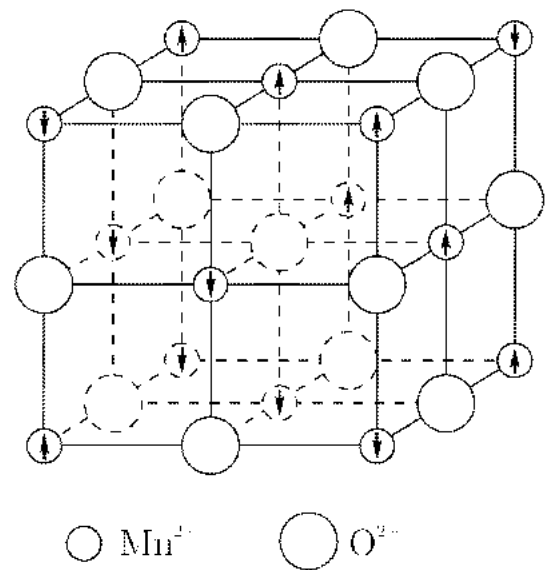


Рис. 9.3. Магнитная структура  $\text{MnO}$

направлениями спинов образуют две вставленные друг в друга кубические решётки.

Высказанное Неелем предположение о наличии в антиферромагнетиках упорядоченного состояния с антипараллельным расположением спинов было трудно подтвердить экспериментально до приложения к исследованию этого вопроса дифракции нейтронов.

Метод дифракции нейтронов в своей основе подобен рентгеновскому методу определения структуры кристаллов. Дифракция нейтронов обусловлена их когерентным рассеянием на ядрах и электронной оболочке атома. При малых углах рассеяния эффективное сечение рассеяния электронной оболочки оказывается того же порядка величины, что и сечение рассеяния на ядрах атомов, и, кроме того, рассеяние на оболочке зависит от взаимной ориентации её магнитного момента и плоскости рассеяния.

В тех случаях, когда размер магнитной ячейки не совпадает с размером химической, на нейтронограмме появляются дополнительные линии, отвечающие упорядоченному состоянию спинов. Если размеры ячеек совпадают, дополнительные линии не появляются, но интенсивность линий, отвечающих рассеянию под малыми углами, зависит от характера упорядочения спинов. Таким образом было доказано наличие антипараллельного расположения спинов в антиферромагнетиках. Этот метод обнаружения антиферромагнитного состояния оказался в ряде случаев более чувствительным, чем непосредственный магнитный.

Таблица 9.1

Вещество	$\Theta_{af}$ , К	$\Delta$ , К	Кристаллическая структура	Преимущественное направление
Sm	15			
Tu	50			
Mn	100			
Cr	420			
MnO	1122	610	NaCl	[100]
FeO	198	570	NaCl	[100]
CoO	291	280	NaCl	[100]
MnS	165	528	NaCl	
CrSb	700		NiAs	
MnO <sub>2</sub>	92		Рутил	<i>c</i>
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	950	2000	Гексаг	
FeCO <sub>3</sub>	57	14	Гексаг	<i>c</i>
MnF <sub>2</sub>	72	113	Рутил	<i>a, b</i>
FeCl <sub>2</sub>	24	-48		
VCl <sub>3</sub>	30	30		

Какие же вещества обладают антиферромагнетизмом? Он обнаружен у многих редкоземельных элементов, но у большинства из них наблюдается также и ферромагнетизм. В чистом виде антиферромагнитные свойства имеют Ce, Nd, Sm и Tu. Из переходных элементов с недостроенной  $d$ -оболочкой к настоящему времени антиферромагнетизм установлен лишь у марганца и хрома, причём у хрома эффективный момент, участвующий в упорядочении, мал и точка возникновения антиферромагнитного упорядочивания отмечается только нейтронографически.

Значительно более отчётливыми антиферромагнитными свойствами обладает ряд простейших соединений переходных элементов типа окислов, хлоридов, сульфидов, карбонатов и т. д. В табл. 9.1 приведены данные о свойствах некоторых антиферромагнетиков.

Как видно из таблицы, входящая в (9.1) величина  $\Delta$  существенно отлична от  $\Theta_{af}$ ; таким образом, формула (9.1) справедлива лишь вдали от температуры перехода.

Температуры перехода в антиферромагнитное состояние — порядка  $10^2 \div 10^3$  К. Следовательно, как и в случае ферромагнетиков, необходимая энергия взаимодействия не может являться следствием магнитных сил; она должна быть связана с электрическим взаимодействием. Естественнo предположить, что антиферромагнитное состояние обязано своим существованием обменному взаимодействию, но обменный интеграл в этом случае отрицателен. Кристаллическая структура большинства антиферромагнетиков такова, что ионы переходных металлов не находятся в непосредственном соседстве. Поэтому обменное взаимодействие осуществляется косвенно, посредством промежуточного иона (см. § 9.2).

## § 9.2. Ферримагнетики

Впервые ферромагнитные свойства были обнаружены у магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), из которого делают постоянные магниты. Ферромагнитен также ряд соединений, подобных магнетиту и имеющих общую формулу  $\text{MeOFe}_2\text{O}_3$ , где Me — ион двухвалентного металла, например  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и т. д. (в случае магнетита это  $\text{Fe}^{2+}$ ). Такие соединения носят название ферритов. Некоторые из ферритов, например  $\text{ZnOFe}_2\text{O}_3$ , не ферромагнитны.

Развитие высокочастотной техники привлекло внимание к немагнитным ферромагнетикам, у которых практически отсутствуют потери на токи Фуко. По своим электрическим свойствам ферриты относятся к классу полупроводников.

Открытие метода достижения большой начальной проницаемости ферритов путём получения смешанных кристаллов из ферромагнитных и неферромагнитного цинковых ферритов привело к их широкому практическому применению и расширению научных исследований.

В результате было обнаружено много ферромагнитных ионных соединений, так что к настоящему времени число известных неметаллических ферромагнетиков существенно превышает число ферромагнитных металлов.

Магнитные свойства всех неметаллических ферромагнетиков связаны с присутствием в их составе ионов переходных элементов. Казалось бы, и в их случае не должно существовать отличия от схемы образования ферромагнитного состояния, рассмотренной в гл. 8. Однако изучение кристаллической структуры этих веществ и результаты исследования магнитных свойств показывают, что ферромагнитное состояние у них имеет более сложную структуру.

На рис. 9.4 приведена зависимость  $I_s$  от температуры для двух типов ферритов и типичная зависимость  $1/\chi$  от  $T$  при температурах выше

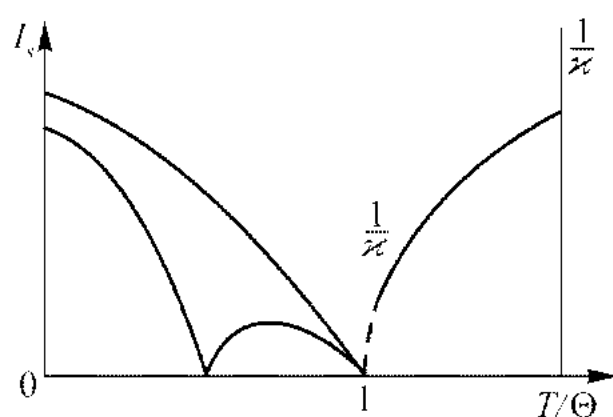


Рис. 9.4. Зависимость намагниченности насыщения и парамагнитной восприимчивости ферритов от температуры

точки Кюри. Видно, что зависимость восприимчивости от температуры не отвечает закону Кюри–Вейсса. Вместо прямой получается кривая, близкая к гиперболической.

Ещё более резкие отклонения наблюдаются в температурной зависимости намагниченности насыщения. В некоторых случаях имеет место даже обращение  $I_s$  в нуль при температуре ниже температуры Кюри (рис. 9.4). Такая точка, по причинам, которые будут разъяснены ниже, называется точкой компенсации.

Хотя точки компенсации наблюдаются для сравнительно небольшого числа веществ, нормальная зависимость  $I_s = f(T)$  (см. рис. 8.5) встречается очень редко.

Кроме того, требует объяснения малое значение намагниченности насыщения у всех ферромагнитных соединений. Например, экстраполированная к 0 К намагниченность насыщения магнетита  $I_0 = 520$  Гс, что даёт магнитный момент в расчёте на один атом железа  $\mu_0 = 1,36\mu_B$ . С другой стороны, спиновый магнитный момент трёхвалентных ионов железа —  $5\mu_B$ , а двухвалентных —  $4\mu_B$  (см. табл. 4.2), так что среднее значение магнитного момента должно быть больше четырёх  $\mu_B$ .

Объяснение перечисленных фактов было предложено Неелем [149]. Теория Нееля является феноменологической. Она представляет собой обобщение теории молекулярного поля Вейсса на случай сложной системы из нескольких сортов атомов. Рассмотрим идеи теории Нееля на примере ферритов, кристаллизующихся в кубической системе подобно магнетиту. Ионы кислорода, гораздо более крупные, чем ионы металлов, образуют гранецентрированную решётку с плотной упаковкой. Одна ячейка такой решётки показана на рис. 9.5, а. В промежутках

между ионами кислорода — междоузлиях — располагаются ионы металла. Эти междоузлия разбиваются на два типа: тетраэдрические, или типа *A*, окружённые четырьмя атомами кислорода, и октаэдрические, или типа *B*, окружённые шестью атомами кислорода. Расположение междоузлий показано на рис. 9.5, б.

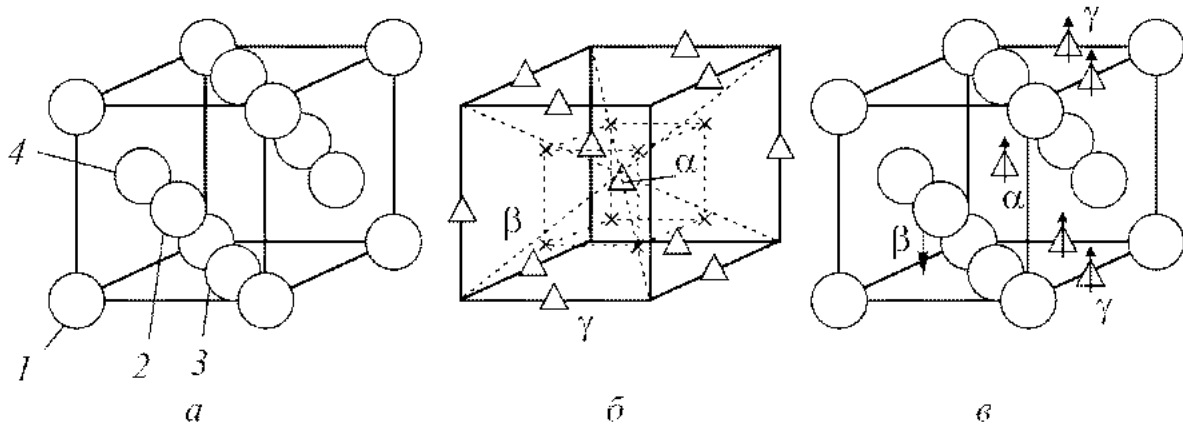


Рис. 9.5. Схема кристаллической ячейки феррита

Междоузлия типа *A* отмечены на рисунке крестиком. Всего таких междоузлий восемь, и они располагаются по углам куба с ребром, вдвое меньшим, чем у основного. Нетрудно видеть, что они окружены четырьмя атомами кислорода; действительно, ближайшими соседями междоузлия  $\beta$  являются ионы кислорода 1, 2, 3, 4.

Междоузлия типа *B* отмечены треугольниками. Одно из них ( $\alpha$ ) расположено в центре куба, остальные — на серединах рёбер. Всего таких междоузлий в кубе четыре (следует учитывать, что каждое междоузлие на серединах рёбер принадлежит сразу четырём ячейкам; таким образом, двенадцать мест на рёбрах дают лишь три места в расчёте на одну ячейку).

Следовательно, имеется двенадцать мест для ионов металла. Ионов металла всего три, так что заняты лишь некоторые междоузлия.

Все двухвалентные ионы железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) в решётке  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  расположены одинаково в позиции типа *B*, например в точке  $\alpha$  (рис. 9.5, б). Трёхвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  распределены поровну между положениями *A* и *B*, например расположены в точках  $\alpha$  и  $\beta$ . Полная элементарная ячейка магнетита состоит из восьми кубов (рис. 9.5, в) и содержит восемь молекул  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

По предположению Нееля, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в узлах *A* имеют момент, направленный против момента ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в узлах *B*, поэтому их общий момент равен нулю. Приходящийся на молекулу один ион  $\text{Fe}^{2+}$  даёт четыре магнетона Бора, так что в целом на атом железа приходится  $\bar{\mu}_0 = 4/3\mu_B$ ; это значение близко к экспериментальному ( $\mu_0 = 1,36$ ).

С точки зрения теории обменного взаимодействия антипараллельное направление соседних спинов означает, что обменный интеграл отрицателен. Введение обменного взаимодействия в теорию ферритов затрудняется тем, что электроны металлических ионов не могут непо-

средственно взаимодействовать, поскольку они отделены друг от друга электронными оболочками ионов кислорода.

В результате пришлось разработать теорию косвенного обмена, при котором обменное взаимодействие осуществляется посредством электронной оболочки аниона, лежащего между взаимодействующими катионами. При этом, в связи с вытянутой формой электронного облака в  $p$ -состоянии, косвенный обмен может происходить только при расположении ионов на одной прямой (рис. 9.6).

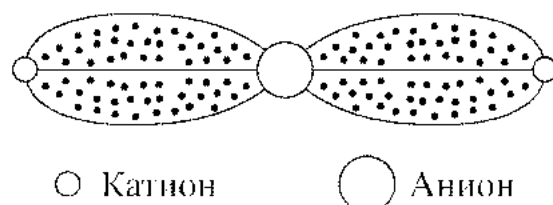


Рис. 9.6. Схема косвенного обменного взаимодействия

В связи с тем, что катионы расположены в узлах двух сортов, взаимодействие определяется тремя интегралами обмена:  $A_{ab}$ ,  $A_{bb}$ ,  $A_{aa}$ . Первый из них относится к двум соседним ионам, один из которых расположен в узле  $A$ , а другой — в узле  $B$ . Если обменный интеграл  $A_{ab}$  отрицателен и существенно больше  $A_{aa}$  и  $A_{bb}$ , то, независимо от знака последних, спины в узлах  $A$  и  $B$  устанавливаются антипараллельно. Такое взаимодействие называют антиферромагнитным. Если при этом магнитные моменты или число атомов в узлах  $A$  и  $B$  не одинаковы, то тело будет иметь некоторый суммарный магнитный момент, существенно меньший, чем магнитный момент каждой из подрешёток. Подобная ситуация, видимо, свойственна всем неметаллическим ферромагнетикам. Поэтому их называют некомпенсированными антиферромагнетиками. В последнее время часто употребляют термин «ферримагнетизм».

Сложная конфигурация обменного взаимодействия приводит к сложной зависимости намагниченности насыщения от температуры.

Действительно, обменное взаимодействие для подрешёток  $A$  и  $B$  неодинаково, поэтому их намагниченность насыщения разным образом зависит от температуры. Вследствие этого разность магнитных моментов может как уменьшаться, так и увеличиваться с ростом температуры; в частности, в некоторой точке магнитные моменты могут сравняться и суммарный момент обратится в нуль. Таким образом объясняется точка компенсации.

Неель проанализировал возможные виды зависимости  $I_s$  от температуры. Они приведены на рис. 9.7.

Впрочем, из третьего закона термодинамики следует, что касательная к кривой  $I_s = f(T)$  при 0 К должна быть горизонтальной.

Сложным характером взаимодействия объясняется и аномальный ход кривых восприимчивости выше точки Кюри. Теория позволяет рассчитать форму этих кривых.



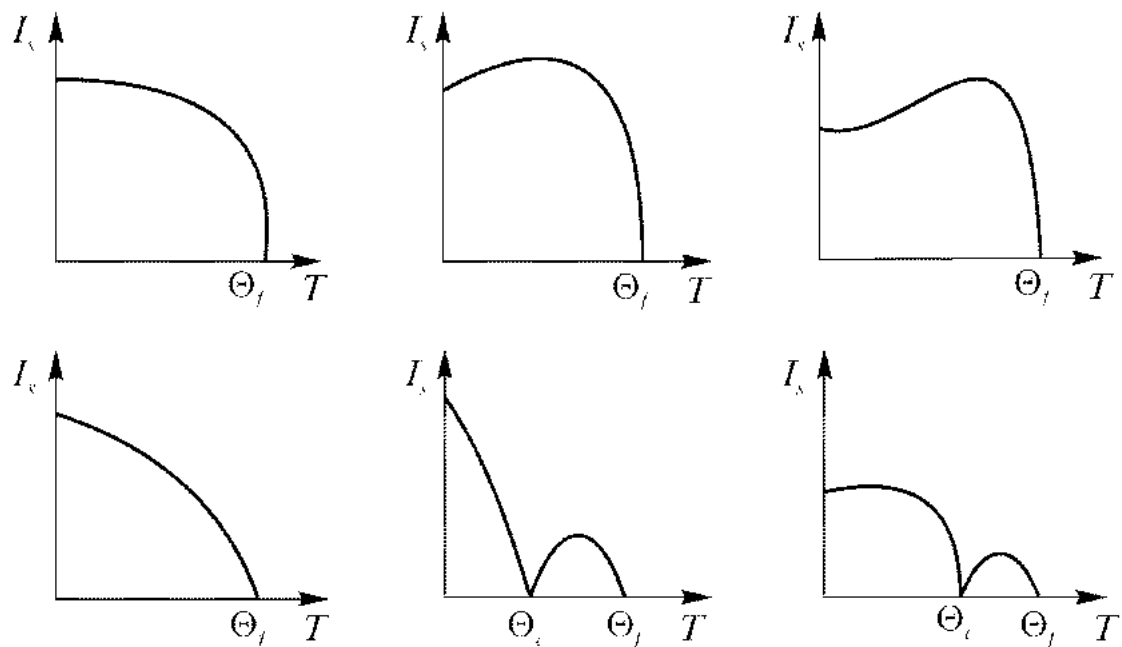


Рис. 9.7. Возможные формы температурной зависимости намагниченности насыщения ферритов по Неелю

По Неелю, восприимчивость выше точки Кюри описывается формулой, дающей гиперболическую зависимость  $1/\chi$  от  $T$ :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \Delta}, \quad (9.2)$$

где  $C = \frac{N}{3k} (\bar{\mu})^2$  — постоянная Кюри ( $\bar{\mu}$  — средний магнитный момент атомов феррита);  $\chi_0$ ,  $\sigma$  и  $\Delta$  — постоянные, определяемые через магнитные моменты подрешёток и интегралы обмена.

Формула (9.2) хорошо описывает экспериментальные данные. С её помощью из измерений зависимости  $\chi$  от  $T$  можно определить величины интегралов обмена. Отметим, что нейтронографические наблюдения позволили в последнее время подтвердить наличие в ферритах антипараллельной ориентации спинов в подрешётках. Таким образом, теория Нееля хорошо объясняет экспериментальные факты. Однако попытки её строгого обоснования пока не дали окончательного результата.

Простейшая модель антиферромагнетиков и ферримагнетиков с двумя подрешётками с противоположными направлениями моментов пригодна лишь для простейших структур. В более сложных случаях приходится вводить большое число подрешёток, а их моменты иногда образуют треугольную структуру.

В последнее время найдена так называемая спиральная геликоидальная структура антиферромагнитного упорядочения. В этом случае в каждой соседней ячейке магнитный момент поворачивается на некоторый угол по сравнению с предыдущей, так что в целом магнитный момент равен нулю.

В некоторых случаях кристаллографическая симметрия решётки приводит к запрету точной антипараллельной ориентации спинов. В результате они устанавливаются под небольшим углом друг к другу.

Это приводит к появлению так называемого слабого ферромагнетизма с магнитным моментом порядка  $0,01\mu_B$  на атом. Подобное явление отчётливо прослеживается у некоторых карбонатов металлов ( $MnCO_3$ ,  $CoCO_3$ ). Можно предположить, что им обусловлены следы ферромагнитных свойств в антиферромагнитном состоянии. Теоретическое объяснение этого любопытного явления было предложено И.Е. Дзялошинским [115].

Хотя сами антиферромагнетики не имеют практического применения, экспериментальное и теоретическое изучение их свойств существенно и с практической точки зрения, поскольку большое число, если даже не большинство ферромагнетиков, оказывается, принадлежит к классу некомпенсированных антиферромагнетиков.

При рассмотрении вопроса о возникновении упорядоченного состояния в ферромагнетиках с высокой температурой Кюри мы пренебрегали магнитным взаимодействием как малым по сравнению с обменным электростатическим. Однако при рассмотрении вопросов о доменной структуре ферромагнетиков, форме кривой технического намагничивания, магнитострикции и т. д. магнитная энергия взаимодействия начинает играть существенную роль.

В связи с этим в следующих главах кроме обменной будет рассмотрен и ряд других видов энергии ферромагнетиков и антиферромагнетиков.

## ЭНЕРГИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ

## § 10.1. Характеристики технической кривой намагничивания

Прежде чем перейти к рассмотрению различных видов энергии ферромагнитного состояния, рассмотрим подробнее магнитные характеристики.

Крутизна кривой намагничивания при заданном поле носит название дифференциальной магнитной восприимчивости и находится по производной  $\kappa_d = dI/dH$ . При магнитном поле, стремящемся к нулю, дифференциальная магнитная восприимчивость называется начальной магнитной восприимчивостью и обозначается  $\kappa_0$ . Так называемая максимальная магнитная восприимчивость обозначается  $\kappa_{\max} = (I/H)_{\max}$  (см. рис. 7.3.)

Намагниченность ферромагнетика при циклическом изменении намагничивающего поля изменяется необратимо. Кривая  $I = f(H)$  описывает петлю гистерезиса (см. рис. 7.4). Если в некотором небольшом интервале полей от  $H_1$  до  $H_2$  изменять поле в прямом и обратном направлениях, получается частный гистерезисный цикл (рис. 10.1). Отношение полного изменения намагниченности  $I_2 - I_1 = \Delta I$  на частном гистерезисном цикле к полному изменению магнитного поля  $H_2 - H_1 = \Delta H$  называется средней восприимчивостью на частном цикле и выражается как  $\kappa_{\text{сред}} = \Delta I / \Delta H$ . Дифференциальная восприимчивость обычно больше, чем средняя восприимчивость на частном цикле.

Как уже отмечалось, в физике, и особенно в технике, вместо намагниченности часто используется другая характеристика — магнитная индукция. Соответственно вместо магнитной восприимчивости применяется магнитная проницаемость. Эти характеристики связаны между собой соотношениями

$$B = H + 4\pi I, \quad \mu = 1 + 4\pi \kappa.$$

Аналогично тому, как на петле гистерезиса  $(I, H)$  выделяются остаточная намагниченность  $I_r$  и коэрцитивная сила  $H_{cI}$ , на петле гистерезиса  $(B, H)$  следует отметить остаточную магнитную индук-

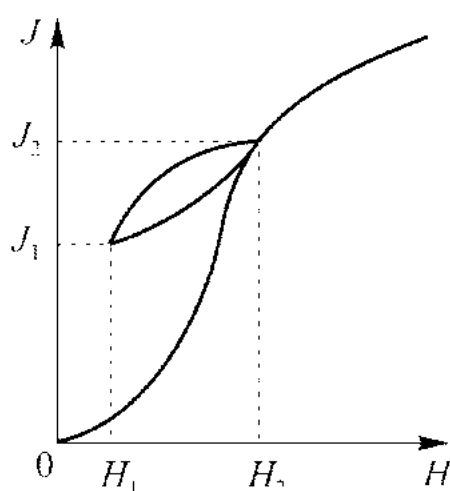


Рис. 10.1. Частный гистерезисный цикл

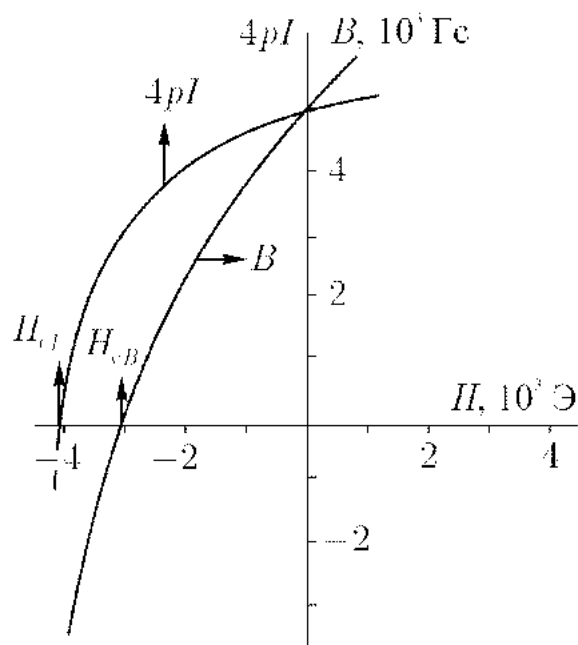


Рис. 10.2. Кривые намагничивания ( $4\pi I, H$ ) и ( $B, H$ ) платинокобальтового сплава

цию  $B_r$  и коэрцитивную силу  $H_{cB}$ . При равенстве нулю намагниченности и магнитной индукции соответствующие коэрцитивные силы не равны между собой. Поэтому коэрцитивную силу для первого случая обозначают как  $H_{cI}$ , а для второго случая — как  $H_{cB}$ . При незначительном различии  $H_{cI}$  и  $H_{cB}$  будем обозначать коэрцитивную силу как  $H_c$ . Из соотношения  $B = H + 4\pi I$  следует, что  $|H_{cI}| > |H_{cB}|$ . Действительно, при  $I = 0$   $B = -H_{cI}$ , т.е. магнитная индукция уже имеет отрицательное значение. На рис. 10.2 приведена часть гистерезисного цикла — кривая размагничивания для высококоэрцитивного платинокобальтового сплава (77% Pt, 23% Co). Точнее, на нём изображены две кривые — ( $B, H$ ) и ( $4\pi I, H$ ). Последняя взята вместо ( $I, H$ ) для сохранения одинаковых масштабов. Как видно из рисунка, при поле, равном  $H_{cI}$ , индукция  $B$  имеет отрицательное значение, а при поле, равном  $H_{cB}$ , намагниченность ещё положительна. Терминология, применяемая для магнитной проницаемости (дифференциальная магнитная проницаемость  $\mu_d$ ; начальная магнитная проницаемость  $\mu_0$ , т.е. дифференциальная магнитная проницаемость при поле, равном нулю; максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m$ ; средняя магнитная проницаемость на частном цикле  $\mu_{\text{сред}}$ ), соответствует принятой для магнитной восприимчивости.

Необходимо подчеркнуть, что величины остаточной намагниченности  $I_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитной восприимчивости  $\chi$  существенно зависят от характера обработки ферромагнитных веществ. Сюда, в первую очередь, относятся термическая и механическая обработки. Указанные магнитные свойства, зависящие от предварительной обработки, носят название структурно-чувствительных характеристик. Используя эти характеристики при магнитном анализе, можно кон-

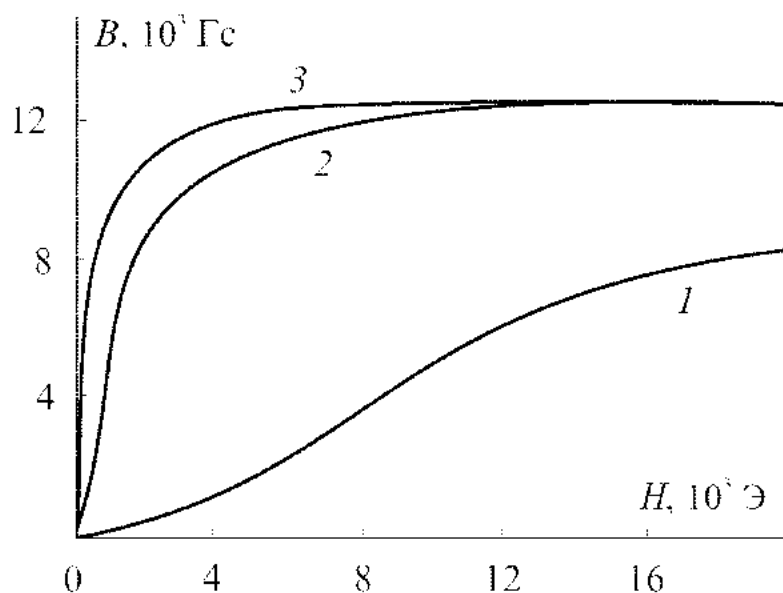


Рис. 10.3. Кривые намагничивания образцов пермаллоя 70: 1 — холоднопрокатанного (при комнатной температуре); 2 — отожжённого и медленно охлаждённого; 3 — отожжённого и быстро охлаждённого

тролировать качество обработки материала. На рис. 10.3 продемонстрировано влияние механической и термической обработок на вид кривой намагничивания сплава, состоящего из 70% никеля и 30% железа (этот сплав называется пермаллой 70). Как видно из рисунка, холодная прокатка сильно снижает магнитную индукцию, особенно при малых полях, по сравнению с таким же сплавом, прошедшим отжиг. Из рис. 10.4 видно, что при деформации удлинения образцов никеля коэрцитивная сила существенно растёт. При удлинении на 7% она возрастает с 1,8 до 16 Э.

Задачей теории технического намагничивания является объяснение зависимости формы кривой намагничивания и гистерезисной петли от внутренних свойств ферромагнетика и внешних воздействий. Для её решения необходимо рассмотреть основные типы энергий взаимодействия, которые в первом приближении определяют магнитное состояние ферромагнетика:

1) электростатическую энергию обменного взаимодействия;

2) энергию естественной, или кристаллографической, магнитной анизотропии;

3) энергию магнитоупругой анизотропии;

4) энергию ферромагнетика в поле.

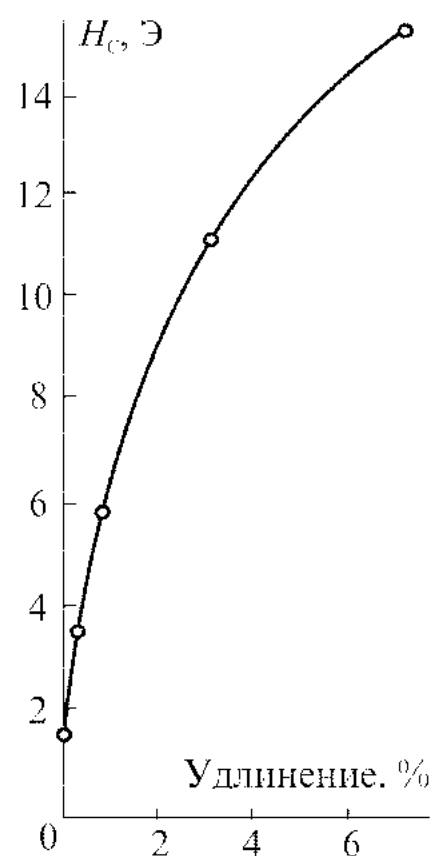


Рис. 10.4. Влияние деформации удлинения никеля на его коэрцитивную силу

Электростатическая энергия обменного взаимодействия описывается уравнением (8.27):

$$W_{\text{об}} = -2 \sum_{ij} A_{ij} (\boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j), \quad (10.1)$$

или

$$W_{\text{об}} = -2 \sum_{ij} A_{ij} \sigma^2 \cos \varphi_{ij}, \quad (10.2)$$

где  $A_{ij}$  — обменный интеграл для атомов  $i$  и  $j$ ;  $\varphi_{ij}$  — угол между направлениями их спиновых моментов;  $\boldsymbol{\sigma}_i$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_j$  — векторы электронных спинов атомов  $i$  и  $j$  в единицах  $\hbar$ .

Обменный интеграл  $A_{ij}$  зависит от отношения постоянной решётки  $a$  к эффективному диаметру  $D$   $d$ -уровня. Для случая положительного значения  $A$  из уравнения (10.2) следует, что минимуму обменной энергии  $W_{\text{об}}$  соответствует параллельное расположение спиновых моментов, чем и обуславливается ферромагнитное состояние вещества (см. гл. 8).

Вид технической кривой намагничивания зависит не от величины обменной энергии, а от других видов энергий, к рассмотрению которых мы и переходим.

## § 10.2. Энергия естественной, или кристаллографической, магнитной анизотропии

Из опыта известно, что намагничивание вдоль различных кристаллографических направлений осуществляется по-разному. На рис. 10.5 приведены кривые намагничивания вдоль различных кристаллографических направлений для железа, никеля и кобальта. Как видно из рисунка, у ферромагнетиков есть такие направления, вдоль которых намагничивание насыщения достигается при существенно меньших, чем в других направлениях, полях. Кристаллографические направления, вдоль которых насыщение достигается при самых малых полях, называются направлениями лёгкого намагничивания.

У железа, имеющего структуру объёмно-центрированного куба (рис. 10.5, а), направления лёгкого намагничивания совпадают с тремя тетрагональными осями, т.е. с направлениями  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  (рёбра куба). У никеля, имеющего структуру гранецентрированного куба (рис. 10.5, б), направления лёгкого намагничивания совпадают с четырьмя тригональными осями, т.е. с направлениями типа  $[111]$  (пространственные диагонали куба). У кобальта, имеющего гексагональную структуру (рис. 10.5, в), направлением лёгкого намагничивания служит одна гексагональная ось, т.е. направление  $[0001]$ . Кристаллы, имеющие одно направление лёгкого намагничивания, называются

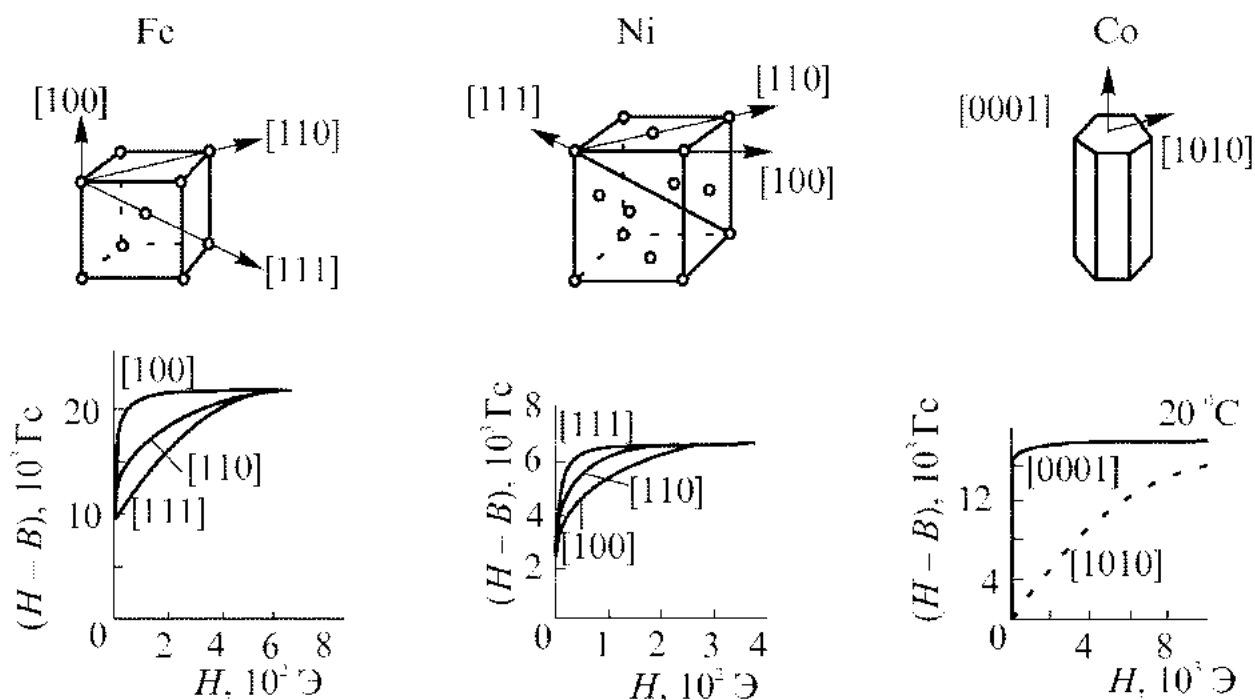


Рис. 10.5. Кривые намагничивания ферромагнитных монокристаллов вдоль главных кристаллографических направлений

магнитно-одноосными ферромагнетиками. Железо относится к магнитно-трёхосным ферромагнетикам, никель — к магнитно-четырёхосным.

Если прикладывать поле под некоторым углом к направлению лёгкого намагничивания, то насыщение, т. е. установление вектора намагничивания вдоль поля, достигается при бóльших значениях последнего, чем если прикладывать его вдоль направления лёгкого намагничивания. Самым «трудным» направлением у железа является  $[111]$  и ему подобные, у никеля — направления типа  $[100]$ , а у кобальта — типа  $[1010]$ . Величина работы намагничивания зависит от количества некоторой запасённой энергии «кристаллографической магнитной анизотропии», а следовательно, и от угла, образованного вектором намагничивания с направлением лёгкого намагничивания.

Из сказанного раньше об обменной энергии следует, что не она обеспечивает анизотропию магнитных свойств ферромагнитного кристалла. Обменная энергия зависит только от электростатического взаимодействия электронов (см. (10.2)) и не зависит от угла между спиновыми моментами и кристаллографическими направлениями. Это значит, что если всю систему спинов одновременно поворачивать на любой угол относительно кристаллической решётки, обменная энергия системы изменяться не будет. Поэтому естественно считать, что анизотропия магнитных свойств обусловлена другим видом связи.

Поскольку анизотропия магнитных свойств связана с кристаллографическими направлениями, указанная энергия связи получила название энергии магнитной кристаллографической анизотропии. Будем обозначать её  $W_k$ .

Если обменная энергия является результатом электростатического взаимодействия электронов, то энергия магнитной кристаллографиче-

ской анизотропии обусловлена их магнитным взаимодействием. Действительно, спиновые магнитные моменты электронов, взаимодействуя друг с другом и с орбитальными магнитными моментами электронов, обладают некоторой энергией. Естественно, моменты устанавливаются под такими углами к основным кристаллографическим направлениям, чтобы энергия их магнитного взаимодействия была минимальной. Сказанное можно продемонстрировать на следующей очень упрощённой модели плоской кристаллической решётки. Возьмём доску с иглами, воткнутыми таким образом, чтобы они располагались в узлах квадратов, на их острия навесим постоянные магнетики, подобные стрелкам компаса, и ориентируем их беспорядочно (рис. 10.6, а). При лёгком постукивании по доске магнетики установятся в строгом порядке вдоль

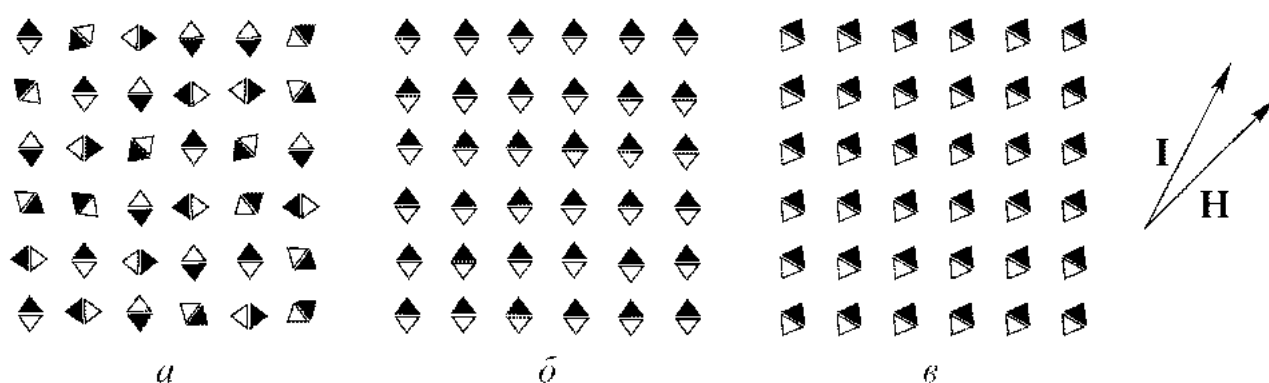


Рис. 10.6. Модель магнитной анизотропии: а) беспорядочная ориентация; б) упорядоченная ориентация в отсутствие поля; в) упорядоченная ориентация в присутствии поля

какого-либо ребра квадрата (рис. 10.6, б). Конечно, они могли бы установиться и вдоль любого другого ребра квадрата. Для того чтобы перевести их в иное положение, следует произвести некоторую работу, например, приложив внешнее поле под некоторым углом к стороне квадрата (рис. 10.6, в). Ясно, что в рассмотренном случае направление лёгкого намагничивания совпадает с направлением ребра квадрата.

В отличие от приведённой весьма упрощённой схемы, в случае реального ферромагнетика следует учесть, что спин-спиновое и спин-орбитальное магнитное взаимодействие имеет квантовый характер и является эффектом релятивистским. Поэтому его иногда так и называют — релятивистским взаимодействием.

Найдём энергию магнитной кристаллографической анизотропии, исходя из экспериментальных данных и некоторых формальных предположений. Так, из сказанного раньше можно сделать вывод о том, что она зависит от угла между направлением намагниченности и направлениями лёгкого намагничивания. Естественно предположить, что искомая энергия зависит от направляющих косинусов углов между вектором спонтанной намагниченности и основными кристаллографическими направлениями решётки. Выражение для  $W_k$  всегда можно разложить в ряд по направляющим косинусам. Условимся в дальнейшем обозна-



чать через  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  направляющие косинусы между векторами  $I_s$  и осями  $x, y, z$ , совпадающими с основными кристаллографическими направлениями решётки, имеющей структуру куба. При этом предположим, что направление  $[100]$  совпадает с осью  $x$ ,  $[010]$  — с осью  $y$ , а  $[001]$  — с осью  $z$ . Энергия  $W_k$  примет вид

$$\begin{aligned} W_k = & B_0 + B_1(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + \\ & + B_2(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_1\alpha_3) + B_3(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + \\ & + B_4(\alpha_1\alpha_2^2 + \alpha_1\alpha_3^2 + \alpha_2\alpha_1^2 + \alpha_2\alpha_3^2 + \alpha_3\alpha_1^2 + \alpha_3\alpha_2^2) + \\ & + B_5(\alpha_1^3 + \alpha_2^3 + \alpha_3^3) + B_6(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + B_7(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + \\ & + B_8(\alpha_1\alpha_2^3 + \alpha_1\alpha_3^3 + \alpha_2\alpha_1^3 + \alpha_2\alpha_3^3 + \alpha_3\alpha_1^3 + \alpha_3\alpha_2^3) + \dots \quad (10.3) \end{aligned}$$

Однако обратившись к эксперименту, мы заметим, что некоторые коэффициенты, входящие в (10.3), всегда равны нулю. Оказывается, намагничивание относится к так называемым чётным эффектам. В рассматриваемом случае это означает, что условия намагничивания (а следовательно, и энергия намагниченности) в двух взаимно-обратных направлениях всегда одинаковы. Следовательно, энергия магнитной кристаллографической анизотропии не зависит от знака направляющих косинусов  $\alpha_1, \alpha_2$  и  $\alpha_3$ . Последнее возможно, если эти косинусы входят в уравнение (10.3) только в чётных степенях, т.е. коэффициенты при нечётных степенях равны нулю. Уравнение (10.3) принимает вид

$$\begin{aligned} W_k = & B_0 + B_3(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + B_6(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + \\ & + B_7(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + \dots \quad (10.4) \end{aligned}$$

Выражение (10.4) также можно упростить, если учесть, что

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 = (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)^2,$$

а

$$(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)^2 = (\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + 2(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) = 1,$$

т.е. два слагаемые можно заменить одним и вместо трёх членов четвёртой степени останется один, например член  $\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$ . Учитывая также, что  $(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2)^3 = 1$ , три слагаемые в шестой степени —  $(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6)$ ,  $(\alpha_1^4\alpha_2^2 + \alpha_1^4\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_2^4 + \alpha_1^2\alpha_3^4 + \alpha_2^4\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^4)$  и  $\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$  — можно заменить одним членом шестой степени, например  $\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$ , и уже известным членом четвёртой степени —  $\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$ .

Таким образом, ограничиваясь для выражения энергии кристаллографической магнитной анизотропии направляющими косинусами не выше шестой степени, получаем

$$W_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \quad (10.5)$$

где  $K_0$ ,  $K_1$  и  $K_2$  — константы кристаллографической магнитной анизотропии размерности [энергия/см<sup>3</sup>]. Уравнение (10.5) и есть выражение для свободной энергии магнитной анизотропии недеформированной решётки, или энергии естественной кристаллографической магнитной анизотропии кристаллов, имеющих структуру куба. Впервые оно было выведено Н.С. Акуловым [2].

Для гексагональных кристаллов энергия кристаллографической магнитной анизотропии имеет вид

$$W_k = K_0 + K_1 \sin^2 \vartheta + K_2 \sin^4 \vartheta, \quad (10.6)$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами самопроизвольного намагничивания и гексагональной осью;  $K_1$  и  $K_2$  — константы магнитной анизотропии. Это же выражение можно записать через направляющие косинусы ( $\alpha = \cos \vartheta$ ):

$$W_k = K'_0 + K'_1\alpha^2 + K'_2\alpha^4. \quad (10.7)$$

### § 10.3. Энергия магнитострикционной деформации

Опыт показывает, что при намагничивании у ферромагнетиков наблюдается магнитострикция, т.е. изменение формы и размеров. При этом в ферромагнетиках возникают упругие силы деформации, и при оценке их общего энергетического состояния следует учитывать и эту

магнитоупругую энергию. Магнитострикция наблюдается у ферромагнетиков только ниже точки Кюри, поэтому естественно предположить, что она возникает благодаря действию обменных и магнитных сил связи.

Рассмотрим ферромагнетик, имеющий при температуре выше точки Кюри форму шара (круг 1 на рис. 10.7). Пусть его объём столь мал, что при охлаждении до температуры ниже

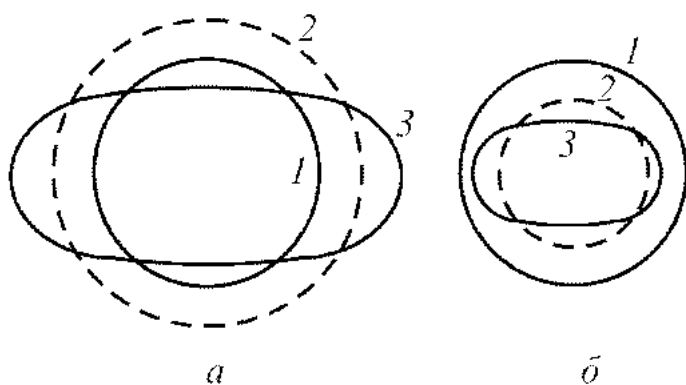


Рис. 10.7. Схема спонтанной магнитострикции: увеличение (а) и уменьшение (б) образца при переходе через точку Кюри

точки Кюри из него образуется только один домен. Спонтанная намагниченность появляется благодаря тому, что начинает проявляться обменное взаимодействие. Оно не только создаёт спиновый порядок электронов, находящихся в узлах решётки, но и деформирует ферро-

магнитный кристалл, что приводит к изменению радиуса домена, т. е. к объёмной магнитострикции. Подобное явление объясняется тем, что величина обменного интеграла, входящего в выражение для обменной энергии (см. (10.2)), для данного ферромагнетика зависит от отношения  $D/d$ , где  $D$  — расстояние между атомами, а  $d$  — диаметр  $d$ -оболочки атома. Пусть в парамагнитном состоянии, т. е. при температуре ферромагнетика выше температуры Кюри, расстояние между атомами равно  $D_1$ . Если бы оно сохранялось при переходе в ферромагнитное состояние, обменный интеграл оставался бы неизменным и характеризовался бы некоторой точкой (например, точкой 1) на кривой рис. 10.8. Однако поскольку система стремится к уменьшению обменной энергии, обменный интеграл, согласно уравнению (10.2), должен увеличиться. Последнее приводит к изменению межатомного расстояния  $D$  в той мере, в какой это не увеличивает чрезмерно другие виды энергии. В рассматриваемом случае при изменении обменного интеграла от значения, соответствующего точке 1 на левой части кривой рисунка 10.8, до значения, соответствующего точке 2 на той же кривой, межатомное расстояние увеличивается (круг 2 на рис. 10.7, а).

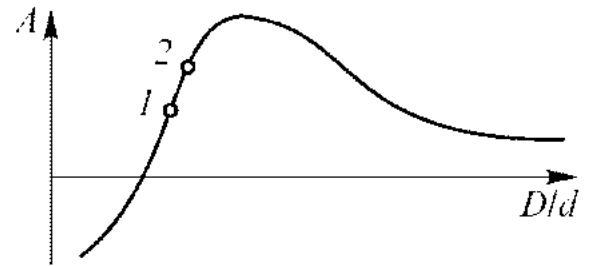


Рис. 10.8. Зависимость обменного интеграла от межатомного расстояния

Для ферромагнетика, обменный интеграл которого характеризуется точкой, лежащей на правой части кривой рисунка 10.8, охлаждение ниже точки Кюри приводит к уменьшению размеров образца (рис. 10.7, б).

Одновременно с обменными силами связи проявляется энергия магнитной анизотропии, которая вызывает неодинаковую деформацию решётки ферромагнетика в различных направлениях (овал 3 на рис. 10.7). Однако поскольку энергия магнитной анизотропии примерно на два порядка меньше обменной, изменение объёма ферромагнетика при переходе через точку Кюри в основном определяется обменной

энергией, а влияние энергии магнитной анизотропии сводится к изменению формы тела.

Рассмотренная деформация доменов осуществляется при отсутствии внешнего магнитного поля. Таким образом, при переходе через точку Кюри появляется намагниченность доменов, а вместе с ней и спонтанная магнитострикция.

Рассмотрим изменение линейных размеров такого домена. Обозначим

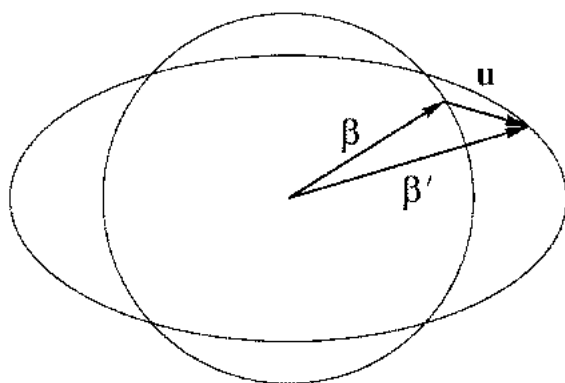


Рис. 10.9. Векторная схема спонтанной магнитострикции

произвольный радиус-вектор ферромагнитного шарика (выше точки Кюри) через  $\beta$  (рис. 10.9). В результате охлаждения ферромагнетика ниже точки Кюри и превращения его в магнитный домен конец радиуса-вектора  $\beta$  сместится на некоторый вектор  $u$ . Векторы  $u$  и  $\beta$  связаны равенством  $u_i = a_{ik}\beta_k$ , где  $a_{ik}$  — тензор второго ранга, в свою очередь являющийся функцией направления намагниченности домена:  $a = \varphi(\mathbf{I}_s)$ , или, в обозначениях предыдущего параграфа,

$$a = f(\alpha_1\alpha_2\alpha_3). \quad (10.8)$$

Таким образом, если до появления стрикции какая-нибудь точка шара определялась вектором  $\beta$ , то после деформации она будет определяться вектором  $\beta' = \beta + u$ . Так как ферромагнитный кристалл анизотропен, вектор  $\beta'$  в общем случае не совпадает по направлению с вектором  $\beta$ . Абсолютное удлинение

$$\Delta\beta = |\beta'| - |\beta|.$$

Величина относительного удлинения

$$\lambda = \frac{\Delta\beta}{\beta}$$

называется спонтанной магнитострикцией ферромагнитного кристалла в данном направлении. Если  $\beta$  — единичный вектор, величину спонтанной магнитострикции  $\lambda_t$  можно записать как

$$\begin{aligned} \lambda_t &= |\beta'| - |\beta| = \\ &= \sqrt{(\beta_1 + u_1)^2 + (\beta_2 + u_2)^2 + (\beta_3 + u_3)^2} - \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2}, \end{aligned} \quad (10.9)$$

где  $\beta_1, \beta_2$  и  $\beta_3$  — компоненты  $\beta$ ;  $u_1, u_2$  и  $u_3$  — компоненты  $u$ . Следует заметить, что  $\beta_1, \beta_2$  и  $\beta_3$  также являются значениями направляющих косинусов.

Уравнение (10.9) можно разложить в ряд Тейлора. Пренебрегая высшими степенями  $u_i$  и  $\beta_i$ , получим

$$\lambda_i = u_1\beta_1 + u_2\beta_2 + u_3\beta_3. \quad (10.10)$$

Компоненты  $u$  можно записать как

$$\begin{aligned} u_1 &= a_{11}\beta_1 + a_{12}\beta_2 + a_{13}\beta_3, \\ u_2 &= a_{21}\beta_1 + a_{22}\beta_2 + a_{23}\beta_3, \\ u_3 &= a_{31}\beta_1 + a_{32}\beta_2 + a_{33}\beta_3. \end{aligned} \quad (10.11)$$

Рассматривая кристалл кубической симметрии, учитывая чётность эффекта, приводящую к равенству  $a_{ij} = a_{ji}$ , и подставляя в уравнение (10.10) значения  $u_1, u_2, u_3$  из (10.11), получаем

$$\lambda_t = a_{11}\beta_1^2 + a_{22}\beta_2^2 + a_{33}\beta_3^2 + 2a_{12}\beta_1\beta_2 + 2a_{23}\beta_2\beta_3 + 2a_{31}\beta_3\beta_1. \quad (10.12)$$

В [2] доказывалось, что с учётом (10.8) коэффициенты  $a_{ii}$  и  $a_{ij}$  могут быть записаны следующим образом:

$$a_{ii} = a_0 + a_1 \alpha_i^2, \quad a_{ij} = a_2 \alpha_i \alpha_j,$$

где  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  — некоторые константы. Тогда выражение (10.12) примет вид

$$\begin{aligned} \lambda_i = a_0 + a_1(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2) + \\ + 2a_2(\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \end{aligned} \quad (10.13)$$

Формула (10.13) описывает величину спонтанной магнитострикции в любом направлении домена при охлаждении его от температуры выше точки Кюри до температуры ниже неё. Действительно, компоненты  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  указывают направление спонтанного намагничивания, а компоненты  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  — выбранное нами направление в домене. Как мы увидим в дальнейшем, однодоменным можно считать любой кристалл, намагниченный во внешнем поле до насыщения.

Рассмотрим спонтанную магнитострикцию многодоменного кристалла. Для этого возьмём кристалл в виде шара, состоящего из многих доменов, с тремя направлениями лёгкого намагничивания вдоль осей [100], [010] и [001]. При охлаждении после перехода через точку Кюри различные домены спонтанно намагничиваются вдоль различных направлений лёгкого намагничивания, а кристалл изменяет размеры, но не меняет формы. Это можно продемонстрировать на следующем примере. В кристалле железа образуется шесть групп доменов (шесть магнитных фаз), характеризующихся следующими направляющими косинусами:

$$\begin{aligned} \text{фазы 1 и 2:} \quad & \alpha_1 = \pm 1, \quad \alpha_2 = 0, \quad \alpha_3 = 0; \\ \text{фазы 3 и 4:} \quad & \alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = \pm 1, \quad \alpha_3 = 0; \\ \text{фазы 5 и 6:} \quad & \alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 0, \quad \alpha_3 = \pm 1. \end{aligned}$$

Все направления равновероятны и равноценны. Уравнение (10.13) принимает вид

$$\begin{aligned} \text{для фаз 1 и 2:} \quad & \lambda_1 = a_0 + a_1 \beta_1^2; \\ \text{для фаз 3 и 4:} \quad & \lambda_2 = a_0 + a_1 \beta_2^2; \\ \text{для фаз 5 и 6:} \quad & \lambda_3 = a_0 + a_1 \beta_3^2. \end{aligned}$$

Для первой фазы, для которой вектор спонтанного намагничивания совпадает с направлением [100], величину магнитострикции для любого направления можно рассчитать, записав значение направляющего косинуса  $\beta$  угла между интересующим нас направлением и осью [100]. Аналогично обстоит дело и для других фаз.

Среднюю величину спонтанной магнитострикции для всего кристалла со многими доменами можно рассчитать как среднюю от магнитострикции всех фаз в данном направлении:

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3} = a_0 + \frac{a_1}{3} (\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2),$$

а поскольку  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  — направляющие косинусы выбранного относительно  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  направления, то  $\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 = 1$ . Отсюда

$$\bar{\lambda} = a_0 + \frac{1}{3} a_1. \quad (10.14)$$

В окончательную формулу не вошли направляющие косинусы, т.е. в многодоменном кристалле средняя величина магнитострикции уже не зависит от направлений. Кристалл сохраняет форму шара с изменённым диаметром. Точно так же при охлаждении многодоменного ферромагнитного кристалла любой формы от температуры выше точки Кюри до температуры ниже неё сохраняется форма, но изменяются размеры образца. При этом намагниченность кристалла при отсутствии внешнего намагничивающего поля равна нулю.

Из рассмотренной модели возникновения спонтанной магнитострикции следует, что в многодоменном кристалле при охлаждении через точку Кюри, благодаря появлению доменов с различными направлениями векторов спонтанного намагничивания и, следовательно, с различными направлениями магнитострикции, возникают упругие напряжения.

Кроме спонтанной магнитострикции, возникающей при охлаждении ферромагнетика через точку Кюри, наблюдается магнитострикция при изменении намагничивающего поля при постоянной температуре. Её величина существенно зависит от направления намагничивания относительно кристаллографических осей. Исследуем случай намагничивания ферромагнетика до насыщения. Для этого рассмотрим следующую схему охлаждения от температуры выше точки Кюри. На рис. 10.10, *а* изображён ферромагнетик, имеющий форму шара и находящийся при температуре выше температуры Кюри ( $T > \Theta$ ). Внутри него выде-

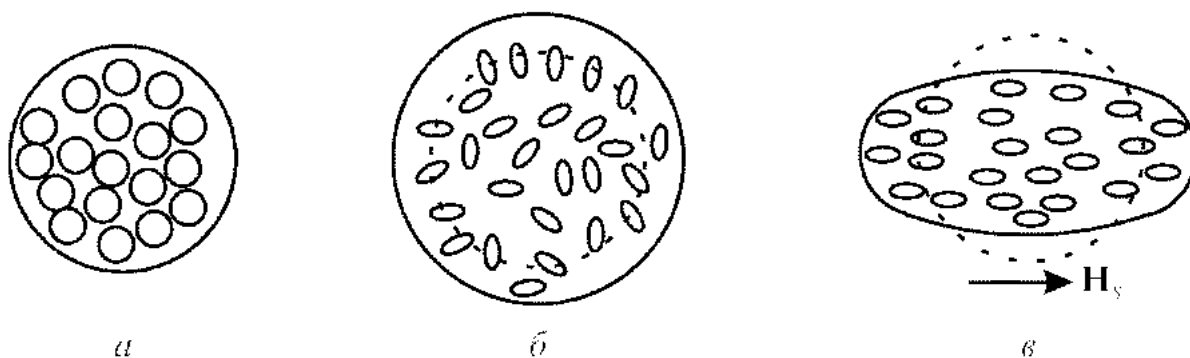


Рис. 10.10. Схема перехода ферромагнетика через точку Кюри: *а*)  $T > \Theta$ ,  $I = 0$ ,  $M = 0$ ; *б*)  $T < \Theta$ ,  $H = 0$ ,  $I = I_s$ ,  $M = 0$ ; *в*)  $T < \Theta$ ,  $H = H_s$ ,  $I = I_s$ ,  $M = M_s$

лены области, которые после охлаждения ниже температуры Кюри превратятся в домены. Намагниченность каждой области равна нулю ( $I_s = 0$ ), а следовательно, равен нулю и общий магнитный момент  $M$  ферромагнетика ( $M = 0$ ).

На рис. 10.10, б изображён тот же ферромагнетик, но уже ниже температуры Кюри ( $T < \Theta$ ); намагничивающее поле по-прежнему отсутствует ( $H = 0$ ). Хотя при этом спонтанная намагниченность каждого домена не равна нулю ( $I_s \neq 0$ ), общий магнитный момент  $M = 0$ , поскольку направления намагниченности отдельных доменов в объёме всего кристалла равновероятны вдоль всех направлений лёгкого намагничивания. Согласно уравнению (10.14) при переходе из состояния *a* в состояние *б* образец сохраняет форму сферы с изменённым диаметром.

На рис. 10.10, в вновь показан тот же образец, находящийся при той же температуре, что и в случае *б* ( $T < \Theta$ ). Однако теперь к нему приложено внешнее магнитное поле  $H = H_s$ , намагничивающее образец до насыщения. Из (10.13) следует, что теперь весь образец изменит свою форму. Действительно, уравнение (10.13) задаёт относительное изменение размеров ферромагнетика с однородной намагниченностью по всему объёму. Оно описывает изменение размеров как одного домена без внешнего поля, так и многодоменного кристалла при переходе через точку Кюри во внешнем намагничивающем до насыщения поле. Таким образом, согласно приведённой схеме уравнение (10.13) описывает переход кристалла из состояния *a* в состояние *б* на рис. 10.10.

Из сказанного следует, что определить величину магнитострикции при магнитном насыщении можно, вычитая из (10.13) уравнение (10.14):  $\lambda_s = \lambda_i - \bar{\lambda}$ , т. е.

$$\lambda_s = a_1 \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2a_2 (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \quad (10.15)$$

В уравнении (10.15), в котором направление намагниченности задано направляющими косинусами  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , величина магнитострикции  $\lambda_s$  в некотором направлении определяется его направляющими косинусами  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$ .

Постоянные  $a_1$  и  $a_2$  можно выразить в более удобном виде, рассмотрев величину продольной магнитострикции для направлений [100] и [111]. Продольной магнитострикцией мы будем называть изменение размеров ферромагнетика в направлении приложенного поля. В этом случае направляющие косинусы намагниченности и магнитострикции равны между собой:  $\alpha_i = \beta_i$ .

Согласно уравнению (10.15) магнитострикция  $\lambda_{100}$  для направления [100] равняется

$$\lambda_{100} = \frac{2}{3} a_1,$$

поскольку  $\alpha_1 = \beta_1 = 1$ , а  $\alpha_2 = \alpha_3 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ .

Для направления  $[111]$

$$\lambda_{111} = \frac{2}{3} a_2,$$

поскольку  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 1/\sqrt{3}$ .

Таким образом,  $a_1 = (3/2)\lambda_{100}$  и  $a_2 = (3/2)\lambda_{111}$ , причём значения  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$  определяются экспериментально (см. § 11.2). Формулу (10.15), выражающую величину магнитострикции в произвольном направлении, можно переписать следующим образом:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3\lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \quad (10.16)$$

Для продольного эффекта в произвольном направлении, учитывая, что  $\alpha_i = \beta_i$  и  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ , имеем

$$\lambda = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2). \quad (10.17)$$

Поскольку магнитострикция не выходит за пределы упругих деформаций, предполагая модуль Юнга  $E$  изотропным, энергию магнитоупругой деформации единицы объёма можно записать в виде  $W_{\text{м.уп}} = E\lambda^2/2$ , или, учитывая уравнение (10.17), в виде

$$W_{\text{м.уп}} = \frac{E}{2} \left[ \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \right]^2.$$

Прибавив последнее выражение к энергии кристаллографической магнитной анизотропии  $W_k$  (см. (10.5)), мы получим выражение для общей энергии магнитной анизотропии:

$$W_a = K_0 + K_1 \left( \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_3 \left( \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right)^2, \quad (10.18)$$

причём коэффициенты  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  имеют здесь новые значения.

Строгий учёт того обстоятельства, что упругие свойства кристаллов ферромагнетиков анизотропны, а следовательно, модуль Юнга должен быть заменён тензором упругих модулей, не меняет вида уравнения (10.18).

Таким образом, уравнение (10.18) выражает энергию магнитной анизотропии ферромагнетиков, имеющих кубическую структуру. В него входят как энергия, зависящая от кристаллографической магнитной анизотропии, так и энергия магнитоупругой деформации, которая возникает благодаря магнитострикции, вызванной наложением магнитного поля.



## § 10.4. Экспериментальное определение констант магнитной анизотропии и их зависимость от температуры и состава ферромагнетика

Рассмотрим два способа нахождения констант магнитной анизотропии. Первый из них сводится к тому, что эти константы можно определить по величине работы намагничивания монокристалла исследуемого ферромагнетика по разным кристаллографическим направлениям. Работа намагничивания,  $A = \int H dI$ , переходит в энергию анизотропии, т. е.  $A = W_a$ . Указанную работу можно измерить по кривой намагничивания. Ограничиваясь первыми тремя константами анизотропии, для кубического монокристалла по формуле (10.18) получаем работу намагничивания в направлении  $[100]$  —  $A_{100} = K_0$ , в направлении  $[110]$  —  $A_{110} = K_0 + K_1/4$ , а в направлении  $[111]$  —  $A_{111} = K_0 + K_1/3 + K_2/27$ . Тогда

$$A_{110} - A_{100} = W_{110} - W_{100} = \frac{1}{4} K_1$$

и

$$A_{111} - A_{110} = \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27},$$

откуда константы магнитной анизотропии

$$K_0 = A_{100},$$

$$K_1 = 4(A_{110} - A_{100}),$$

$$K_2 = 27(A_{111} - A_{100}) - 36(A_{110} - A_{100}).$$

Конечно, кривые намагничивания следует измерять с учётом формы образца, т. е. его размагничивающего фактора. Поэтому измерения производятся либо на монокристаллах, вырезанных в форме эллипсоида вращения с главной осью, имеющей направление  $[100]$ ,  $[110]$  или  $[111]$ , либо на монокристаллах, вырезанных таким образом, чтобы их размагничивающий фактор равнялся нулю. Вильямс и Бозорт для определения констант магнитной анизотропии выращивали монокристаллы железа, никеля и различных их сплавов размерами по несколько кубических сантиметров. Затем из этих монокристаллов вырезались рамки (рис. 10.11), рёбра которых совпадали с выбранными направлениями.

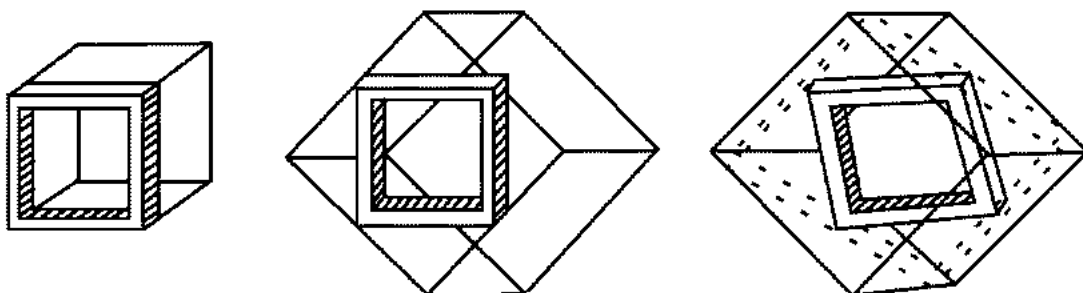


Рис. 10.11. Монокристаллические рамки из железа

При такой форме образцов их размагничивающие факторы равнялись нулю.

Другой способ определения констант магнитной анизотропии основан на применении предложенного Акуловым крутильного метода, осуществлённого на приборе анизометре [86]. Из исследуемого ферромагнетика выращивается монокристалл, и если он имеет кубическую структуру, из него вырезаются диски с плоскостями [100], [110]

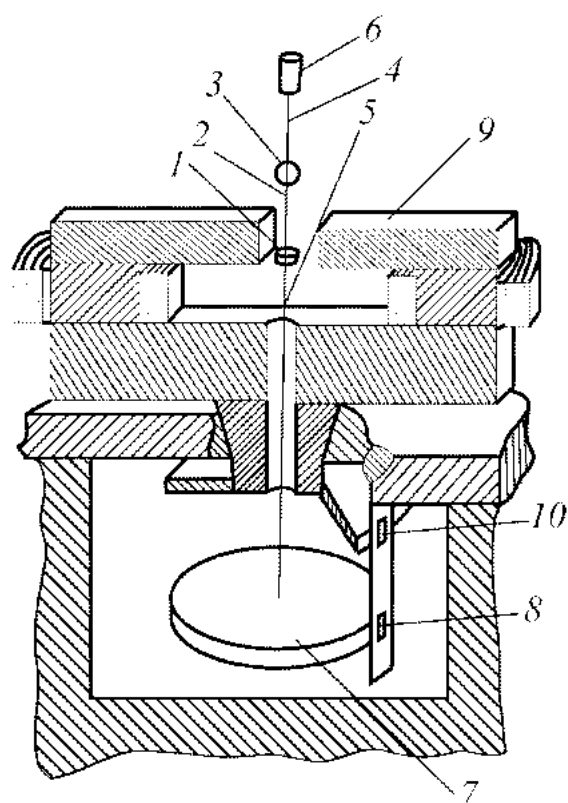


Рис. 10.12. Схема анизометра

или [111]. Схема анизометра показана на рис. 10.12. Ферромагнитный диск 1 вместе с зеркальцем 3 жестко крепится на стержне 2. Вся система подвешивается на двух упругих нитях 4 и 5 из фосфористой бронзы. Верхняя нить 4 прикреплена к неподвижному креплению 6, а нижняя нить 5 — к вращающемуся диску 7 с отсчетной шкалой 8. Электромагнит 9 может вращаться вокруг вертикальной оси, угол поворота измеряется шкалой 10. Момент кручения нитей 4 и 5 определяется экспериментально.

При создании магнитного поля между полюсами электромагнита исследуемый образец поворачивается таким образом, что ось его лёгкого намагничивания устанавливается вдоль поля. Вращая диск 7 и закручивая при этом нити 4 и 5, можно возвратить образец в первоначальное положение. Момент  $M$  крутящей силы рассчитывается по углу закручивания нитей. Он связан со свободной энергией (энергией магнитной анизотропии) следующим соотношением:

$$M = -\frac{\partial W_a}{\partial \varphi},$$

где  $W_a$  — энергия анизотропии (свободная энергия);  $\varphi$  — угол между направлением лёгкого намагничивания и полем, отсчитываемый по показаниям шкалы 10.

Если магнитное поле по направлению совпадает с лёгким намагничиванием или располагается симметрично между двумя такими направлениями, диск не поворачивается.

Рассмотрим случай, когда плоскость диска совпадает с плоскостью (100). Уравновесим диск так, чтобы угол между направлением лёгкого намагничивания и приложенным полем  $H$  равнялся  $\varphi$  (рис. 10.13). При этом вектор намагничивания может повернуться относительно направления лёгкого намагничивания на угол  $\varphi - \delta$ , где  $\delta$  —

угол между приложенным полем и вектором намагничивания. Уравнение (10.18) примет вид

$$W_a = K_0 + K_1 \cos^2(\varphi - \delta) \sin^2(\varphi - \delta). \quad (10.19)$$

Угол  $\varphi$  отсчитывается непосредственно по шкале, а угол  $\delta$  в общем случае неопределён. Во избежание этой неопределённости следует прикладывать настолько большие магнитные поля, чтобы вектор намагничивания  $\mathbf{I}_s$  совпадал по направлению с внешним полем  $\mathbf{H}$ . Тогда  $\delta = 0$  и уравнение (10.19) примет вид

$$W_a = K_0 + K_1 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi. \quad (10.20)$$

Момент сил для плоскости (100) имеет значение

$$M_{100} = -\frac{\partial W_a}{\partial \varphi} = -\frac{K_1 \sin 4\varphi}{2}. \quad (10.21)$$

Рассмотрим теперь случай, когда плоскость диска монокристалла совпадает с плоскостью (110). Уравнение (10.18) примет вид (выражением при  $K_3$  пренебрегаем из-за его малости)

$$W_a = K_0 + K_1 \left( \frac{1}{4} \sin^4 \varphi + \frac{1}{4} \sin^2 2\varphi \right) + \frac{1}{4} K_2 \sin^4 \varphi \cos^2 \varphi, \quad (10.22)$$

а момент сил будет равен

$$M_{110} = -\frac{K_1(2 \sin 2\varphi + 3 \sin 4\varphi)}{8} + \frac{K_2(\sin 2\varphi - 4 \sin 4\varphi - 3 \sin 6\varphi)}{64}. \quad (10.23)$$

Кривая крутящего момента для железного диска, вырезанного в плоскости типа (100), имеет вид, приведённый на рис. 10.14. Константу

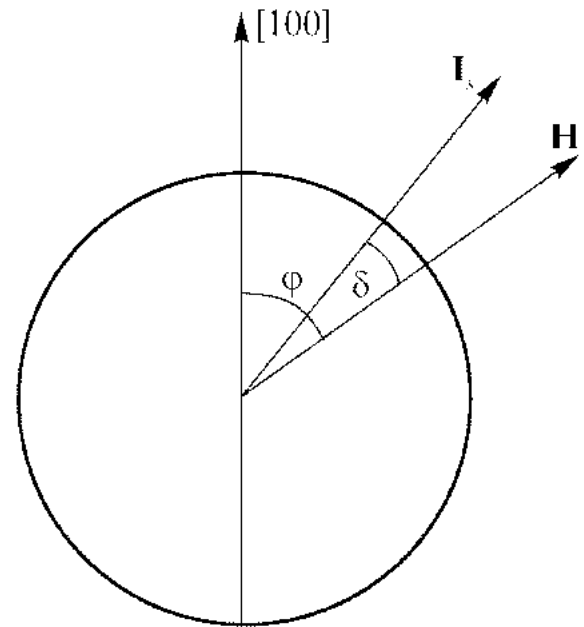


Рис. 10.13. Схема вращения вектора намагниченности

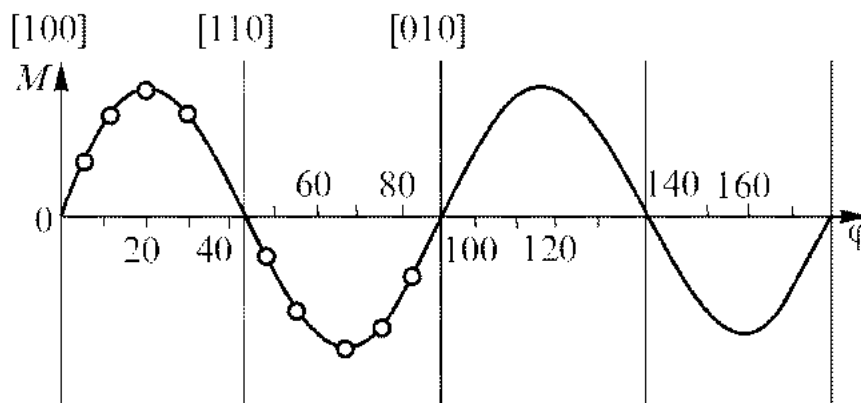


Рис. 10.14. Кривая крутящего момента для диска из монокристаллического железа, вырезанного в плоскости (100)

$K_1$  удобно найти по тангенсу наклона зависимости  $M$  от  $\varphi$ :

$$\left(\frac{dM}{d\varphi}\right)_{\varphi=0} = -2K_1(\cos 4\varphi)_{\varphi=0} = -2K_1,$$

или по максимальному значению  $M$  (при  $\varphi = 22,5^\circ; 67,5^\circ$ ).

Вид кривой крутящего момента для диска, вырезанного из монокристалла кремнистого железа в плоскости (110), приведён на рис. 10.15.

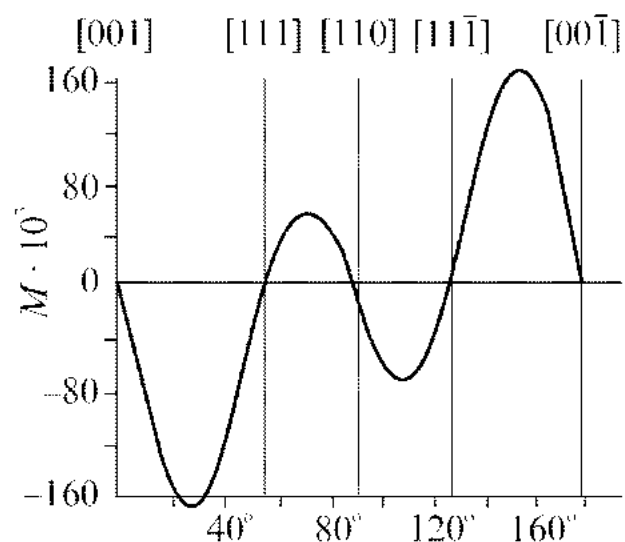


Рис. 10.15. Кривая крутящего момента для диска из монокристаллического кремнистого железа, вырезанного в плоскости (110)

Уравнения (10.21) и (10.23) дают возможность вычислить константы  $K_1$  и  $K_2$ .

Знание соотношений между константами  $K_1$  и  $K_2$  и их значений позволяет определить направления лёгкого, трудного и наиболее трудного намагничивания для кубических кристаллов (табл. 10.1).

Константы анизотропии гексагональных кристаллов (см. (10.6)) можно вычислить по кривым крутящего момента (проводя измерения на анизометре) и по кривым намагничивания. По соотношениям между  $K_1$  и  $K_2$  нетрудно определить направление лёгкого намагничивания, которым могут быть гексагональная ось; каждая образующая конуса, осью которого является гексагональная ось; базисная площадь, перпендикулярная этой оси (табл. 10.2).

Таблица 10.1

$K_1$	+	+	+	—	—	—
$K_2$	от $+\infty$ до $-\frac{9}{4}K_1$	от $-\frac{9}{4}K_1$ до $-9K_1$	от $-9K_1$ до $-\infty$	от $-\infty$ до $\frac{9}{4} K_1 $	от $\frac{9}{4} K_1 $ до $9 K_1 $	от $9 K_1 $ до $+\infty$
Направление лёгкого намагничивания	[100]	[100]	[111]	[111]	[110]	[110]
Направление трудного намагничивания	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]	[100]
Направление наиболее трудного намагничивания	[111]	[110]	[110]	[100]	[100]	[111]

Таблица 10.2

$K_1$	+	+	—	—
$K_2$	от $+\infty$ до $-K_1$	от $-K_1$ до $-\infty$	от $K_1/2$ до $-\infty$	от $+\infty$ до $-K_1/2$
Направление лёгкого намаг- ничивания*	$\vartheta_0 = 0^\circ$ . Гексагональ- ная ось	$\vartheta_0 = 90^\circ$ . Плоскость базиса	$\vartheta_0 = 90^\circ$ . Плоскость базиса	$\sin^2 \vartheta_0 = -K_1/(2K_2)$ . Все направления образующей конуса
* $\vartheta_0$ — угол между направлением лёгкого намагничивания и гексагональной осью				

Направления лёгкого намагничивания соответствуют минимуму энергии (10.6) и (10.18).

При комнатной температуре константы магнитной анизотропии имеют примерно следующие значения (в эрг/см<sup>3</sup>): для железа  $K_1 = 4,2 \cdot 10^5$ ,  $K_2 = 1,5 \cdot 10^5$ ; для никеля  $K_1 = -5,5 \cdot 10^4$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^4$ ; для кобальта  $K_1 = 4,1 \cdot 10^6$ ,  $K_2 = 1,0 \cdot 10^6$ ; для бариевого феррита  $K_1 = 5 \cdot 10^6$  (см. табл. П.2).

Поскольку энергия магнитной анизотропии зависит от магнитного взаимодействия, для сплавов, находящихся в упорядоченном и неупорядоченном состоянии, следует ожидать различных величин констант анизотропии. Например, сплав железо–никель при содержании никеля около 70% может находиться в упорядоченном состоянии. Опыт показывает, что если в результате обработки сплав становится упорядоченным (это может быть достигнуто соответствующей термообработкой с медленным охлаждением), нулевое значение константы анизотропии  $K_1$  соответствует примерно 70% содержания никеля. В случае же неупорядоченного состояния  $K_1 = 0$  приблизительно при 75% содержания Ni в сплаве. На рис. 10.16 приведена зависимость константы магнитной анизотропии  $K_1$  для сплава Fe–Ni с упорядоченной структурой от процентного содержания в нём Ni.

С помощью уравнения (10.18) и известных констант магнитной анизотропии можно графически изобразить зависимость энергии магнитной анизотропии от кристаллографических направлений. На рис. 10.17, а приведена векторная диаграмма подобной зависимости для железа в плоскости (100). Абсолютная длина радиуса-вектора, проведённого из начала координат, характеризует относительную величину энергии анизотропии в данном направлении. Видно, что в указанной плоскости самой большой энергией железо облада-

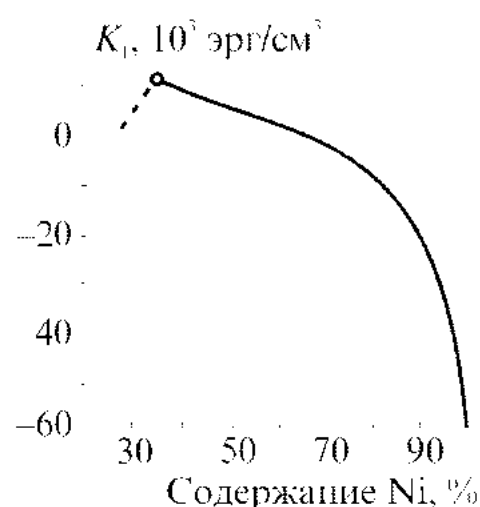


Рис. 10.16. Константы анизотропии сплавов Fe–Ni

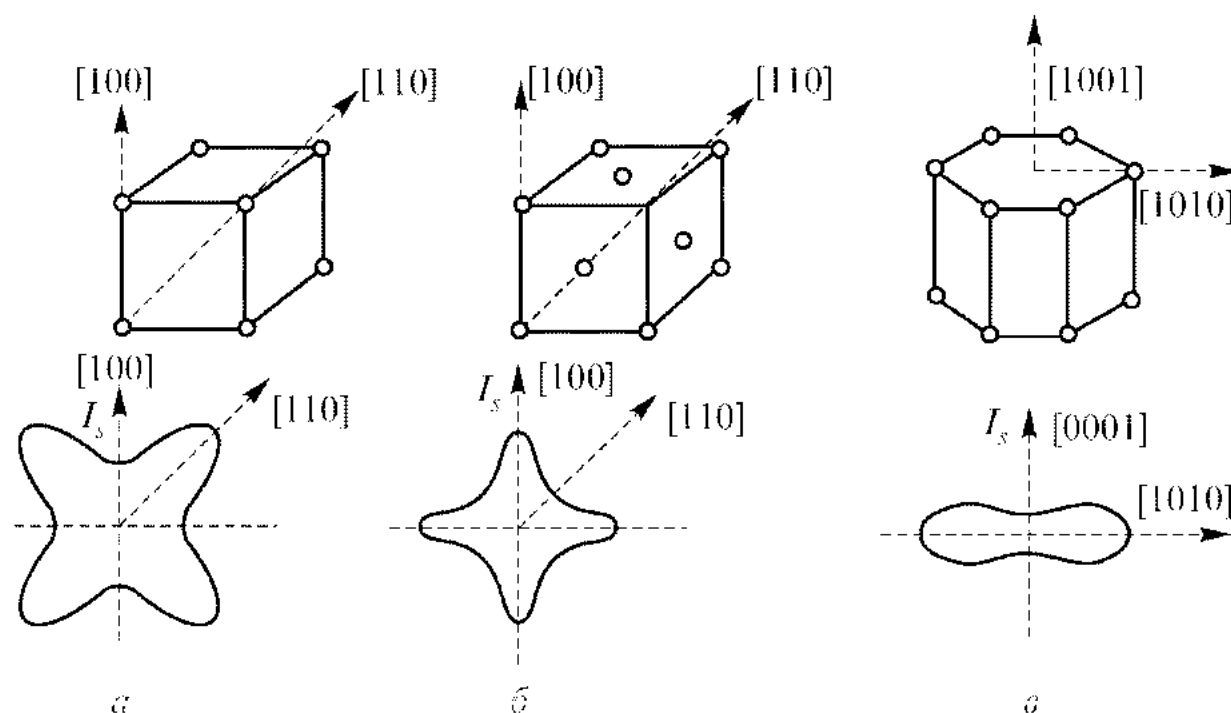


Рис. 10.17. Векторные диаграммы магнитной анизотропии в ферромагнитных монокристаллах Fe (а), Ni (б) и Co (в)

ет при намагничивании в направлении  $[110]$ , а самой меньшей — в направлении  $[100]$ . С помощью этой диаграммы можно определить и относительную величину энергии анизотропии при намагничивании железа в промежуточных направлениях.

На рис. 10.17, б приведена векторная диаграмма распределения энергии магнитной анизотропии в плоскости  $(100)$  для никеля. Отчётливо прослеживается уменьшение  $W_a$  от направления  $[100]$  к направлению  $[110]$ .

Аналогичная диаграмма для кобальта приведена на рис. 10.17, в.

Константы магнитной анизотропии при различных температурах можно измерять с помощью анизометра. На рисунках 10.18–10.20

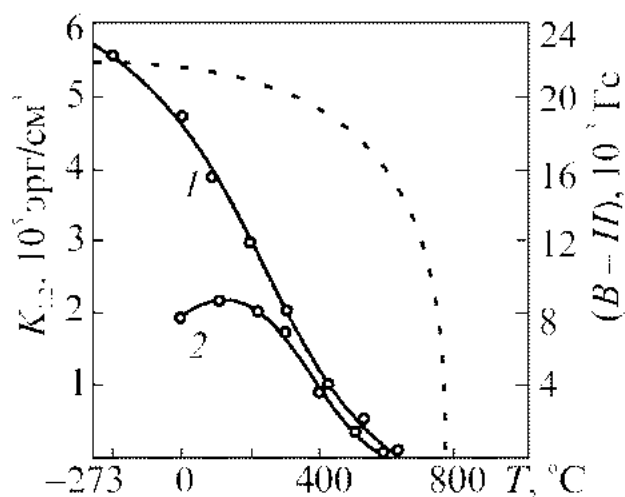


Рис. 10.18. Температурная зависимость констант  $K_1$  (1) и  $K_2$  (2) магнитной анизотропии для железа

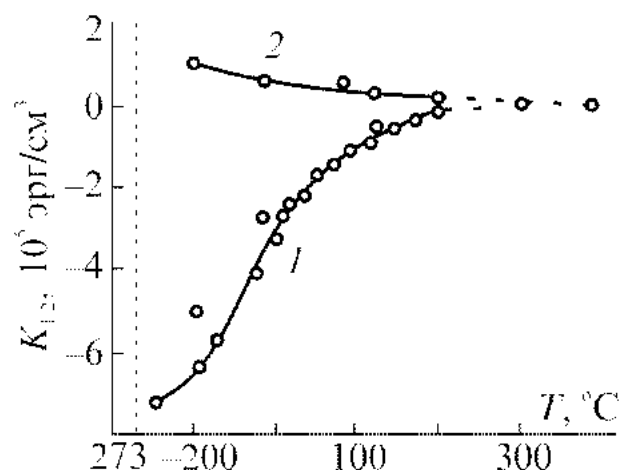


Рис. 10.19. Температурная зависимость констант  $K_1$  (1) и  $K_2$  (2) магнитной анизотропии для никеля

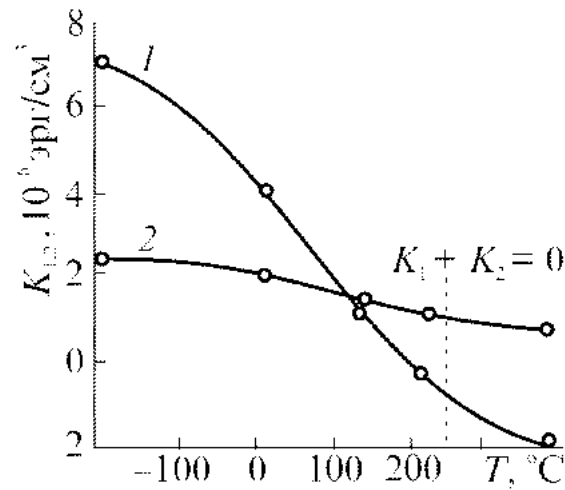


Рис. 10.20. Температурная зависимость констант  $K_1$  (1) и  $K_2$  (2) магнитной анизотропии для кобальта

приведены соответствующие температурные зависимости для железа, никеля и кобальта. У кобальта до 245 °С направление лёгкого намагничивания совпадает с гексагональной осью, в интервале температур 245° ÷ 340 °С направлением лёгкого намагничивания оказывается каждая образующая конуса, осью которой является гексагональная ось кристалла, а выше 340 °С — базисная плоскость [243] (см. табл. 10.2). При температуре около 480 °С гексагональная структура кобальта изменяется на кубическую.

## § 10.5. Энергия упруго деформированного ферромагнетика

Если ферромагнетик подвергнуть деформации, к его свободной энергии магнитной анизотропии прибавится энергия упругих напряжений. Рассмотрим отдельный домен. Обозначим энергию упругой деформации ферромагнетика через  $W_\tau$ , где индекс  $\tau$  соответствует однородному напряжению (простое растяжение или сжатие), а направляющие косинусы упругого напряжения относительно осей кристалла — через  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Формула, выражающая зависимость  $W_\tau$  от величины и направления деформации и направления спонтанной намагниченности, имеет вид [123]

$$W_\tau = -\frac{3}{2} \tau \left[ \lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \gamma_1^2 + \alpha_2^2 \gamma_2^2 + \alpha_3^2 \gamma_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2\lambda_{111} \left( \alpha_1 \alpha_2 \gamma_1 \gamma_2 + \alpha_2 \alpha_3 \gamma_2 \gamma_3 + \alpha_3 \alpha_1 \gamma_3 \gamma_1 \right) \right]. \quad (10.24)$$

Для случая слабой анизотропии магнитострикции  $\lambda_{100} \approx \lambda_{111} \approx \lambda_s$ . Обозначив угол между вектором спонтанного намагничивания  $I_s$  и направлением оси напряжённого состояния через  $\varphi$  и учитывая

соотношение  $\cos \varphi = \alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_3$ , из (10.24) получаем

$$W_\tau = -\frac{3}{2} \lambda_s \tau \left( \cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right). \quad (10.25)$$

Формулы (10.24) и (10.25) справедливы и для многодоменных монокристаллов, если они намагничены до насыщения. Например, если намагниченность железа направлена вдоль направления лёгкого намагничивания, формула (10.24) принимает вид

$$W_\tau = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \tau \left( \cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right).$$

В случае ферромагнетика с малой константой анизотропии  $K_1$ , подвергнутого действию большого напряжения  $\tau$  так, что удовлетворяется неравенство  $\lambda \tau \gg K_1$ , при расчёте общей энергии энергией магнитной анизотропии (см. (10.18)) можно пренебречь и всю его энергию выразить формулой (10.24). В рассматриваемом случае можно решить представляющую большой интерес задачу: как установятся векторы спонтанного намагничивания относительно направления напряжённости. Условию равновесия всегда соответствует минимальное значение свободной энергии. Это значит, что для ферромагнетиков с по-

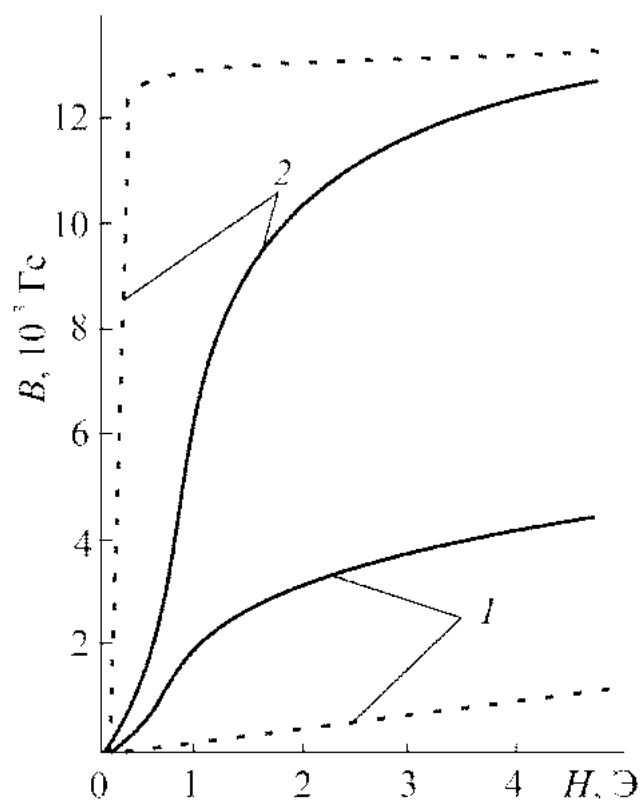


Рис. 10.21. Кривые намагничивания при отсутствии натяжения (сплошные линии) и при натяжении  $2 \text{ кг/мм}^2$  (пунктир); 1 — никель (отрицательная магнитострикция); 2 — пермаллой 68 (положительная магнитострикция)

ложительной магнитострикцией угол  $\varphi$  между вектором спонтанного намагничивания и вектором напряжения должен равняться нулю, т.е. вектор спонтанного намагничивания устанавливается вдоль напряжения. Так, проволоку, сделанную из ферромагнетика с положительной магнитострикцией, легче намагничивать в состоянии растяжения (кривая намагничивания пойдёт круче; пунктирная кривая 2 на рис. 10.21), чем в недеформированном состоянии (сплошная кривая 2 на рис. 10.21). Для проволоки же, сделанной из ферромагнетика с отрицательной магнитострикцией, угол  $\varphi$  между вектором спонтанного намагничивания и вектором напряжённости должен равняться  $\pi/2$ , т.е. они установятся взаимно перпендикулярно; намагничивание такой проволоки окажется затруднено (кривая намагничивания будет более полой; пунктирная кривая 1 на рис. 10.21), чем в недеформированном состоянии (сплошная кривая 1 на рис. 10.21).



## § 10.6. Энергия взаимодействия ферромагнетика с магнитным полем

Энергия домена во внешнем магнитном поле даётся выражением

$$W_H = -(\mathbf{IH}). \quad (10.26)$$

При отсутствии внешнего поля энергия ферромагнетика в собственном размагничивающем поле составляет

$$W_{\odot} = \frac{1}{2} NI^2. \quad (10.27)$$

Таким образом, полная свободная энергия ферромагнетика является суммой энергии магнитной анизотропии <sup>1)</sup>, энергии упругого напряжения и энергии взаимодействия с магнитным полем <sup>2)</sup>:

$$W = W_a + W_{\tau} + W_M, \quad (10.28)$$

где

$$W_M = W_H + W_{\odot}.$$

---

<sup>1)</sup> Мы будем иногда записывать энергию анизотропии  $W_a$  (см. (10.18) и (10.7)) без члена  $K_0$ , не зависящего от  $a_i$ , поэтому не характерного для многих рассматриваемых явлений.

<sup>2)</sup> Обменная энергия, ответственная за существование ферромагнетизма, в  $10^3 \div 10^5$  раз больше энергии магнитной анизотропии. Однако являясь изотропной по своей природе, она не оказывает влияния на характер технического намагничивания, поэтому и не учитывается в уравнении (10.28).

## МАГНИТОСТРИКЦИЯ

## § 11.1. Магнитострикция поликристаллических ферромагнетиков

Мы уже рассматривали явление магнитострикции с точки зрения выяснения энергетического состояния ферромагнетиков. Однако это явление представляет и самостоятельный интерес. В настоящей главе мы остановимся на нём более подробно.

Выше были приведены формулы для определения магнитострикции монокристаллического ферромагнетика (см. (10.16)) и, в частности, расчёта продольного эффекта магнитострикции (см. (10.17)). Рассмотрим теперь продольный эффект для поликристалла, в котором кристаллографические оси различных зёрен расположены статистически равномерно по всем направлениям (полностью отсутствует текстура).

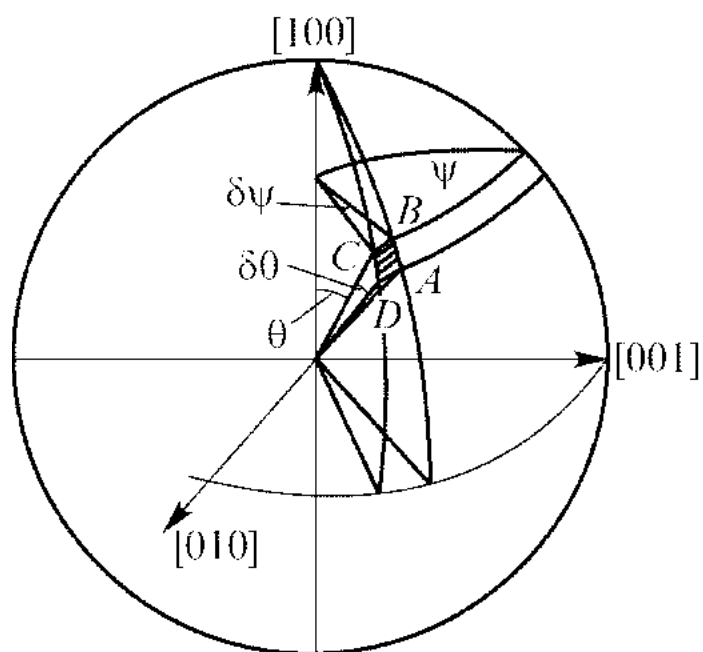


Рис. 11.1. Схема для расчёта магнитострикции поликристаллического ферромагнетика

При насыщении векторы намагничивания  $\mathbf{I}_s$  всех кристаллитов параллельны друг другу. Следовательно, у разных кристаллитов они образуют различные углы с кристаллографическими осями. Как следует из формулы (10.17), величина магнитострикции в различных зёрнах при этом не одинакова. Для расчёта величины магнитострикции такого намагниченного до насыщения поликристалла произведём следующий мысленный эксперимент. Расположим все кристаллиты в одной точке в центре сферы радиуса  $R$  так, чтобы их кристаллографические оси совпали; при этом векторы намагничи-

вания  $\mathbf{I}_s$  будут пересекать окружающую их сферу в различных точках (рис. 11.1). Вырежем на поверхности сферы элементарную площадку  $ABCD$  с площадью  $R^2 \sin \vartheta d\vartheta d\psi$ , где  $\vartheta$  и  $\psi$  — полярные углы. Лег-

ко подсчитать, что количество пересекающих эту площадку векторов намагничивания составит  $(1/4\pi) \sin \vartheta d\vartheta d\psi$  от числа всех зёрен поликристалла. Согласно уравнению (10.17) величина магнитострикции каждого зерна

$$\lambda = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2),$$

а поскольку в рассматриваемом случае  $\alpha_1 = \cos \vartheta$ ,  $\alpha_2 = \sin \vartheta \sin \psi$  и  $\alpha_3 = \sin \vartheta \cos \psi$ , в полярных координатах имеем

$$\lambda = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta + \sin^4 \vartheta \sin^2 \psi \cos^2 \psi). \quad (11.1)$$

На долю рассматриваемых зёрен от магнитострикции всего поликристалла приходится относительное удлинение  $\frac{1}{4\pi} \lambda \sin \vartheta d\vartheta d\psi$ .

Учитывая все зёрна, можно найти среднюю магнитострикцию всего поликристалла:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \lambda \sin \vartheta d\vartheta d\psi. \quad (11.2)$$

Подставляя в (11.2) значение  $\lambda$  из (11.1) и интегрируя, получим

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111}. \quad (11.3)$$

Формула (11.3) выражает величину продольной магнитострикции не деформированного и не текстуированного поликристалла. Качественно она совпадает с экспериментальными данными.

Теория даёт возможность рассчитать с помощью формул (11.1)–(11.3) магнитострикцию насыщения монокристаллических и поликристаллических ферромагнетиков.

## § 11.2. Экспериментальные методы измерения магнитострикции

Существует несколько методов измерения магнитострикции. Остановимся на наиболее часто встречающихся из них.

1. *Оптико-механический метод* (рис. 11.2). Исследуемый образец в виде проволоки или стержня 3 помещается в соленоид 2. При включении магнитного поля в зависимости от знака магнитострикции образец удлиняется или укорачивается. Изменение передаётся через стержень 1 на рычаг 4. При этом нить 8 вращает охватываемый ею валик 5 (нить натянута грузиком 7). К валику приклеено зеркальце 6. По углу отклонения светового пучка, падающего на зеркальце, можно измерить величину магнитострикции.

2. *Интерферометрический метод* (рис. 11.3). Этот метод был предложен Московским профессором Розингом в 1894 г. Узкий пучок света, идущий от источника 4, делится полупрозрачным зеркалом 2 на два равные полупучка. Первая часть пучка, распространяясь пря-

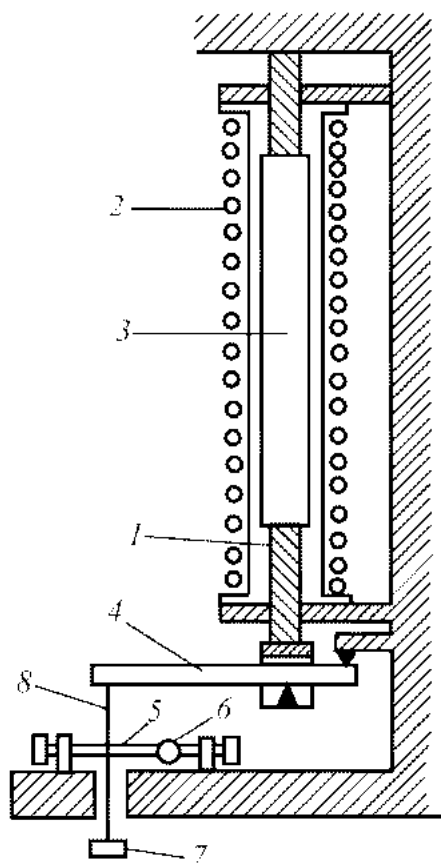


Рис. 11.2. Схема установки для измерения магнитострикции опико-механическим методом

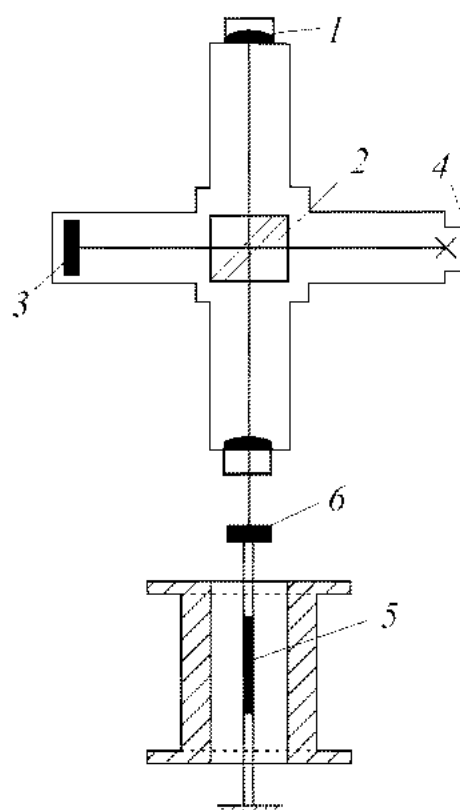


Рис. 11.3. Схема установки для измерения магнитострикции интерферометрическим методом

молинейно и отразившись от зеркал 2 и 3, направляется к окуляру 1; вторая, отразившись от зеркал 2 и 6, также попадает в окуляр. В окуляре, благодаря наличию некоторой разности хода когерентных лучей, отражённых от зеркал 3 и 6, наблюдаются интерференционные линии. Зеркальце 6 посредством медного стержня соединено с исследуемым ферромагнитным образцом 5, находящимся внутри соленоида. При включении магнитного поля линейные размеры образца изменяются. Благодаря вызываемому этим смещению зеркальца 6 изменяется и оптическая разность хода двух пучков света, а интерференционные полосы смещаются. Величину магнитострикции можно рассчитать по формуле

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{n}{2} \frac{\Lambda}{l},$$

где  $l$  — длина исследуемого образца;  $\Lambda$  — длина волны монохроматического источника света;  $\Delta l$  — изменение длины образца;  $n$  — количество полос смещения.

3. *Метод электрического проволоочного тензометра* (рис. 11.4). Этот метод был разработан Н.С. Акуловым и Д.И. Волковым в 1940 г. В нём используется зависимость электрического сопротивления металлов и их сплавов от упругого напряжения. Тонкая тензометрическая проволока 1 из константана или нихрома, имеющая длину  $l$ , диаметр  $15 \div 30$  мкм и сопротивление  $R$ , приклеивается к исследуемому

образцу 2 и присоединяется к мостиковой схеме. Образец помещён между полюсами электромагнита. При включении магнитного поля размеры образца, и следовательно, тензометрической проволоочки изменяются на некоторую величину  $\Delta l$ , что меняет электрическое сопротивление последней на  $\Delta R$ . Величину магнитострикции  $\lambda$  можно рассчитать по формуле  $\Delta l/l = \lambda = C\Delta R/R$ . Коэффициент  $C$  предварительно определяется градуировкой. Этот метод пригоден для измерения магнитострикции на образцах малых размеров. Существенно, что он даёт возможность измерить не только продольную магнитострикцию, но и стрикцию под любым углом к приложенному извне магнитному полю.

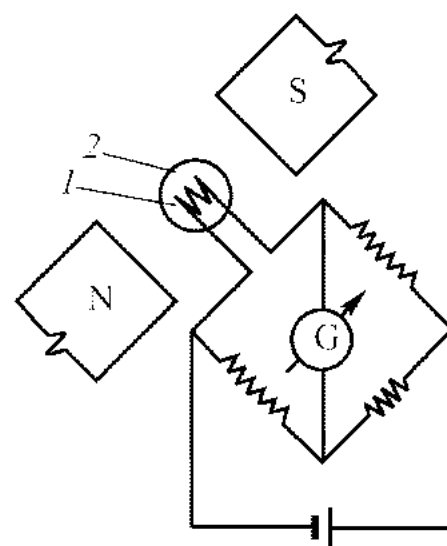


Рис. 11.4. Схема установки для измерения магнитострикции методом электрического проволоочного тензометра

Магнитострикция ферромагнитных металлов и их сплавов измерялась неоднократно и при различных условиях. На рис. 11.5 приведены зависимости магнитострикции монокристаллов железа от намагниченности для основных кристаллографических направлений. Для направления  $[100]$  величина  $\lambda$  всегда положительна, для направления  $[111]$  — всегда отрицательна, а для  $[110]$  меняет знак примерно при  $I = 1400$  Гс. На рис. 11.6 показаны зависимости магнитострикции монокристаллов никеля от напряжения магнитного поля для трёх его главных кристаллографических направлений. Для всех направлений магнитострикция у никеля отрицательна.

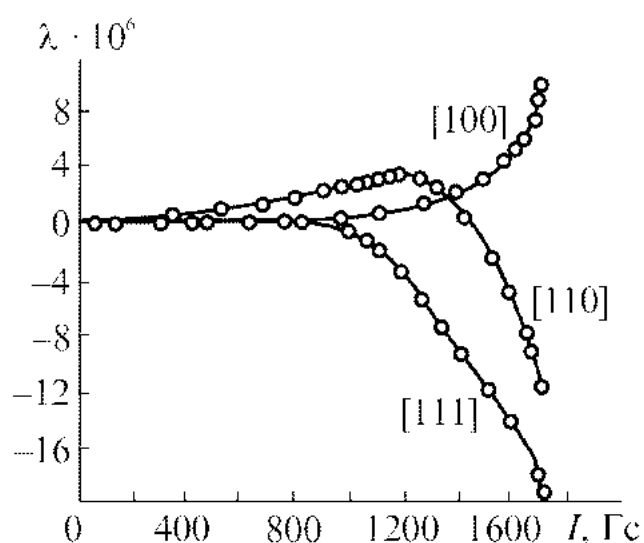


Рис. 11.5. Продольная магнитострикция монокристалла Fe в основных кристаллографических направлениях

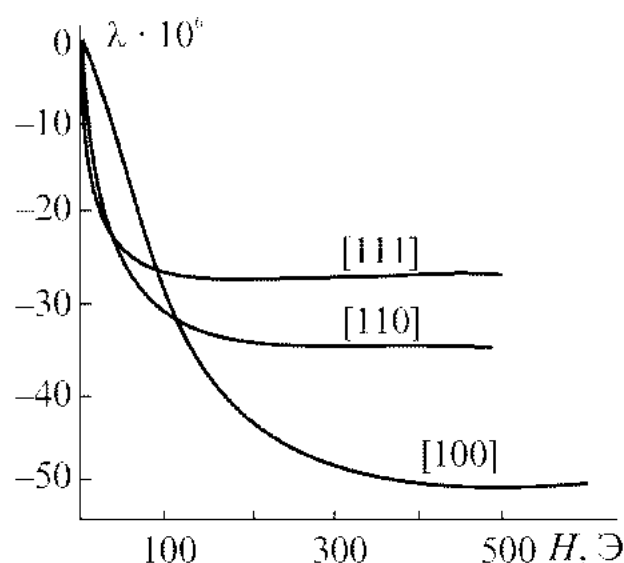


Рис. 11.6. Продольная магнитострикция монокристалла Ni в основных кристаллографических направлениях

Если известны величины магнитострикции насыщения для главных кристаллографических направлений, то по формуле (10.17) можно

рассчитать продольную магнитострикцию насыщения для любых других направлений. На рис. 11.7 приведены значения магнитострикции насыщения монокристалла никеля для различных направлений в плоскости (100). Сплошной линией нанесена теоретическая кривая, а крестиками — экспериментальные данные. Совпадение вполне удовлетворительное.

Пользуясь уравнением (11.3), по экспериментальным значениям магнитострикции в направлениях [100] и [111] можно рассчитывать магнитострикцию поликристалла. Сравним экспериментальные результаты с теоретическими.

Для никеля измеренные значения магнитострикции составляют  $\lambda_{100} = -46 \cdot 10^{-6}$  и  $\lambda_{111} = -25 \cdot 10^{-6}$ , откуда для поликристалла  $\bar{\lambda} = -34 \cdot 10^{-6}$ . Теоретическое же значение, согласно уравнению (11.3), равно  $\bar{\lambda} = -33,4 \cdot 10^{-6}$ . Для железа экспериментальные значения составляют  $\lambda_{100} = +19 \cdot 10^{-6}$ ,  $\lambda_{111} = -18,8 \cdot 10^{-6}$ , откуда  $\bar{\lambda} = -4 \cdot 10^{-6}$ . Теоретическое значение  $\bar{\lambda} = -3,6 \cdot 10^{-6}$ . Совпадение вполне удовлетворительное.

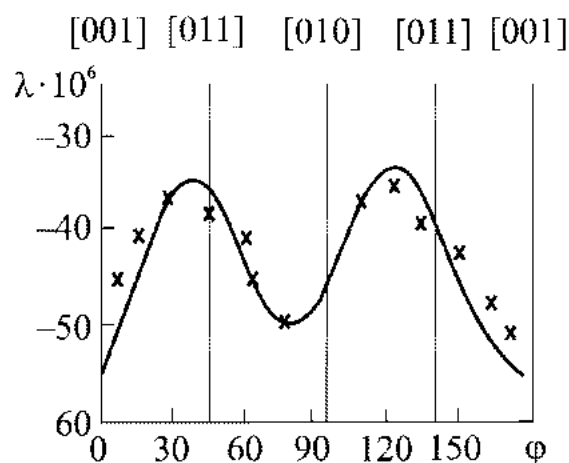


Рис. 11.7. Магнитострикция насыщения монокристалла Ni для различных направлений в плоскости (100)

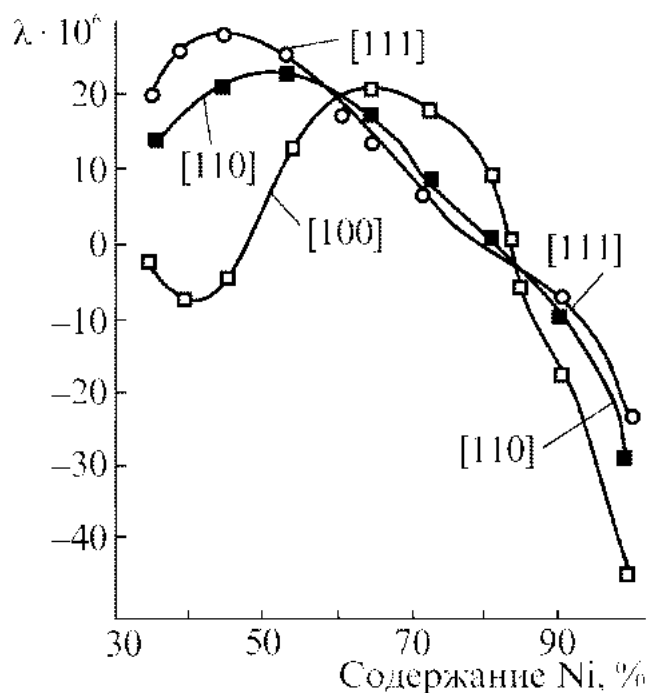


Рис. 11.8. Магнитострикция монокристаллов сплавов Fe-Ni

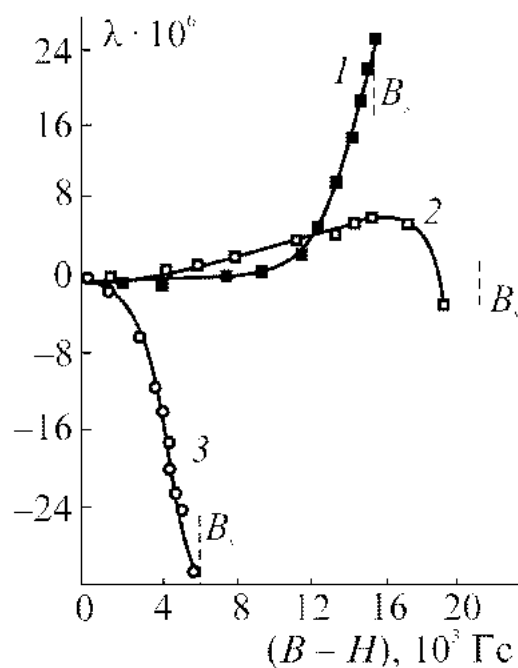


Рис. 11.9. Зависимость магнитострикции от намагниченности: 1 — пермаллой 45; 2 — Fe; 3 — Ni

На рис. 11.8 приведены кривые магнитострикции монокристаллов сплавов Fe–Ni. Как видно из рисунка, при содержании никеля 80 ÷ 85 % величина магнитострикции вдоль всех основных кристаллографических направлений становится равной нулю.

На рис. 11.9 даны зависимости величины магнитострикции от намагниченности поликристаллических образцов 45-процентного пермаллоя, железа и никеля.

На рис. 11.10 представлена зависимость магнитострикции поликристаллов сплавов Fe–Ni от их состава.

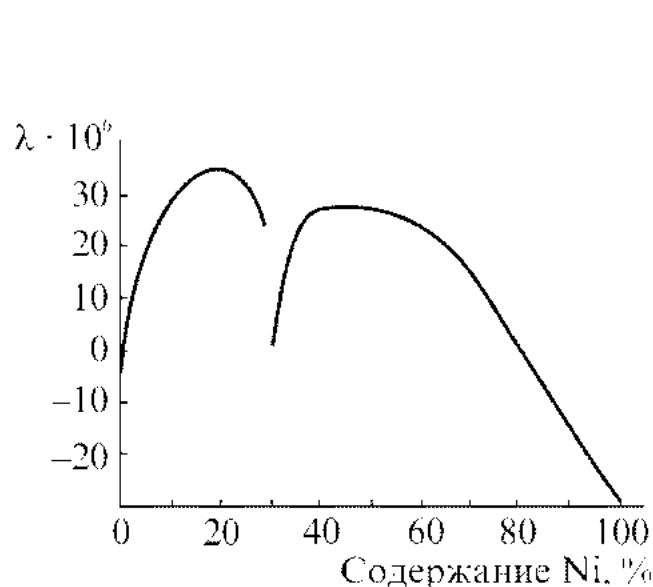


Рис. 11.10. Зависимость магнитострикции сплавов Fe–Ni от их состава

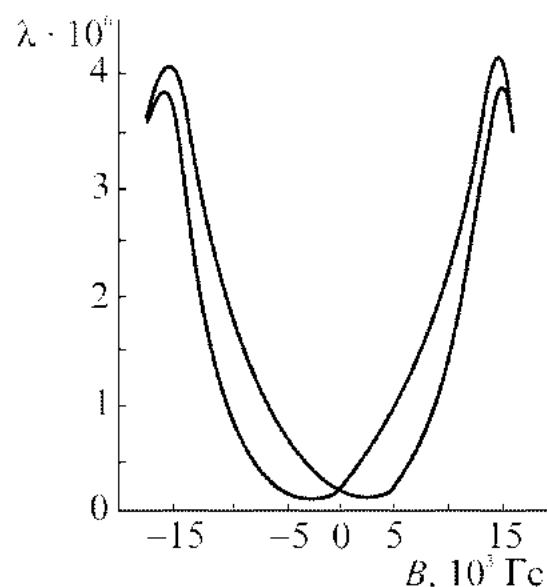


Рис. 11.11. Гистерезис магнитострикции Fe

Магнитострикция обнаруживает явление гистерезиса, заключающееся в том, что она не изменяется обратимо с изменением магнитного поля. На рис. 11.11 приведена петля гистерезиса магнитострикции железа.

### § 11.3. Упругие напряжения и магнитострикция

Опыт показывает, что величина магнитострикции зависит от механического напряжения. Как видно из рис. 11.12, магнитострикция насыщения никеля возрастает при растяжении. В недеформированном состоянии она равна  $-40 \cdot 10^{-6}$ , а при напряжении растяжения  $\tau = +12 \text{ кг/мм}^2$  достигает  $-60 \cdot 10^{-6}$ . При сжатии магнитострикция у никеля уменьшается и при напряжении  $\tau = -12 \text{ кг/мм}^2$  становится равной нулю. Из рис. 11.13 видно, что напряжение влияет также и на величину магнитострикции ферромагнетиков с положительным её значением. При увеличении напряжения от нуля до  $\tau = +60 \text{ кг/мм}^2$  магнитострикция сплава, состоящего из 47 % Ni и 53 % Fe, уменьшается от  $16 \cdot 10^{-6}$  почти до нуля.

Опыт показывает, что при растяжении магнитострикция у ферромагнетиков с отрицательным её значением возрастает по абсолютной

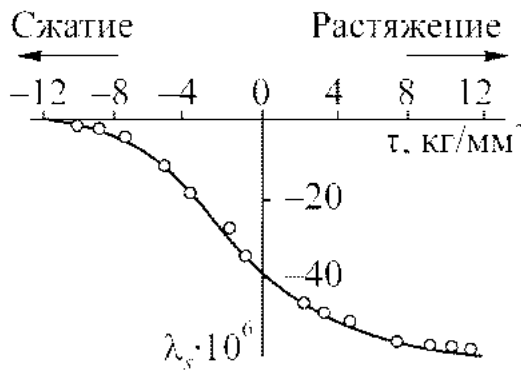


Рис. 11.12. Магнитострикция насыщения Ni при растяжении и сжатии (отрицательная магнитострикция)

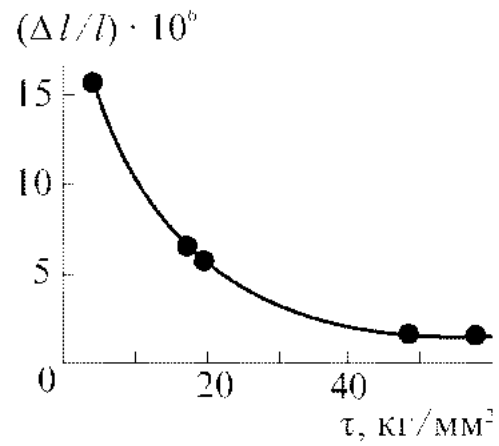


Рис. 11.13. Магнитострикция насыщения пермаллоя 47 при растяжении (положительная магнитострикция)

величине. Физическую причину этого явления нетрудно понять, если вспомнить, что величина магнитострикции зависит от первоначального распределения векторов намагничивания.

Упростим уравнение магнитострикции (10.16); предположив, что  $\lambda_{100} \approx \lambda_{111}$ , перепишем его в виде

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos^2 \psi - \frac{1}{3} \right), \quad (11.4)$$

где  $\lambda_s$  — магнитострикция насыщения, а  $\psi$  — угол между вектором спонтанного намагничивания и направлением магнитострикционной деформации  $\lambda$ . С помощью уравнений (10.16) и (11.4) можно оценивать величину магнитострикции ферромагнетиков, у которых в исходном состоянии векторы спонтанного намагничивания распределяются равномерно по всем направлениям лёгкого намагничивания (см. § 10.3); эти уравнения не применимы к случаю деформированного и текстурированного материала, поскольку у него появляется преимущественное направление намагниченности.

При упругой деформации ферромагнетика возникает энергия, описываемая уравнением (10.25):

$$W_\tau = -\frac{3}{2} \lambda \tau \left( \cos^2 \psi - \frac{1}{3} \right). \quad (11.5)$$

У ферромагнетиков с отрицательной магнитострикцией ( $\lambda < 0$ ) минимум энергии  $W_\tau$  (уравнение (11.5)) при растяжении ( $\tau > 0$ ) соответствует  $\psi = 90^\circ$ , т.е. вектор спонтанного намагничивания устанавливается поперёк направления деформации; при сжатии ( $\tau < 0$ ) он устанавливается вдоль этого направления, поскольку  $\psi = 0$ .

На рис. 11.14, а изображена упрощённая схема распределения доменов у ферромагнетика с отрицательной магнитострикцией в исходном, недеформированном состоянии, когда векторы намагниченности  $I_s$  ориентированы равновероятно вдоль трёх направлений лёгкого намаг-



ничивания. Приложим поле вдоль длины недеформированного образца. Тогда, согласно уравнению (11.4),  $\lambda = \lambda_s$ , так как  $\psi = 0$  и  $\cos \psi = 1$ . Схема нового распределения доменов приведена на рис. 11.14, в. Сравнивая рисунки 11.14, а и в, мы видим, что стрикция вызвана поворотом векторов намагничивания у  $2/3$  всех доменов.

Если подвергнуть образец растяжению, то все домены повернутся так, что их векторы намагничивания расположатся в направлениях, перпендикулярных длине образца (рис. 11.14, б). После приложения к такому растянутому образцу продольного магнитного поля векторы намагничивания повернутся не у двух третей, а у всех доменов, т. е. стрикция увеличится в полтора раза по сравнению с недеформированным ферромагнетиком:  $\lambda = 3\lambda_s/2$  (переход от б к в).

При сжатии того же образца без магнитного поля он переходит из состояния а в состояние г. Последующее наложение магнитного поля  $H_s$  вдоль направления деформации приводит ферромагнетик в состояние в. Как видно из рисунка, магнитострикция сжатого ферромагнетика с отрицательной магнитострикцией равна нулю. Всё вышеизложенное находится в согласии с экспериментом (см. рис. 11.12).

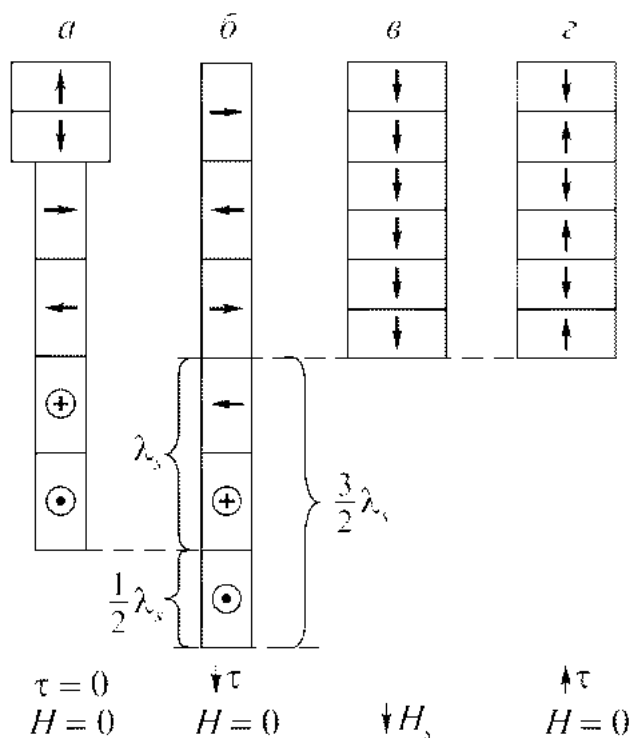


Рис. 11.14. Схема ориентации доменов у ферромагнетиков с отрицательной магнитострикцией

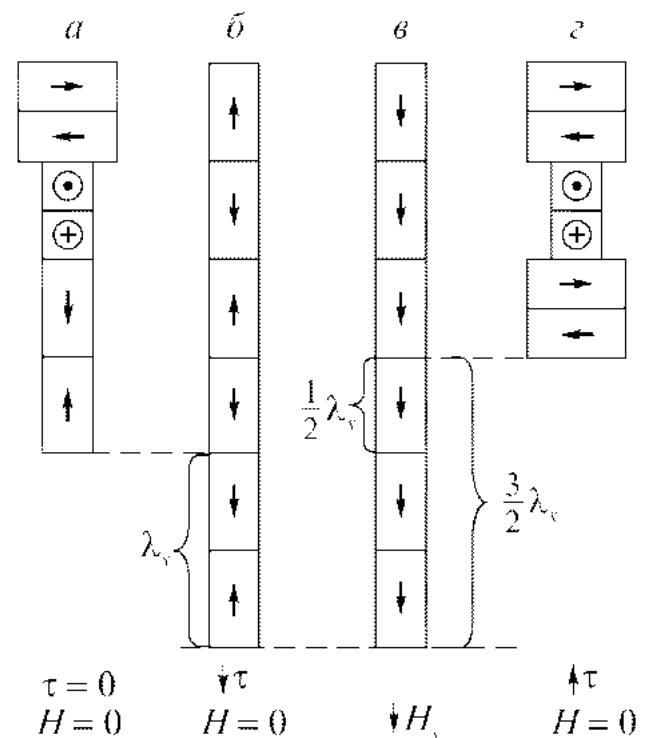


Рис. 11.15. Схема ориентации доменов у ферромагнетиков с положительной магнитострикцией

До сих пор рассматривались случаи, при которых  $\lambda_s$  была отрицательной величиной. У ферромагнетиков с положительной магнитострикцией ( $\lambda > 0$ ) минимум энергии  $W_\tau$  (формула (11.5)) при растяжении ( $\tau > 0$ ) соответствует  $\psi = 0$ , т. е. вектор спонтанного намагничивания устанавливается вдоль направления деформации; при сжатии ( $\tau < 0$ ) он устанавливается поперёк этого направления, поскольку  $\psi =$

$= 90^\circ$ . На рис. 11.15, *а* приведена схема распределения доменов у ферромагнетика с положительной магнитострикцией в исходном недеформированном состоянии. Если к такому ферромагнетику приложить магнитное поле вдоль его длины, то его магнитострикция, согласно уравнению (11.4), будет равна  $\lambda = \lambda_s$  (рис. 11.15, *б*). Как видно из рисунков *б* и *в*, магнитострикция предварительно растянутого образца равняется нулю. Магнитострикция предварительно сжатого образца (рис. 11.15, *г*) в 1,5 раза больше, чем у недеформированного ферромагнетика (переход из состояния *г* в состояние *б*), т. е.  $\lambda = 3\lambda_s/2$ .

В качестве примера можно обратиться к рисунку 11.13, на котором приведена экспериментальная кривая магнитострикции ферромагнетика с положительным её значением, подвергнутого различным по величине деформациям растяжения.

## ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

## § 12.1. Причина образования доменов

Ознакомившись с основными типами энергии взаимодействия в ферромагнетиках, можно перейти к решению задачи о распределении векторов спонтанного намагничивания в них. Вначале рассмотрим идеальный ферромагнитный монокристалл, охлаждённый от точки Кюри без магнитного поля. Любые деформации и искажения решётки должны в нём отсутствовать.

Если такой ферромагнитный монокристалл имеет форму бесконечно длинного стержня, с осью которого совпадает направление лёгкого намагничивания, то он, по-видимому, должен представлять собой один сплошной домен, т.е. все векторы спонтанного намагничивания в нём должны быть расположены параллельно друг другу и оси стержня. Действительно, энергия размагничивающего поля в этом случае равна нулю (см. уравнение (10.27)), так как коэффициент размагничивания равен нулю. Энергия анизотропии также минимальна, поскольку вектор намагничивания параллелен направлению лёгкого намагничивания (см. уравнение (10.18)). Минимальна и обменная энергия, так как все спины расположены параллельно друг другу (см. уравнение (10.2)). Всякое изменение однодоменности в этом случае вызвало бы увеличение хотя бы одного вида энергии, а следовательно, привело бы ферромагнетик в неравновесное состояние. Реально подобный случай может быть, по-видимому, осуществлён в очень тонкой ферромагнитной плёнке (толщиной порядка  $10^{-5} \div 10^{-6}$  см).

У обычных кристаллов конечных размеров однодоменная магнитная структура (рис. 12.1, а) является энергетически невыгодной. Благодаря существованию размагничивающего поля  $H_{\text{д}} = NI$  они обладают магнитной энергией  $W_{\text{м}} = NI_s^2/2$ . Энергетически

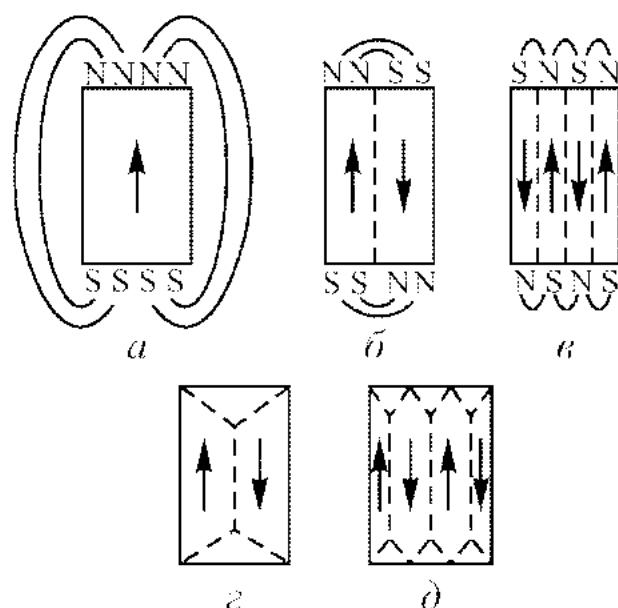


Рис. 12.1. Простые доменные структуры

выгодно разделение подобного кристалла на несколько доменов таким образом, чтобы соседние домены были намагничены антипараллельно, поскольку при этом уменьшается размагничивающий фактор  $N$  (рис. 12.1, б, в). Чем на большее количество антипараллельных доменов разобьётся кристалл, тем меньше будет его магнитная энергия. Магнитная энергия ещё больше снижается, если антипараллельно намагниченные домены перпендикулярно замыкаются намагниченным доменом (рис. 12.1, г, д). Правда, между доменами создаются границы с антипараллельными спинами, и чем больше таких границ, тем больше величина их общей обменной энергии. Как мы увидим дальше, деление на домены обычно энергетически выгодно в тех случаях, когда ферромагнетики имеют не очень малые размеры (больше чем  $10^{-4} \div 10^{-5}$  см).

## § 12.2. Переходные слои между доменами

Прежде чем выяснить, какая структура доменов является наиболее выгодной, посмотрим, что представляет собой переходный слой между ними. Для этого рассмотрим подробнее магнитно-одноосный кристалл, т.е. ферромагнетик с одним направлением лёгкого намагничивания, например кобальт. На границе между плоскими доменами векторы намагничивания изменяют своё направление на  $180^\circ$  (от  $I_s$

до  $-I_s$ ). Если такой переход совершается между атомными плоскостями кристалла, то он, не нарушая условия минимума энергии магнитной анизотропии, приводит к появлению большой положительной энергии обмена. Обменная энергия между двумя соседними спинами, согласно уравнению (10.2), равняется  $2A_{ij}\sigma^2$ . Поскольку у кристалла с постоянной решётки  $a$  на один квадратный сантиметр границы с каждой стороны приходится  $1/a^2$  спинов, общая обменная энергия на границе площадью  $1 \text{ см}^2$  составляет (рис. 12.2)

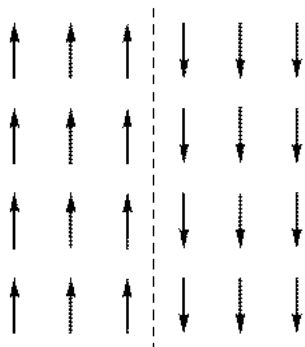


Рис. 12.2. Схема резкой границы между доменами

$$\gamma_{об} = \frac{A\sigma^2}{a^2}. \quad (12.1)$$

Если же граница между доменами представляет собой не резкий поворот соседних спинов на  $180^\circ$ , а плавный их поворот на протяжении большого числа спиновых слоёв (рис. 12.3), то в плоскостях, параллельных поверхности раздела, величина обменной энергии, приходящейся на  $1 \text{ см}^2$  границы, может быть существенно снижена.

Обозначим через  $\vartheta$  угол между направлением лёгкого намагничивания и вектором намагниченности  $\mathbf{I}_s$  в некоторой атомной плоскости переходного слоя на расстоянии  $x$  от домена (рис. 12.3), а через  $\varphi$  —

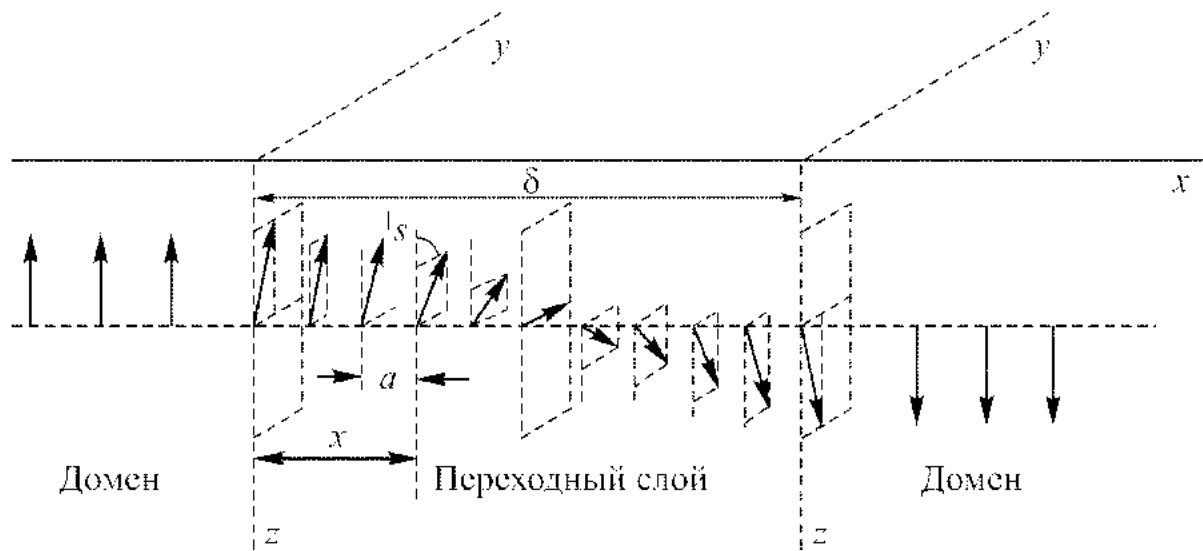


Рис. 12.3. Схема переходного слоя

угол между спиновыми моментами соседних атомных слоёв. Очевидно, что

$$\varphi = a \frac{d\vartheta}{dx}, \quad (12.2)$$

где  $a$  — постоянная кристаллической решётки.

Если угол  $\varphi$  мал, уравнение, выражающее обменную энергию соседних спиновых моментов, можно переписать в виде

$$-2A_{ij}\sigma^2 \cos \varphi_{ij} = -2A_{ij}\sigma^2 \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right).$$

В дальнейшем можно учитывать только переменную часть этой энергии —  $2A_{ij}\sigma^2(\varphi^2/2) = A_{ij}\sigma^2\varphi^2$ . Подставим в неё вместо  $\varphi$  его значение из (12.2):

$$A_{ij}\sigma^2 a^2 \left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)^2. \quad (12.3)$$

Если толщина переходного слоя —  $\delta$  (рис. 12.3), а полный поворот спиновых моментов в переходном слое от одного домена к другому составляет угол  $\pi$ , то можно в выражение (12.3) внести замену  $d\vartheta/dx = \pi/\delta$ . Тогда оно примет вид

$$A_{ij}\sigma^2 a^2 \frac{\pi^2}{\delta^2}. \quad (12.4)$$

Число спинов в толще переходного слоя составляет  $N = \delta/a$ , а на  $1 \text{ см}^2$  его поверхности приходится  $1/a^2$  спиновых моментов. Поэтому обменная энергия, приходящаяся на  $1 \text{ см}^2$  переходного слоя, равна

$$\gamma_{об} = A\sigma^2 a^2 \frac{\pi^2}{\delta^2} \frac{\delta}{a} \frac{1}{a^2} = A\sigma^2 \frac{\pi^2}{a\delta}. \quad (12.5)$$

Таким образом, энергия переходного слоя при плавном повороте спиновых моментов вдоль его толщины в  $\frac{A\sigma^2}{a^2} : \frac{A\sigma^2\pi^2}{a\delta} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\delta}{a}$  раз меньше,

чем при резком повороте (см. (12.1)). Из (12.5) видно, что обменная энергия тем меньше, чем больше толщина переходного слоя, в котором осуществляется плавный поворот спинов.

Если резкий поворот на угол  $\pi$  никак не отражается на величине энергии магнитной анизотропии, поскольку в обоих соседних доменах векторы намагничивания направлены вдоль направления лёгкого намагничивания, то при широком переходном слое энергия магнитной анизотропии возрастает за счёт установления магнитных моментов в различных атомных слоях под отличными от нуля углами  $\vartheta$  к направлению лёгкого намагничивания. Таким образом, энергия переходного слоя  $\gamma_\delta$  складывается из обменной энергии (12.5) и энергии магнитной анизотропии.

Предположим для простоты, что векторы намагничивания во всём переходном слое перпендикулярны к направлению лёгкого намагничивания. Тогда приходящаяся на  $1 \text{ см}^2$  энергия магнитной анизотропии переходного слоя  $\gamma_a = K_1 \delta$ , где  $K_1$  — константа магнитной анизотропии. Если теперь учесть, что не все магнитные моменты в этом слое перпендикулярны к направлению лёгкого намагничивания, а угол с направлением лёгкого намагничивания плавно меняется от одной границы к другой, следует ввести некоторый коэффициент пропорциональности  $\beta < 1$ . Тогда плотность энергии переходного слоя окажется равной  $\gamma_a = \beta K_1 \delta$ , т. е. энергия магнитной анизотропии прямо пропорциональна толщине переходного слоя. Поскольку согласно уравнению (12.5) обменная энергия в переходном слое обратно пропорциональна его толщине, при учёте энергии обменной и магнитной анизотропии получим для плотности общей энергии переходного слоя выражение

$$\gamma_\delta = \frac{A\pi^2\sigma^2}{a\delta} + \beta K_1 \delta. \quad (12.6)$$

Толщину переходного слоя  $\delta$  можно найти из условий минимума энергии (12.6):

$$\frac{d\gamma_\delta}{d\delta} = -\frac{A\pi^2\sigma^2}{a\delta^2} + \beta K_1 = 0, \quad (12.7)$$

откуда

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi^2 A \sigma^2}{\beta K_1 a}}, \quad (12.8)$$

т. е. искомая толщина обратно пропорциональна корню квадратному из константы анизотропии.

Уравнение (12.6) можно переписать в более удобной форме, подставив в него значение  $\delta$  из (12.8):

$$\gamma_\delta = 2\pi \sqrt{\frac{AK_1\beta\sigma^2}{a}}. \quad (12.9)$$

Интересно произвести приблизительную оценку толщины переходного слоя и его энергии для некоторых ферромагнетиков. Для кобальта

$A \approx k\Theta/b$ , где  $\Theta = 1300$  К,  $b$  — число ближайших соседей атома,  $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг · град $^{-1}$ ;  $K_1 = 5 \cdot 10^6$  эрг/см $^3$ ,  $a \approx 10^{-8}$  см,  $\beta < 1$ ; следовательно, толщина переходных слоёв в нём составляет  $10 \div 100$  Å, а число атомных слоёв  $N = \delta/a = 10 \div 10^2$ . Для железа  $\Theta = 1043$  К,  $K_1 = 5 \cdot 10^5$  эрг/см $^3$ ,  $a = 2,6 \cdot 10^{-8}$  см; отсюда толщина его переходных слоёв  $\delta \sim 1000$  Å, их количество  $N = 300$ , а плотность полной энергии, согласно (12.9), равна  $\gamma_\delta \approx 1$  эрг/см $^2$ . Для пермаллоя, подвергнутого сильному растяжению,  $\delta \approx 5000$  Å, а  $N \approx 10^3$  атомных слоёв.

Из уравнения (12.8) следует, что поскольку толщина переходного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из константы анизотропии, а последняя при повышении температуры как правило уменьшается до нуля (см. рисунки 10.18–10.20), толщина переходного слоя при повышении температуры растёт и достигает при температуре Кюри значения  $\delta \rightarrow \infty$ .

При рассмотрении расположения спиновых моментов в переходном слое мы не учитывали возможности их поворота в плоскости расположения векторов намагничивания в соседних доменах (т.е. в плоскости, перпендикулярной поверхности границ). Дело в том, что такой способ изменения ориентации спиновых моментов в переходном слое менее выгоден, чем рассмотренный выше, при котором они изменяют свою ориентацию в плоскостях, параллельных границам. При изменении ориентации спинов в плоскости, перпендикулярной границам, кроме обменной энергии и энергии магнитной анизотропии, добавляется энергия в большом размагничивающем поле переходного слоя. Последний представляет собой тонкий слой с размагничивающим фактором  $N = 4\pi$ , перпендикулярным этому слою. При изменении ориентации спиновых моментов в плоскости, перпендикулярной границе, появляется составляющая намагничивания  $I_\square$  в этом направлении и, следовательно, размагничивающее поле. Приходящаяся на единицу поверхности переходного слоя дополнительная энергия составляет  $\gamma_\square = 4\pi I_\square^2 \delta$ . Из сказанного следует, что энергетически выгодно, чтобы в рассмотренном выше 180-градусном переходном слое магнитные моменты оставались параллельными границе раздела между доменами. Такая граница впервые была исследована Блохом и в литературе часто называется блоховской.

### § 12.3. Доменная структура в одноосном ферромагнитном кристалле

В предыдущем параграфе дана оценка размера переходного слоя между доменами. Теперь выясним размеры и форму самих доменов в ферромагнетиках с одним направлением лёгкого намагничивания. Внутри ферромагнетика при отсутствии внешнего магнитного поля  $\operatorname{div}(H_\square + 4\pi I_s) = 0$ , или  $\operatorname{div} H_\square = -4\pi \operatorname{div} I_s$ , где  $H_\square$  — внутреннее (размагничивающее) поле. Для простейшего случая, когда константа

анизотропии столь мала, что её величиной можно пренебречь ( $K_1 \approx 0$ ), распределение векторов самопроизвольного намагничивания определяется только минимумом магнитной энергии  $W_M = (H_{\infty} I_s)/2$ , достигаемым при  $W_M = 0$ , что возможно лишь при  $H_{\infty} = 0$ . Однако при этом внутри всего кристалла  $\text{div } I_s = 0$ , т.е. весь магнитный поток должен быть замкнут внутри ферромагнетика, а следовательно, равна нулю нормальная составляющая намагниченности  $I_n$  к поверхности кристалла:

$$I_n = 0. \quad (12.10)$$

Рассмотрим ферромагнитный кристалл, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда с рёбрами  $l_x, l_y, l_z = L$ , где  $z$  — направление лёгкого намагничивания. Внутри кристалла векторы спонтанного

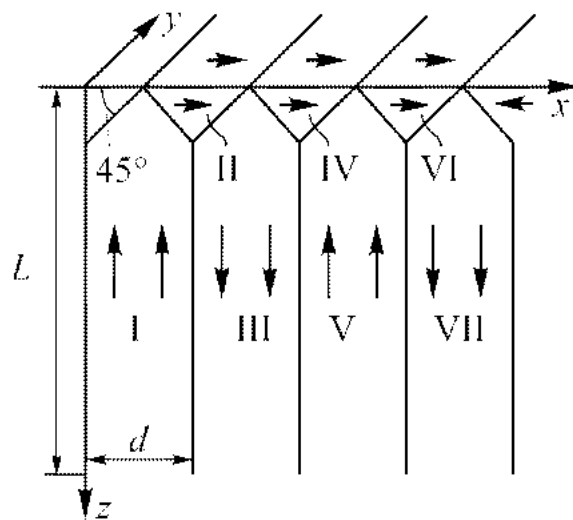


Рис. 12.4. Схема доменной структуры. Направление лёгкого намагничивания совпадает с осью  $z$

намагничивания направлены вдоль оси  $z$ , а у поверхности, в силу условия (12.10), должны быть параллельны поверхности образца, т.е.  $I_{sx} = \pm I_s$ . В результате получается распределение доменов, показанное на рис. 12.4. При константе анизотропии, равной нулю, рассеяние магнитного потока вне кристалла полностью отсутствует. При наличии энергии магнитной анизотропии  $K_1$  дело несколько осложняется. Для выяснения размеров доменов необходимо учитывать условие минимума суммы всех видов энергии. Поскольку рассматривается одноосный в магнитном отношении кристалл, плотность

энергии магнитной анизотропии в замыкающих областях  $W_a = K_1$  (см. (10.6)). Объём каждой призматической области (II, IV, VI,...) равен  $d_0^2 l_y / 4$ , где  $d_0$  — ширина домена; их число по обеим противоположным сторонам кристалла составляет  $2l_x / d_0$ . Таким образом, суммарный объём всех призматических областей

$$\frac{d_0^2 l_y}{4} \frac{2l_x}{d_0} = \frac{1}{2} l_x l_y d_0,$$

а полная энергия анизотропии

$$W_a = \frac{K_1}{2} l_x l_y d_0. \quad (12.11)$$

Плотность поверхностной энергии переходных слоёв внутри кристалла составляет  $2\pi \sqrt{AK_1 \beta \sigma^2 / a}$  (см. (12.9)), площадь каждой поверхности —  $l_y l_z = l_y L$ , их число —  $l_x / d_0$ . Следовательно, их полная



энергия равна

$$W_\delta = \frac{2\pi l_x l_y L}{d_0} \sqrt{\frac{AK_1 \beta \sigma^2}{a}}. \quad (12.12)$$

Поскольку в выражениях для энергии переходных слоёв, (12.12), и замыкающих областей, (12.11), заданы все величины, кроме ширины домена  $d_0$ , последнюю можно найти из условия минимума суммы указанных энергий:

$$d_0 = 2(\pi L)^{1/2} \left( \frac{A\sigma^2 \beta}{2K_1 a} \right)^{1/4}. \quad (12.13)$$

Существенным является то, что при прочих равных условиях ширина домена  $d_0$  пропорциональна корню квадратному из толщины кристалла ( $L^{1/2}$ ). Этот вывод был впервые сделан Ландау и Лифшицем [44].

Расчётная ширина доменов у кобальта при толщине кристалла  $L = 1$  см составляет  $d_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  см, т. е.  $\sim 10^5$  атомных расстояний, при ширине переходной области  $\delta = 10^{-6} \div 10^{-7}$  см, или  $10 \div 10^2$  атомных расстояний. Для растянутого пермаллоя при  $L = 1$  см имеем  $d_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  см при ширине переходного слоя  $\delta = 5 \cdot 10^{-5}$  см.

При повышении температуры, согласно уравнению (12.13), ширина доменов должна расти, так как константа анизотропии при этом уменьшается. Однако рост ширины доменов ( $d_0 \sim (1/K)^{1/4}$ ) значительно медленнее роста ширины переходных слоёв ( $\delta \sim (1/K_1)^{1/2}$ ; см. (12.8)). Поэтому в результате повышения температуры ширина переходной области увеличивается, распространяясь на домены и уменьшая их объём.

До сих пор рассматривалась доменная структура без внешнего поля. Рассмотрим, каково будет оказываемое им влияние. Если в направлении, совпадающем с направлением лёгкого намагничивания, приложено внешнее магнитное поле, то для выяснения размеров доменов, кроме магнитной энергии внутреннего поля и анизотропии, следует учесть энергию взаимодействия с внешним магнитным полем, равную  $-(\mathbf{H} \mathbf{I}_s)$ . В доменах, в которых векторы намагничивания совпадают по направлению с внешним полем, энергия взаимодействия с этим полем уменьшается, а в доменах, в которых векторы самопроизвольного намагничивания антипараллельны внешнему полю, она увеличивается. Поэтому первые домены растут за счёт вторых, что сопровождается смещением переходных областей (рис. 12.5). Таким образом, ферромагнетик в целом оказывается намагниченным. Его намагниченность равна разности магнитных моментов указанных выше доменов, делённой на объём всего образца. В присутствии внешнего намагничивающего поля увеличивается нормальная составляющая намагниченности  $I_n$  к поверхности кристалла. Следовательно, появляется поле рассеяния  $H_n = 4\pi I_n$ .

Конечно, следует учесть, что мы рассматривали идеальный кристалл, лишённый каких-либо внутренних неоднородностей, которые в реальных кристаллах могут дополнительно смещать переходные области в ту или иную сторону.

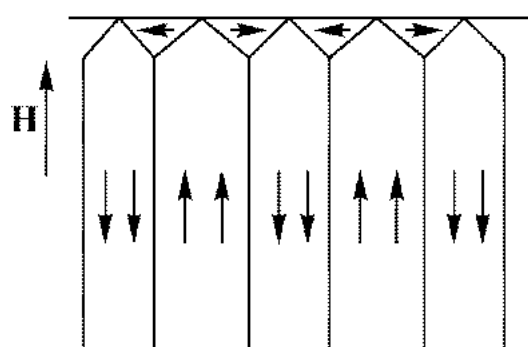


Рис. 12.5. Схема доменной структуры при наличии магнитного поля

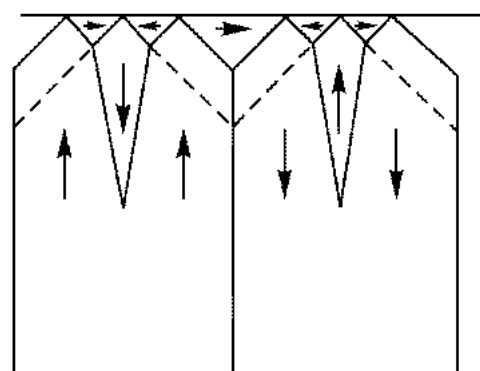


Рис. 12.6. Структура доменов около поверхности толстых кристаллов

Продолжая рассмотрение идеального кристалла, следует отметить, что при достаточно большой его толщине  $L$  объём поверхностных призматических доменов возрастает, а вместе с ними увеличивается и энергия анизотропии. Е.М. Лифшиц показал, что энергетически выгоднее оказывается тот случай, когда поверхностные призматические домены разбиваются на несколько более мелких (рис. 12.6). При такой структуре энергия анизотропии уменьшается, поскольку уменьшается объём поверхностных доменов, намагниченных перпендикулярно к направлению лёгкого намагничивания, а зависимость ширины доменов  $d_0$  от толщины кристалла  $L$  изменяется от пропорциональности  $d_0 \sim L^{1/2}$  (см. 12.13) до  $d_0 \sim L^{3/2}$  [128]. Возможно, при ещё большей толщине кристалла выгодной будет не плоскопараллельная, а игольчатая или нитчатая структура доменов. Последнее подтверждается экспериментом.

Расчёты Е.М. Лифшица показывают, что у кобальтового кристалла игольчатая структура становится выгодной, начиная с «критической» толщины  $L_{\text{крит}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$  см, т.е. уже обычные монокристаллы и зёрна кобальта должны иметь игольчатую структуру доменов. Вместе с тем, благодаря большой энергии анизотропии кобальта, по-видимому, энергетически выгодно, чтобы часть потока замыкалась и через внешнее пространство; следовательно, на поверхности кобальта должно существовать большое поле рассеяния. Последнее и было обнаружено Джермером в 1942 г. следующим образом. Под небольшим углом к поверхности кобальтового кристалла направлялся пучок электронов мощностью 30 кВ, который отклонялся у поверхности магнитным полем рассеяния (рис. 12.7, а). По углу отклонения можно было рассчитать поле рассеяния, которое оказалось равным  $H = 10\,000$  Э. Это указывает на значительное рассеяние магнитного потока вне кристалла. Если бы замыкающих призматических доменов совсем не было,

поле рассеяния у поверхности должно было бы равняться  $H = 4\pi I_s = 4\pi \cdot 1422 = 17870$  Э.

При малой толщине образца и в не очень сильных магнитных полях выгодна плоскопараллельная структура доменов (Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Ч. Киттель). Такие структуры наблюдаются в тонких пластинках и плёнках. Их принято называть страйп-структурами (от англ. *stripe* — полоса).

Нередко встречаются и другие виды доменных структур. Часто наблюдаются так называемые лабиринтные доменные структуры. Их возникновение возможно благодаря тому, что в одноосной ферромагнитной пластинке (плёнке) во внешнем поле, параллельном оси лёгкого намагничивания, направления доменных границ в плоскости пластинки (плёнки) ничем не фиксированы. В этом случае возможен изгиб доменов, обусловленный малыми неоднородностями образца, случайностью в момент зарождения доменной структуры или эффектами тепловой хаотизации. В результате возникает сложная доменная структура, напоминающая лабиринт.

При наличии анизотропии, наклона оси анизотропии или внешнего магнитного поля к нормали пластинки (плёнки) направление доменов фиксируется, что препятствует появлению лабиринтных доменных структур.

Ещё одно явление имеет место при приближении внешнего магнитного поля  $H_0$  к величине  $4\pi M_0$ . В этом случае размер доменов с намагниченностью, ориентированной против направления внешнего поля, становится намного меньше размера доменов, намагниченность которых ориентирована вдоль поля. В результате возникает неустойчивость полосового домена относительно появления перетяжек, и длинный полосовой домен распадается на отдельные цилиндрические домены кругового сечения. Благодаря дипольному отталкиванию цилиндрические домены отходят друг от друга и более или менее равномерно распределяются по всей поверхности пластинки. Как правило они образуют гексагональную решётку. Число доменов, приходящихся на единицу площади пластинки, зависит от внешнего поля и уменьшается при увеличении его напряжённости. В отличие от полосового, отдельный цилиндрический домен может быть устойчивым. Сейчас цилиндрические домены начинают применять в запоминающих устройствах.

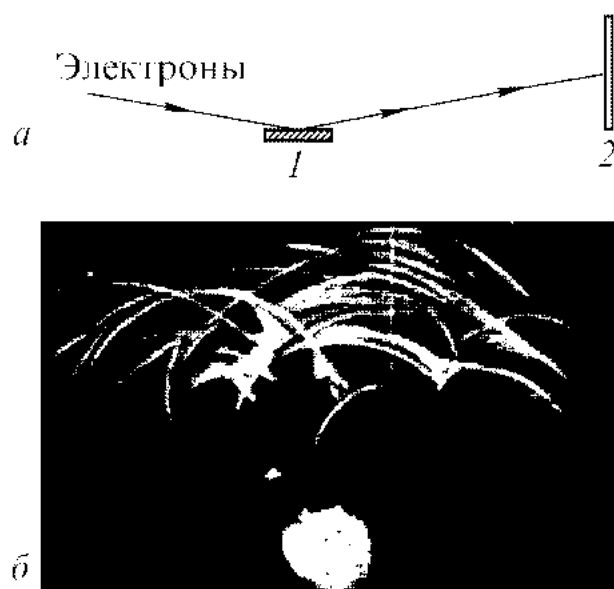


Рис. 12.7. Схема установки для определения поля рассеяния у поверхности Со (а): 1 — гексагональная поверхность монокристалла; 2 — фотопластинка. Фотопластинка со следами от рассеянных электронов (б)

При уменьшении напряжённости внешнего магнитного поля решётка цилиндрических доменов может сохраниться и в слабых полях, вплоть до  $H_0 = 0$ . Таким образом, в большом интервале напряжённости поля могут существовать независимо, и даже сосуществовать в одном образце, принципиально различные типы доменов (например, лабиринтные и цилиндрические). Это ещё один пример влияния предистории образца.

## § 12.4. Экспериментальное изучение ферромагнитных областей

В настоящее время существует несколько методов наблюдения доменов. Рассмотрим некоторые из них.

1. *Метод Акулова–Биттера (метод порошковых фигур)*. В 1931 г. Акулов и Биттер одновременно использовали для обнаружения доменов тот факт, что намагниченные ферромагнитные частицы (диполи) притягиваются к полюсам магнитов. Если два магнита расположены таким образом, что северный полюс одного из них примыкает к южному полюсу другого, указанные частицы оседают на границе между ними.

Так как домены представляют собой чрезвычайно маленькие магниты, Акулов применял для их обнаружения суспензию из специально приготовленного очень мелкого ферромагнитного порошка в спирте или керосине. Частицы, оседая на границах между доменами, очерчивают их форму и расположение. В настоящее время техника изготовления суспензии такова, что получаемые частицы имеют размеры порядка  $200 \div 1000 \text{ \AA}$ , а состав жидкости более сложен, чем применявшийся вначале [188, 107].

Поскольку размеры доменов миниатюрны, некоторые шероховатости на поверхности образцов могут вести себя, как дополнительные магнитные полюса, на которые будет оседать эмульсия, искажая вид доменной структуры. Поэтому образцы перед исследованием следует тщательно полировать. Оказывается, что не всякая полировка выявляет истинную структуру доменов. Так, если произвести механическую полировку, то в результате деформации поверхностного слоя на поверхности образуются домены, отличные по структуре от доменов внутри образца. Типичная структура доменов на механически полированной поверхности монокристалла кремнистого железа приведена на рис. 12.8. Для того чтобы получить реальную картину доменной структуры, необходимо удалить верхний деформированный слой. Сделать это можно с помощью особого вида электролитического травления, получившего название электролитической полировки. В результате подобной обработки на поверхности кристалла железа, совпадающей с плоскостью типа (100), наблюдается доменная структура, предска-

занная Ландау и Лифшицем (рис. 12.9). На рис. 12.10 приведены полученные порошковым методом доменные структуры кобальта.

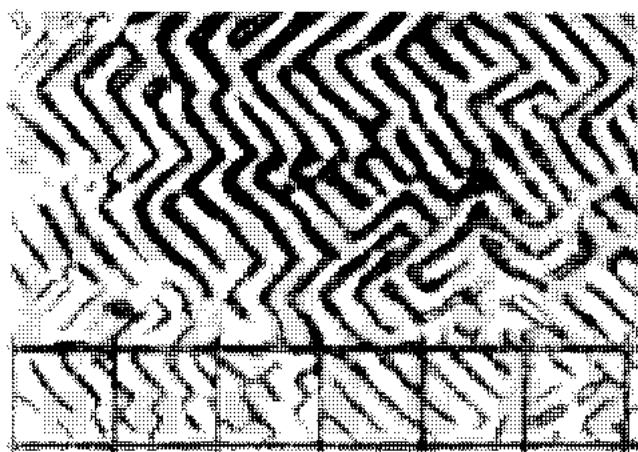


Рис. 12.8. Порошковые фигуры на механически полированной поверхности монокристалла кремнистого железа

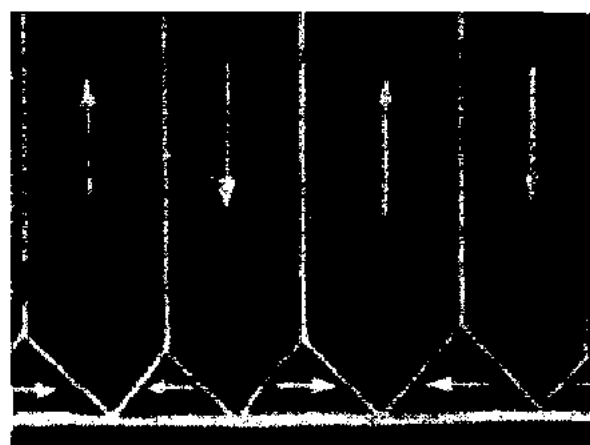
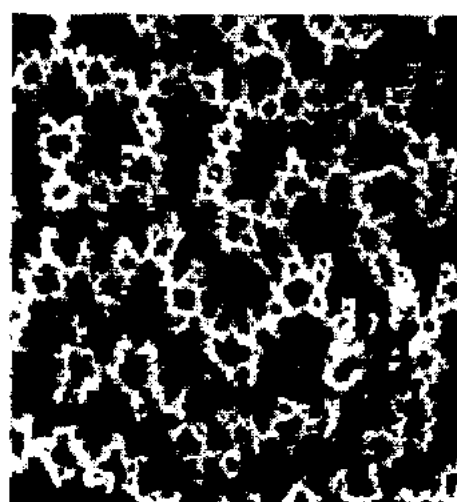


Рис. 12.9. Доменная структура на поверхности (100) монокристалла железа



*а*



*б*

Рис. 12.10. Порошковые фигуры на поверхностях кристалла кобальта: *а*) параллельно и *б*) перпендикулярно гексагональной оси

Бозорт и Вильямс показали, что порошковым методом можно определить направление вектора намагничивания в доменах. Для этого следует наносить на поверхность образца в различных направлениях мелкие царапины. На тех из них, которые перпендикулярны направлению вектора намагничивания, частички оседают как на полюсах.

На рис. 12.11, *а* показана доменная структура на поверхности кристалла, составляющей небольшой угол с естественной кристаллографической плоскостью, в которой расположено направление лёгкого намагничивания. Осадки между доменами имеют вид белых линий. На рис. 12.11, *б* изображена картина осадка после нанесения на поверхность образца непрерывных вертикальных царапин. По линиям осадка (короткие вертикальные белые штрихи) видно, что только на

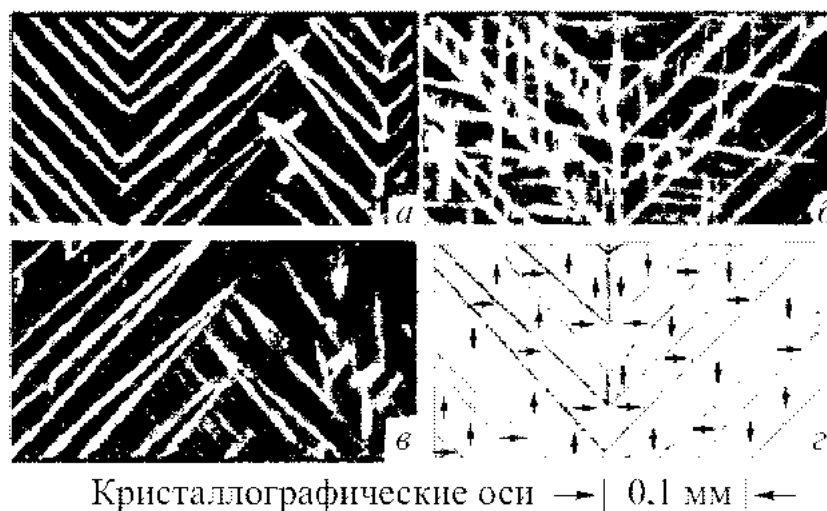


Рис. 12.11. Порошковые фигуры на поверхностях монокристалла из кремнистой стали: *а*) чистой; *б*) с вертикальными параллельными царапинами; *в*) с двумя взаимно перпендикулярными рядами царапин; *г*) границы доменов и направления их намагниченностей, восстановленные по фотографии *в*

части доменов царапины оказались перпендикулярными к направлению их намагниченности. На рис. 12.11, *в* показана картина осадка после нанесения двух взаимно перпендикулярных рядов царапин. На одних доменах осадки появились на вертикальных царапинах, а на других — на горизонтальных.

На рис. 12.11, *г* приведена схема, изображающая границы доменов и направления их намагниченности, восстановленные по фотографии *в*.

Причину оседания тонкого ферромагнитного порошка на стыке двух магнитов (или двух доменов) можно объяснить действием градиента магнитного поля, приводящего к появлению силы, равной  $\kappa H(dH/dx)v$ , где  $\kappa$  — магнитная проницаемость частицы;  $H$  — напряжённость магнитного поля в данном месте;  $dH/dx$  — градиент поля в некотором направлении  $x$ ;  $v$  — объём частицы. Если размеры частиц малы (менее  $1000 \text{ \AA}$ ), следует учесть, что они находятся во взвешенном состоянии в жидкости. Поэтому распределение их плотности лучше описывать бoльцмановской функцией распределения [129]. Поскольку магнитная энергия частицы в поле  $H$  равна  $-\kappa H^2 v/2$ , плотность частиц  $p(H)$  в точке с их магнитным полем  $H$  связана с их плотностью  $p(0)$  в точке, в которой поле равно нулю, соотношением

$$p(H) = p(0)e^{\kappa H^2 v/(2kT)} \quad (12.14)$$

(под плотностью частиц здесь понимается их количество в  $1 \text{ см}^3$ ). Из уравнения (12.14) следует, что у частиц наблюдается тенденция концентрироваться в тех участках, где поле  $H$  имеет большее значение.

В случае расположения доменов, при котором вектор их намагничивания лежит параллельно исследуемой поверхности образца, должны существовать только локальные поля в переходных слоях между доменами; естественно, порошок осядет именно в этих местах (см. рис. 12.3). Если такой образец поместить в магнитное поле, пер-

пендикулярное наблюдаемой поверхности, функция распределения примет вид

$$p(H) = p(0) \exp \left\{ \frac{\kappa(H + \Delta H)^2 v}{2kT} \right\} = p(0) \exp \left\{ \frac{\kappa(H^2 + 2H\Delta H + \Delta H^2)v}{2kT} \right\},$$

где  $H$  — поле, приложенное извне;  $\Delta H$  — локальное поле над переходными слоями. Поскольку поле  $H$  предполагается однородным по всему пространству, учитывать нужно только следующую часть экспоненциальной функции:

$$\exp \left\{ \frac{\kappa(2H\Delta H + \Delta H^2)v}{2kT} \right\}.$$

Если в рассматриваемом случае внешнее поле  $\mathbf{H}$  направлено так же, как и вектор  $\Delta \mathbf{H}$ , то плотность линий осадка увеличивается по сравнению с их плотностью при отсутствии внешнего поля, т.е. переходные слои выделяются отчетливее. Если же эти векторы антипараллельны, линии ослабевают и вообще могут исчезнуть. Оба случая действительно наблюдаются на практике. На рис. 12.12 приведены порошковые фигуры, возникающие на поверхности кремнистого железа в отсутствие намагничивающего поля и в двух противоположно ориентированных полях. Линий, образуемых порошковыми осадками на поверхности не намагниченного образца, оказывается в два раза больше, чем на намагниченных. Порошковые линии на рис. 12.12, в находятся между порошковыми линиями рисунка 12.12, а (см. сетку).

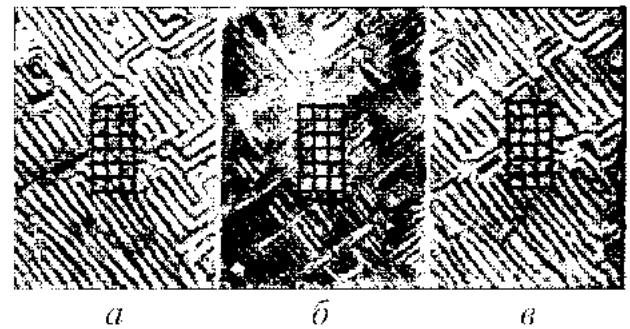


Рис. 12.12. Порошковые фигуры на поверхности кремнистого железа: а) в перпендикулярном поверхности магнитном поле; б) без намагничивающего поля; в) в антипараллельном случаю а магнитном поле

2. *Электронно-оптический метод Г.В. Спивака.* Для обнаружения доменной структуры здесь применяется метод эмиссионного микроскопа (рис. 12.13). Исследуемый образец используется в качестве холодного катода 1. Эмиссия электронов с образца достигается путём его бомбардировки первичным пучком электронов из электронной пушки 2. Эмиссия не однородна по всей поверхности из-за влияния магнитных «микролинз» доменов, различно намагниченных по отношению к поверхности катода. Изображение этих неоднородностей получается при помощи магнитной линзы 3, которая одновременно намагничивает исследуемый образец. Анодом служит охватывающее внутреннюю стенку трубки покрытие 4. Видимое изображение возникает на люминесцирующем экране 5. В дальнейшем Г.В. Спивак с сотрудниками заменили эмиссию вторичных электронов эмиссией фо-

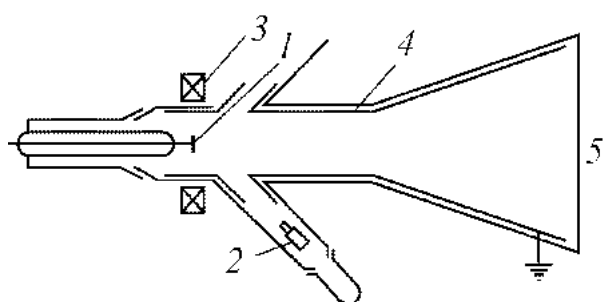


Рис. 12.13. Схема эмиссионного микроскопа: 1 — холодный катод (исследуемый образец); 2 — электронная пушка; 3 — магнитная линза; 4 — анод; 5 — катодолуминесцирующий экран

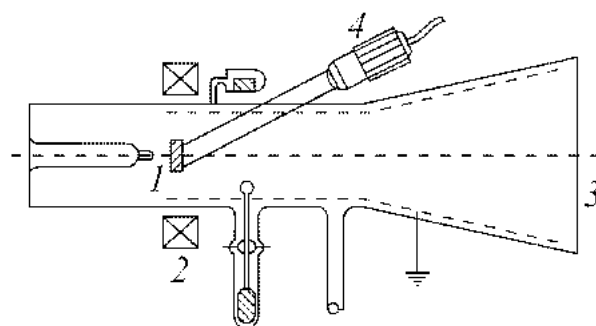


Рис. 12.14. Фотоэлектронный микроскоп: 1 — сурьмяно-цезиевый катод с подложкой из исследуемого ферромагнетика; 2 — короткофокусная панцирная магнитная линза; 3 — флюоресцирующий экран; 4 — источник освещения

тоэлектронов, покрыв исследуемую поверхность ферромагнетика очень тонким сурьмяно-цезиевым слоем (рис. 12.14). Описанными способами были получены вполне чёткие изображения доменной структуры кобальта (рис. 12.15). Преимущество электронно-оптического метода перед порошковым заключается в том, что он даёт принципиальную

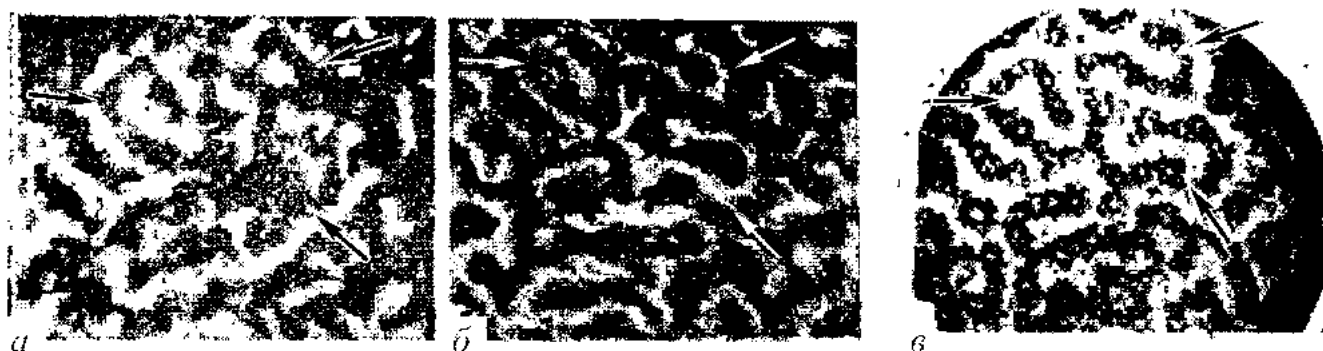


Рис. 12.15. Доменная структура на поверхности, перпендикулярной к гексагональной плоскости монокристалла кобальта, полученная с помощью фотоэлектронного микроскопа (а, б) и порошковым методом (в). В случаях а и б поверхность подмагничена в противоположных направлениях, что приводит к различию знака контрастности электронно-оптического изображения (см. отмеченные стрелками участки)

возможность изучения доменной структуры при высоких температурах; при использовании порошкового метода это затруднено из-за испарения жидкости.

3. *Магнитооптический метод наблюдения доменной структуры.* В магнитооптическом методе используется явление Керра. Дело в том, что если поляризованный луч света падает на намагниченный ферромагнетик, плоскость поляризации отражённого луча поворачивается на некоторый угол, пропорциональный интенсивности намагничивания исследуемого образца. Направление поворота зависит от направления вектора намагничивания. Так, если поляризованный луч света напра-



вить на поверхность (0001) кобальта, то при отражении плоскость поляризации повернётся на  $0,25^\circ$  от первоначального направления, причём каждый из соседних доменов поворачивает её в свою сторону.

На пути отражённого пучка света устанавливается анализатор, причём таким образом, что поляризованный пучок, отражённый от одной группы доменов, полностью гасится, в то время как свет от другой группы проходит сквозь анализатор. В результате на установленной за ним фотографической пластинке получается изображение доменной структуры. Подобные наблюдения, впервые проведённые Вильямсом и Фестером, позволили получить отчётливую картину доменной структуры кобальта. В настоящее время этот метод используется для изучения доменной структуры многих ферромагнетиков.

В ферромагнитных образцах столь тонких, что они частично прозрачны для видимого света (плёнки толщиной около  $10^{-5} \div 10^{-6}$  см), доменную структуру можно исследовать, пользуясь эффектом Фарадея: плоскость поляризации поляризованного пучка света, прошедшего через домены, вращается, причём угол вращения зависит от направления вектора намагничивания домена [197]. Картина, как и в предыдущем случае, наблюдается с помощью анализатора.

Кроме описанных методов изучения доменной структуры, в настоящее время в некоторых случаях структура и толщина слоёв между доменами изучается по рассеянию поляризованных нейтронов при прохождении их пучка через ферромагнетик.

## **§ 12.5. Доменная структура в магнитно-многоосном кристалле**

В § 12.3 была рассмотрена доменная структура магнитно-одноосного кристалла. Таким ферромагнетиком является, например, кобальт. Железо и никель, так же как и многие сплавы и соединения, имеют по три и по четыре направления лёгкого намагничивания. У одноосных кристаллов между доменами существуют только 180-градусные соседства. Это значит, что соседние домены в них могут быть ориентированы только антипараллельно. В магнитно-многоосных кристаллах, кроме 180-градусных, встречаются и 90-градусные соседства, при которых векторы намагничивания в соседних доменах располагаются перпендикулярно друг другу (рис. 12.16). В то время как у одноосных кристаллов 180-градусные границы имеют только одно-единственное пространственное направление, совпадающее с направлением лёгкого намагничивания, у трёхосных 180-градусные границы могут быть направлены вдоль трёх кристаллографических осей ([100], [010] и [001]), т. е. у монокристалла железа границы могут иметь три пространственные ориентации.

Из всех возможных комбинаций границ между доменами энергетически наиболее выгодны те, у которых минимальна сумма маг-

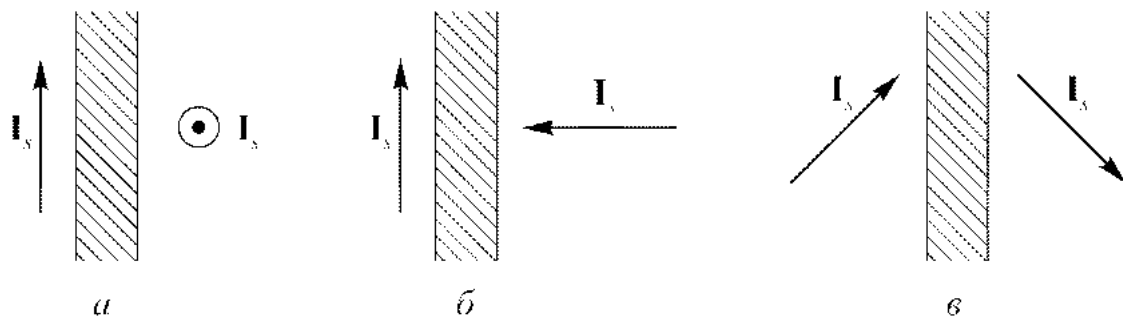


Рис. 12.16. Девяностоградусные границы между доменами

нитоупругой энергии и энергии локальных размагничивающих полей. Из уравнения (10.16) следует, что для железа продольная магнитострикция в направлении лёгкого намагничивания  $\lambda_{\parallel} = \lambda_{100}$ , а поперечная  $\lambda_{\perp} = -\lambda_{100}/2$ . В случае 180-градусных соседств, когда все векторы спонтанного намагничивания направлены вдоль одной оси, магнитострикция не создаёт дополнительных натяжений между соседними доменами, так как все они удлиняются вдоль одной оси и сжимаются в перпендикулярном ей направлении. Иначе дело обстоит в случае 90-градусных соседств (рис. 12.16, а, б). Величину возникшего напряжения можно грубо считать равной

$$\tau = \frac{1}{2} \lambda_{100} E_{100}, \quad (12.15)$$

где  $E_{100}$  — модуль Юнга.

Приходящуюся на 1 см<sup>3</sup> ферромагнетика упругую энергию, возникающую благодаря 90-градусным соседствам, легко найти. Подставив величину упругого напряжения из (12.15) в (10.25) и учитывая, что  $\varphi = 0$  (где  $\varphi$  — угол между вектором спонтанного намагничивания и вектором напряжения), получаем

$$W_{\tau,90} = \frac{1}{2} \lambda_{100}^2 E_{100}. \quad (12.16)$$

Для железа  $\lambda_{100} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $E_{100} \approx 1,3 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>. Следовательно,  $W_{\tau,90} \approx 3 \cdot 10^3$  эрг/см<sup>3</sup>. Кроме того, надо учесть обменную энергию и энергию анизотропии; их сумма даст энергию границы  $W_{90}$ .

Объёмную плотность энергии ферромагнетика  $W_{180}$ , возникающей за счёт 180-градусных переходных слоёв, можно найти, зная из уравнения (12.9) приходящуюся на 1 см<sup>2</sup> энергию такого переходного слоя  $\gamma_{180}$ , а из уравнения (12.13) — толщину домена  $d_0$ . Тогда

$$W_{180} = \gamma_{180} \frac{1}{d_0}.$$

Расчёт показывает, что отношение  $W_{90}/W_{180} \approx 1,4$ . Таким образом, 180-градусные границы для железа должны быть энергетически более выгодными, чем 90-градусные. Помимо этого, в случае границ типа изображённой на рис. 12.16, б, когда вектор намагничивания одного

из доменов перпендикулярен границе, возникают магнитные полюса, а следовательно, и дополнительная энергия в размагничивающем поле.

Всё вышеизложенное также относится к никелю и ко всем другим магнитно-многоосным кристаллам с большой магнитострикцией. У никеля направления лёгкого намагничивания, которые совпадают с кристаллографическими направлениями  $[111]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}11]$  и  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , образуют между собой углы  $71^\circ$  и  $109^\circ$ . Согласно приведённой схеме будем относить границы между доменами, в которых векторы намагничивания составляют между собой указанные углы, к 90-градусным соседствам. Тот факт, что более выгодными являются 180-градусные соседства, не означает, что в кристалле ферромагнетиков 90-градусные соседства совсем отсутствуют. В случае, изображённом на рис. 12.16, *в*, когда векторы намагниченности доменов образуют с границей угол  $45^\circ$ , магнитострикционное напряжение между доменами не возникает. Такие соседства могут появляться, например, в областях, замыкающих основные домены (структура типа Ландау и Лифшица), в реальных кристаллах из-за разного рода дефектов и т. д.

Ориентация спинов в переходном слое всегда подчиняется условию минимума энергии. В § 12.2 была рассмотрена структура переходного слоя для случая 180-градусных границ между доменами. Установлено, что выгодным является такое расположение спиновых моментов в переходном слое, при котором отсутствует энергия размагничивающего поля. Неель показал, что в общем случае (для  $180^\circ$ ,  $90^\circ$  и других границ) это требование удовлетворяется при соблюдении условия постоянства проекции всех спиновых моментов внутри переходного слоя на нормаль к поверхности границы, т. е. равенства  $I \cos \varphi = \text{const}$ , где  $\varphi$  — угол между вектором намагниченности и нормалью к границе. В случае 180-градусной границы внутри переходного слоя угол  $\varphi$  постоянен и равен нулю. Для случая 90-градусной границы угол  $\varphi$  также постоянен, но отличен от нуля. Последнее приводит к тому, что спиновые моменты внутри переходного слоя от одной границы к другой «поворачиваются» по образующей конуса с внутренним углом  $2\varphi$ . На рис. 12.17 приведена схема 90-градусной границы с постоянным углом  $\varphi = 45^\circ$ . При соблюдении этого условия на границе нет магнитных полюсов, а следовательно, и размагничивающего поля; значит, энергия последнего равна нулю. Подобные границы в литературе часто называют неелевскими.

Границы типа изображённых на рис. 12.16, *а* и, реже, *б* иногда могут присутствовать между целыми блоками доменов (см. рис. 13.1). Внутри же блоков границы между доменами являются 180-градусными. В идеальном недеформированном монокристалле наличие 90-градусных границ между блоками, по-видимому, объясняется тем, что при охлаждении при переходе через точку Кюри независимо возникает несколько «центров» образования доменов. Вокруг этих «центров» появляются домены с 180-градусными границами, а образованные ими блоки могут иметь и 90-градусные границы.

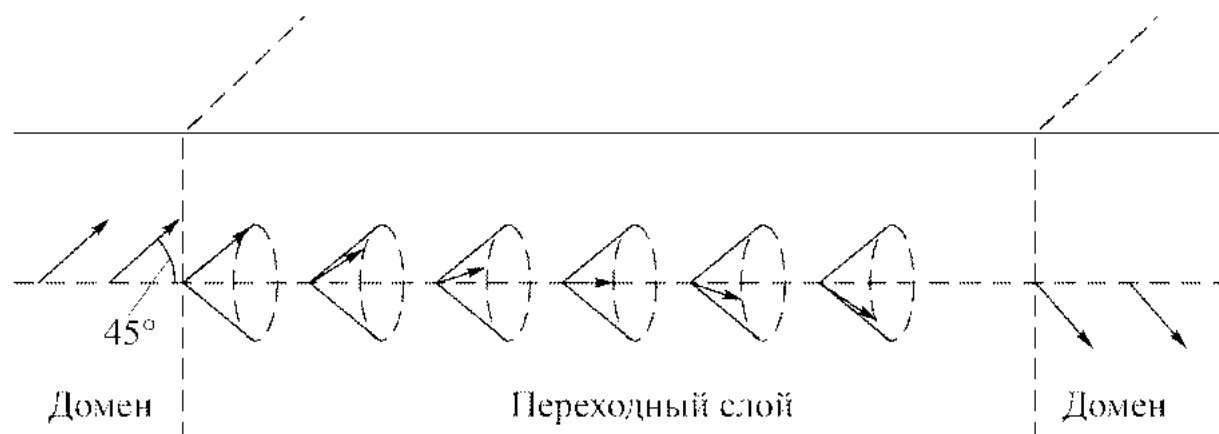


Рис. 12.17. Схема расположения спиновых моментов в переходном слое при 90-градусной границе между доменами

Е.М. Лифшиц (1945 г.) рассчитал, что доменная структура кристаллов со многими направлениями лёгкого намагничивания должна быть такой же, как и у кристаллов с одним направлением лёгкого намагничивания (см. рис. 12.4). У магнитно-многоосных кристаллов тоже имеются замыкающие домены призматического сечения. Только, в отличие от одноосных кристаллов, появление этих поверхностных —

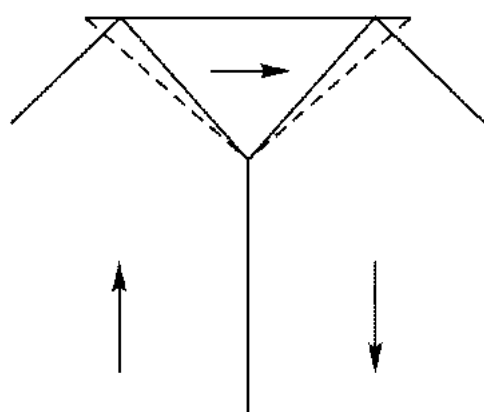


Рис. 12.18. Влияние магнитострикции на замыкающие области

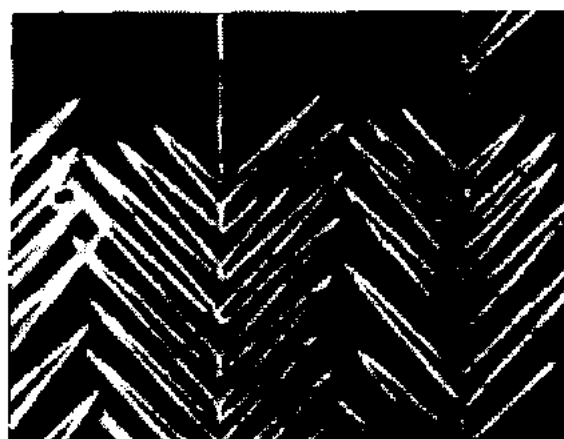


Рис. 12.19. Порошковые фигуры на поверхности Fe, составляющей небольшой угол с плоскостью (100)

замыкающих — доменов увеличивает не энергию магнитной анизотропии, а энергию магнитострикционных напряжений, поскольку замыкающие домены намагничены вдоль направления лёгкого намагничивания с большой постоянной магнитострикции (рис. 12.18). У кобальта эту энергию можно было не учитывать, так как замыкающие домены у него намагничены в направлении трудного намагничивания, в котором постоянная магнитострикции  $\lambda \simeq 0$ . Естественно, что размеры и форма доменов вблизи поверхности усложняются, если грани кристалла не являются плоскостями типа (100) для Fe и типа (110) для Ni (рис. 12.19).

Если в кристалле имеются дефекты в виде трещин или инородных включений, то в местах их расположения возникает поле рассея-

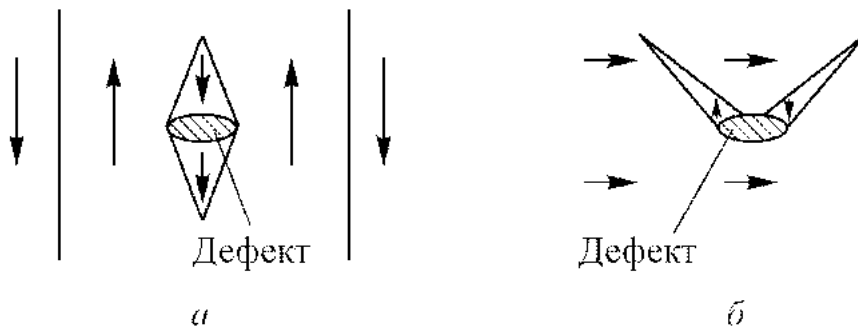


Рис. 12.20. Доменная структура около пустот и включений

ния, связанное с появлением большой магнитной энергии. Последняя несколько снижается благодаря появлению малых «субобластей», замыкающих магнитные потоки вблизи дефектов (рис. 12.20).

## § 12.6. Тонкая структура доменной границы

И блоховская, и неелевская доменные границы являются одномерными в том смысле, что их намагниченность зависит от одной пространственной переменной. Однако опыт показывает, что доменные границы часто бывают неоднородными, т.е. содержат в своей плоскости неоднородности намагниченности. В результате их намагниченность зависит от нескольких пространственных переменных.

Чтобы представить себе структуру неоднородностей доменной границы, рассмотрим частный случай ромбического ферромагнетика. В таком магнетике направления намагниченности в плоскости, перпендикулярной оси лёгкого намагничивания, не эквивалентны. В случае произвольного разворота намагниченности её направление определяется двумя углами ( $\vartheta$  и  $\varphi$ ):

$$M_z = M_0 \cos \vartheta; \quad M_x = M_0 \sin \vartheta \cos \varphi; \quad M_y = M_0 \sin \vartheta \sin \varphi.$$

Энергия анизотропии ромбического магнетика в угловых переменных выражается как

$$W_a = \frac{1}{2} M_0^2 \left( \beta_1 \sin^2 \vartheta + \beta_2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \right)$$

и отсчитывается от своего равновесного значения. Основному состоянию соответствует направление намагниченности вдоль оси  $z$ , т.е. угол  $\vartheta = 0, \pi$ . Для этого необходимо выполнение неравенств  $\beta_1 > 0$ ;  $\beta_1 + \beta_2 > 0$ .

Доменной границе отвечает поворот намагниченности от  $\mathbf{M} = M_0 \mathbf{n}$  к  $\mathbf{M} = -M_0 \mathbf{n}$ , что соответствует изменению угла  $\vartheta$  от 0 до  $\pi$ . Значение угла  $\varphi$  определяет ту плоскость, в которой разворачивается намагниченность. В случае неподвижной границы возможно только такое значение  $\varphi = \varphi_0 = \text{const}$ , которому отвечает экстремум энергии

анизотропии  $W_a(\vartheta, \varphi)$  по переменной  $\varphi$  при любом  $\vartheta$ . Следовательно, значение  $\varphi_0$  определяется формулой

$$\frac{\partial W_a(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi} = 0$$

при любом  $\vartheta$ .

Количество возможных значений угла  $\varphi_0$  зависит от симметрии кристалла. Для ромбического ферромагнетика

$$\frac{\partial W_a}{\partial \varphi} = -\beta_2 M_0^2 \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi$$

и  $\varphi_0$  может принимать четыре значения:  $0; \pi/2; \pi; 3\pi/2$ .

Пусть для определённости  $\beta_2 > 0$ . В этом случае энергетически выгодны два типа границ, в которых  $\varphi_0 = \pi/2$  и  $\varphi_0 = 3\pi/2$ . Они отличаются только направлением вращения вектора намагниченности  $\mathbf{M}$ . Можно также сказать, что эти два типа границ отличаются значением  $\mathbf{M}$  в центре границы ( $x = 0$ ):

$$\mathbf{M}(0) = M_0 \mathbf{l}_y \quad \text{при} \quad \varphi_0 = \pi/2,$$

$$\mathbf{M}(0) = -M_0 \mathbf{l}_y \quad \text{при} \quad \varphi_0 = 3\pi/2.$$

Простейшую неоднородную доменную границу можно представить себе как границу, содержащую участки с различными значениями  $\varphi_0$ , а именно:  $\varphi_0 = \pi/2$  и  $\varphi_0 = 3\pi/2$ . Подобные границы наблюдаются, например, в плёнках материалов, в которых возникают цилиндрические магнитные домены (ЦМД).

Рассмотрим структуру простейшей неоднородной границы. Энергии единицы площади её участков с  $\varphi_0 = \pi/2$  и  $3\pi/2$  одинаковы. Однако при переходе от одного участка к другому  $\varphi$  должен проходить через все промежуточные значения, что энергетически невыгодно из-за наличия анизотропии в базисной плоскости  $\frac{1}{2} \beta_2 M_0^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$ . Кроме того, с неоднородностью угла  $\varphi$  связана дополнительная обменная энергия  $\frac{1}{2} \alpha M_0^2 \sin^2 \vartheta (\nabla \varphi)^2$ . Возникает ситуация, похожая на ту, которая имела место при исследовании доменных границ в одноосном ферромагнетике. В обоих случаях можно выделить два эквивалентные состояния ( $\vartheta = 0$  и  $\pi$  для неоднородного одноосного ферромагнетика;  $\varphi_0 = \pi/2$  и  $3\pi/2$  для неоднородной границы). При переходе от одного из них к другому появляется проигрыш как в обменной энергии, так и в энергии анизотропии. В результате оказывается, что участки доменной границы с различными  $\varphi_0$  отделены друг от друга расположенной внутри границы переходной областью конечной толщины. Эту область, проходящую вдоль некоторой линии в плоскости доменной границы, принято называть *блоховской линией*, что подчёркивает её сходство с блоховской доменной границей.

Блоховская линия не может закончиться в какой-либо точке доменной границы: она или замыкается в кольцо, или выходит вместе с границей на поверхность кристалла.

Блоховские линии в ферромагнитных плёнках и пластинах различаются по характеру расположения относительно поверхности. Известны вертикальные блоховские линии, которые перпендикулярны поверхности пластинки. Они наблюдаются магнитооптическими методами и методами электронной микроскопии в доменных границах ферритов-гранатов. Число их в доменной границе цилиндрического магнитного домена может достигать нескольких десятков. Цилиндрические магнитные домены с вертикальными блоховскими линиями называются жёсткими и обладают рядом особенностей статических и, особенно, динамических свойств.

К специфической неоднородности намагниченности в плоскости доменной границы должно приводить размагничивающее поле, связанное с поверхностью пластины. Вблизи верхней и нижней поверхностей пластинки оно разворачивает намагниченность вдоль отрицательного и положительного направлений оси  $x$  соответственно. Такая доменная граница называется *скрученной*. Своими динамическими свойствами скрученная граница существенно отличается от обычной.

Доменные границы могут содержать и ещё один тип неоднородностей. Дело в том, что блоховская линия тоже может находиться в двух различных состояниях с одинаковой энергией: намагниченность в её центре может принимать значение  $M_0 \mathbf{l}_x$  и  $-M_0 \mathbf{l}_x$ , что отвечает  $\varphi = 0$  и  $\pi$ . Блоховские линии с  $\varphi(0) = 0$  и  $\pi$  можно состыковать в некоторой точке, называемой *блоховской*. В отличие от блоховской линии, в которой намагниченность везде непрерывна, блоховская точка обязательно содержит разрывы поля намагниченности  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ .

Чтобы в этом убедиться, рассмотрим поведение намагниченности вдали от блоховской точки. При удалении от неё вдоль различных направлений  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  принимает разные значения. Например, если в плоскостях доменной границы и  $yOz$  (где  $z$  — ось лёгкого намагничивания), блоховские линии расположены вдоль оси  $z$ , а блоховская точка — в начале координат, то при  $y, z = 0, x \rightarrow \pm\infty$   $\mathbf{M} \rightarrow \pm M_0 \mathbf{l}_z$ ; при  $x, z = 0, y \rightarrow \pm\infty$   $\mathbf{M} \rightarrow \pm M_0 \mathbf{l}_y$ ; при  $x, y = 0, z \rightarrow \pm\infty$   $\mathbf{M} \rightarrow \pm M_0 \mathbf{l}_x$ . Отдаляясь от блоховской точки по другим направлениям, можно обнаружить все остальные промежуточные значения намагниченности. Иными словами, если окружить блоховскую точку сферой радиуса  $R \gg x_0$ , то на этой сфере намагниченность будет принимать все возможные значения. Если поле намагниченности непрерывно везде, кроме начала координат, то указанное свойство сохранится для окружающей его сферы произвольного радиуса, в том числе при  $r \ll x_0$ , т.е. вблизи начала координат. Следовательно, вблизи блоховской точки направление намагниченности в пространстве должно меняться очень быстро. В этом случае главный вклад в энергию поля намагниченности даёт обменная энергия, а энергия анизотропии пренебрежимо мала. Распределение

намагниченности в непосредственной окрестности блоховской точки может быть найдено в явном виде. Оно равно  $\mathbf{M} = \pm(\mathbf{r}/r)\mathbf{M}_0$ . Такое разрывное распределение векторного поля получило название ежа.

Таким образом, направление намагниченности в самой блоховской точке не определено.

Решение  $\mathbf{M} = \pm(\mathbf{r}/r)\mathbf{M}_0$  справедливо только при  $r \gg a$  (где  $a$  — межатомное расстояние). При  $r \ll a$  макроскопическое описание в терминах намагниченности теряет смысл, и надо пользоваться представлениями о дискретной спиновой системе. Таким образом, размер блоховской точки следует считать по порядку величины равным постоянной решётки  $a$ , т. е. он значительно меньше толщины доменной границы.

Существование блоховских линий и точек надёжно доказано экспериментально. Блоховские точки играют важную роль в зарождении и уничтожении блоховских линий в доменных границах ЦМД-материалов (материалов с цилиндрическими магнитными доменами).

## § 12.7. Цилиндрический магнитный домен

Цилиндрические магнитные домены обладают рядом особенностей отличающих их от полосовых (stripe) доменов. Основная особенность заключается в том, что доменная граница, ограничивающая ЦМД, не является плоской. Подобная кривизна имеет большое значение для возможности существования и стабильности уединённого домена. Учёт кривизны доменной границы приводит к тому, что в магнетике с ЦМД внутреннее магнитное поле  $H_z^i$  не равно нулю, т. е. ЦМД существует только при условии отличия от нуля магнитного давления на доменную границу.

Роль магнитного давления, связанного с  $H_z^i$ , аналогична роли капиллярного давления при формировании капли жидкости или пузырька газа в последней. Напомним, что капиллярные силы в жидкости приводят к тому, что давление под её искривлённой поверхностью не равно давлению вне жидкости, а для существования пузырька газа или капли необходимо, чтобы давление внутри них отличалось от давления снаружи. Аналогично для существования ЦМД необходимо выполнение условия  $H_z^i \neq 0$ . Сходные черты цилиндрических доменов и пузырьков газа отражены в распространённом английском термине *magnetic bubble* (магнитный пузырёк) для обозначения ЦМД.

Перейдём к количественному описанию уединённого ЦМД в ферромагнитной пластинке. Пусть он имеет форму прямого кругового цилиндра диаметром  $d$ , проходящего через весь образец. Внешнее поле будем считать параллельным оси лёгкого намагничивания (оси  $z$ ), а ось  $z$  — перпендикулярной поверхности пластинки. Намагниченность внутри ЦМД направлена противоположно внешнему полю.

Пусть диаметр ЦМД значительно больше толщины доменной границы. Тогда можно не учитывать зависимость энергии границы  $\sigma$  от её кривизны и, пренебрегая конечной толщиной границы, считать, что



намагниченность во всех точках пластинки с ЦМД параллельна или антипараллельна внешнему полю:  $\mathbf{M} = M_0 \mathbf{n}$  или  $\mathbf{M} = -M_0 \mathbf{n}$ . В силу сделанного предположения энергию анизотропии и неоднородного обмена также можно не учитывать; их значения входят в ответ только через величину энергии границы.

В рассматриваемой модели энергия ЦМД складывается из нескольких частей. Во-первых, с существованием ЦМД связан проигрыш в энергии, обусловленный существованием доменной границы ( $W_{д.г}$ ). Если диаметр ЦМД равен  $d$ , а площадь поверхности границы —  $\pi dh$ , то  $W_{д.г} = \pi \sigma dh$ . Используя определение характеристической длины ( $l_0 = \sigma / (4\pi M_0^2)$ ), запишем

$$W_{д.г} = (2\pi M_0)^2 d h l_0.$$

Во-вторых, для существования ЦМД необходимо наличие внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Плотность соответствующей энергии равна  $-\mathbf{M}\mathbf{H}$ . Отсчитывая энергию внешнего поля  $W_H$  от энергии однородно-намагниченной пластинки и учитывая, что объём ЦМД равен  $\pi h d^2 / 4$ , получаем, что наличие внешнего поля также приводит к проигрышу в энергии:

$$W_H = 2M_0 H \left( \frac{1}{4} \pi h d^2 \right) = (2\pi M_0)^2 \left( \frac{H}{4\pi M_0} \right) \frac{d^2 h}{2}.$$

Кроме того, при рассмотрении ЦМД необходимо учитывать энергию размагничивающих полей  $W_m$ . Расчёт этой энергии включает расчёт поля  $\mathbf{H}_m$  и представляет собой сложную задачу, выходящую за рамки настоящей книги. Ввиду особой важности  $W_m$  обсудим её качественную зависимость от диаметра ЦМД.

Энергию размагничивающего поля, равную

$$-\frac{1}{2} \int \mathbf{M} \mathbf{H}_m d\mathbf{r},$$

можно оценить для двух важных предельных случаев большого и малого диаметра ЦМД:  $d \ll h$  и  $d \gg h$ . При малом диаметре  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{H}_m$  удобно представить в виде

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \Delta \mathbf{M}, \quad \mathbf{H}_m = \mathbf{H}_m^{(0)} + \Delta \mathbf{H}_m,$$

где  $\mathbf{M} = M_0 \mathbf{n}$  и  $\mathbf{H}_m^{(0)} = -4\pi M_0 \mathbf{n}$  — значения намагниченности и поля, отвечающие пластинке без ЦМД. При этом

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int \mathbf{M} \mathbf{H}_m d\mathbf{r} &= \\ &= -\frac{1}{2} \mathbf{M}_0 \mathbf{H}_m^{(0)} V - \frac{1}{2} \int (\Delta \mathbf{M} \mathbf{H}_m^{(0)} + \mathbf{M}_0 \Delta \mathbf{H}_m + \Delta \mathbf{M} \Delta \mathbf{H}_m) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Первое слагаемое здесь равно  $2\pi V M_0^2$ ;  $V$  — объём образца, отвечающий энергии однородно-намагниченной пластинки. Энергия ЦМД

отсчитывается от этого значения и определяется входящим в формулу интегралом.

Очевидно, что при  $d/h \rightarrow 0$  главный вклад в энергию дают слагаемые, линейные по  $\Delta \mathbf{M}$  и  $\Delta \mathbf{H}_m$ . Поскольку  $\mathbf{H}_m^{(0)} = -4\pi M_0 \mathbf{n}$  не зависит от координат и отлично от нуля только внутри ЦМД, имеем

$$-\frac{1}{2} \int \Delta \mathbf{M} \mathbf{H}_m^{(0)} d\mathbf{r} = -\frac{1}{2} (-2M_0 \mathbf{H}_m^{(0)}) \frac{\pi d^2 h}{4} = -(2\pi M_0)^2 \frac{d^2 h}{4}.$$

Можно показать, что слагаемое с  $\mathbf{M}_0 \Delta \mathbf{H}_m$  даёт в точности такой же вклад. Это следует из формулы

$$\int \mathbf{M} \delta \mathbf{H}_m d\mathbf{r} = \int \mathbf{H}_m \delta \mathbf{M} d\mathbf{r},$$

где  $\delta \mathbf{M}$  — произвольное изменение намагниченности;  $\delta \mathbf{H}_m$  — обусловленное  $\delta \mathbf{M}$  изменение поля  $\mathbf{H}_m$ . Опуская малое при малых  $d$  слагаемое с  $\Delta \mathbf{M} \Delta \mathbf{H}_m$ , при  $d \ll h$  получаем

$$W_m = -\frac{1}{2} (2\pi M_0)^2 d^2 h.$$

Таким образом, при  $d \ll h$  образование ЦМД уменьшает энергию размагничивающих полей. Как следует из сравнения выражений для  $W_H$  и  $W_m$ , при  $H < 4\pi M_0$  величина  $W_m + W_H < 0$ , т.е. при  $d \ll h$  выигрыш в энергии размагничивающих полей больше, чем проигрыш за счёт поля  $H$ .

Если же  $d \gg h$  (т.е. ЦМД имеет форму цилиндра с высотой  $h$ , значительно меньшей диаметра), то можно считать, что поле внутри ЦМД однородно везде, кроме малой (порядка  $h$ ) окрестности вблизи доменной границы. При этом внутри ЦМД  $\mathbf{M} = -M_0 \mathbf{n}$  и  $\mathbf{H}_m = 4\pi M_0 \mathbf{n}$ . Следовательно, как внутри, так и вне ЦМД величина  $-\mathbf{M} \mathbf{H}_m$  равна  $4\pi M_0^2$ , а значение  $W_m$  связано только с областью шириной  $h$  вблизи границы. Объём последней составляет порядка  $\pi h^2 d$ . Поэтому слагаемое с  $d^2$  в  $W_m$  отсутствует, и энергия  $W_m$  при  $d \gg h$  растёт медленнее, чем  $W_H$ . То же справедливо и для  $W_{д.г.}$ :  $W_{д.г.} \sim d$ , а  $W_H \sim d^2$ . Таким образом, при больших значениях  $d/h$  энергия ЦМД в основном определяется величиной  $W_H$ . Она больше нуля, и образование ЦМД энергетически невыгодно.

Рассмотрим качественно зависимость энергии  $W$  от диаметра  $d$  ЦМД. Из формул для  $W_{д.г.}$ ,  $W_H$  и  $W_m$  следует, что при  $d \ll h$

$$W(d) = W_{д.г.} + W_m + W_H = (2\pi M_0)^2 \left\{ d h l_0 - \frac{1}{2} d^2 h \left( 1 - \frac{H}{4\pi M_0} \right) \right\}.$$

С другой стороны, при  $d \gg h$

$$W(d) \cong W_H = (2\pi M_0)^2 \frac{d^2 h}{2} \frac{H}{4\pi M_0}.$$

Обсудим, как может выглядеть вся кривая  $W(d)$ , а потом сравним полученные на основе асимптотик качественные результаты с точными ответами.

В достаточно больших полях ( $H \rightarrow 4\pi M_0$ ) коэффициент при  $d^2$  в выражении для  $W(d)$  мал, и вклад второго слагаемого не должен проявляться. Переход от асимптотики  $W \propto d$  к  $W \propto d^2$  происходит без нарушения монотонности функции  $W(d)$ . При уменьшении поля слагаемое с  $d^2$  делается всё более существенным; при некотором значении  $H$ , равном  $H_{\text{кол}}$  (поле коллапса), на зависимости  $W(d)$  при некотором  $d = d_{\text{кол}}$  возникает точка перегиба. Физический смысл  $H_{\text{кол}}$  будет обсуждаться ниже. Если  $H < H_{\text{кол}}$ , то точка перегиба превращается в два экстремума: минимум при  $d = d_0$  и максимум при  $d = d_{\text{крит}}$ , причём  $d_0 > d_{\text{крит}}$ .

Точке экстремума соответствует равновесное значение  $d$ , т.е. при  $H < H_{\text{кол}}$  возникают два состояния ЦМД. Однако ЦМД с  $d = d_{\text{крит}}$  является неустойчивым: при малом отклонении  $d$  от  $d_{\text{крит}}$  его энергия уменьшается. При этом либо ЦМД переходит в устойчивое состояние с  $d = d_0$ , либо его диаметр уменьшается до нуля, в результате чего ЦМД исчезает (коллапсирует). Теперь становится ясным смысл величин  $d_{\text{крит}}$  и  $d_0$ :  $d_0$  отвечает равновесному диаметру ЦМД, а величина  $d_{\text{крит}}$  определяет его критический диаметр. При уменьшении  $d$  до  $d_{\text{крит}}$  ЦМД неминуемо коллапсирует.

Подчеркнём, что при  $H > H_{\text{кол}}$  ЦМД вообще не могут существовать. Если увеличивать поле от  $H < H_{\text{кол}}$ , то при  $H = H_{\text{кол}}$  все ЦМД в пластинке станут неустойчивыми и коллапсируют. Величина  $H_{\text{кол}}$  является важной характеристикой ЦМД-образца и называется *полем коллапса*.

При дальнейшем уменьшении поля энергия устойчивого ЦМД монотонно уменьшается, а  $d_0$  растёт. При некотором значении  $H = H^{(0)}$  величина  $W(d_0)$  обращается в нуль, и при  $H < H^{(0)}$  энергия ЦМД становится отрицательной. В этом случае в пластинке выгодно зарождение ЦМД так же, как при  $H > H^{(0)}$  выгодно его уничтожение. Однако и для зарождения ЦМД, и для его уничтожения необходимо преодолеть довольно большой потенциальный барьер. Поэтому состояние пластинки с одним ЦМД является метастабильным и существует достаточно долго. Это свойство используется для записи информации с помощью ЦМД.

Анализ точной зависимости  $W_m$  от диаметра ЦМД и вида кривой  $W(d)$  подтверждает все отмеченные выше качественные закономерности: наличие полей коллапса, поля  $H^{(0)}$ , двух видов ЦМД, выводы об их стабильности и т.д.

Как свидетельствует точный анализ, возможна и ещё одна причина, ограничивающая область устойчивости ЦМД. Если уменьшать поле  $H$ , то при некотором значении  $H = H_2$  возникает так называемая эллиптическая неустойчивость. Дело в том, что круговая форма ЦМД становится неустойчивой относительно растяжения в некотором направле-

нии. Поле  $H_2$  всегда меньше, чем  $H^{(0)}$ , т. е. при  $H = H_2$  энергия ЦМД меньше нуля. В результате развития эллиптической неустойчивости ЦМД переходит в полосовой или, чаще всего, в лабиринтный домен, причём из одного ЦМД может возникнуть лабиринтная структура, заполняющая всю пластинку.

Как уже отмечалось, ЦМД применяются в устройствах памяти электронно-вычислительных машин. При этом весьма существенно уменьшение размеров ЦМД и связанные с ним увеличение плотности записи информации, скорости движения ЦМД, а следовательно, и повышение быстродействия подобных устройств. Динамические свойства ЦМД будут обсуждаться в следующей главе.

Описанная нами теория статических свойств ЦМД даёт возможность оптимизировать устройства записи информации — выбрать такие параметры магнитной плёнки, которые позволят уменьшить диаметр ЦМД и повысить его стабильность. Теория хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями.

Однако в ряде магнетиков, прежде всего в плёнках ферритов-гранатов, были обнаружены отклонения свойств некоторых ЦМД от обычных. Найдены так называемые жёсткие ЦМД, диаметр которых несколько больше стандартного. Жёсткие ЦМД стабильны в более широком интервале полей, в частности, коллапсируют при большем значении поля, чем обычные. Кроме того, обнаружены гантелевидные домены, подобные ЦМД, но имеющие неправильную форму типа капли с перетяжкой. Свойства таких доменов удалось объяснить, предположив, что они содержат большое число вертикальных блоховских линий одинакового знака. Если число этих линий невелико и расстояние между ними меньше, чем толщина отдельной линии, то они не влияют на статические свойства ЦМД. Если же блоховских линий так много, что расстояние между ними сравнимо с их толщиной, то необходимо учитывать их взаимодействие. Анализ показывает, что блоховские линии одного знака «отталкиваются». Следовательно, их наличие «растягивает» доменную границу и увеличивает диаметр ЦМД. При увеличении поля ЦМД должен сжиматься, однако отталкивание блоховских линий противодействует сжатию; в результате ЦМД коллапсирует в большем поле.

Указанные представления хорошо описываются экспериментами по анализу жёстких ЦМД. Наличие в них большого числа блоховских линий (до 100) непосредственно установлено методом электронной микроскопии.

## § 12.8. Однодоменная структура

Возможно ли существование кристалликов, состоящих только из одного домена? Ответить на этот вопрос можно, решив задачу о том, каким должен быть размер кристаллика, чтобы энергетически выгодным оказалось наличие в нём лишь одного домена.

Рассмотрим две возможные доменные структуры одноосного ферромагнетика, имеющего форму куба со сторонами  $L$ .

1. Куб состоит из одного домена, намагниченного в направлении лёгкого намагничивания (рис. 12.21, а). В этом случае следует учитывать только магнитную энергию

$$W_m = \frac{1}{2} H_{\text{с}} I_s L^3 = \frac{1}{2} N I_s^2 L^3 = \frac{2\pi}{3} I_s^2 L^3,$$

где  $H_{\text{с}}$  — внутреннее поле ( $H_{\text{с}} = NI_s$ );  $N$  — размагничивающий фактор, который для куба, как и для шара, принят равным  $4\pi/3$ ;  $I_s$  — интенсивность спонтанного намагничивания.

2. Куб состоит из четырёх разных доменов (рис. 12.21, б). Два из них намагничены вдоль направления лёгкого намагничивания, а два (замыкающие) — вдоль направления трудного намагничивания. В этом случае магнитная энергия равна нулю ( $W_m = 0$ ), поскольку магнитный поток замкнут и размагничивающий фактор  $N = 0$ . Граничная энергия (энергия переходного слоя) составляет  $\gamma_{\text{гран}} \cdot 2\sqrt{2} L^2$ , где  $\gamma_{\text{гран}}$  — энергия, приходящаяся на  $1 \text{ см}^2$  границы, а  $2\sqrt{2} L^2$  — площадь границ. Энергия магнитной анизотропии двух замыкающих доменов равна  $W_a L^3/2$ , где  $W_a$  — энергия анизотропии, приходящаяся на  $1 \text{ см}^3$ , а  $L^3/2$  — объём замыкающих доменов. Суммарная энергия кристалла  $W_\delta = \gamma_{\text{гран}} \cdot 2\sqrt{2} L^2 + W_a L^3/2$ .

Можно найти такой размер кристалла, при котором энергия образования одного домена в первом случае окажется равной энергии образования четырёх доменов во втором:

$$W_m = W_\delta;$$

$$\frac{2\pi}{3} I_s^2 L^3 = \gamma_{\text{гран}} \cdot 2\sqrt{2} L^2 + W_a \frac{L^3}{2}.$$

Этот «критический» размер легко рассчитать:

$$L_{\text{крит}} = \frac{2\sqrt{2} \gamma_{\text{гран}}}{(2\pi/3) I_s^2 - W_a/2}. \quad (12.17)$$

Так, для кобальта, у которого  $\gamma_{\text{гран}} = 1 \text{ эрг/см}^2$ ,  $W_a = K_1 \cos^2 \alpha$ ,  $K_1 \sim 10^{-6} \text{ эрг/см}^3$ ,  $I_s \sim 10^3 \text{ Гс}$ , величина  $L_{\text{крит}} \sim 10^{-6} \text{ см}$ . Очевидно, что при объёмах, меньших критического, энергетически более выгодной является однодоменная структура.

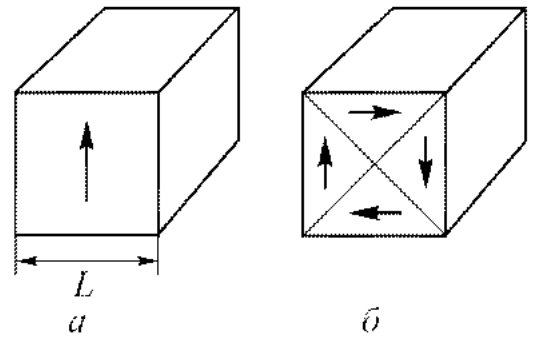


Рис. 12.21. Структура одноосного ферромагнетика, имеющего форму куба, состоящего из одного домена (а) и из четырёх доменов (б)

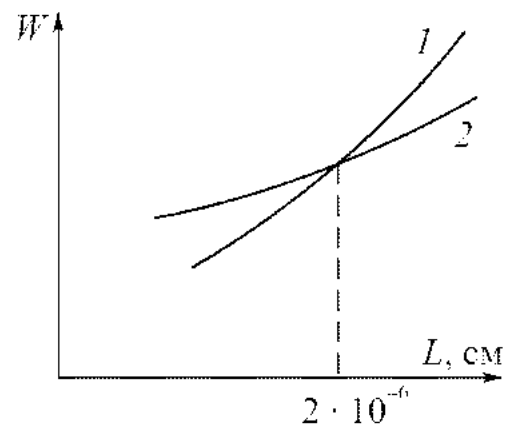


Рис. 12.22. Энергия кубического ферромагнетика, имеющего однодоменную (1) и замкнутую доменную (2) структуру (см. рис. 12.21, а и б соответственно)

На рис. 12.22 графически изображена зависимость энергии ферромагнетика от размеров ребра куба  $L$  для случаев однодоменной структуры и замкнутой системы доменов. Точка их пересечения соответствует критическим размерам кристалла.

Однодоменным может быть и кристалл из ферромагнетика с несколькими направлениями лёгкого намагничивания, например Fe. Только здесь для второго случая следует учитывать граничную магнитоупругую энергию. Размеры однодоменных частиц при этом меньше, чем для одноосного кристалла.

Как мы увидим, ферромагнетики, состоящие из однодоменных частиц, обладают весьма большими коэрцитивными силами. Поэтому в настоящее время они используются для изготовления мощных постоянных магнитов.

## § 12.9. Сверхпарамагнетизм

В § 12.8 было установлено, что при размерах меньших «критического» ферромагнетик становится однодоменным. При этом, если кристаллики не очень вытянуты, вектор намагничивания  $\mathbf{I}_s$  направлен вдоль одного из направлений лёгкого намагничивания.

Рассмотрим гетерогенный сплав, состоящий из высокодисперсных ферромагнитных частиц в диамагнетике. Ферромагнетик имеет одно направление лёгкого намагничивания с константой магнитной анизотропии  $K_1$ . Концентрация этой фазы настолько мала, что её частицы не взаимодействуют между собой. Чтобы повернуть вектор намагничивания частицы в направлении трудного намагничивания, следует затратить энергию  $K_1 v$ , где  $v$  — объём частицы. Размер частицы и её константа анизотропии могут оказаться такими, что при некоторой температуре  $T$  величина тепловой энергии, приходящейся на одну частицу, будет того же порядка, что и энергия анизотропии ( $kT \geq K_1 v$ ). При этом начнётся флуктуация магнитного момента частицы  $M = I_s v$  по направлениям, подобная флуктуациям молекул или атомов парамагнетиков. Отличие заключается в том, что у парамагнетиков флуктуируют магнитные моменты молекул, а в рассматриваемом случае — магнитный момент всей закреплённой частицы.

Магнитный момент ферромагнитной частицы гораздо больше магнитного момента парамагнитной молекулы. При наложении поля благодаря одновременному воздействию поля и тепловой флуктуации коллектив частичек начнёт намагничиваться вдоль направления приложенного поля, подобно парамагнетику, т.е. согласно функции Ланжевена (см. (4.4)):

$$\frac{I}{I_0} = \operatorname{cth} \left( \frac{MH}{kT'} \right) - \frac{kT'}{MH},$$

где  $I$  — намагниченность при данной температуре;  $I_0$  — истинная намагниченность.

Для случая  $\frac{MH}{kT} \ll 1$  получаем

$$\frac{I}{I_0} = \frac{M}{3k} \frac{H}{T} \quad (12.18)$$

(см. § 4.2), а для случая  $\frac{MH}{kT} > 1$  (см. § 4.6) имеем

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{kT}{MH}. \quad (12.19)$$

Рассматриваемые частицы, для которых  $kT \geq K_1 v$ , получили по аналогии с парамагнетиками название сверхпарамагнетиков. Из формул (12.18) и (12.19) следует, что намагниченность  $I$  сверхпарамагнетика однозначно определяется отношением  $H/T$ . Подобное поведение отличается от намагничивания ферромагнетиков, у которых нельзя построить кривую зависимости  $I$  от  $H/T$ . Из рис. 12.23 видно, что эксперимент со сплавом меди, содержащим 2% кобальта, подтверждает сделанное заключение.

Установленное с помощью уравнений (12.18) и (12.19) свойство сверхпарамагнетиков даёт возможность выяснить размеры дисперсионных ферромагнитных частиц, образующихся в дисперсионных сплавах.

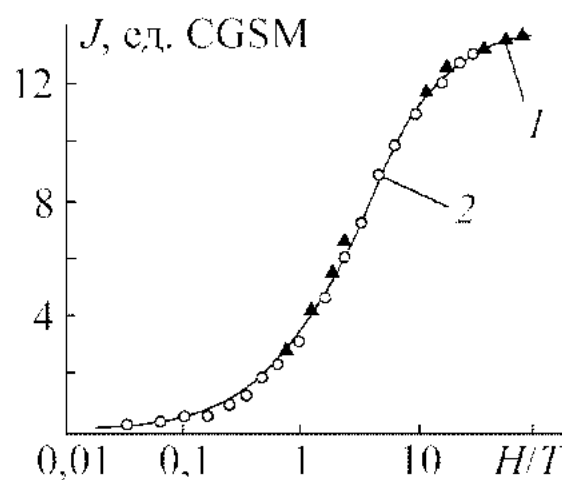


Рис. 12.23. Экспериментальная зависимость намагниченности сплава меди с 2% кобальта при 77 (1) и 300 К (2), от отношения  $H/T$

## КРИВЫЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ

## § 13.1. Два типа процессов намагничивания

Намагничивание ферромагнетика можно целиком описать двумя процессами: 1) намагничиванием за счёт смещения границы между доменами и 2) за счёт вращения вектора намагничивания доменов. Изобразим схематически (без замыкающих областей) ферромагнетик с тремя направлениями лёгкого намагничивания (рис. 13.1, *а*). Этот кристалл имеет три блока доменов. Он полностью размагничен.

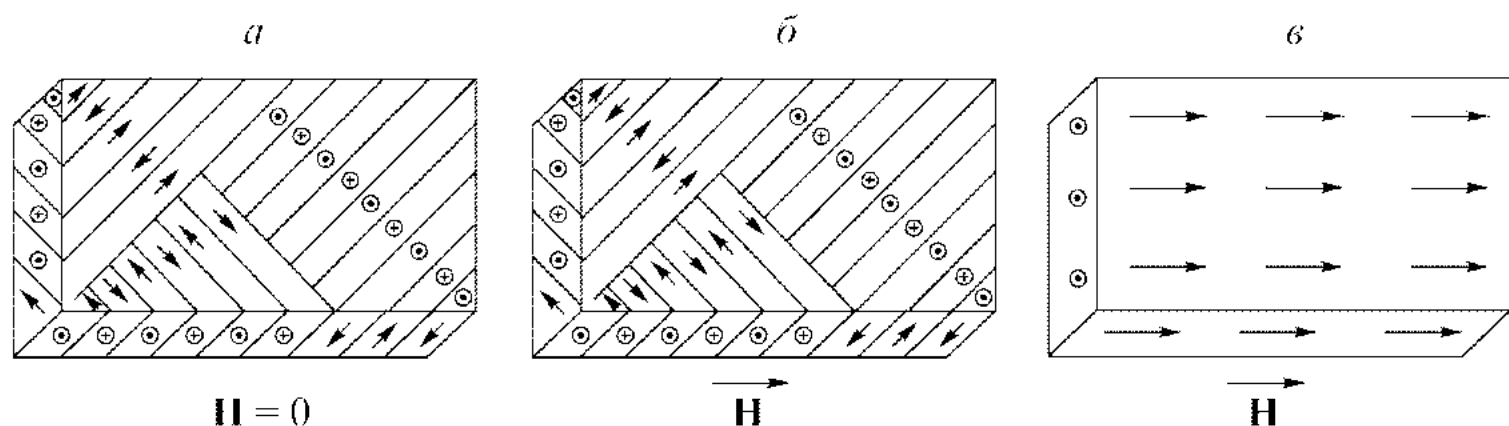


Рис. 13.1. Схема доменной структуры ферромагнетика с тремя направлениями лёгкого намагничивания: *а*) ненамагниченного; *б*) намагниченного в малом поле; *в*) намагниченного до насыщения

Как будет выяснено в дальнейшем, весь ход процесса намагничивания можно представить следующим образом. Если к кристаллу приложить небольшое магнитное поле (рис. 13.1, *б*), магнитные фазы (домены), расположенные под меньшим углом к направлению внешнего поля, будут расти за счёт своих антипараллельных соседей. При этом происходит смещение границ между ними (см. § 12.3). При увеличении намагничивающего поля антипараллельные домены практически «съедаются» «прямыми», а при ещё больших внешних магнитных полях их векторы намагничивания начинают поворачиваться в направлении внешнего поля и наконец совмещаются с ним (рис. 13.1, *в*), т. е. ферромагнетик оказывается намагниченным до насыщения. В некотором интервале полей намагничивание может совершаться одновременно



двумя указанными способами. Первый из них называется процессом смещения, а второй — процессом вращения.

Магнитное состояние размагниченного ферромагнетика можно описать формулой

$$\sum I_s v_i \cos \vartheta_i = 0,$$

где  $v_i$  — объём  $i$ -го домена;  $\vartheta$  — угол между вектором  $\mathbf{I}_s$  и любым зафиксированным направлением.

При включении поля вдоль зафиксированного направления появится намагничивание ферромагнетика  $\Delta I_H$ , причём в общем случае

$$\Delta I_H = I_s \sum \cos \vartheta_i \delta v_i + I_s \sum v_i \delta(\cos \vartheta_i).$$

Первое слагаемое в этой формуле описывает часть намагничивания, идущего за счёт процесса смещения: домены, вектор намагничивания которых составляет острый угол с внешним полем, увеличивают свой объём за счёт антипараллельных. Второе слагаемое выражает намагничивание, происходящее за счёт изменения угла  $\vartheta$ , т.е. за счёт процесса вращения. Иногда удобно дифференциальную восприимчивость разбивать на две части — восприимчивость за счёт процессов смещения и вращения. Обозначим изменение намагниченности за счёт первого из них через  $\Delta I_{\text{смещ}} = I_s \sum \cos \vartheta_i \delta v_i$ , а за счёт второго — через  $\Delta I_{\text{вращ}} = I_s \sum v_i \delta(\cos \vartheta_i)$ . Поскольку дифференциальная восприимчивость  $\kappa_d = dI/dH$ , имеем

$$\frac{dI}{dH} = \left( \frac{dI}{dH} \right)_{\text{смещ}} + \left( \frac{dI}{dH} \right)_{\text{вращ}}, \quad \kappa_d = \kappa_{\text{смещ}} + \kappa_{\text{вращ}}. \quad (13.1)$$

## § 13.2. Начальный участок кривой намагничивания

Начнём изучение кривой намагничивания с так называемого начального участка. Для этого рассмотрим процессы, которые могут вызывать намагничивание в слабых полях. Допустим, что оно идёт за счёт вращения. Возьмём кубический кристалл с тремя направлениями лёгкого намагничивания (например, железо) и будем прикладывать магнитное поле параллельно плоскости (001) под углом  $\delta < 45^\circ$  к направлению лёгкого намагничивания [100]. На рис. 13.2 (сравните с рис. 10.17) приведена соответствующая векторная диаграмма энергии магнитной анизотропии. По мере увеличения внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  вектор намагничивания  $\mathbf{I}_s$  поворачивается от направления [100] на угол  $\varphi$ . Величина последнего определяется минимумом свободной энергии кристалла, т.е. суммы энергии

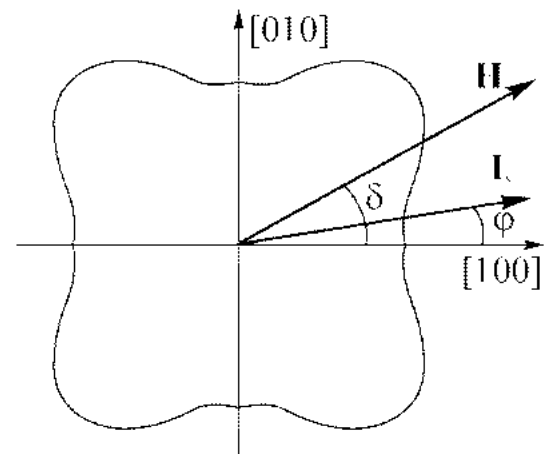


Рис. 13.2. Диаграмма энергии магнитной анизотропии

анизотропии  $W_a$  и энергии внешнего магнитного поля  $W_n$ . Согласно уравнению (10.18), ограничиваясь константами  $K_1$  и  $K_2$ , имеем

$$W_a + W_n = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 - (\mathbf{H}\mathbf{I}_s).$$

Поскольку  $\alpha_1 = \cos \varphi$ ,  $\alpha_2 = \sin \varphi$ ,  $\alpha_3 = 0$ , последнее уравнение можно переписать в виде

$$\begin{aligned} W_a + W_n &= K_1 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi - HI_s \cos(\delta - \varphi) = \\ &= \frac{1}{4} K_1 \sin^2 2\varphi - HI_s \cos(\delta - \varphi), \end{aligned} \quad (13.2)$$

где угол  $\varphi$  определяется минимумом этой энергии, т. е. условием

$$\frac{\partial(W_a + W_n)}{\partial \varphi} = \frac{1}{2} K_1 \sin 4\varphi - HI_s \sin(\delta - \varphi) = 0. \quad (13.3)$$

Так как нашей задачей является исследование процесса намагничивания при слабых магнитных полях, при которых угол поворота вектора намагничивания  $\varphi$  мал, уравнению (13.3) можно придать вид

$$2K_1\varphi - HI_s \sin \delta = 0,$$

откуда

$$\varphi = \frac{HI_s}{2K_1} \sin \delta. \quad (13.4)$$

Обычно намагниченность измеряют вдоль направления прикладываемого внешнего магнитного поля. При  $H = 0$  намагничивание всего кристалла  $I = 0$ , в то время как каждый домен в отдельности намагничен до насыщения ( $I_s$ ). Как видно из рис. 13.2, до начала вращения составляющая  $I_0$  в направлении намагничивающего поля  $\mathbf{H}$  вектора намагниченности домена  $\mathbf{I}_s$  равна  $I_0 = I_s \cos \delta$ , а при повороте на угол  $\varphi$

$$I_n = I_s \cos(\delta - \varphi);$$

таким образом, изменение намагниченности этого домена ( $\Delta I = I_n - I_0$ )

$$\Delta I = I_s(\cos(\delta - \varphi) - \cos \delta) = I_s(\cos \delta \cos \varphi + \sin \delta \sin \varphi - \cos \delta).$$

При малых углах поворота  $\varphi$  имеем

$$\Delta I_n = I_s \sin \delta \varphi. \quad (13.5)$$

Теперь нетрудно подсчитать начальную магнитную восприимчивость кристалла за счёт процесса вращения:

$$\chi_{0 \text{ вращ}} = \frac{\Delta I_n}{H}.$$

Согласно уравнению (13.4) поле  $H = \frac{2K_1\varphi}{I_s \sin \delta}$ . Тогда

$$\kappa_{0\text{вращ}} = \frac{I_s^2 \sin^2 \delta}{2K_1}, \quad (13.6)$$

а для угла  $\delta = 45^\circ$

$$\kappa_{0\text{вращ}} = \frac{I_s^2}{4K_1}. \quad (13.7)$$

Произведём расчёт начальной восприимчивости для железа и никеля.

Для железа  $I_s = 1700$  Гс,  $K_1 = 4 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>, откуда  $\kappa_{0\text{вращ}} < 2$ .

Для никеля  $I_s = 500$  Гс,  $|K_1| \approx 5 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>3</sup>, следовательно,  $\kappa_{0\text{вращ}} < 5$ .

Из опыта известно, что у железа начальная восприимчивость  $\kappa_0 \sim 10^4 \div 10^2$ , а у никеля  $\kappa_0 \sim 10^2 \div 10$ . Таким образом, процесс вращения не обеспечивает наблюдаемой величины их начальной восприимчивости. Обычно все ферромагнитные материалы делятся на магнитно-мягкие и магнитно-жесткие. К первым относятся ферромагнетики с большой магнитной восприимчивостью и малой коэрцитивной силой, ко вторым — ферромагнетики с большой коэрцитивной силой; магнитная восприимчивость у них невелика. Приведённые расчёты и некоторые дополнительные соображения и эксперименты показывают, что у железа, никеля и других магнитно-мягких материалов начальная восприимчивость в основном определяется процессом смещения, а у магнитно-жестких — процессом вращения.

### § 13.3. Обратимые и необратимые процессы смещения границ

В гл. 12 мы рассматривали доменную структуру идеального кристалла, поэтому исходили только из минимума суммы энергий анизотропии, обменной и магнитной. В действительности же, определяя структуру доменов и расположение границ между ними, следует учитывать также упругую энергию, энергию рассеяния магнитного поля у различных дефектов, микронеоднородности материала и т. д.

Рассмотрим 180-градусную границу. Пусть переходная область — граничная зона — лежит в плоскости  $yOz$  (рис. 13.3, а). Приходящаяся на единицу поверхности энергию переходной области (см. § 12.2) с учётом возможных флуктуаций и дефектов можно представить как функцию координат:  $\gamma = f(x)$  (рис. 13.3, б). Кривая на рис. 13.3, в изображает градиент энергии  $d\gamma/dx$  граничного слоя вдоль оси  $x$ .

Если вдоль оси  $z$  приложить магнитное поле, граница сместится так, что объём магнитной фазы, совпадающей по направлению с внешним полем, увеличится, а объём антипараллельной фазы уменьшится.

Новое условие равновесия определяется из следующих соображений. Если плоскость границы  $yOz$  при наложении поля  $H$  сместится на  $\delta x$ , то магнитная энергия в объёме  $yz\delta x$ , благодаря перемагничиванию, уменьшится на  $2HI_s yz\delta x$ . Эта энергия пойдёт на работу  $\frac{d\gamma}{dx} yz\delta x$  перемещения границы, т. е.

$$2HI_s \delta x = \frac{d\gamma}{dx} \delta x. \quad (13.8)$$

Хотя при наложенном поле новое положение границы и новые размеры доменов соответствуют минимуму энергии (этим определяется величина смещения  $\delta x$ ), сама граница — переходный слой — теперь обладает бóльшим запасом свободной энергии, чем при отсутствии магнитного поля. Если новому минимуму свободной энергии соответствует смещение  $\delta x < OA$  (рис. 13.3, в), то после снятия внешнего магнитного поля граница сместится на прежнее место — в точку  $O$ . Это приведёт к восстановлению первоначального магнитного состояния, например к размагничиванию.

Рис. 13.3. Плоскость расположения граничной зоны (а). Зависимость энергии (б) и градиента энергии (в) переходного слоя от координат

Смещение границы может осуществляться обратимо только до наложения «критического» поля, которое смещает её на величину  $OA$  к месту максимального градиента энергии граничного слоя. Если же внешнее поле вызывает смещение  $\delta x = OA$ , то без увеличения последнего происходит дальнейшее смещение границы до точки  $C$ , в которой градиент энергии такой же, как и на расстоянии  $OA$  от первоначального положения. Перемещение от  $A$  до  $C$ , происходящее без увеличения магнитного поля, называется скачком Баркгаузена. Если после подобного намагничивания поле вновь уменьшить до нуля, граница не сможет сама переместиться в первоначальное положение  $O$ , а остановится в некоторой точке  $B$  с минимумом энергии. Размеры соседних доменов (фаз) теперь окажутся разными. Фаза, состоящая из доменов, намагниченных в направлении поля, увеличится за счёт фазы, состоящей из доменов, намагниченных антипараллельно. Для каждой пары соседних доменов изменение составит  $2\delta x$ . В результате появится остаточная намагниченность

$$I = 2I_s \frac{\delta x}{d_0}, \quad (13.9)$$

где  $d_0$  — ширина домена. Описанный процесс называется необратимым смещением и является одной из причин гистерезиса.

Из приведённой схемы намагничивания за счёт смещения границы можно заключить, что чем меньше градиент энергии  $d\gamma/dx$ , тем боль-

шее смещение границы произойдёт при данном намагничивающем поле. Величина смещения границы определяет намагничённость образца, а следовательно, и его восприимчивость. В материалах с малым градиентом энергии магнитная восприимчивость может достигать больших значений. В начальной части кривых намагничивания наблюдаются обратимые намагничивания, соответствующие обратимому смещению границы. Обратимое смещение границы в ненамагниченном ферромагнетике при  $H \rightarrow 0$  определяет величину начальной восприимчивости так называемых мягких материалов (см. § 13.2).

Действительно, в формуле (13.8) размерностью  $HI_s$  является эрг/см<sup>3</sup> или дин/см<sup>2</sup>, т.е. эту величину можно представить как давление  $P$ , производимое полем  $H$  на стенку домена (рис. 13.3). Со стороны стенки домена ему противодействует квазиупругая сила, пропорциональная величине смещения границы  $\delta x$ , т.е. можно записать  $P = D\delta x$ , где  $D$  — квазиупругий коэффициент, или  $HI_s = D\delta x$  ( $D$  — пропорционален градиенту  $d\gamma/dx$ ). Отсюда находим величину смещения границы:  $\delta x = HI_s/D$ . Намагничивание образца даётся формулой (13.9). Таким образом, начальная восприимчивость  $\kappa_0$  за счёт процесса смещения равна

$$\kappa_0 = \frac{I}{H} = \frac{2I_s\delta x}{Hd_0} = \frac{2I_s^2}{Dd_0}. \quad (13.10)$$

Сравнивая её с начальной восприимчивостью за счёт процесса вращения (13.7), мы видим, что намагничивание при малых полях определяется соотношением  $Dd_0$  и величиной  $K_1$ . При  $K_1 \gg Dd_0$  оно идёт за счёт процесса смещения, а в случае  $Dd_0 \gg K_1$  — за счёт вращения. Конечно, при  $K_1 \sim Dd_0$  намагничивание может идти одновременно за счёт обоих процессов [145].

Интервалу полей, при которых происходят скачки Баркгаузена, соответствует в основном крутая часть кривой намагничивания (см. рис. 7.1). В неё дают вклад обратимые и необратимые процессы намагничивания. Соответственно дифференциальная восприимчивость состоит из обратимой и необратимой восприимчивости.

Процесс смещения 90-градусной границы описывается принципиально так же, как и 180-градусной. Однако при этом приходится учитывать возникающую магнитоупругую энергию, которая делает его более трудным, чем при смещении 180-градусной границы.

Обратимая часть кривой намагничивания достаточно точно описывается эмпирической формулой Релея:

$$\kappa = \kappa_0 + \nu H,$$

где  $\kappa_0$  — начальная восприимчивость, а  $\nu = d\kappa/dH = \text{const}$ , или

$$I = \kappa_0 H + \nu H^2.$$

Полученные с её помощью результаты хорошо согласуются с экспериментальными; поэтому она удобна при практических расчётах.

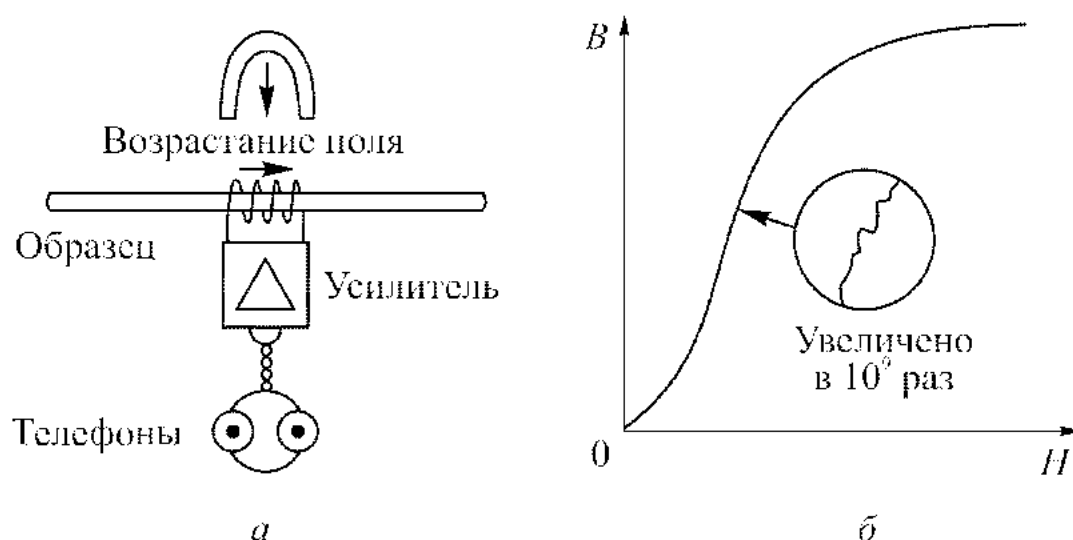


Рис. 13.4. Скачки Баркгаузена: а) схема наблюдения; б) кривая намагничивания

Скачки Баркгаузена хорошо экспериментально наблюдать при медленном увеличении намагничивающего поля. На рис. 13.4, а приведена простая схема подобного эксперимента. При медленном приближении магнита к образцу последний намагничивается. При малых полях намагничивание осуществляется обратимым и необратимым смещением границы. Обратимое перемещение происходит плавно, а необратимое (скачки Баркгаузена) — быстрым самопроизвольным скачком границы, что приводит к резкому увеличению намагниченности на  $\Delta I$ . Образец окружён индукционной катушкой, в которой при резких скачках намагничивания возникает ЭДС, вызывающая слабый треск («шорох») в телефонной трубке. На рис. 13.4, б изображена кривая намагничивания со значительно увеличенным отдельным её участком. Скачки Баркгаузена можно наблюдать и при помощи катодного осциллографа. На величину магнитной восприимчивости, особенно начальной, существенно влияет предыстория материала, в частности способ размагничивания.

В табл. 13.1 приводятся величины начальной магнитной проницаемости некоторых ферромагнетиков.

Таблица 13.1

Ферромагнетик	$\mu_0$	$\lambda_s$
Сплав Fe–Ni–Cu–Mo	50 000	$\lambda_s < 5 \cdot 10^{-7}$  $\lambda_s$ — очень мало
Сендаст (85 % Fe; 9,62 % Si; 5,38 % Al)	35 000	
Армко-железо	20 000	
Пермаллой (78,5 % Ni, 3,8 % Mo)	20 000	
Пермаллой (45 % Ni)	2700	
Кремнистое железо (4 % Si)	600	
Электролитическое железо	140	
Никель (чистый)	26,1	

## § 13.4. Обратимые процессы вращения. Теория Акулова

Начальный участок кривой намагничивания для так называемых мягких магнитных материалов в основном обусловлен процессом смещения. Его завершение должно приводить к насыщению вдоль одной из осей лёгкого намагничивания, ближайшей к направлению приложенного магнитного поля. Полное техническое насыщение за счёт процесса смещения может быть достигнуто только в том случае, когда внешнее поле приложено вдоль одного из направлений лёгкого намагничивания. В противном случае дальнейшее увеличение внешнего поля вызывает вращение векторов намагничивания, заканчивающееся только тогда, когда они установятся параллельно внешнему полю. Конечно, при намагничивании за счёт процесса вращения может частично продолжаться и намагничивание за счёт процесса смещения. В некоторых случаях оба процесса могут сосуществовать вплоть до насыщения (например, при больших внутренних механических напряжениях, при большом количестве включений, для гетерогенного сплава). На рис. 10.5 хорошо прослеживается разграничение процессов смещения (крутые части кривых намагничивания) и вращения (пологие части) для железа в направлениях  $[110]$  и  $[111]$  и для никеля в направлениях  $[100]$  и  $[110]$ .

Для того чтобы разобраться в процессе намагничивания за счёт вращения, рассмотрим несколько частных случаев намагничивания монокристаллов, имеющих форму проволоки и лишённых каких-либо внутренних напряжений. Если проволока достаточно длинная, в ней отсутствует размагничивающее поле и, следовательно, связанная с ним свободная энергия. По-видимому, при заданных условиях связь интенсивности намагничивания с намагничивающим полем  $H$  будет определяться минимумом суммы энергий магнитной анизотропии ( $W_a$ ) и магнитного поля ( $W_H$ ). Рассмотрим кривые намагничивания монокристаллических железных проволок, оси которых совпадают с осями  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$  кристаллов.

1. Пусть ось монокристаллической проволоки совпадает с тетрагональным направлением  $[100]$ , а магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль этой оси. Направляющие косинусы внешнего поля равны  $h_1 = 1$ ;  $h_2 = h_3 = 0$  соответственно. В монокристалле железа имеется шесть магнитных фаз. Обозначим их концентрации через  $n_i$ , а концентрации фаз с антипараллельными направлениями векторов интенсивности намагничивания пометим одинаковыми индексами  $i$ , но одну из них будем отмечать чёрточкой сверху ( $\bar{n}_i$ ). Благодаря большому размагничивающему фактору в направлениях  $[010]$  и  $[001]$  концентрации магнитных фаз в них равны нулю, т.е.  $\bar{n}_2 = n_2 = \bar{n}_3 = n_3 = 0$ . Концентрации магнитных фаз, векторы намагничивания которых параллельны и антипараллельны оси проволоки (т.е. кристаллической оси  $[100]$ ), равны между собой:  $n_1 = \bar{n}_1 = 1/2$ . В этом случае мы имеем магнит-

ную текстуру благодаря форме образца. Термин «магнитная текстура» означает, что векторы намагничивания  $\mathbf{I}_s$  всех доменов направлены вдоль одной прямой. Естественно, что весь процесс намагничивания совершается только за счёт смещения и к моменту насыщения  $n_1 = 1$ . Процесс вращения при таком намагничивании полностью отсутствует (см. рис. 10.5).

2. Пусть ось монокристаллической проволоки совпадает с кристаллографическим направлением  $[110]$  и в этом же направлении прикладывается магнитное поле (рис. 13.5). Тогда направляющие косинусы поля

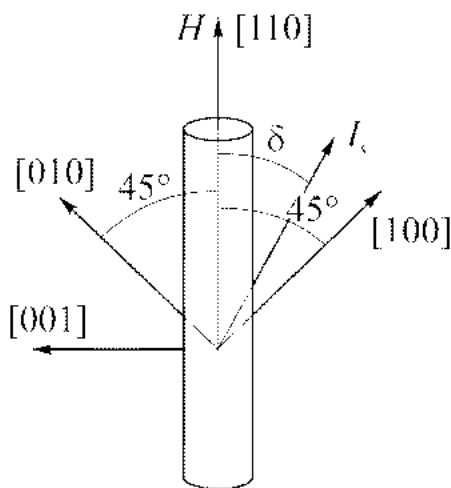


Рис. 13.5. Схема процесса вращения в монокристаллическом цилиндре

по отношению к кристаллографическим направлениям  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  равны  $h_1 = h_2 = 1/\sqrt{2}$ ;  $h_3 = 0$ . Очевидно, что благодаря большому размагничивающему фактору в направлении  $[001]$ , которое перпендикулярно оси проволоки, концентрации фаз с вектором намагничивания, имеющим это направление, равны нулю:  $n_3 = \bar{n}_3 = 0$ . После завершения процесса смещения концентрации магнитных фаз, у которых векторы намагничивания направлены вдоль  $[100]$  и  $[010]$ , благодаря их одинаковому расположению относительно намагничивающего поля (под углом  $45^\circ$ ) одинаковы:  $n_1 = n_2 = 1/2$ . Дальнейшее намагничивание при увеличении магнитного поля будет осу-

ществляться за счёт процесса вращения; при этом смещение вектора намагничивания  $\mathbf{I}_s$  происходит в плоскости  $(001)$ .

Поскольку векторы интенсивностей намагничивания  $\mathbf{I}_s$  в обеих фазах с концентрациями  $n_1$  и  $n_2$  расположены симметрично относительно внешнего намагничивающего поля, можно в дальнейшем весь расчёт вести для одной фазы, условно положив её концентрацию  $n_1 = 1$ , а  $n_2 = 0$ .

К концу процесса смещения угол  $\delta$  между вектором намагничивания  $\mathbf{I}_s$  и внешним полем окажется равным  $45^\circ$  (рис. 13.5). При дальнейшем намагничивании за счёт процесса вращения он будет уменьшаться и к моменту технического насыщения достигнет значения  $\delta = 0$ . Для любого заданного намагничивающего поля полная свободная энергия проволоки определяется суммой

$$W_a + W_H = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 - HI_s \cos \delta, \quad (13.11)$$

а поскольку для рассматриваемого случая  $\alpha_3 = 0$ , имеем

$$W_a + W_H = K_1\alpha_1^2\alpha_2^2 - HI_s \cos \delta, \quad (13.12)$$



где

$$\alpha_1 = \cos(45^\circ - \delta) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \delta + \sin \delta),$$

$$\alpha_2 = \cos(45^\circ + \delta) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \delta - \sin \delta).$$

Тогда

$$W_a + W_H = \frac{K_1}{4} (\cos^2 \delta - \sin^2 \delta)^2 - HI_s \cos \delta =$$

$$= \frac{K_1}{4} (2 \cos^2 \delta - 1)^2 - HI_s \cos \delta. \quad (13.13)$$

Интенсивность намагничивания  $I$  вдоль поля определяется соотношением  $I = I_s \cos \delta$ . Введём понятие относительного намагничивания:

$$\frac{I}{I_s} = \cos \delta = j. \quad (13.14)$$

Тогда выражение для полной энергии примет вид

$$W_a + W_H = \frac{K_1}{4} (2j^2 - 1)^2 - HI_s j. \quad (13.15)$$

Поскольку для каждого значения поля  $H$  устанавливается такая относительная намагниченность  $j$ , при которой полная энергия удовлетворяет условию минимума, т. е.  $\frac{d(W_a + W_H)}{dj} = 0$ , получаем

$$H = \frac{2K_1}{I_s} (2j^2 - 1)j. \quad (13.16)$$

Зависимость (13.16) приведена на рис. 13.6. Её вид объясняется тем, что уравнение (13.16) отражает только процесс вращения. Сейчас нас интересует лишь часть ветви  $CB$  или, при наложении обратного поля,  $HK$ .

Аналогично можно получить часть кривой, обусловленную обратным процессом вращения при намагничивании железа вдоль кристаллографического направления  $[111]$ . (Более подробно вид этой зависимости будет рассматриваться в гл. 14.)

Исходя из рассмотренной схемы, можно объяснить некоторые особенности кривых намагничивания монокристаллов железа в различных кристаллографических направлениях (рис. 13.7). В направлении лёгкого намагничивания типа  $[100]$  насыщение ( $I_s = 1600$  Гс) достигается при малом намагничивающем поле. При намагничивании вдоль кристаллографической оси типа  $[110]$  максимальное значение намагниченности за счёт процесса смещения (вертикальная часть кривой) можно найти, взяв проекцию намагниченности насыщения с ближайшего направления лёгкого намагничивания на ось  $[110]$ , т. е.  $I = I_s \cos 45^\circ = I_s / \sqrt{2} = 1140$  Гс, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 13.7). Дальнейшая наклонная часть кривой отражает намагниченность за счёт вращения, причём и здесь теоретическая и экспериментальная кривые достаточно точно совпадают.

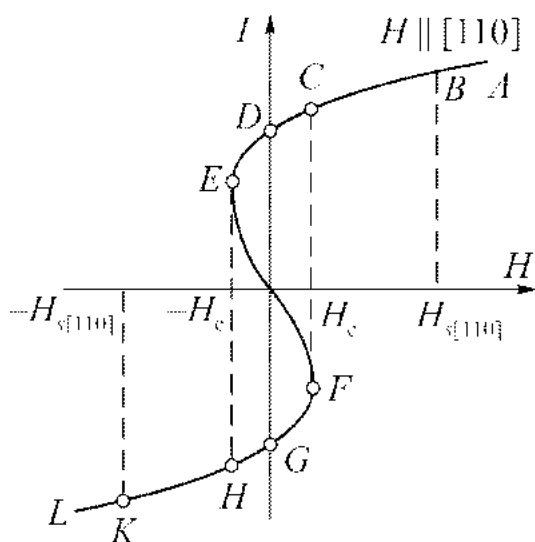


Рис. 13.6. Кривая намагничивания, отвечающая формуле (13.16)

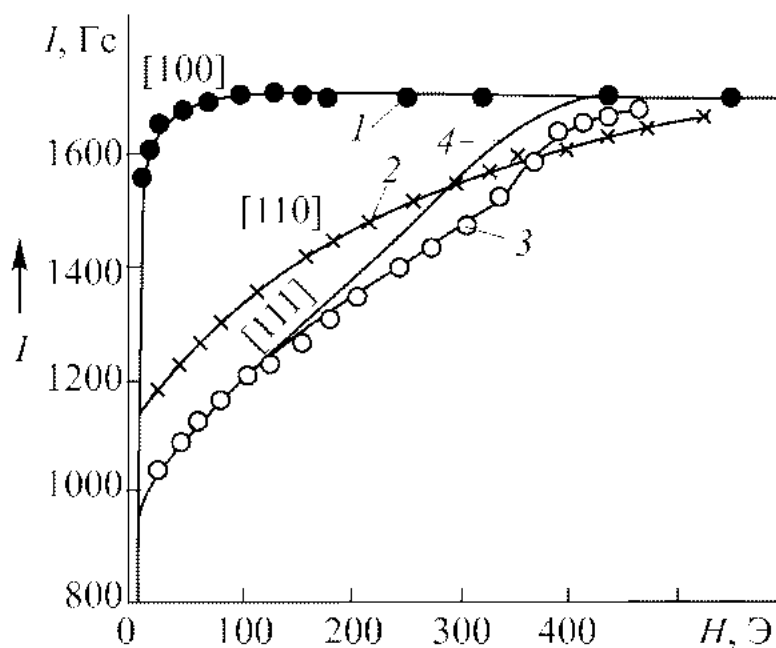


Рис. 13.7. Кривые намагничивания монокристалла Fe ( $T = 5^\circ\text{C}$ ) по данным: 1 — Хонда; 2 — Мазумота; 3 — Кайя; 4 — теоретические кривые

Аналогично можно описать намагничивание монокристалла железа вдоль направления  $[111]$ . Крутая часть кривой намагничивания (за счёт процесса смещения) достигает максимального значения  $I = I_s/\sqrt{3} = 920$  Гс, а последующая наклонная часть характеризует процесс вращения. Первая из них хорошо согласуется с экспериментом, а вторая несколько расходится с ним в верхней своей части (рис. 13.7).

Характер кривых намагничивания монокристалла кобальта в направлении лёгкого намагничивания и в перпендикулярном к нему направлении также нетрудно объяснить. Действительно, поскольку кобальт имеет лишь одно направление лёгкого намагничивания, приложение поля в этом направлении вызывает намагничивание только за счёт процесса смещения. Поэтому насыщение достигается при сравнительно малых полях. Приложение же поля в направлении, перпендикулярном к направлению лёгкого намагничивания, вызывает намагничивание только за счёт процесса вращения. Поэтому соответствующая кривая уже от малых полей идёт довольно полого и насыщение из-за большой константы анизотропии достигается при весьма больших полях — около 10 000 Э (см. рис. 10.5).

С помощью рассмотренной схемы легко понять и характер кривых намагничивания никеля в различных кристаллографических направлениях.

Мы рассмотрели кривые намагничивания монокристаллических ферромагнетиков. Для поликристаллов подобный расчёт, конечно, сложнее. Приведённую выше схему можно применить для так называемых магнитно-текстурированных поликристаллических ферромагнетиков.

### § 13.5. Влияние упругих напряжений на намагничивание ферромагнетиков

До сих пор мы рассматривали ход кривых намагничивания при условии, что упругие механические напряжения очень малы, а следовательно, обусловленная ими энергия значительно меньше, чем энергия магнитной анизотропии, т.е.  $K_1 \gg \lambda\tau$ . Рассмотрим теперь случай, когда ферромагнетик подвергается сильным упругим напряжениям ( $\lambda\tau \gg K_1$ ). Тогда его свободная энергия в основном определяется следующим уравнением (сравните с уравнениями (10.25), (10.26) и (10.28)):

$$W_{\tau H} = -\frac{3}{2} \lambda_s \tau \left( \cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right) - H I_s \cos \varphi, \quad (13.17)$$

где  $\varphi$  — угол между  $\mathbf{I}_s$  и  $\boldsymbol{\tau}$  (поле  $\mathbf{H}$  параллельно  $\boldsymbol{\tau}$ ).

Соотношение между намагниченностью  $I$  и полем  $H$  определяется из условия минимума энергии (13.17):

$$\frac{dW_{\tau H}}{d\varphi} = 3\lambda_s \tau \cos \varphi \sin \varphi + H I_s \sin \varphi = 0,$$

откуда

$$\cos \varphi = -\frac{H I_s}{3\lambda_s \tau}, \quad (13.18)$$

а поскольку интенсивность намагничивания вдоль поля равна

$$I = I_s \cos \varphi,$$

где  $\varphi$  — угол между вектором спонтанного намагничивания и полем, уравнение (13.18) принимает вид

$$I = -\frac{I_s^2 H}{3\lambda_s \tau}. \quad (13.19)$$

Магнитная восприимчивость при этом будет постоянной величиной:

$$\kappa = \frac{I}{H} = -\frac{I_s^2}{3\lambda_s \tau}. \quad (13.20)$$

Интенсивность намагничивания  $I$  имеет тот же знак, что и намагничивающее поле  $H$ . Поэтому формулы (13.19) и (13.20) применимы при условии  $\lambda_s < 0$  и  $\tau > 0$  (или  $\lambda_s > 0$  и  $\tau < 0$ ). В первом случае имеет место растяжение, а во втором — сжатие. Кривые намагничивания в обоих случаях имеют форму наклонных прямых. Намагничивание, как видно из рисунков 11.14, б и 11.15, з,

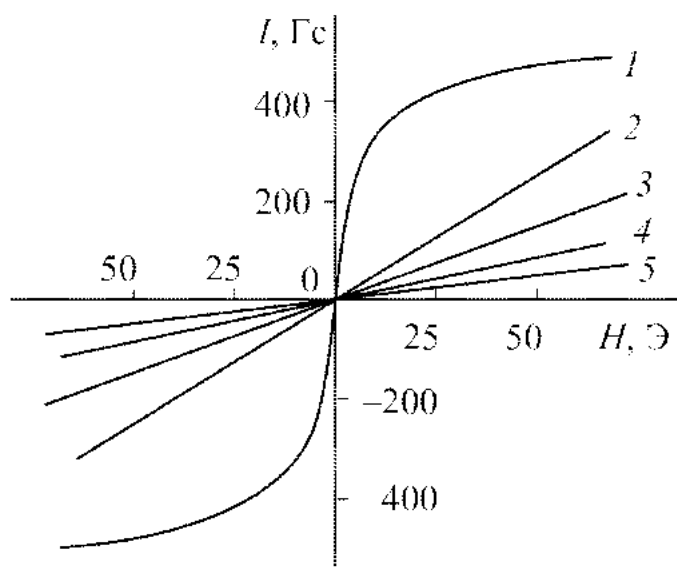


Рис. 13.8. Влияние упругого растяжения на кривые намагничивания поликристаллического Ni:  $\tau = 0$  кг/мм<sup>2</sup> (1); 6,5 (2); 13 (3); 19,5 (4); 33 (5)

с самого начала идёт за счёт процессов вращения. На рис. 13.8 приведены кривые намагничивания никеля при различных растягивающих усилиях. Чем больше напряжение, тем более полого идут прямые, что полностью соответствует нашему выводу.

### § 13.6. Эффект Гопкинсона

Из формулы (13.16) следует, что при очень малом значении константы анизотропии  $K_1$  насыщение за счёт процесса вращения может быть достигнуто при достаточно малых полях. Этот процесс может происходить в поликристаллах даже легче, чем намагничивание за счёт смещения.

Обычно константа анизотропии зависит от температуры гораздо резче, чем техническое насыщение  $I_s$  (см. рисунки 10.18–10.20).

Например, для железа при  $700^\circ\text{C}$   $K_1$  уже практически равна нулю, в то время как  $I_s$  ещё составляет около 50% от истинной намагниченности  $I_0$ . Поэтому при указанной температуре насыщение поликристаллических образцов достигается при существенно меньших напряжённостях полей, чем при комнатной. На рис. 13.9 приведена температурная зависимость намагничивания железа при различных полях. Напряжённости 10000 Э практически достаточно для того, чтобы получить техническое насыщение при любых температурах. Выше  $700^\circ\text{C}$  при всех указанных на рис. 13.9 полях имеет место техническое насыщение. С приближением к точке Кюри намагниченность возрастает, причём тем резче, чем меньше напряжённость поля. Увеличение намагниченности и восприимчивости вблизи точки Кюри называется эффектом Гопкинсона. Как видно из

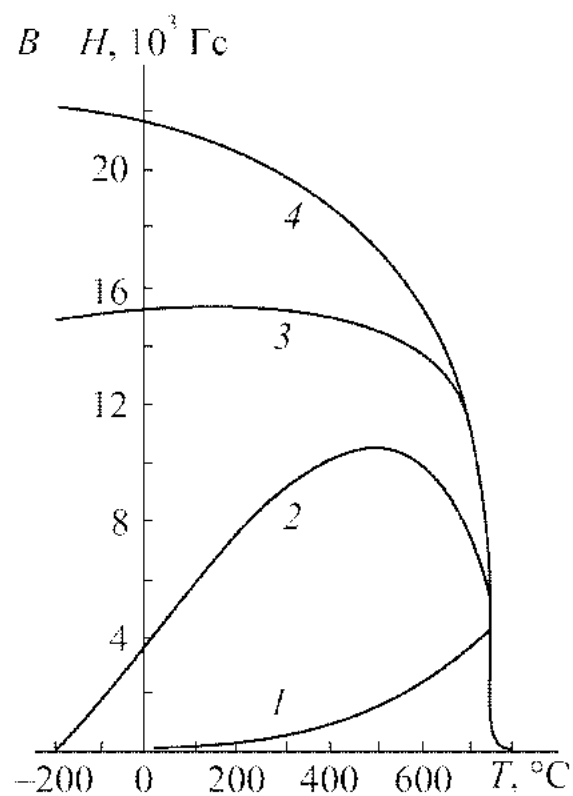


Рис. 13.9. Температурная зависимость намагниченности  $B_0$  при полях 0,5 Э (1); 2 (2); 20 (3) и 1000 (4)

рис. 13.9, при полях 2 и 0,5 Э рост магнитной индукции начинается даже при  $-200^\circ\text{C}$ , что естественно, поскольку уже при этой температуре  $K_1$  падает с её ростом быстрее, чем  $I_s$  (см. рис. 10.18).

В случае, когда температурный ход энергии анизотропии примерно такой же, как и температурный ход технического насыщения (например, у бариевого и стронциевого ферритов), эффект Гопкинсона отсутствует [100].

## МАГНИТНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС

### § 14.1. Причины и типы гистерезиса

В предыдущей главе при объяснении хода кривых намагничивания рассматривались ферромагнетики, у которых магнитные моменты изначально равномерно распределены между всеми магнитными фазами. Подобное состояние достигается нагреванием ферромагнетика выше точки Кюри и последующим его охлаждением.

Часто ферромагнетик размагничивают не охлаждением от точки Кюри, а плавным уменьшением переменного магнитного поля до нуля. Хотя при этом образец и оказывается полностью размагниченным, в нём отсутствует равномерное распределение векторов намагниченности по всем направлениям лёгкого намагничивания. Векторы намагниченности в основном расположены в том направлении лёгкого намагничивания, которое составляет наименьший угол с приложенным размагничивающим полем. Образец оказывается частично магнитно-текстурированным, а его кривая намагничивания соответствует особому магнитному состоянию.

Ферромагнетик, который хотя бы раз был намагничен, в дальнейшем намагничивается и перемагничивается уже не по основной кривой, а по так называемой петле гистерезиса.

Гистерезисные циклы, полные и частичные, совершаются благодаря необратимым процессам намагничивания. Согласно классификации Кондорского существует три основные причины гистерезиса.

1. Гистерезис, обусловленный задержкой смещения границ между доменами.
2. Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания.
3. Гистерезис, обусловленный необратимым процессом вращения.

### § 14.2. Гистерезис, обусловленный задержкой смещения границ между доменами

В § 13.3 рассматривались необратимые процессы смещения границ при намагничивании. На рис. 13.3 приведён случай, когда при наложении некоторого внешнего поля  $H$  граница из положения  $O$

переходит в положение  $C$ . Если поле вновь уменьшить до нуля, то благодаря наличию потенциальной ямы граница не сможет вновь сместиться в первоначальное положение  $O$ , а остановится в некоторой точке  $B$ . Размеры соседних доменов при этом окажутся разными, что и обусловит наличие остаточной намагниченности. Для того чтобы переместить границу в положение  $O$ , а следовательно, размагнитить образец, необходимо приложить некоторое поле  $H_0$  обратного направления. Величина критического поля дается уравнением

$$H_0 = \frac{1}{2I_s} \left( \frac{d\bar{\gamma}}{dx} \right)_{\max}, \quad (14.1)$$

где черта над дробью означает среднее значение градиента энергии  $d\gamma/dx$  по граничной поверхности, а индекс «max» отвечает максимальному из имеющихся на пути обратного перемещения границы градиенту граничной энергии.

Градиент энергии поверхностного слоя вдоль направления его перемещения может зависеть от: а) градиента внутренних напряжений в этом направлении и б) изменения размера поверхности переходного слоя, возникающего, например, в результате обтекания препятствия из постороннего вещества или пустоты.

Кондорский рассмотрел первый случай в своей теории напряжений и показал, что если градиент граничной энергии определяется в основном внутренними напряжениями, то, учитывая (10.25), можно записать

$$\frac{d\gamma}{dx} \sim \lambda_s \delta \frac{\partial \tau}{\partial x}, \quad (14.2)$$

где  $\delta$  — толщина переходного слоя. Тогда для величины критического поля (см. (14.1)) имеем

$$H_0 \sim \frac{\lambda_s \delta}{2I_s} \left( \frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{\max}. \quad (14.3)$$

Теория «напряжений» Кондорского качественно подтверждается для материалов с малой коэрцитивной силой, т.е. для так называемых мягких магнитных материалов.

Второй случай был рассмотрен Керстеном в теории включений. В этом случае в (14.1) вместо  $\gamma$  следует подставлять  $\gamma \bar{s}$ , где  $\bar{s}$  — средняя величина площади граничной поверхности. Согласно теории включений критическое поле принимает вид

$$H_0 = \frac{\gamma}{2I_s \bar{s}} \left( \frac{\partial s}{\partial x} \right)_{\max}. \quad (14.4)$$

По-видимому, чем больше посторонних включений имеет интересующий нас образец ферромагнетика, тем большим должен быть градиент  $\partial s/\partial x$  и тем, следовательно, большим окажется критическое поле  $H_0$ .

В обоих рассмотренных случаях величина критического поля соответствует коэрцитивной силе  $H_c$  образцов ферромагнетиков, поскольку границы смещаются в такое положение, при котором их намагниченность становится равной нулю. Во втором случае для более точного вычисления коэрцитивной силы следует, конечно, учесть, что на поверхности включений появляются магнитные полюса и связанные с ними поля рассеяния (см. рис. 12.20). Эта задача была решена Кондорским и Неелем.

### § 14.3. Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания

В § 12.2 было выяснено, что при намагничивании домены, у которых вектор  $I_s$  почти параллелен  $H$ , растут за счёт антипараллельных доменов. При намагничивании до насыщения антипараллельные домены или полностью исчезают, или остаются только их «зародыши». Подобную структуру при намагничивании сплава Fe–Si наблюдал Шур [168] (рис. 14.1). Под зародышем домена мы будем понимать домен (обычно

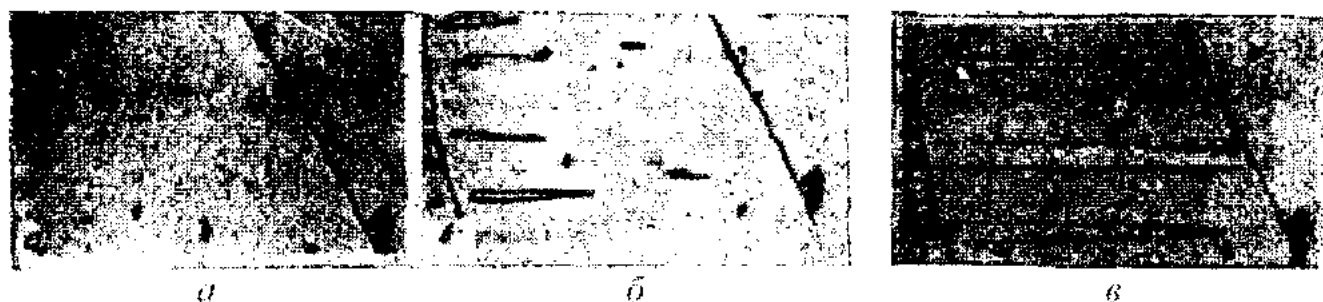


Рис. 14.1. Возникновение замыкающих доменов и их рост при убывании напряжённости магнитного поля: а) вблизи насыщения; б, в) при постепенном уменьшении поля

имеющий вид клина), размеры которого значительно меньше, чем у основных доменов.

Экспериментальные данные и теория показывают, что при уменьшении намагничивающего поля после достижения насыщения рост зародышей, а тем более их возникновение затруднены, что сказывается на форме петли гистерезиса и величине коэрцитивной силы. Степень трудности возникновения зародыша и его роста зависит от размеров, формы и состояния ферромагнетика (предыстории, напряжённого состояния и т. д.).

Сикстус в 1931 г. и Мирошниченко в 1940 г. детально наблюдали процесс зарождения и роста зародыша на тонкой проволоке из пермаллоя 69 (Ni — 69%, Fe — 31%), находящейся под напряжением  $11 \text{ кг/мм}^2$ . Схема установки приведена на рис. 14.2, где  $AB$  — исследуемая натянутая проволока, помещённая в намагничивающий соленоид  $C$ ,  $D$  — короткий соленоид, с помощью которого можно создать дополнительное поле на небольшом участке проволоки,  $E$  и  $F$  —

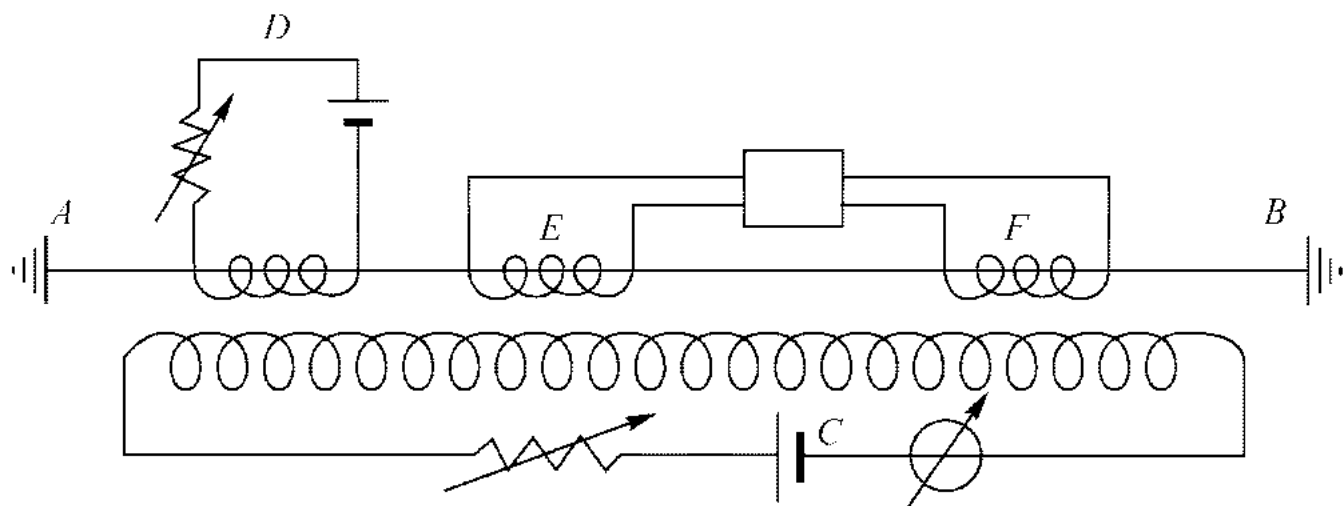


Рис. 14.2. Схема установки для измерения скорости смещения границ

индукционные катушки, подсоединённые к осциллографу. Натяжение проволоки таково, что  $\lambda_s \tau \gg K_1$ , т.е. направление намагниченности практически определяется растяжением и, так как в рассматриваемом случае магнитострикция положительна, ось проволоки совпадает с направлением лёгкого намагничивания. В соленоиде C проволока намагничивается до насыщения, в результате чего исчезают антипараллельные домены. После этого поле уменьшается до нуля, коммутируется и увеличивается до некоторого значения  $H_0$ , но, ввиду отсутствия зародышей перемангничивания, намагниченность проволоки при этом остаётся практически неизменной, на что указывает отсутствие ЭДС

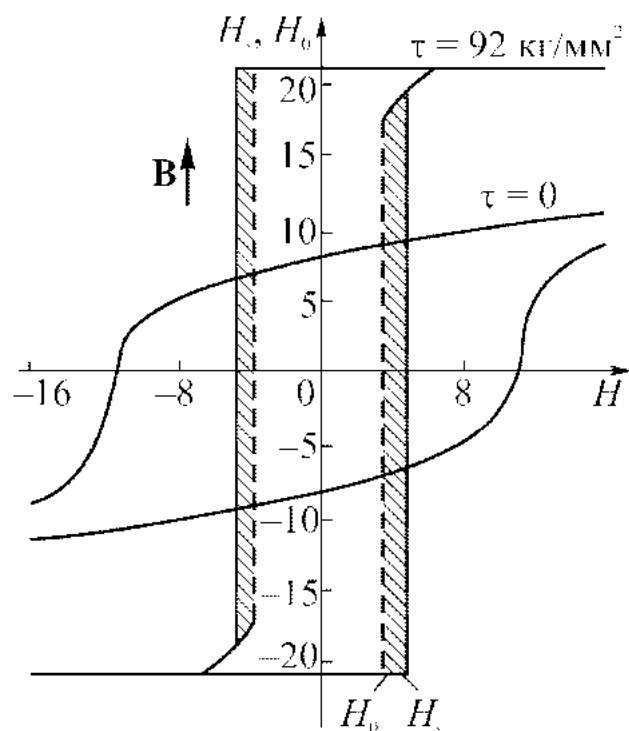


Рис. 14.3. Петля гистерезиса сплава FeNi (14% Ni)

на катушках E и F. Увеличим на одном конце проволоки поле соленоидом D так, чтобы в проволоке, наконец, появился «зародыш» новой фазы, вектор намагничивания которого направлен навстречу общему намагничиванию образца, но совпадает по направлению с полем соленоидов D и C. Это поле  $H_s$  называется полем «старта». Появившийся зародыш растёт с некоторой скоростью  $v$  и распространяется на всю проволоку. Скорость роста  $v$  измеряется с помощью осциллографа по двум импульсам, возбуждаемым в катушках E и F. Скорость распространения перемангничивания, или (что то же самое) скорость перемещения граничного слоя, зависит от

материала и от приложенного поля и колеблется в пределах от 45 м/с до 300 м/с. Столь быстрое смещение границы приводит к созданию



петли гистерезиса «прямоугольной» формы. На рис. 14.3 приведена петля гистерезиса проволоки из сплава FeNi (Ni — 14 %) без натяжения и в растянутом состоянии. При напряжении в  $92 \text{ кг/см}^2$  петля гистерезиса практически прямоугольная; коэрцитивная сила составляет около 6 Э.

Интересно, что после того, как в поле старта  $H_s$  возникает зародыш, рост его может продолжаться при более слабом, так называемом критическом, поле  $H_0$  ( $H_0 < H_s$ ). Это означает, что для создания зародыша надо затратить больше энергии, чем на его распространение. Действительно, рост зародыша стимулируется уменьшением внутренней (магнитной) энергии. Перемещение переходного слоя между доменами связано с сравнительно небольшой затратой энергии на преодоление энергетических барьеров (подробнее см. § 13.3). Возникновение же зародыша, хотя и связано с уменьшением внутренней магнитной энергии, требует больших энергетических затрат на появление отсутствовавших переходных слоёв.

Рассмотренное резкое перемагничивание представляет собой большой скачок Баркгаузена. Обычное перемагничивание сопровождается большим количеством малых скачков Баркгаузена (см. гл. 13).

Конечно, описанный эксперимент можно произвести только на образце с отсутствующим размагничивающим полем, т. е. с размагничивающим коэффициентом, равным нулю ( $N = 0$ ), с однородной структурой и с одним направлением лёгкого намагничивания. Этим условиям удовлетворяет однородная упруго растянутая длинная проволока. При таких условиях можно создать лишь один зародыш в заранее выбранном месте. Неоднородность образца и наличие размагничивающего поля приводят к появлению зародышей в различных местах и при различных внешних полях.

Описанные опыты впервые подтвердили реальность перемещения переходных слоёв между доменами при намагничивании и перемагничивании. В настоящее время перемещение границы можно наблюдать по перемещению магнитной суспензии (см. § 12.4) на поверхности намагничиваемого образца. Динамика подобного процесса заснята на киноплёнку Шуром и Керенским.

Теория поля старта была подробно разработана Дерингом. Он получил следующее выражение для этого поля, при условии, что зародыш имеет форму эллипсоида с диаметром поперечного сечения  $d$ :

$$H_s = a \frac{\gamma}{I_s} \frac{1}{d} + H_0, \quad (14.5)$$

где  $a \sim 1$ .

Первое слагаемое выражает компоненту поля, которую необходимо приложить, чтобы произвести работу по созданию переходного слоя;  $H_0$  — критическое поле, необходимое для преодоления потенциальных барьеров на пути перемещения и роста переходного слоя.

## § 14.4. Гистерезис, обусловленный необратимым процессом вращения

Рассмотрим идеальный однородный ферромагнетик, состоящий из одного домена. Предположим, что в нём отсутствуют так называемые зародыши перемагничивания, т.е. очень малые домены с антипараллельно направленными векторами намагничивания. Поэтому весь процесс намагничивания и перемагничивания может происходить только путём вращения вектора намагниченности  $\mathbf{I}_s$ .

При указанных условиях рассмотрим несколько частных случаев.

1. Ферромагнетик в магнитном отношении полностью изотропен, т.е.  $K_1 = 0$ . При этих условиях свободная энергия зависит только от величины внешнего и внутреннего магнитного поля, и может быть записана в виде

$$W = -(HI_s) - \frac{1}{2} (H_{\square} I_s). \quad (14.6)$$

Компоненты внутреннего размагничивающего поля равны

$$H_{\square x} = -N_1 I_x; \quad H_{\square y} = -N_2 I_y; \quad H_{\square z} = -N_3 I_z, \quad (14.7)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  — размагничивающие факторы по трём координатам, а  $I_x$ ,  $I_y$  и  $I_z$  — компоненты вектора интенсивности намагничивания. Для случая, когда образец имеет форму эллипсоида вращения с осью вращения  $x$  (т.е.  $N_2 = N_3$ ) и задан угол  $\vartheta$  между осью  $x$  и вектором намагниченности  $\mathbf{I}_s$  (магнитное поле  $H$  приложено вдоль оси  $x$ ), уравнение (14.6) можно переписать в виде

$$W = -HI_s \cos \vartheta + \frac{1}{2} N_1 I_s^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} N_2 I_s^2 \sin^2 \vartheta, \quad (14.8)$$

где выражение  $\frac{1}{2} N_2 I_s^2 \sin^2 \vartheta$  записано для плоскости  $yz$ .

Кривую намагничивания, т.е. зависимость намагниченности  $I$  от внешнего намагничивающего поля  $H$ , можно получить из условия минимума свободной энергии (14.8):  $\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = 0$ ;  $\frac{\partial^2 W}{\partial \vartheta^2} > 0$ . Учитывая, что намагниченность вдоль направления внешнего поля  $I = I_s \cos \vartheta$ , получим

$$[H - (N_1 - N_2)I] \sin \vartheta = 0. \quad (14.9)$$

Это уравнение имеет два решения. Первое получится при условии, что  $\sin \vartheta = 0$ , т.е. при значениях угла  $\vartheta = 0^\circ$ ,  $180^\circ$  и т.д., но так как намагниченность  $I = I_s \cos \vartheta$ , решение сводится к равенству

$$I = \pm I_s. \quad (14.10)$$

Второе решение даёт  $H = (N_1 - N_2)I$ , т.е.

$$I = \frac{1}{N_1 - N_2} H. \quad (14.11)$$

Если эллипсоид вращения сжатый, что определяется условием  $N_1 > N_2$ , второе решение даёт на кривой намагничивания на рис. 14.4 прямую  $AOB$ . Конечно, подобная зависимость справедлива только до тех пор, пока намагниченность не достигнет насыщения. После этого кривая намагничивания характеризуется горизонтальными прямыми  $BF$  и  $AE$ . Для ферромагнетика, имеющего форму сжатого эллипсоида вращения, получается безгистерезисная кривая  $EA OBF$ .

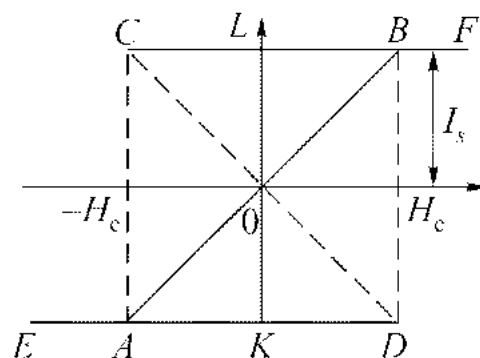


Рис. 14.4. Петля гистерезиса вытянутого эллипсоида

Если образец имеет форму растянутого эллипсоида вращения, т.е.  $N_1 < N_2$ , второе решение даёт прямую  $DOC$  на рис. 14.4. Однако подобная зависимость на опыте не осуществляется. Поэтому для указанного образца справедливо только первое решение  $I = \pm I_s$ . В точках  $C$  и  $D$  оба решения дают совпадающие результаты. Процесс намагничивания и перемагничивания для рассматриваемого случая можно описать следующим образом. При уменьшении намагничивающего поля от значения, превышающего  $H_F$ , до нуля намагниченность остаётся максимальной. То же значение намагниченность сохраняет при увеличении поля в противоположном направлении вплоть до  $-H_c$ . При дальнейшем увеличении поля состояние, характеризующее прямой  $COD$ , не может быть осуществлено (оно соответствует неустойчивому состоянию) и происходит резкий поворот вектора намагничивания на  $180^\circ$ . На графике этот процесс изображён прямой  $CA$ . При дальнейшем увеличении поля в обратном направлении до  $H_E$  ферромагнетик остаётся намагниченным до насыщения  $-I_s$ . При намагничивании в обратном направлении намагничивание соответственно изображается кривой  $EADBF$ . Из получившегося таким образом гистерезисного цикла намагничивания  $FBCAEADBF$  следует, что величина коэрцитивной силы определяется на графике точкой пересечения прямой  $CA$  с осью  $H$ . Так как в точках  $C$  и  $D$  оба уравнения, (14.10) и (14.11), дают совпадающие решения, коэрцитивная сила  $H_c$  определяется как

$$H_c = (N_1 - N_2)I_s. \quad (14.12)$$

Для ферромагнетиков, имеющих форму очень удлинённых эллипсоидов вращения, можно принять  $N_1 = 0$ , а  $N_2 \approx 2\pi$ . Тогда коэрцитивная сила, согласно формуле (14.12), получается (см. таблицу III в приложении) равной

для Fe — 10 700 Э,  
 для Co — 8800 Э,  
 для Ni — 3150 Э,  
 для бариевого феррита — 2500 Э.

Таким образом, только за счёт одной формы образца, даже если он в магнитном отношении изотропен, можно получить весьма большие коэрцитивные силы. Правда, необходимо помнить условие, поставленное в начале этого обсуждения. Приведённый расчёт справедлив для ферромагнетика, представляющего собой только один домен. На практике это обычно может быть осуществлено для очень мелких зёрен.

Если, наконец, образец имеет форму изотропного в магнитном отношении шара, у которого  $N_1 = N_2 = N_3$ , то явление гистерезиса отсутствует. Действительно, выражение (14.8) принимает вид

$$W = -HI_s \cos \vartheta + \frac{1}{2} N_1 I_s^2,$$

а условие минимума свободной энергии даёт  $\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = HI_s \sin \vartheta = 0$ , т. е. угол  $\vartheta = 0^\circ, 180^\circ$  и т. д. Так как намагниченность вдоль поля  $I = I_s \cos \vartheta$ , это значит, что намагниченность всегда  $I = \pm I_s$ , т. е. кривая намагниченности для изотропного ферромагнетика имеет ступенчатую форму *EAKOLBF* на рис. 14.4.

2. Пусть образец, вырезанный из монокристалла кубической симметрии, имеет форму шара, т. е.  $N_1 = N_2 = N_3$ , однако ферромагнетик в магнитном отношении анизотропен. Его энергия естественной кристаллографической анизотропии отлична от нуля,  $K_1 \neq 0$ . При этих условиях уравнение (13.11), выражающее свободную энергию ферромагнетика, примет вид

$$W = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 - HI_s \cos \vartheta + \frac{1}{2} N I_s^2. \quad (14.13)$$

Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле прикладывается вдоль оси  $[110]$ ; тогда  $\alpha_3 = 0$  и уравнение (14.13) примет вид

$$W = K_1 \alpha_1^2 \alpha_2^2 - HI_s \cos \vartheta + \frac{1}{2} N I_s^2, \quad (14.14)$$

где  $\alpha_1 = \cos(45^\circ - \vartheta)$ ;  $\alpha_2 = \sin(45^\circ - \vartheta)$ , а  $\cos \vartheta = I/I_s = j$  — относительная намагниченность. Тогда уравнение (14.14) можно переписать в виде

$$W = \frac{K_1}{4} (2j^2 - 1)^2 - H j I_s + \frac{1}{2} N I_s^2. \quad (14.15)$$

Условие  $\frac{\partial W}{\partial j} = 0$  даёт

$$H = \frac{2K_1}{I_s} (2j^2 - 1)j. \quad (14.16)$$

Следовательно, кривая намагничивания имеет тот же характер, что и на рис. 13.6. Опыт показывает, что участки *CDE* и *HGF* соответствуют устойчивому состоянию, а участок *EOF* — неустойчивому. Поэтому если после намагничивания образца увеличивать поле в обратном направлении, то при поле  $H_c$  произойдёт резкое перемагничивание,

что на рис. 13.6 изображено прямой  $EH$ . Это поле перемagnичивания и есть коэрцитивная сила образца. Её легко найти, если учесть, что в точке  $E$  кривой производная  $dH/dj = 0$ ; тогда из уравнения (14.16) получаем величину коэрцитивной силы:

$$H_{c[110]} = -\frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{K_1}{I_s}. \quad (14.17)$$

Мы рассмотрели случай, когда внешнее поле приложено вдоль направления  $[110]$ . Если же внешнее поле приложено вдоль других кристаллографических направлений, величина коэрцитивной силы получается

$$H_c \sim \frac{bK_1}{I_s}, \quad (14.18)$$

где  $b \sim 1$ .

Мы рассмотрели влияние магнитной анизотропии кристалла кубической симметрии на величину коэрцитивной силы. Такая же зависимость (14.18) получается и для однодоменных кристаллов гексагональной симметрии.

Последнее можно показать, рассмотрев на векторной диаграмме перемagnичивание на  $180^\circ$  однодоменного гексагонального кристалла с осью лёгкого намагничивания, совпадающей с гексагональной осью. На рис. 14.5, *a* показана векторная диаграмма в полярных координатах

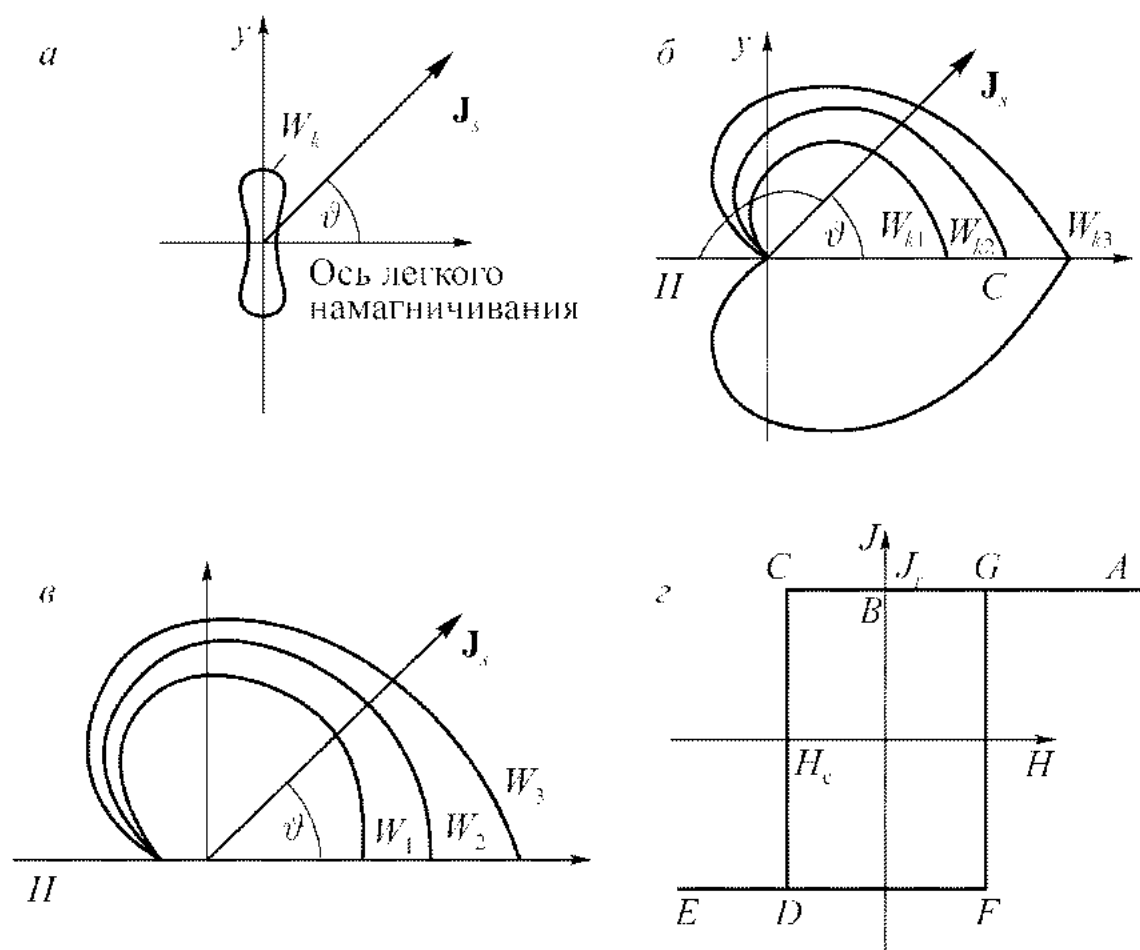


Рис. 14.5. Векторная диаграмма энергии гексагонального кристалла в магнитном поле

энергии анизотропии  $W_a = K_0 + K_1 \sin^2 \vartheta$ , где  $\vartheta$  — угол между направлением намагниченности и направлением лёгкого намагничивания (см. также рис. 10.17). На рис. 14.5, б показана векторная диаграмма магнитной энергии  $W_H$ . Поле  $H$ , приложенное «налево», составляет с вектором намагниченности  $I_s$  угол  $(\pi - \vartheta)$ . Кривая даёт значение энергии для различных направлений намагниченности относительно оси лёгкого намагничивания. Для удобства запишем магнитную энергию так, чтобы минимальная энергия равнялась нулю, т. е.

$$W_H = -HI_s[\cos(\pi - \vartheta) - 1].$$

На рис. 14.5, б приведено семейство кривых  $W_{H_i}$  для различных значений внешнего магнитного поля; при этом  $H_3 > H_2 > H_1$ . Из рис. 14.5, б видно, что минимуму энергии  $W_H$  соответствует значение  $\vartheta = \pi$ . Рассмотрим векторную диаграмму суммарной энергии

$$W = W_a + W_H$$

(рис. 14.5, в). При значении поля, меньшем некоторого критического  $H < H_{\text{крит}}$ , эта диаграмма обладает двумя несимметричными потенциальными ямами при  $\vartheta_1 = 0$  и  $\vartheta_2 = \pi$ . При возрастании поля до величины  $H \geq H_{\text{крит}}$  потенциальная яма, соответствующая  $\vartheta_1 = 0$ , исчезает, и происходит опрокидывание вектора намагничивания на  $180^\circ$ . Это имеет место тогда, когда суммарная энергия  $W$ , соответствующая  $\vartheta = 0$ , больше, чем суммарная энергия при  $\vartheta = \pi/2$ , т. е.

$$K_0 + 2H_{\text{крит}}I_s \geq K_0 + K_1 + H_{\text{крит}}I_s,$$

откуда  $H_{\text{крит}} \geq K_1/I_s$ . Поле  $H_{\text{крит}}$  соответствует коэрцитивной силе  $H_c$  и совпадает с соотношением (14.18).

Описанная схема отвечает следующему процессу намагничивания. Большое магнитное поле, приложенное «вправо» вдоль направления лёгкого намагничивания, намагничивает гексагональный кристалл до насыщения  $I_s$  (точка  $A$  на рис. 14.5, з). При уменьшении поля до нуля намагниченность не уменьшается, и остаточная намагниченность  $I_r$  остаётся равной  $I_s$  (точка  $B$ ), так как суммарная энергия при таком расположении вектора намагниченности меньше, чем в направлении трудного намагничивания, через которое следует пройти вектору  $I_s$ , чтобы совпасть по направлению с внешним полем  $H$ . При увеличении поля «влево» вдоль направления лёгкого намагничивания намагниченность остаётся равной  $I_s$  до достижения полем критического значения  $H_{\text{крит}} = H_c$ . При достижении поля  $H_{\text{крит}}$  (точка  $C$ ) энергетически возможным становится переход вектора намагниченности через потенциальный барьер (рис. 14.5, в) и намагниченность становится равной  $I_s$  (точка  $D$  на рис. 14.5, з). Дальнейшее возрастание «отрицательного» поля оставляет намагниченность равной  $-I_s$ . Обратное направление изменения величины поля даёт прямоугольную петлю гистерезиса.

Из формулы (14.18) можно подсчитать коэрцитивную силу однодоменных анизотропных ферромагнетиков, имеющих форму шара:

	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$I_s$ , Гс	$H_c$ , Э
Для железа	$\sim 5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^3$	$\sim 300$
Для никеля	$\sim 3 \cdot 10^4$	500	$\sim 65$
Для кобальта	$\sim 3 \cdot 10^6$	$10^3$	$\sim 3000$
Для бариевого феррита	$\sim 5 \cdot 10^6$	400	$\sim 12\,000$

3. Изотропный в магнитном отношении ферромагнетик, имеющий форму шара,  $N_1 = N_2 = N_3$ , с положительной изотропной магнито-стрикцией  $\lambda$  подвергают сильному внешнему растяжению  $\tau \gg 0$ . Растягивающее усилие  $\tau$  приложено параллельно внешнему намагничивающему полю  $\mathbf{H}$ . Обозначим угол между полем (напряжением) и вектором спонтанного намагничивания через  $\vartheta$ . Тогда свободная энергия ферромагнетика

$$W = -HI_s \cos \vartheta - \frac{3}{2} \lambda \tau \left( \cos^2 \vartheta - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{2} NI_s^2,$$

а из условия её минимума получаем два решения. Первое решение имеет вид  $\sin \vartheta = 0$ , или  $\vartheta = 0^\circ, 180^\circ$  и т. д., так как  $I = I_s \cos \vartheta$ ,  $I = \pm I_s$ . Второе решение приводит к равенству  $\cos \vartheta = -HI_s/(3\lambda\tau)$ , что соответствует неустойчивому равновесию ферромагнетика. Первое и второе решения дают совпадающие результаты при  $\cos \vartheta = I/I_s = 1$ . Величина поля, удовлетворяющая этому условию, является коэрцитивной силой образца  $H_c = -3\lambda\tau/I_s$ . Петля гистерезиса и в этом случае имеет прямоугольную форму. Для железа при  $\tau \geq 200$  кг/мм<sup>2</sup> коэрцитивная сила получается порядка  $H_c \sim 500$  Э.

В общем случае, когда процесс вращения обусловлен совокупностью влияний (формой образца, величиной его магнитной анизотропии и приложенным механическим напряжением), величина коэрцитивной силы может быть оценена суммой полученных выше значений:

$$H_c \sim aI_s + b\frac{K_1}{I_s} + c\frac{\lambda\tau}{I_s}, \quad (14.19)$$

где  $a = N_1 - N_2$ ;  $b \sim 1$ .

Сделанные выводы о величине коэрцитивной силы качественно хорошо подтверждаются экспериментом. Так, для железных порошков с частицами протяжённостью  $140 \div 175$  Å и отношением длины к толщине порядка 5 была получена коэрцитивная сила  $H_c \approx 2000$  Э. Сравнивая её с коэрцитивной силой железа при различных условиях, можно заключить, что столь большая величина достигнута за счёт однодоменности и формы (у массивного железа она обычно порядка 1 Э).

Для частичек бариевого феррита, близких по размерам к однодоменным, получена коэрцитивная сила более 3000 Э. Сопоставляя вышеприведённые сведения, можно предположить, что она достигнута в основном за счёт величины константы анизотропии.

## § 14.5. Магнитная анизотропия у антиферромагнетиков и смещённая петля гистерезиса

В антиферромагнетиках, как и в ферромагнетиках, магнитные силы взаимодействия приводят к тому, что антипараллельно расположенные спины устанавливаются преимущественно вдоль избранных кристаллографических направлений  $Z$ , так называемых осей антиферромагнетизма. Эти направления отмечены в последней графе табл. 9.1.

Наличие осей антиферромагнетизма приводит к появлению резкой анизотропии магнитных свойств ниже температуры Нееля ( $\Theta_{af}$ ). На рис. 14.6 показана зависимость восприимчивости монокристалла от

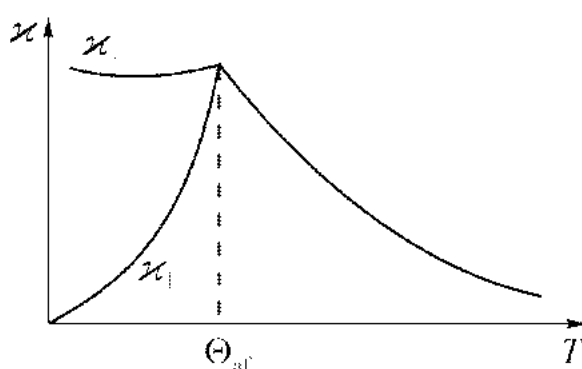


Рис. 14.6. Анизотропия восприимчивости антиферромагнетиков

температуры при намагничивании параллельно направлению оси антиферромагнетизма ( $\chi_{||}$ ) и перпендикулярно к ней ( $\chi_{\perp}$ ). При намагничивании вдоль  $Z$  магнитная восприимчивость  $\chi_{||}$  вблизи 0 К стремится к нулю, так как все спины устанавливаются попарно антипараллельно и момент сил при направлении поля параллельно магнитному моменту равен нулю.

При намагничивании перпендикулярно направлению оси антиферромагнетизма  $Z$  момент сил, действующих на магнитные моменты со стороны внешнего поля, максимален, поэтому антипараллельно расположенные спиновые моменты поворачиваются и образуют некоторый результирующий магнитный момент вдоль поля. Благодаря описанному механизму намагничивания восприимчивость сохраняет конечное значение и при 0 К (рис. 14.6).

Из сказанного следует, что магнитостатическая энергия меньше в том случае, когда поле приложено перпендикулярно к направлению оси антиферромагнетизма  $Z$ , так как  $\chi_{\perp}$  всегда больше  $\chi_{||}$ , следовательно,  $-\chi_{\perp} H^2 < -\chi_{||} H^2$ .

Проследим, как пойдёт процесс намагничивания антиферромагнетика, если магнитное поле прикладывать вдоль оси антиферромагнетизма. Хотя магнитостатическая энергия меньше в случае, когда спиновые моменты расположены перпендикулярно к направлению магнитного поля, их повороту при малых полях будет мешать тот факт, что при этом увеличится энергия магнитной анизотропии. При увеличении намагничивающего поля только при некотором критическом его значении  $H_{\text{крит}}$  может создаться такая ситуация, при которой сумма энергий магнитостатической и анизотропии для случая перпендикулярного по отношению к магнитному полю расположения спинов будет меньше,



чем одна магнитостатическая энергия для случая параллельного расположения спинов и поля, т.е.  $\kappa_{\perp} H_{\text{крит}}^2 + K_1 \sin^2 \vartheta \leq -\kappa_{\parallel} H_{\text{крит}}^2$ . При этих условиях энергетически становится выгодным, чтобы спиновые моменты устанавливались перпендикулярно к направлению приложенного поля и к оси антиферромагнетизма. Спины скачком меняют своё расположение.

Описанный процесс, сопровождаемый резким изменением магнитной восприимчивости, является переходом первого рода. Подобное явление наблюдается, например, у антиферромагнетика  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при критическом поле  $H_{\text{крит}} \sim 6000$  Э. Из рис. 14.7 видно, что при указанном поле восприимчивость скачком возрастает (так как  $\kappa_{\perp} > \kappa_{\parallel}$ ). Знание критического поля  $H_{\text{крит}}$  и восприимчивостей  $\kappa_{\perp}$  и  $\kappa_{\parallel}$  даёт возможность определить энергию анизотропии антиферромагнетика. Действительно, при повороте спинов на  $90^\circ$  согласно вышесказанному  $(\kappa_{\perp} - \kappa_{\parallel}) H_{\text{крит}}^2 = K_1$ . Измерения показали, что энергия анизотропии у антиферромагнетиков по порядку величины такая же, как и у ферромагнетиков:  $10^4 \div 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. Есть основание предполагать, что у антиферромагнетиков, подобно ферромагнетикам, имеются домены, которые создаются, по-видимому, при охлаждении ниже точки Нееля [164].

Своеобразная петля гистерезиса получается в случае тесного контакта антиферромагнетика и ферромагнетика. Рассмотрим это явление на мелких однодоменных частицах кобальта (диаметром  $150 \text{ \AA}$ ), покрытых антиферромагнитной окисью кобальта  $\text{CoO}$ . Расположение спиновых моментов ферромагнитного  $\text{Co}$  и антиферромагнитного  $\text{CoO}$  схематически приведено на рис. 14.8, а.

Точка Кюри  $\Theta_f$  кобальта выше точки Нееля  $\Theta_{\text{af}}$ . Если охлаждать рассматриваемые частицы в сильном магнитном поле от температуры  $T$ , где  $\Theta_{\text{af}} < T < \Theta_f$ , до температуры ниже точки Нееля, а затем поле выключить, то у конгломерата частичек появится остаточная намагниченность  $I_r$  (на рис. 14.9, а). При этом на границе  $\text{Co}$  и  $\text{CoO}$  (пунктир на рис. 14.8) благодаря обменным связям спины расположатся параллельно. Наложим на частички столь большое магнитное поле, направленное противоположно первоначальному, чтобы кобальт полностью перемagnetился. При этом у антиферромагнетика  $\text{CoO}$  несколько повернутся спиновые моменты, находящиеся вблизи границы, а основная масса останется в первоначальном положении (рис. 14.8, б).

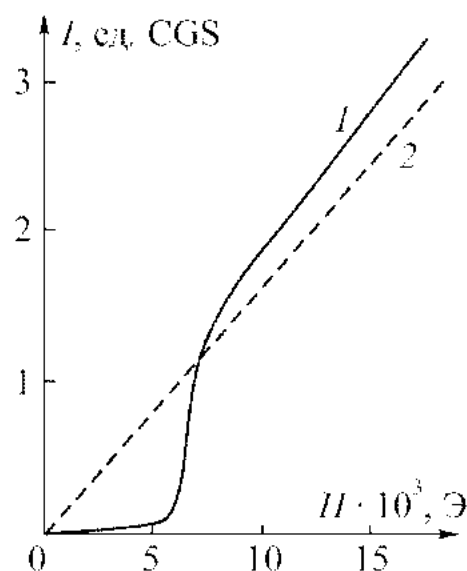


Рис. 14.7. Зависимость намагниченности  $I$  от поля  $H$  для  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 1,57 \text{ K}$ : 1 — поле приложено вдоль направления  $Z$ ; 2 — поле приложено перпендикулярно  $Z$

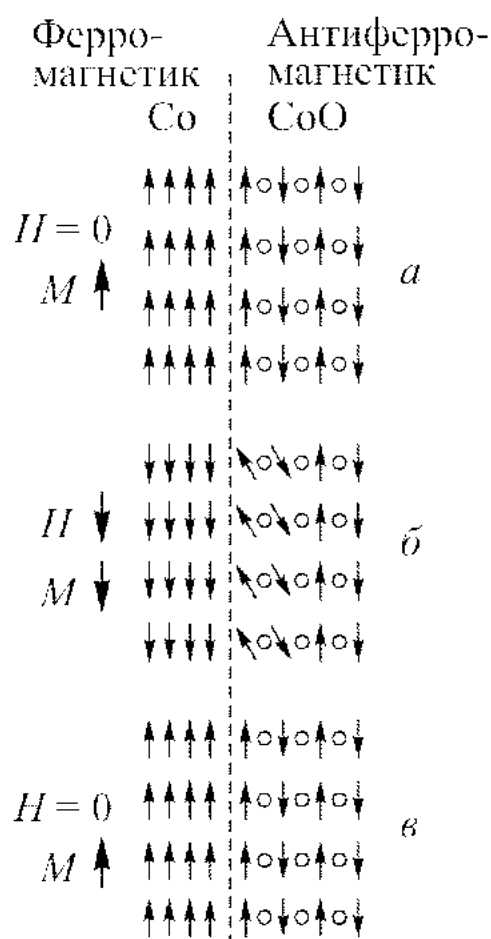


Рис. 14.8. Механизм смещения петли гистерезиса в системе кобальт–окись кобальта

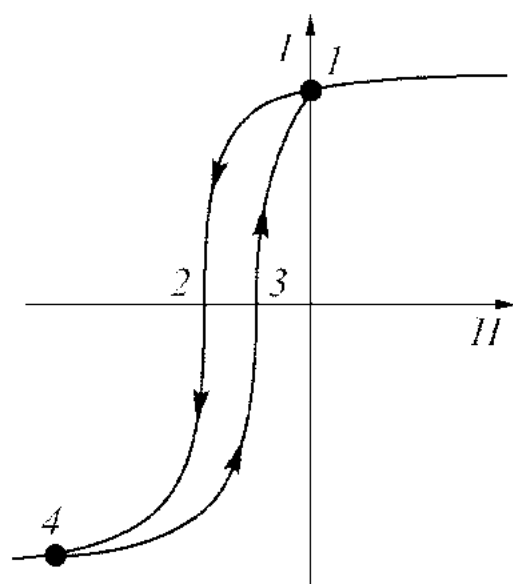


Рис. 14.9. Смещённая петля гистерезиса

На рис. 14.9 показана кривая перемагничивания 1–2–4, соответствующая описанному процессу. Если теперь уменьшить обратное поле до нуля, взаимодействие между магнитными моментами атомов кобальта и атомами окиси кобальта возвратит спины Co в первоначальное положение (рис. 14.8, *в*), т.е. намагниченность восстановится такой, какой она была до приложения поля. На рис. 14.9 это соответствует ходу кривой 4–3–1. Таким образом, в материале восстанавливается остаточная намагниченность  $I_r$  с тем же знаком, какой имел материал до приложения обратного поля. Получилась смещённая петля гистерезиса. Подобная однонаправленная анизотропия называется обменной анизотропией, так как создаётся не только магнитными, но и обменными связями на границе ферромагнетика и антиферромагнетика. Конечно, описанная обменная анизотропия осуществляется в каждой отдельной частице.

Описанное явление наблюдается также в сплавах NiMn и FeAl. Коэрцитивная сила при этом большая; например, у Co–CoO она составляет 4000 Э. Так как температура Нееля во всех рассмотренных случаях ниже 0 °С, эффект наблюдается при низких температурах.

# ФЕРРОМАГНЕТИКИ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

## § 15.1. Магнитная вязкость (магнитное последствие)

Давно было замечено, что магнитная индукция изменяется не синхронно с внешним магнитным полем, а с некоторым запаздыванием. Если ферромагнетик вносится в постоянное поле, т.е. поле, которое длительное время по величине остаётся неизменным, то время запаздывания в установлении постоянной магнитной индукции колеблется от долей секунды ( $10^{-6}$  с) до многих минут. Подобное же запаздывание в установлении магнитной индукции ферромагнетика наблюдается и при изменении величины напряжённости магнитного поля.

В некоторых случаях время установления магнитной индукции сильно зависит от температуры. Так, в карбонильном железе при температуре  $-12^\circ\text{C}$  при уменьшении магнитного поля спад намагниченности продолжается в течение десятков минут, а при температуре  $+100^\circ\text{C}$  завершается за  $10^{-2}$  с.

Если исследуемое вещество представляет собой металлический ферромагнетик, то определённый вклад в указанное запаздывание, конечно, дают токи Фуко. Однако этот фактор совсем не единственный. Так, на рис. 15.1 кривая 1 показывает, как спадает намагниченность железоникелевого сплава по измерениям Телеснина [159] после уменьшения магнитного поля до нуля, а кривая 2 показывает, какой был бы рассчитанный спад, если бы задержка намагничивания создавалась только токами Фуко. Как видно из рисунка, большая часть задержки спада намагничивания обязана не токам Фуко. В полупроводниковых ферромагнетиках, в которых токи Фуко фактически отсутствуют, также наблюдается задержка в намагничивании.

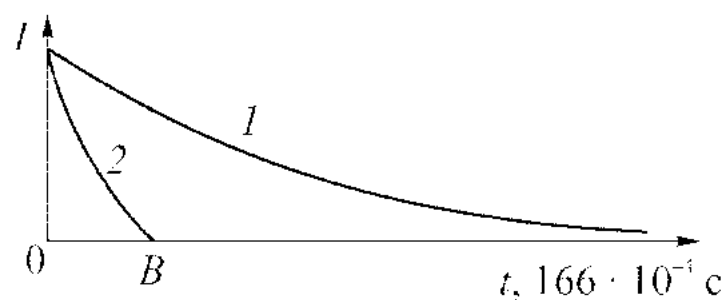


Рис. 15.1. Кривые временного спада намагниченности: экспериментальная (1) и рассчитанная по токам Фуко (2)

Будем в дальнейшем называть магнитной вязкостью, или магнитным последствием, отставание во времени изменения магнитных характеристик (намагниченности, проницаемости и т. д.) ферромагнетиков от изменения напряжённости внешнего магнитного поля. Кроме токов Фуко, существует ещё несколько факторов, вызывающих магнитное последствие. Рассмотрим главные из них.

1. Диффузия «посторонних» атомов или вакансий. Так, в железе последствие может возникнуть благодаря диффузии атомов углерода или азота внутри кристаллической решётки. Малые размеры атомов углерода делают это возможным даже при комнатной температуре. На рис. 15.2 показано предполагаемое расположение атомов углерода в деформированном железе. Стрелки указывают направление дефор-

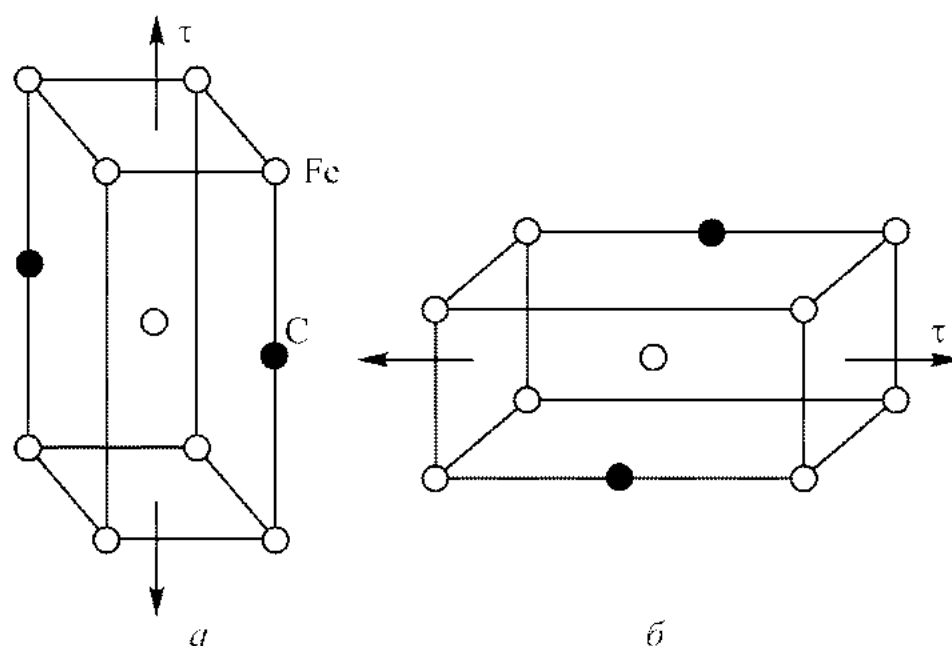


Рис. 15.2. Предполагаемое расположение атомов углерода в железе после упругой деформации: а) в вертикальном направлении; б) в горизонтальном направлении

мации, вызванной магнитострикцией. Атомы углерода расположены между атомами железа в «растянутых» рёбрах (в наиболее свободных местах). Если теперь перемагничивать образец так, чтобы направление удлинения, вызванного магнитострикцией, повернулось на  $90^\circ$ , то атомы углерода будут диффундировать из первоначального положения в новое (рис. 15.2, б), которое теперь будет соответствовать новому минимуму магнитоупругой энергии. Места расположения границ (см. § 13.3) соответствуют минимуму суммы всех видов энергии, в том числе и магнитоупругой. Поэтому подобная диффузия атомов углерода, азота и т. п. сопровождается дополнительным смещением границ между доменами, а скорость диффузии существенно влияет на скорость смещения границ, т. е. на скорость перемагничивания.

Чем выше температура, тем быстрее происходит диффузия, поэтому время установления намагниченности при высоких температурах должно быть меньше, чем при низких.

Сноек экспериментально подтвердил справедливость изложенной теории, подвергнув железные образцы длительному высокотемпературному отжигу в вакууме. При этом было удалено значительное количество атомов углерода. Время магнитного последействия (установление намагниченности в результате изменения внешнего намагничивающего поля) значительно уменьшилось. Это время вновь увеличилось, когда в железо было введено около 0,01 % углерода.

Неель показал, что упомянутая диффузия атомов углерода и азота изменяет величину энергии магнитной анизотропии, что также ведёт к изменению мест расположения границ, а следовательно, и величины намагниченности.

Диффузионная природа последействия может осуществляться не только в железе, но и в других металлических и полупроводниковых ферромагнетиках, за счёт посторонних или избыточных атомов или вакансий.

2. Второй причиной магнитного последействия является тепловая флуктуация, которая помогает граничным слоям, разделяющим домены, преодолевать энергетические препятствия, мешающие их смещению. Действие тепловой флуктуации сводится к тому, что в месте флуктуации намагниченность изменяется; последнее приводит к появлению внутреннего поля рассеяния. Это поле может быть направлено навстречу внешнему приложенному полю  $H$  или совпадать с ним по направлению. Пусть поле  $H$  передвинуло границу из точки  $O$  в некоторую точку  $D$  (см. рис. 13.3). Флуктуационное смещение обратимо, если граница, переместившись из точки  $D$  в точку  $A$ , после исчезновения флуктуации возвращается в исходное место, обусловленное внешним полем. Если флуктуация велика, суммарное поле может оказаться достаточным для преодоления барьера  $\partial\gamma/\partial x$  в точке  $A$  (см. рис. 13.3), при этом произойдёт скачек Баркгаузена и граница необратимо переместится до положения  $C$ . Так как флуктуации статистически возникают по всему объёму образца, перемещение границ происходит в микрорайонах доменов и суммарный рост намагниченности образца идёт плавно во времени. До тех пор пока имеются «невысокие» барьеры  $\partial\gamma/\partial x$ , этот процесс протекает быстро, а затем всё медленнее, поскольку остаются лишь «высокие» барьеры.

Тепловая флуктуация может приводить также к постепенному уменьшению остаточной намагниченности предварительно намагниченного ферромагнетика.

## § 15.2. Ферромагнетики в переменных магнитных полях

Кривая намагничивания ферромагнитного материала, снятая в переменном поле и называемая динамической, отличается от статической кривой намагничивания того же материала и зависит от частоты пе-

ременного поля и формы образца (даже при замкнутом магнитном контуре, например торе, она зависит от его сечения).

При снятии статической кривой намагничивания величину каждого данного магнитного поля  $H_i$  выдерживают постоянной до тех пор, пока намагниченность (или магнитная индукция) не примет своего максимального для данного поля значения.

Кривые намагничивания в переменном поле обычно строят по вершинам семейства петель гистерезиса с постепенно повышающимся  $H_{\max}$ . На рис. 15.3 приведены кривые намагничивания образцов мо-

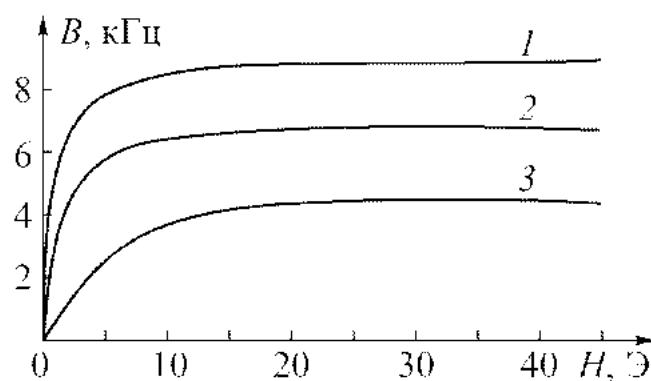


Рис. 15.3. Кривые динамического намагничивания пластин молибденового пермаллоя разной толщины 8 (1), 50 (2) и 370 (3) мк при частоте 124 кГц

либденового пермаллоя различной толщины при частоте 124 кГц. Как видно из рисунка, чем толще образец, тем ниже идёт кривая намагничивания.

В ферромагнитном образце, находящемся в однородном внешнем переменном магнитном поле, внутреннее поле убывает от периферии к центру вследствие влияния токов Фуко. Поэтому индукция и магнитная проницаемость не одинаковы на различных расстояниях от периферии. Уместно ввести некоторую усреднённую характеристику — эффективную проницаемость  $\mu_{\text{эф}}$ . Эффективная проницаемость рассчитывается на основе представления об однородной намагниченности по всему сечению образца:  $\mu_{\text{эф}} = \Phi / (SH)$ , где  $\Phi$  — полный поток;  $H$  — внешнее магнитное поле;  $S$  — площадь сечения образца.

По мере повышения частоты переменного магнитного поля глубина его проникновения в металл уменьшается. Так, для железа при частоте  $10^8$  Гц она составляет всего около  $10^{-4}$  см.

Намагниченность ферромагнетика под влиянием внешнего поля всегда устанавливается с некоторым запаздыванием во времени. Чем больше скорость изменения магнитного поля, тем большим становится относительное запаздывание намагниченности и значительнее изменяется форма петли гистерезиса. Главными причинами задержки намагничивания являются следующие.

1. Токи Фуко. Их величина, а следовательно, и влияние зависят от скорости изменения магнитного поля  $dH/dt$ , от формы образца, магнитной проницаемости и проводимости.

2. Магнитная структура. Процессы смещения границ между доменами или процессы вращения векторов намагничивания.

3. Магнитное последствие (см. § 15.1).

Синхронность в изменении намагниченности и напряжения магнитного поля может иметь место только при очень медленном (квазистатическом) изменении магнитного поля. В случае переменных магнитных полей указанная синхронность отсутствует и форма динамической петли гистерезиса зависит от формы образца и от частоты переменного поля. Опыт показывает, что магнитная проницаемость существенно зависит от частоты переменного поля даже в том случае, когда исключено влияние токов Фуко. Действительно, указанная зависимость наблюдается на очень тонких плёнках металлических ферромагнетиков и на полупроводниковых ферромагнетиках (ферримангнетиках). В последнем случае до частоты порядка  $10^8 \text{ с}^{-1}$  проницаемость мало изменяется, при дальнейшем же повышении частоты переменного поля она уменьшается и при частоте  $10^{13} \text{ с}^{-1}$  достигает единицы.

По мере увеличения частоты острые концы петли всё более закругляются из-за запаздывания намагниченности относительно намагничивающего поля.

На рис. 15.4 показано, как изменяется форма петли гистерезиса при малых полях в зависимости от частоты. При повышении частоты форма петли постепенно приближается к эллиптической.

Такую петлю гистерезиса можно описать аналитически, что весьма удобно, поскольку при малых полях и больших частотах ферромагнетики очень широко используются в различных областях радиотехники и электроники.

В общем случае вследствие нелинейной связи между магнитной индукцией  $B$  и полем  $H$  они различно зависят от времени  $t$ .

Это хорошо видно на рис. 15.5, где кривая рис. 15.5, а изображает петлю гистерезиса, а кривые рисунков 15.5, б и в — временные развёртки поля и магнитной индукции соответственно. Поле изменяется по гармоническому закону:  $H = H_{\max} \sin \omega t$ , а магнитная индукция  $B$  — более сложно. Функцию  $B = f(t)$  можно разложить в ряд Фурье:

$$B = B_0 + B_1 \sin(\omega t + \psi_1) + B_2 \sin(2\omega t + \psi_2) + B_3 \sin(3\omega t + \psi_3) + \dots$$

Член ряда  $B_1 \sin(\omega t + \psi_1)$  называется основной гармоникой, а остальные члены —  $B_2 \sin(2\omega t + \psi_2)$ ;  $B_3 \sin(3\omega t + \psi_3)$ ; ... — высшими гармониками. Так как кривая, изображающая  $B = f(t)$ , симметрична

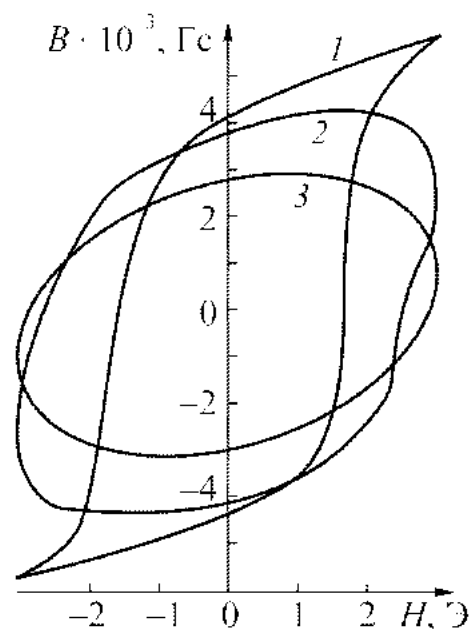


Рис. 15.4. Динамические петли гистерезиса пластин молибденового пермаллоя толщиной 50 мкм при частотах 5 (1), 25 (2) и 100 (3) кГц

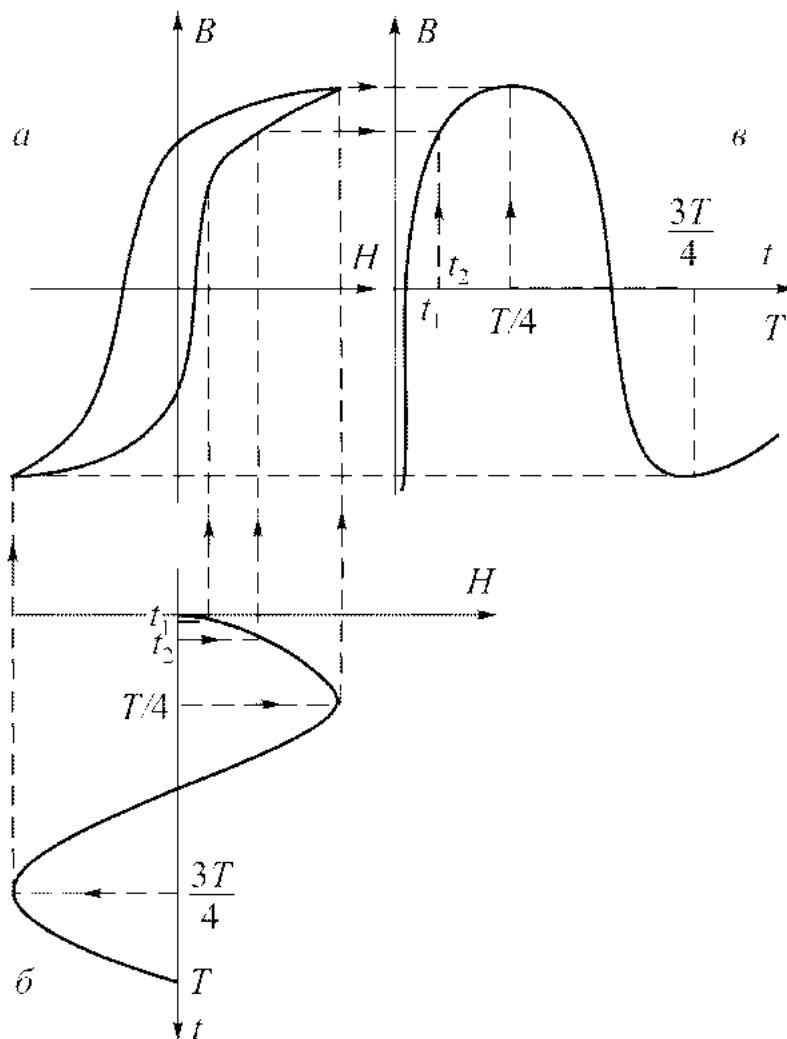


Рис. 15.5. Построение  $B = f(t)$  по заданной петле гистерезиса при синусоидальном изменении напряжённости поля ( $H = H \sin \omega t$ )

относительно оси времени  $t$  (рис. 15.5, б), т.е.  $B(t) = -B(t + T/2)$ , должно выполняться условие

$$\begin{aligned}
 B &= B_0 + B_1 \sin(\omega t + \psi_1) + B_2 \sin(2\omega t + \psi_2) + B_3 \sin(3\omega t + \psi_3) + \dots = \\
 &= -B_0 - B_1 \sin\left[\omega\left(t + \frac{T}{2}\right) + \psi_1\right] - B_2 \sin\left[2\omega\left(t + \frac{T}{2}\right) + \psi_2\right] - \\
 &\quad - B_3 \sin\left[3\omega\left(t + \frac{T}{2}\right) + \psi_3\right] - \dots
 \end{aligned}$$

Поскольку изменение фазы у синуса на нечётное число  $\pi$  меняет его знак, а на чётное — не меняет, то согласно условию  $B_0 = B_2 = B_4 = \dots = 0$  и окончательно имеем

$$B = B_1 \sin(\omega t + \psi_1) + B_3 \sin(3\omega t + \psi_3) + B_5 \sin(5\omega t + \psi_5) + \dots,$$

т.е. магнитная индукция выражается рядом, в котором постоянная составляющая  $B_0$  равняется нулю и отсутствуют чётные гармоники.

Таким сложным соотношением между магнитной индукцией и полем приходится пользоваться в случаях, когда магнетики намагничиваются до больших переменных полей. При малых полях и больших ча-



стотах петлю гистерезиса можно изобразить в виде эллипса. При этом синусоидальному изменению магнитного поля соответствует синусоидальное изменение магнитной индукции с некоторым отставанием по фазе:

$$H = H_m \sin \omega t, \quad B = B_m \sin(\omega t - \delta). \quad (15.1)$$

(Эти два уравнения как раз и являются параметрическими уравнениями эллипса.)

Магнитную индукцию можно записать следующим образом:

$$B = B_{m1} \sin \omega t - B_{m2} \cos \omega t,$$

где

$$B_{m1} = B_m \cos \delta; \quad B_{m2} = B_m \sin \delta. \quad (15.2)$$

Свойства магнитных материалов в малых переменных полях, когда петлю гистерезиса можно изобразить в форме эллипса, принято характеризовать тремя видами проницаемости:

— амплитудной или полной проницаемостью (рис. 15.6)

$$\mu_n = \frac{B_m}{H_m} \quad (15.3)$$

(следует обратить внимание на то, что максимальная индукция  $B_m$  и максимальное поле  $H_m$  не совпадают по времени);

— консервативной (или квазиупругой) проницаемостью

$$\mu_1 = \frac{B_{m1}}{H_m}; \quad (15.4)$$

— комсумптивной (или вязкой) проницаемостью

$$\mu_2 = \frac{B_{m2}}{H_m}. \quad (15.5)$$

Упругая проницаемость  $\mu_1$  характеризует обратимую часть, а вязкая проницаемость  $\mu_2$  — необратимую часть процесса намагничивания. Эта связь выявляется при вычислении энергии  $W$ , затрачиваемой на перемагничивание единицы объема ферромагнетика за один цикл:

$$W = \frac{1}{4\pi} \oint H dB = \frac{1}{4\pi} \int_0^T H_m \sin \omega t (B_{m1} \cos \omega t + B_{m2} \sin \omega t) d(\omega t) = \frac{H_m B_{m2}}{4},$$

то есть

$$W = \frac{\mu_2 H_m^2}{4}, \quad \text{или} \quad W = \frac{H_m B_m \sin \delta}{4}. \quad (15.6)$$

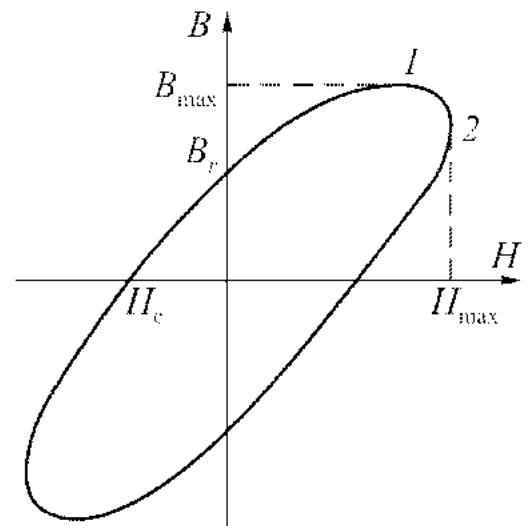


Рис. 15.6. Эллиптическая петля гистерезиса

Таким образом, потери на перемагничивание обуславливаются только вязкой магнитной проницаемостью  $\mu_2$ . Интеграл от первого слагаемого (15.6) равен нулю:

$$\int_0^T H_m B_{m_1} \sin \omega t \cos \omega t d(\omega t) = 0.$$

Это показывает, что он связан с обратимым процессом намагничивания, а так как  $B_{m_1} = \mu_1 H_m$ , величина  $\mu_1$  получила название упругой проницаемости.

Равенство (15.6) можно записать как

$$W = \frac{H_m^2}{4} \mu_1 \operatorname{tg} \delta, \quad (15.7)$$

поскольку из (15.2), (15.3) и (15.4) следует, что

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{B_{m_2}}{B_{m_1}} = \operatorname{tg} \delta. \quad (15.8)$$

Учитывая уравнение (15.7), описывающее потери на перемагничивание, тангенс  $\operatorname{tg} \delta$  угла отставания магнитной индукции от поля называют тангенсом угла потерь.

Рассмотренные три магнитные проницаемости связаны между собой. Действительно, из (15.2) следует, что  $B_m^2 = B_{m_1}^2 + B_{m_2}^2$ , поэтому

$$\mu_n^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2. \quad (15.9)$$

Изменение магнитного поля и магнитной индукции по гармоническому закону (15.1) можно записать в комплексном виде:

$$H^* = H_m e^{i\omega t}, \quad B^* = B_m e^{i(\omega t - \delta)}.$$

Поскольку такая запись удобна для решения ряда задач, вводится понятие комплексной магнитной проницаемости:  $\mu^* = B^*/H^* = B_m/H_m \cdot e^{-i\delta} = \mu_n e^{-i\delta} = \mu_1 - i\mu_2$ ;

$$|\mu^*| = \mu_n = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}. \quad (15.10)$$

Сравнивая (15.9) и (15.10), мы видим, что  $\mu_1$  совпадает с упругой проницаемостью, а  $\mu_2$  — с вязкой проницаемостью.

### § 15.3. Определение комплексной магнитной проницаемости и тангенса угла потерь

Комплексную магнитную проницаемость и тангенс угла потерь можно определять разными экспериментальными способами. Рассмотрим некоторые из них.

1. Амплитудную магнитную проницаемость можно определять по эллипсу перемагничивания (см. рис. 15.6), снятому на образце, имею-

щем форму тора. Вязкую магнитную проницаемость можно определять по площади  $S$  этого эллипса, размеры которого в масштабе  $B$  и  $H$  равны потерям на перемагничивание  $W$ , поэтому из (15.6)

$$\mu_2 = \frac{4W}{H_m^2}.$$

На эллиптической петле гистерезиса можно отметить ряд характерных точек (см. рис. 15.6). Точка 1 соответствует максимальной индукции  $B_{\max}$ , а точка 2 — максимальному намагничивающему полю  $H_{\max}$ . Из (15.1) следует, что  $B_{\max}$  достигается при поле  $H_1 = H_{\max} \cos \delta$ , индукция  $B_2 = B_{\max} \cos \delta$  — при  $H_{\max}$ , остаточная индукция  $B_r = B_{\max} \sin \delta$ , а коэрцитивная сила  $H_c = H_{\max} \sin \delta$ .

По кривой эллиптического гистерезисного цикла можно найти значения  $B_r$ ,  $B_c$ ,  $B_{\max}$ ,  $B_2$  и  $H_{\max}$ , а по ним рассчитать величины магнитных проницаемостей, потери на перемагничивание и тангенс угла потерь:

$$\mu_1 = \frac{B_{m_1}}{H_m} = \frac{B_2}{H_m}; \quad \mu_2 = \frac{B_{m_2}}{H_m} = \frac{B_r}{H_m};$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{B_r}{B_2}; \quad W = \frac{H_m B_{m_2}}{4} = \frac{H_m B_r}{4}.$$

2. Комплексную магнитную проницаемость можно определить по индуктивному сопротивлению. На кольцевой ферромагнетик (тор) наматывают катушку, которая включается в цепь переменного тока исследуемой частоты. Индуктивность находится согласно формуле

$$L = \frac{4\pi n^2 s}{l} \mu,$$

где  $n$  — количество витков катушки, а  $\mu$  — эффективная проницаемость сердечника, которая в общем случае является комплексной величиной. При этом комплексной величиной является и коэффициент индуктивности:

$$L^* = L_1 - iL_2 = (\mu_1 - i\mu_2) \frac{4\pi n^2 s}{l};$$

величина  $\mu_1$  характеризует обратимую проницаемость, при которой потери отсутствуют, поэтому

$$\omega L_1 = \mu_1 \frac{4\pi n^2 s}{l} \omega$$

является чисто индуктивным — реактивным сопротивлением;  $\mu_2$  характеризует вязкую проницаемость, связанную с необратимыми процессами, т. е. с процессами, при которых энергия затрачивается на работу перемагничивания и на нагревание токами Фуко, поэтому  $\omega L_2$  является активным сопротивлением. Активное сопротивление  $\omega L_2$  можно

заменить в электрической схеме замещения эквивалентным омическим сопротивлением  $R = \omega L_2$ , и тогда потери энергии можно записать как

$$P = J^2 R = J^2 \omega L_2.$$

Схематически такой подбор  $R = \omega L_2$  сводится к следующей процедуре. В колебательный контур (рис. 15.7) вводится катушка  $F$  из  $n$

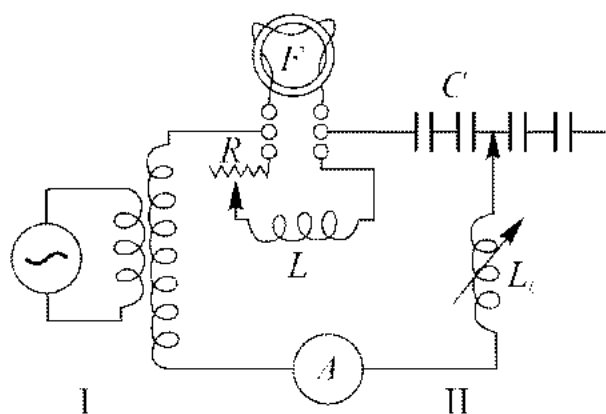


Рис. 15.7. Схема измерения проницаемости при высоких частотах

витков, намотанная на тор из испытуемого ферромагнетика. По максимальной величине тока  $J$  так подбирают индуктивность  $L_k$  и ёмкость  $C$ , чтобы собственная частота контура I была настроена в резонанс с возбуждающим контуром II. После этого вместо катушки  $F$  с тором подключают последовательно соединённые переменную индуктивность  $L$  и переменное сопротивление  $R$ . Регулируя их, по току  $J$  подбирают условия резонанса. По

видимому, подобранная индуктивность  $L$  соответствует индуктивности  $L_1$  катушки  $F$ , а сопротивление  $R$  — активному сопротивлению  $R = \omega L_2$  катушки  $F$ . По измеренным значениям  $L_1$  и  $L_2$  можно рассчитать компоненты проницаемости  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  и тангенс угла потерь. Действительно,

$$L_1 = L = \mu_1 \frac{4\pi n^2}{l} s; \quad \mu_1 = \frac{Ll}{4\pi n^2 s},$$

где  $l$  — длина тора, а  $s$  — его сечение;

$$L_2 = \frac{R}{\omega} = \mu_2 \frac{4\pi n^2}{l} s$$

и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{R}{\omega L}.$$

Имеется целый ряд мостовых схем, на которых удобно и быстро можно определить индуктивность  $L$  и сопротивление потерь  $R$ , а следовательно, рассчитать комплексную магнитную проницаемость и тангенс угла потерь.

В радиофизике и радиотехнике весьма часто представляет интерес скорость затухания колебаний в колебательном контуре, для чего введено понятие добротности контура:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Максимальная колебательная энергия}}{\text{Энергия, теряемая за период}} = 2\pi \frac{L J_m^2}{R J_m^2 T} = \frac{\omega_0 L}{R}.$$

Соответственно можно ввести понятие о добротности индуктивной катушки с ферромагнитным сердечником:

$$Q = \frac{\omega_0 L}{R} = \frac{\omega L_1}{\omega L_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}. \quad (15.11)$$

Таким образом, добротность сердечника определяется как отношение его проницаемостей.

Из (15.8) и (15.11) видно, что численное значение добротности равно обратной величине тангенса угла потерь.

## § 15.4. Дисперсия магнитной проницаемости

Ещё в 1913 г. В.К. Аркадьев, исследуя поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях, наблюдал дисперсию магнитной проницаемости, т.е. её зависимость от частоты переменного поля. Кривые, представленные на рис. 15.8, отражают не только общее уменьшение проницаемости по мере возрастания частоты переменного

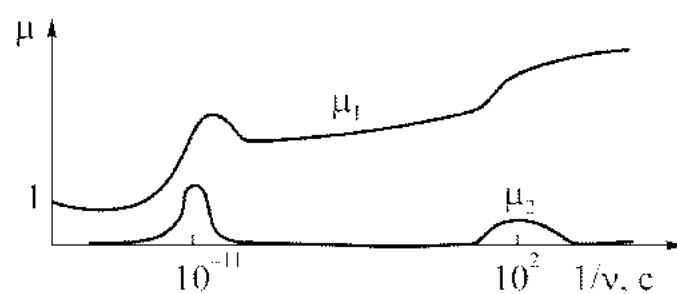


Рис. 15.8. Схема магнитного спектра ферромагнетика

го поля, но и местное повышение проницаемости, что, по-видимому, связано с какими-то резонансными явлениями. (На рис. 15.8 по оси абсцисс отложена обратная величина частоты, по оси ординат — магнитная проницаемость.)

При повышении частоты переменного поля снижается эффективная магнитная проницаемость, что может быть следствием увеличения токов Фуко, затрудняющих проникновение поля в материал. Однако и при отсутствии токов Фуко в полупроводниковых ферромагнетиках или в очень тонких металлических образцах также наблюдается дисперсия магнитной проницаемости (рис. 15.8).

Одной из причин частотной зависимости магнитной проницаемости (дисперсии) является конечная скорость перемещения переходного слоя между доменами. Эту зависимость для магнитно-одноосного кристалла в 1935 г. нашли Ландау и Лифшиц [135]. Они показали, что в случае, когда магнитное поле прикладывается параллельно направлению лёгкого намагничивания, скорость перемещения граничного слоя пропорциональна приложенному полю  $H$ :

$$v = \frac{I_s}{C} H, \quad (15.12)$$

где  $v$  — скорость перемещения границы;  $H = H_{\max} e^{i\omega t}$ ;  $I_s$  — намагниченность насыщения; коэффициент

$$\frac{1}{C} = \frac{g'}{\varepsilon} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}},$$

где  $\alpha = A/(aI_s^2)$ ,  $A$  — обменный интеграл;  $a$  — постоянная решётки,  $\beta = 2K_1/I_s^2$ ,  $K_1$  — константа анизотропии;  $g' = e/(mc)$ ;  $\varepsilon \ll I_s$ . Из (15.12) следует, что величина смещения  $x$  граничного слоя от положения равновесия в момент времени  $t$  равна

$$x = \frac{I_s}{C} \frac{1}{i\omega} H_m e^{i\omega t}, \quad \text{или} \quad x = \frac{I_s}{C} \frac{1}{i\omega} H.$$

Для кристалла, имеющего размеры  $l_x, l_y, l_z$  (см. рисунки 12.4 и 12.5), при ширине доменов  $d$  в случае приложения поля  $H$  вдоль оси лёгкого намагничивания  $z$  интенсивность намагничивания может быть выражена как

$$I(t) = I_s x \frac{l_x}{d} l_y l_z \frac{1}{l_x l_y l_z}; \quad I(t) = \frac{1}{i\omega d} \frac{I_s^2}{C} H,$$

где  $l_x/d$  — количество доменов в кристалле, а  $l_y l_z$  — поверхность каждого слоя. Тогда магнитная восприимчивость

$$\chi_{\parallel}^* = \frac{I(t)}{H(t)} = \frac{1}{i\omega d} \frac{I_s^2}{C},$$

а магнитная проницаемость

$$\mu_{\parallel}^* = 1 + \frac{4\pi}{i\omega d} \frac{I_s^2}{C}, \quad \text{или} \quad \mu_{\parallel}^* = 1 - i \frac{4\pi}{\omega d} \frac{I_s^2}{C}.$$

Таким образом, учитывая значение  $1/C$ , можно записать для магнитной восприимчивости выражение

$$\chi_{\parallel}^* = \frac{g' I_s^2}{i\omega \varepsilon d} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}, \quad (15.13)$$

а для магнитной проницаемости выражение

$$\mu_{\parallel}^* = 1 - i \frac{4\pi g' I_s^2}{\omega \varepsilon d} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}. \quad (15.14)$$

Из (15.14) следует, что модуль комплексной магнитной проницаемости, т. е. амплитудная магнитная проницаемость, монотонно убывает с повышением частоты поля и при  $\omega \rightarrow \infty$  стремится к единице. При этом упругая магнитная проницаемость  $\mu_1$  не зависит от частоты, а вязкая проницаемость  $\mu_2$  уменьшается с частотой ( $\mu_2 \rightarrow 0$ ).

Таким образом, Ландау и Лифшиц показали, что даже при отсутствии токов Фуко в идеальном кристалле диэлектрика-ферромагнетика вследствие конечной скорости перемещения граничного слоя должна существовать дисперсия магнитной проницаемости.

Выражение (15.12),  $Cv = HI_s$ , имеет или размерность энергия/см<sup>3</sup>, или размерность давления, поэтому можно рассматривать  $Cv$  как силу трения, отнесённую к единице площади, а  $HI_s$  — как давление, вызывающее смещение граничного слоя. Скорость перемещения границы неоднократно измерялась экспериментально, в основном методом, разработанным Сикстусом (см. гл. 14).

В выражении (15.14) отсутствует собственная частота колебания границы, а поэтому в рассматриваемом случае не может наблюдаться резонанс. Отсутствие собственной частоты колебания объясняется тем, что энергия границы в любом месте её расположения в идеальном кристалле одинакова.

Беккер [95] рассмотрел реальный кристалл, в котором имеются внутренние микронеоднородности и механические напряжения. Наличие этих неоднородностей создаёт некоторый градиент энергии для граничного слоя вдоль направления возможного перемещения границы. Из рис. 13.3 видно, что если на ферромагнетик накладывается поле, которое может смещать границу не далее, чем до положения, характеризуемого точкой  $A$ , т. е. в пределах обратимого намагничивания, то после снятия этого поля граница стремится возвратиться в первоначальное положение с минимумом энергии  $O$ . В первом приближении изменение энергии границы в районе потенциальной ямы (около точки  $O$ ) происходит по параболической кривой, поэтому в результате смещения границы внутри потенциальной ямы появится сила  $d\gamma/dx = f_{\text{гран}}$ , стремящаяся вернуть границу на старое место. Эта сила будет иметь квазиупругий характер:

$$f_{\text{гран}} = -Dx.$$

Выведенная из состояния равновесия флуктуационными воздействиями граница начнёт осциллировать (совершать затухающие гармонические колебания) с частотой собственных колебаний  $\omega_0$ , выражение для которой будет приведено ниже.

Деринг [114] обратил внимание на то, что при движении границы у неё появляется дополнительная энергия, зависящая от скорости перемещения. Дело в том, что в состоянии статического равновесия на поверхности переходного слоя между соседними доменами нет «магнитных зарядов», т. е. отсутствует размагничивающее поле. Последнее обеспечивается тем, что они в переходном слое расположены так, что величина их проекции на нормаль к границе остаётся постоянной от одного домена к другому. В общем случае спины в переходном слое располагаются на поверхности конуса (см. рис. 12.17). При движении границы они несколько отклоняются от поверхности, образующей конус, что вызывает появление хотя и небольшого, но всё же размагничивающего поля  $H_{\text{гран}}$ , перпендикулярного к границе. Поле  $H_{\text{гран}}$  создаёт дополнительную энергию перемещающейся границы. Деринг показал, что эта энергия пропорциональна квадрату скорости перемещения гра-

ничного слоя, поэтому её можно записать, как кинетическую энергию:

$$\Delta\gamma_k = \frac{m_{\text{гран}}}{2} v^2;$$

коэффициент  $m_{\text{гран}}$  мы назовём эффективной массойдвигающегося слоя. Если известны эффективная массадвигающейся границы  $m_{\text{гран}}$ , «коэффициент трения»  $C$  и квазиупругий коэффициент  $D$ , то уравнение движения границы можно записать следующим образом:

$$m_{\text{гран}} \frac{d^2x}{dt^2} + C \frac{dx}{dt} + Dx = I_s H, \quad (15.15)$$

где  $I_s H$  — вынуждающая сила, действующая перпендикулярно к границе.

Как было показано выше (см. § 13.3), намагниченность  $I(t) = xI_s/d$ , а восприимчивость  $\kappa_{\parallel} = xI_s/(Hd)$ . В статическом случае, при постоянном намагничивающем поле  $H = H_0$ , величина смещения границы  $x_0 = I_s H_0/D$ , следовательно, статическая восприимчивость  $\kappa_{\parallel 0} = I_s^2/(Dd)$ .

При переменном поле  $H = H_0 e^{i\omega t}$  восприимчивость равна

$$\kappa_{\parallel}^* = \kappa_{\parallel 0} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\omega_r}, \quad (15.16)$$

где  $\omega_0 = \sqrt{D/m_{\text{гран}}}$  собственная, резонансная частота, а  $\omega_r = C/m_{\text{гран}}$ . Оценка  $\omega_0$  даёт для обычных ферритов величину порядка  $100 \div 1000$  МГц.

Формула (15.16), записанная для реального кристалла, также показывает, что магнитная дисперсия определяется конечной скоростью перемещения границы. На границу при этом действует несколько сил.

1. Сила «трения»  $Cv = Cdx/dt$ , которая в случае диэлектриков вызывается тем, что при перемещении границы внутри неё изменяется градиент энергий обменной и магнитной анизотропии. В случае металлов «трение» определяется также микротоками Фуко, которые создаются впереди перемещающейся границы и тормозят её движение.

2. Квазиупругая сила  $Dx$ , являющаяся результатом наличия градиента энергии вдоль направления перемещения границы.

3. «Инерция» границы  $m_{\text{гран}} d^2x/dt^2$ .

Из формулы (15.16) следует, что при некоторых частотах переменного магнитного поля должно наблюдаться резонансное колебание границ между доменами, что в действительности и имеет место <sup>1)</sup>.

При низких частотах в возникновении дисперсии магнитной проницаемости немаловажную роль играет магнитная вязкость.

Опыты, проведённые Радо и другими [58], подтвердили, что дисперсия магнитной проницаемости и резонанс действительно происходят

<sup>1)</sup> Ферромагнитным резонансом называется другое явление, о котором речь будет идти в гл. 18.



благодаря условиям движения границ. Они исследовали зависимость проницаемости  $\mu_1$  и  $\mu_2$  от частоты на ферритах, размеры которых обеспечивают существование многих доменов, а следовательно, и границ между ними, и на мелко измельчённом порошке того же феррита, частицы которого представляют собой однодоменные образования. На рисунках 15.9, а и б приведены полученные Радо кривые частотной

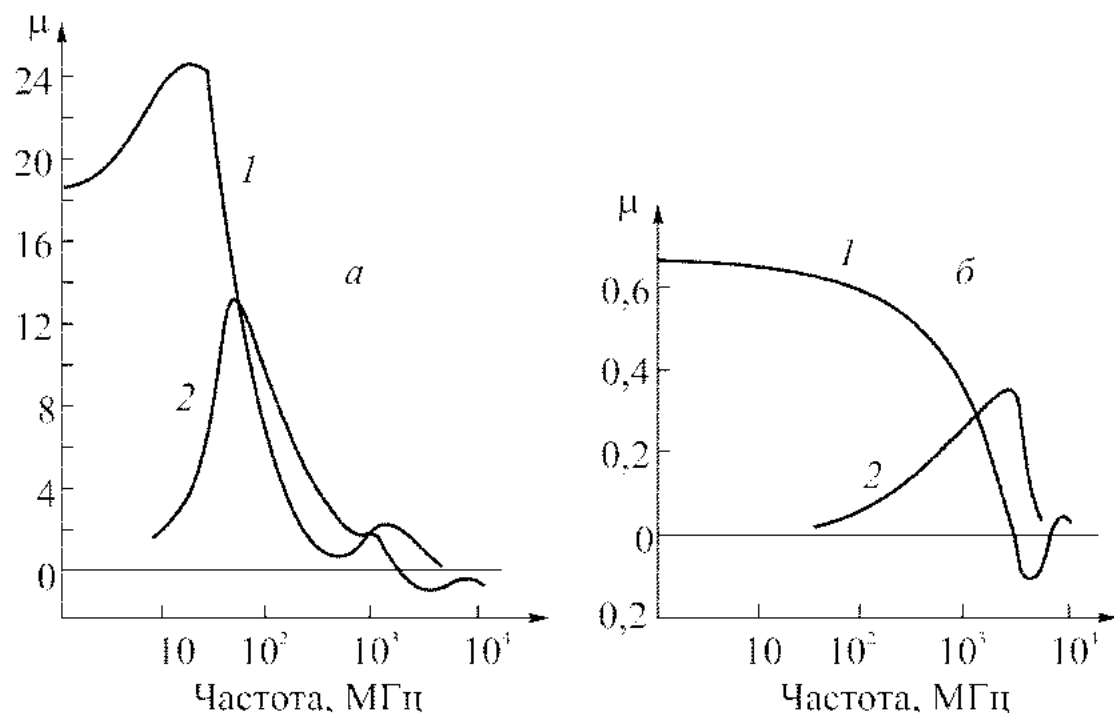


Рис. 15.9. Магнитный спектр полиферрита (феррадика А): а) сплошного; б) порошкового; 1 —  $(\mu_1 - 1)$ ; 2 —  $\mu_2$

зависимости магнитной проницаемости дисперсии для рассмотренных двух случаев. На рис. 15.9, а приведён магнитный спектр сплошного феррита; в области до  $10^8$  Гц наблюдается резко выраженная дисперсия магнитной проницаемости и резонанс  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . На рис. 15.9, б приведён магнитный спектр порошка того же феррита, из которого ясно, что в области до  $10^8$  Гц магнитная проницаемость остаётся практически постоянной. Дисперсия при более высоких частотах будет рассмотрена дальше. Таким образом, можно считать экспериментально доказанным, что дисперсия магнитной проницаемости и резонанс до частот  $10^8$  Гц обусловлены процессами смещения границ между доменами.

Если кроме высокочастотного поля на ферромагнетик наложено некоторое постоянное магнитное поле, границы смещаются в новое равновесное положение, около которого колебания будут происходить качественно так же, как описано выше. Естественно, если постоянное поле  $H$  столь велико, что границы исчезают, то дисперсия магнитной проницаемости будет отсутствовать. Большая частотная ширина резонансного поглощения ферромагнетиком зависит от того, что резонансные частоты различных частей граничных слоёв доменов отличны друг от друга.

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЯДЕР АТОМОВ

## § 16.1. Обнаружение магнитных свойств ядер

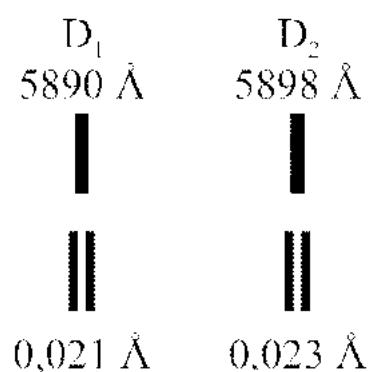
При рассмотрении магнитных свойств вещества мы до сих пор считали, что магнитный момент атома определяется свойствами его электронной оболочки. Однако для объяснения некоторых тонких эффектов, в частности структуры линий парамагнитного резонанса (см. гл. 17), этого оказывается недостаточно. В связи с этим в данной главе будут изложены сведения о магнитных моментах ядер атомов и их взаимодействии с электронной оболочкой.

Первые подтверждения существования магнитного момента ядер были получены при изучении спектров.

В первой главе указывалось, что спектральные линии излучения элементов состоят из ряда близко расположенных компонент — имеют тонкую структуру. Появление тонкой структуры было объяснено взаимодействием собственного (спинового) магнитного момента электрона с орбитальным моментом. Из-за изменения энергии этого взаимодействия при различной ориентации спинового момента электрона по отношению к орбитальному уровню энергии атома расщепляются на ряд близких подуровней, число которых определяется числом возможных

взаимных ориентаций спинового и орбитального моментов (см. § 1.6–1.8). Так, например, первое возбуждённое состояние натрия расщепляется на два ( $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$ ), соответствующие антипараллельному и параллельному расположению спина и орбитального момента; в результате при переходе с возбуждённого состояния на основное ( $^2S_{1/2}$ ) излучается дублет: две линии с различными длинами волн (рис. 16.1).

Рис. 16.1. Сверхтонкая структура дублета натрия



Однако при более точном изучении выяснилось, что каждая из линий дублета натрия состоит, в свою очередь, из двух близко расположенных линий (как показано в нижней части рисунка). Мы видим, что расщепление таких линий примерно в 300 раз меньше расщепления тонкой структуры. В соответствии с этим оно было названо «сверхтонкой структурой линий».

Сверхтонкую структуру обнаруживают линии большинства элементов.

Появление сверхтонкой структуры частично объясняется так называемым изотопическим смещением линий, связанным с влиянием массы ядра на энергетические уровни атома. Вследствие этого влияния линии различных изотопов элементов несколько смещены, а в естественной смеси изотопов появляется ряд очень близких линий с интенсивностями, пропорциональными их концентрациям. Однако у Na только один стабильный изотоп ( $A = 23$ ), да и в других случаях сверхтонкая структура была обнаружена у большинства изотопов в отдельности.

Для объяснения появления сверхтонкой структуры, не связанной с изотопическим смещением, Паули в 1924 г. предложил учесть влияние взаимодействия магнитного момента ядра с электронной оболочкой [224]. Схематически объяснение, очевидно, такое же, как в случае тонкой структуры. Малая величина расщепления сверхтонкой структуры указывает на малую величину ядерного магнитного момента.

Малая по сравнению с магнитными моментами электронной оболочки величина магнитного момента ядер следует из развитых в гл. 1 общих представлений. Как уже указывалось, появление постоянного магнитного момента атома — существенно квантовое явление.

В соответствии с квантовой механикой, для любых частиц, движение которых квантуется, момент импульса (точнее, его проекция) определяется произведением целого (или полуцелого) квантового числа на  $\hbar$ . Моменты импульса ядер должны иметь те же величины, что и оболочка.

Отношение магнитного момента к механическому составляет для движения заряженной частицы

$$\frac{\mu_l}{P_l} = \frac{e}{2mc},$$

а для собственного спинового момента

$$\frac{\mu_s}{P_s} = \frac{e}{mc}.$$

По современным представлениям ядра атомов состоят из протонов и нейтронов. Так как масса частиц, входящих в ядро, приблизительно в 2000 раз больше массы электрона, следует ожидать, что магнитные моменты ядер будут во столько же раз меньше.

Если магнитные моменты оболочки порядка магнетона Бора

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m_e c},$$

то ядерные магнитные моменты должны быть порядка ядерного магнетона:

$$\mu_{яд} = \frac{e\hbar}{4\pi m_p c} = \frac{m_e}{m_p} \mu_B = 5,050 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Э.} \quad (16.1)$$

Усовершенствование техники спектроскопии в 30-х годах позволило пронаблюдать сверхтонкую структуру с большой точностью и вычислить из расщепления линий магнитные моменты многих ядер; однако оставалось весьма желательным непосредственное определение магнитного момента ядер из измерения магнитной восприимчивости.

Парамагнитная восприимчивость, связанная с магнитным моментом ядер, должна с большой точностью (из-за малого взаимодействия ядерных магнитных моментов) подчиняться закону Кюри (см. (4.8)),

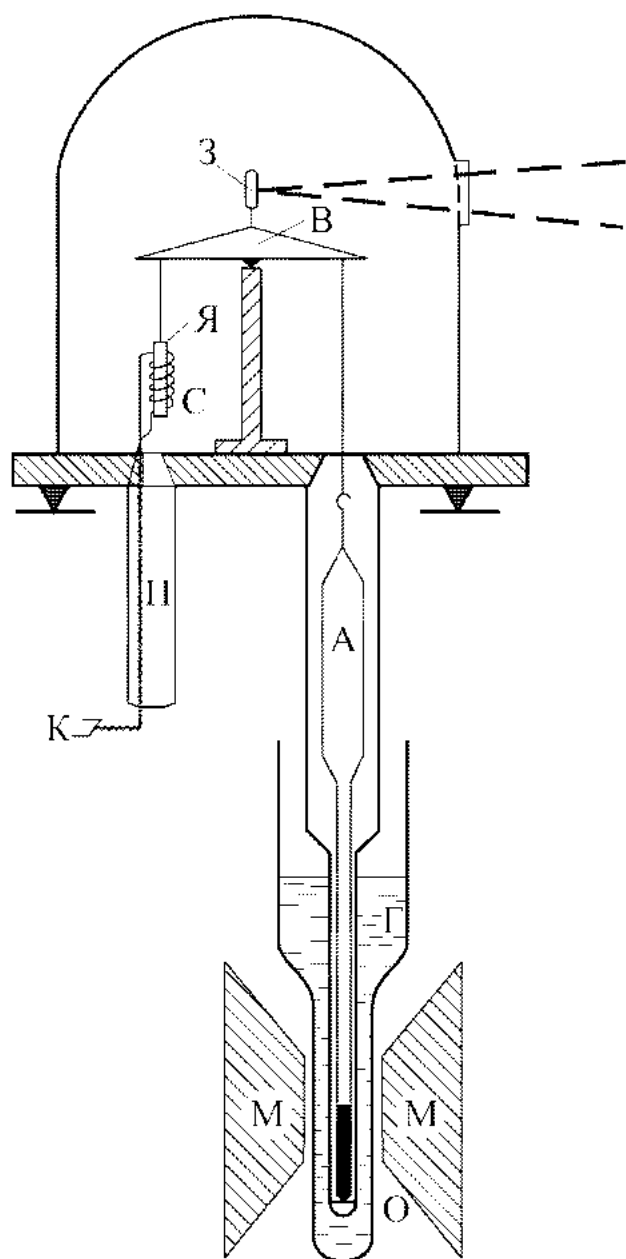


Рис. 16.2. Установка для измерения ядерной магнитной восприимчивости водорода

но из-за малой величины момента не может быть обнаружена для веществ, у которых магнитный момент электронной оболочки атома отличен от нуля. На первый взгляд, это исключает возможность определения таким методом магнитных моментов ядер для большинства элементов. Однако имеется путь к преодолению подобного затруднения. Он основан на том, что при образовании соединений и молекул валентные электроны как правило образуют замкнутую конфигурацию с нулевым магнитным моментом. Поэтому из числа возможных объектов измерений исключаются лишь переходные элементы. Однако даже при исключении влияния магнитного момента оболочки такие измерения очень трудны и пока проведены только для магнитного момента ядер водорода — протонов [133]. Схема соответствующей установки показана на рис. 16.2. Измерения велись обычным методом Гуи, но при этом были приняты все меры для увеличения чувствительности и исключения побочных эффектов. В частности, для уменьшения влияния конвекционных потоков весы и ампула с образцом помещались

в вакуум, а рабочая часть ампулы являлась строго цилиндрической и настолько длинной, что силы действия на неё магнитного поля компенсировались. Опыты велись при  $T \leq 4,22$  К. В этих условиях водород, заполняющий ампулу, конденсировался в нижней её части и заполнял половину рабочей узкой части ампулы (рис. 16.2).

В молекуле водорода спины электронов направлены антипараллельно (см. § 8.3). Электроны находятся в  $S$ -состоянии, следовательно, орбитальный момент также равен нулю. Магнитные моменты ядер могут быть антипараллельны (параводород) или параллельны (ортоводород). При комнатной температуре энергия теплового движения  $kT$  много больше разницы энергии  $\Delta E$  этих состояний, и каждое квантовое состояние осуществляется с равной вероятностью. Ортоводороду (суммарный спин ядер  $I = 1$ ) отвечают три квантовые состояния с тремя возможными ориентациями спина, параводороду ( $I = 0$ ) — одно состояние. В результате при комнатной температуре имеется 75 % ортоводорода и 25 % параводорода. При низких температурах ( $kT \ll \ll \Delta E$ ) равновесным является состояние с меньшей энергией и весь водород должен переходить в парасостояние. Казалось бы, это должно исключить возможность измерений, так как в парасостоянии суммарный момент ядер в молекуле водорода равен нулю. Однако в действительности переход в равновесное состояние при низких температурах обычно происходит медленно — в течение нескольких суток. Практически за время измерений сохраняется состав, равновесный при комнатной температуре.

Несмотря на низкие температуры и малую диамагнитную восприимчивость водорода ( $\chi_d = -1,4 \cdot 10^{-7}$ ), ядерная парамагнитная восприимчивость составила лишь около 10 % от полной. Уверенное отделение ядерной восприимчивости от диамагнитной было возможно лишь благодаря её температурной зависимости:

$$\chi = \chi_d + \frac{C}{T}. \quad (16.2)$$

Из результатов экспериментов при трёх температурах ( $T_1 = 4,22$ ;  $T_2 = 2,18$ ;  $T_3 = 1,76$  К) было извлечено среднее взвешенное значение  $C$ , и по формуле (4.8) вычислена величина магнитного момента протона:

$$\mu_p = 2,3\mu_{яд}$$

(более точное значение  $\mu_p = 2,793\mu_{яд}$ ).

То обстоятельство, что  $\mu_p \neq \mu_{яд}$  и что, как оказалось, нейтрон также имеет магнитный момент, указывает на более сложное происхождение ядерных моментов, чем в описанном формальном переносе теории магнитного момента электронных оболочек на магнитные свойства ядер. Эти вопросы будут обсуждаться ниже, пока же мы рассмотрим взаимодействие ядер с электронной оболочкой.

## § 16.2. Энергия взаимодействия ядра с электронной оболочкой

Главная часть энергии взаимодействия ядра с электронной оболочкой носит чисто электростатический характер, и для её вычисления можно в первом приближении рассматривать ядро как точечный заряд.

Обозначим эту часть энергии через  $W_J$ , включив в неё и энергию взаимодействия электронов между собой. Магнитный момент ядра будет взаимодействовать с магнитным полем, созданным электронной оболочкой. Энергия взаимодействия будет зависеть от взаимной ориентации вектора магнитного момента ядра и поля. Обозначим эту часть энергии через  $W_{IJ}$ . И наконец, если учесть, что заряд ядра не точечный, то в величину электростатической энергии взаимодействия ядра с электронной оболочкой нужно ввести поправку. Если распределение зарядов в ядре не сферически-симметрично и ядро имеет некоторый квадрупольный момент  $Q$ , то возникает дополнительная энергия  $W_Q$ , пропорциональная величине квадрупольного момента и зависящая от его ориентации. В частном случае однородно заряженного эллипсоида вращения квадрупольный момент

$$Q = \frac{2}{5} Ze(a^2 - b^2),$$

где  $Ze$  — суммарный заряд;  $a$  и  $b$  — оси эллипсоида.

Таким образом, полная энергия атома  $W_F$  определяется как

$$W_F = W_J + W_{IJ} + W_Q. \quad (16.3)$$

Энергия атома в основном определяется величиной  $W_J$ . Эту часть энергии мы рассматривали в первой главе. Величины  $W_{IJ}$  и  $W_Q$  много меньше первого слагаемого; они обуславливают появление сверхтонкой структуры. Опыт показывает, что электрический квадрупольный член  $W_Q$  в общем случае мал по сравнению с дипольным магнитным членом  $W_{IJ}$ , поэтому мы обычно будем записывать энергию в виде суммы двух членов:

$$W_F = W_J + W_{IJ}. \quad (16.4)$$

Рассмотрим подробнее величину  $W_{IJ}$  энергии магнитного взаимодействия ядра с оболочкой. При её вычислении можно с достаточной точностью считать магнитный момент ядра точечным диполем.

В этом приближении

$$W_{IJ} = -\mu_I \mathbf{H}(0), \quad (16.5)$$

где  $\mathbf{H}(0)$  — среднее значение магнитного поля, созданного электронной оболочкой в месте расположения ядра;  $\mu_I$  — его магнитный момент.

Магнитное поле в центре атома создаётся как орбитальным, так и спиновым магнитным моментом электронов. Так как природа этих моментов не одинакова, соотношение между направлением поля и направлением магнитных моментов различно. Для одноэлектронного атома это грубо проиллюстрировано на рис. 16.3. Магнитное поле орбитального момента можно рассматривать как магнитное поле кругового тока; оно параллельно орбитальному магнитному моменту. Магнитное поле, созданное спиновым моментом, следует рассматривать как поле точечного диполя, расположенного на орбите. В результате

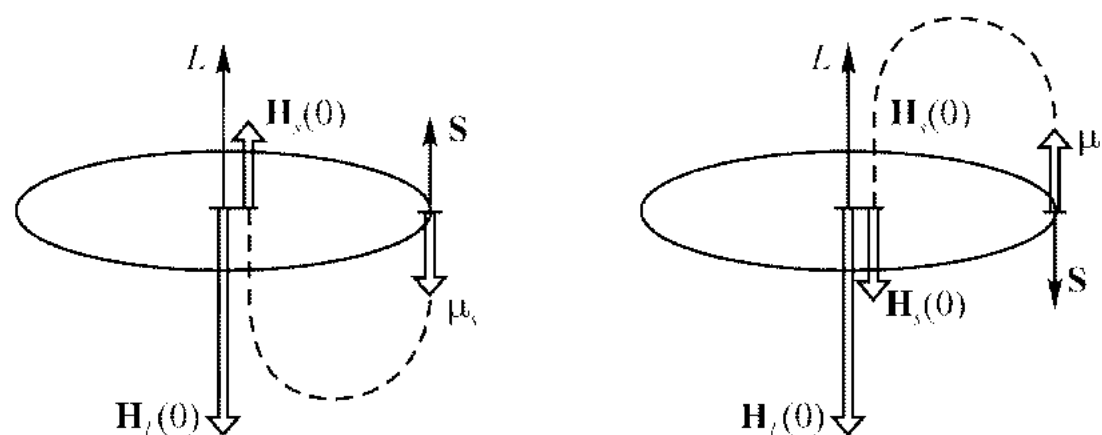


Рис. 16.3. Магнитное поле, образуемое спиновым и орбитальным моментами электрона

при параллельном расположении векторов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  соответствующие магнитные поля антипараллельны (рис. 16.3).

Разумеется, картина на рис. 16.3 даёт лишь очень грубое приближение к действительности, так как реально не существует определённых траекторий электронов. Величины  $H(0)$  необходимо вычислять на основе квантовомеханических представлений о структуре электронной оболочки атомов. Эти вычисления для сложных атомов могут быть проведены лишь приближённо и дают удовлетворительный результат только для простейших электронных конфигураций.

Магнитное поле, создаваемое замкнутыми электронными оболочками и подоболочками, равно нулю; поэтому при вычислении достаточно учитывать лишь влияние валентных электронов и электронов недостроенных оболочек в переходных элементах.

Для ориентировки в табл. 16.1 приведены вычисленные значения величин полей  $H(0)$  для  $S$ - и  $P$ -термов некоторых элементов, имеющих во внешней оболочке только один электрон. В этом простейшем случае вычисления могут быть проведены достаточно точно.

Таблица 16.1

Элемент	$Z$	Терм основного состояния	$H(0)$ , Э		
			$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
Li	3	$2^2S_{1/2}$	$1,3 \cdot 10^5$		
Na	11	$3^2S_{1/2}$	$4,5 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
K	19	$4^2S_{1/2}$	$6,3 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^4$
Rb	37	$5^2S_{1/2}$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^4$
Cs	55	$6^2S_{1/2}$	$2,1 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$

Как видно из таблицы, поля, создаваемые  $S$ -электроном, существенно больше полей, создаваемых  $P$ -электроном. Это естественно, поскольку в  $S$ -состоянии вероятность пребывания электрона вблизи ядра больше, чем в  $P$ -состоянии. В  $^2P_{1/2}$ -состоянии поле больше, чем

в  $^2P_{3/2}$  состоянии. Это согласуется с приведённой на рис. 16.3 грубой моделью, по которой при антипараллельном расположении спинового и орбитального моментов импульса магнитное поле  $H(0)$  больше. Величина поля  $H(0)$  также возрастает с увеличением  $Z$ . При увеличении  $Z$  от 3 до 55  $H(0)$  возрастает более чем на порядок. Поэтому расщепление сверхтонкой структуры у тяжёлых элементов больше, но даже у лёгких элементов величина магнитного поля, создаваемого электронной оболочкой (особенно  $S$ -электронами), довольно велика, а малость сверхтонкого расщепления обусловлена малой величиной магнитного момента ядра.

Энергия взаимодействия  $W_{IJ}$  зависит не только от величин  $\mu_I$  и  $H(0)$ , но и от их взаимной ориентации. Для определения этой зависимости рассмотрим некоторые следствия правил квантования.

Момент импульса ядра  $P_I$  должен квантоваться по общим правилам (см. гл. 1). Обозначим квантовое число, определяющее этот момент, через  $I$ ; тогда

$$P_I = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (16.6)$$

и соответственно магнитный момент ядра равен

$$\mu_I = g_I \mu_{\text{яд}} \sqrt{I(I+1)}, \quad (16.7)$$

где  $g_I$  — так называемый  $g$ -фактор ядра, играющий для ядра роль, до некоторой степени эквивалентную фактору Ланде ( $g_J$ ).

Суммарный момент импульса всего атома  $\mathbf{P}_F$  будет векторной суммой моментов импульса ядра  $\mathbf{P}_I$  и электронной оболочки  $\mathbf{P}_J$ ; момент  $P_J$  квантуется:

$$P_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar, \quad (16.8)$$

а соответствующий ему магнитный момент равен

$$\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (16.9)$$

Однако суммарный момент импульса всего атома также должен квантоваться. Обозначим соответствующее квантовое число через  $F$ ; тогда

$$P_F = \sqrt{F(F+1)} \hbar. \quad (16.10)$$

Квантовое число  $F$ , также как и числа  $I$  и  $J$ , целое или полуцелое. Его возможные значения  $F = (J+I), (J+I-1), \dots, (|J-I|)$ . (Имеют смысл лишь значения  $F > 0$ .)

Выполнение последнего требования означает, что возможны лишь те углы между векторами  $\mathbf{P}_I$  и  $\mathbf{P}_J$ , которые приводят к указанным значениям  $F$ .

Косинус угла между  $\mathbf{P}_I$  и  $\mathbf{P}_J$  равен

$$\cos(\widehat{\mathbf{P}_J \mathbf{P}_I}) = \frac{P_F^2 - P_J^2 - P_I^2}{2P_I P_J} = \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \sqrt{I(I+1)}}. \quad (16.11)$$



Поскольку  $\mathbf{H}(0)$  антипараллельно  $\mathbf{P}_J$ , а  $\boldsymbol{\mu}_I$  параллельно  $\mathbf{P}_I$ , энергию взаимодействия  $W_{IJ}$  можно записать как

$$W_{IJ} = \mu_I H(0) \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{I(I+1)}}. \quad (16.12)$$

Часто принято записывать  $W_{IJ}$  в виде двух сомножителей:

$$W_{IJ} = \frac{AC}{2}, \quad (16.13)$$

из которых первый ( $A$ ) не зависит от взаимной ориентации  $\boldsymbol{\mu}_I$  и  $\mathbf{H}(0)$ :

$$A = \frac{\mu_I H(0)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{I(I+1)}} = \frac{g_I \mu_{ад} H(0)}{\sqrt{J(J+1)}}. \quad (16.14)$$

Второй же сомножитель ( $C$ ) целиком определяет зависимость  $W_{IJ}$  от ориентации:

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1). \quad (16.15)$$

Для однозначности описания условимся о знаках магнитных моментов и поля  $H(0)$ . В том случае, когда  $\mathbf{H}(0)$  и  $\boldsymbol{\mu}_J$  антипараллельны  $\mathbf{P}_J$ , будем считать их положительными;  $\mu_I$  будем считать положительным, когда  $\boldsymbol{\mu}_I$  параллельно  $\mathbf{P}_I$ , и наконец, суммарный магнитный момент атома  $\mu_F$  будем считать положительным, когда вектор  $\boldsymbol{\mu}_F$  антипараллелен  $\mathbf{P}_F$ . Это иллюстрируется рис. 16.4. При таком выборе знаков для большинства атомов указанные величины положительны.

Рассмотрим примеры расщепления термов, вызванного изменением энергии  $W_{IJ}$ . Пусть  $J = 1/2$ , а  $I$  произвольно, но больше нуля. В этом случае  $F$  может иметь два значения ( $F_1 = I + 1/2$ ;  $F_2 = I - 1/2$ ) и невозмущённый уровень энергии расщепится на два в соответствии с двумя значениями  $C$ :

$$C_1 = \left(I + \frac{1}{2}\right) \left(I + \frac{3}{2}\right) - I(I+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = I;$$

$$C_2 = \left(I - \frac{1}{2}\right) \left(I + \frac{1}{2}\right) - I(I+1) - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = -(I+1).$$

Картина расщепления для случая  $\mu_I > 0$  и  $H(0) > 0$  приведена на рис. 16.5.

На рисунках 16.6, 16.7 изображено расщепление для случаев  $J = 1$ ,  $I = 3/2$  и  $J = 5/2$ ,  $I = 3/2$ . Для всех случаев  $H(0) > 0$ , а  $\mu_I$  имеет разные знаки. При отрицательном знаке  $\mu_I$  уровни с наибольшими значениями  $F$  располагаются внизу.

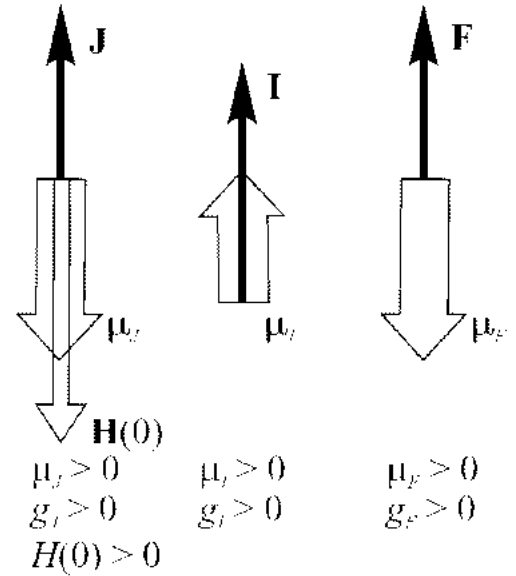


Рис. 16.4. Выбор знаков  $H(0)$ ,  $\mu_I$ ,  $\mu_F$

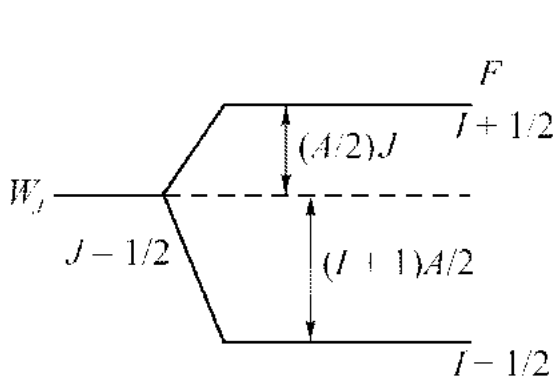


Рис. 16.5. Схема расщепления сверхтонкой структуры для  $J = 1/2$ ,  $I > 0$ ,  $H(0) > 0$ ,  $\mu_I > 0$

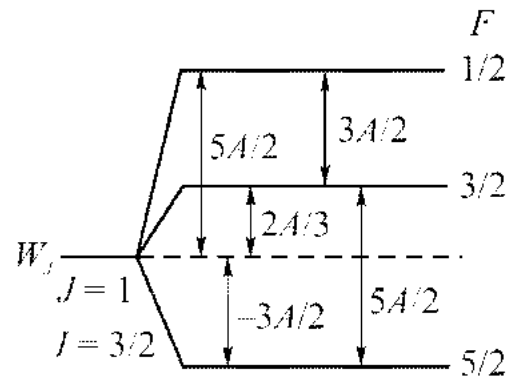


Рис. 16.6. Схема термов сверхтонкой структуры для  $J = 1$ ,  $I = 3/2$ ,  $H(0) > 0$ ,  $\mu_I > 0$

Как видно из рисунков и непосредственно из рассмотрения формулы (16.14), энергетические интервалы между термами сверхтонкой структуры с  $F = (I + J)$ ,  $(I + J - 1)$ , ... относятся как  $(I + J) : (I + J - 1) : \dots$ , например как  $4 : 3 : 2$  для случая на рис. 16.7. Это

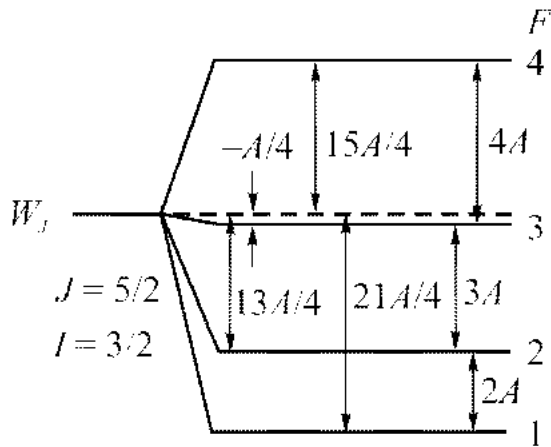


Рис. 16.7. Схема термов сверхтонкой структуры для  $J = 5/2$ ,  $I = 3/2$ ,  $H(0) > 0$ ,  $\mu_I < 0$

соотношение носит название правила интервалов. Его нарушение указывает на существенное влияние в этом частном случае отброшенного нами в (16.3) квадрупольного члена. Число подуровней сверхтонкой структуры определяется меньшим из чисел  $J$  и  $I$ ; если  $I < J$ , то число подуровней равно  $2I + 1$ . В этом случае по числу наблюдавшихся компонент сверхтонкой структуры можно сразу определить  $I$ . Для определения  $\mu_I$  необходимо вычислить  $H(0)$ . Подобные вычисления с достаточной точностью можно провести для простейших электронных

структур. Более точные результаты получаются из измерений при воздействии внешнего поля.

### § 16.3. Эффект Зеемана для сверхтонкой структуры

При помещении атома во внешнее магнитное поле возникает дополнительная энергия, создаваемая взаимодействием магнитного момента атома с этим полем. Если поле не слишком велико, то в нём будет как целое ориентироваться магнитный момент атома  $\mu_F$ , состоящий из суммы момента ядра и момента электронной оболочки:

$$W_{FH} = -\mu_F H_B \cos(\widehat{\mu_F \mathbf{H}_B}) = \mu_F H_B \cos(\widehat{\mathbf{P}_F \mathbf{H}_B}). \quad (16.16)$$

Момент  $\mu_F$  будет прецессировать вокруг вектора внешнего поля так, чтобы сохранялись величина его проекции на магнитное поле (рис. 16.8). Величина проекции  $P_F$  квантуется, и косинус может принимать лишь дискретные значения:

$$\cos(\widehat{\mu_F \mathbf{H}_B}) = \frac{m_F}{\sqrt{F(F+1)}}, \quad (16.17)$$

где  $m_F$  может иметь  $2F+1$  различных значений:

$$m_F = F, F-1, \dots, -F.$$

Величина суммарного магнитного момента атома  $\mu_F$  равна сумме проекций  $\mu_J$  и  $\mu_I$  на направление  $\mathbf{P}_F$ :

$$\mu_F = \mu_J \cos(\widehat{JF}) + \mu_I \cos(\widehat{IF}). \quad (16.18)$$

Поскольку  $\mu_I \ll \mu_J$  (сравните формулы (16.7) и (16.9)), имеем

$$\mu_F \simeq \mu_J \cos(\widehat{JF}) = \mu_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2\sqrt{F(F+1)}\sqrt{J(J+1)}}, \quad (16.19)$$

и комбинируя формулы (16.16), (16.19), получаем

$$W_{FH} = \mu_B g_F m_F H_B, \quad (16.20)$$

где

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (16.21)$$

Отметим, что хотя мы и пренебрегли при определении  $\mu_F$  величиной ядерного магнитного момента, тем не менее формула (16.20) существенно отличается от формулы (1.28), где мы вообще не учитывали момента ядра. Это произошло из-за изменения характера пространственного квантования моментов, связанного с учётом момента импульса ядра.

Момент атома будет ориентироваться во внешнем поле как целое, если энергия его взаимодействия с внешним полем будет меньше энергии взаимодействия ядерного момента с электронной оболочкой ( $W_{FH} \ll W_{IJ}$ ). Так как  $W_{FH} \sim \mu_B H_B$ , а  $W_{IJ} \sim \mu_{яд} H(0)$ , это условие эквивалентно условию

$$\mu_B H_B \ll \mu_{яд} H(0), \quad (16.22)$$

то есть

$$H_B \ll \frac{\mu_{яд}}{\mu_B} H(0) \simeq 10^{-3} H(0).$$

Из данных табл. 16.1 следует, что условие (16.22) даже для  $S$ -уровней удовлетворено, только если  $H_B < 10^2$  Э, а для  $P$ - и  $D$ -уровней оно нарушается в ещё более слабых полях. Таким образом, в слабом

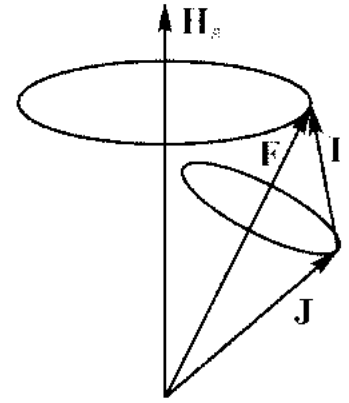


Рис. 16.8. Векторная модель атома в слабом внешнем магнитном поле

внешнем магнитном поле каждый уровень энергии, определяемый формулами (16.4) и (16.12), разобьётся на  $2F + 1$  эквидистантных подуровней, положение которых определяется формулой (16.20). Пример такого расщепления показан на рис. 16.9.

В сильном магнитном поле, когда неравенство (16.22) имеет обратный знак, связь между векторами  $\mu_I$  и  $\mu_J$  разорвана и каждый из них независимо прецессирует вокруг магнитного поля (рис. 16.10).

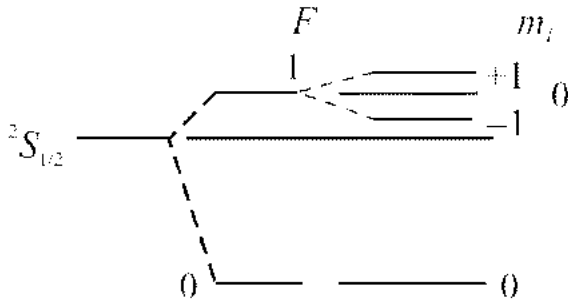


Рис. 16.9. Схема расщепления в слабом магнитном поле термина  $^2S_{1/2}$  для  $I = 3/2$

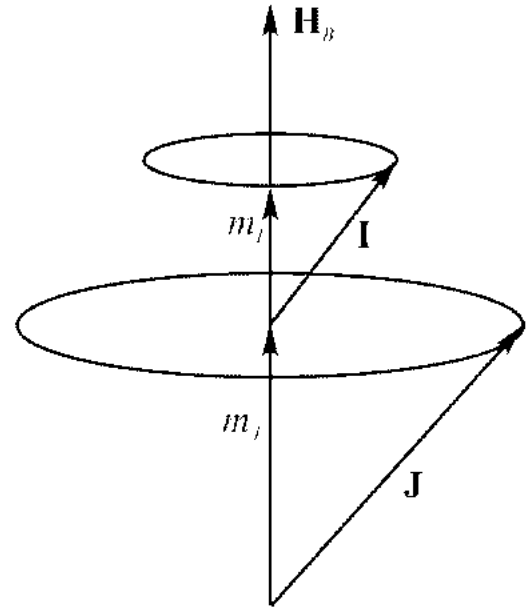


Рис. 16.10. Векторная модель атома в сильном внешнем магнитном поле

Постоянной сохраняется не проекция полного момента, а проекции момента ядра и момента электронной оболочки отдельно. Соответственно энергия взаимодействия с внешним магнитным полем состоит из двух независимых членов:

$$W_{JH} = g_j \mu_B m_j H_B$$

для электронной оболочки и

$$W_{IJ} = -g_I \mu_{яд} m_I H_B$$

для ядра.

Так как ядерный и электронный магнитные моменты прецессируют в магнитном поле с разной частотой и как правило в разном направлении, величина энергии  $W_{IJ}$  взаимодействия ядерного момента с электронной оболочкой также изменится. Поскольку у всех векторов сохраняются лишь их проекции на направление внешнего поля,  $W_{IJ}$  определяется произведением проекции ядерного момента на проекцию внутреннего поля:

$$W_{IJ} = g_I \mu_{яд} m_I H(0) \frac{m_J}{\sqrt{J(J+1)}} = A m_I m_J.$$

В целом интересующая нас энергия в большом магнитном поле

$$W_H = g_J \mu_B m_J H_B - g_I \mu_{\text{яд}} m_I H_B + A m_I m_J. \quad (16.23)$$

Поскольку мы находимся в области больших полей ( $\mu_B H_B > \mu_{\text{яд}} H(0)$ ), в формуле (16.23) главное значение имеет первый член, но если всё же внешние поля меньше внутреннего поля ( $H_B < H(0)$ , т. е.  $H_B \sim 10^4$  Э), то из оставшихся двух членов главную роль играет последний.

На рис. 16.11 показано изменение расщепления терма  $^2S_{1/2}$  при переходе к сильному полю.

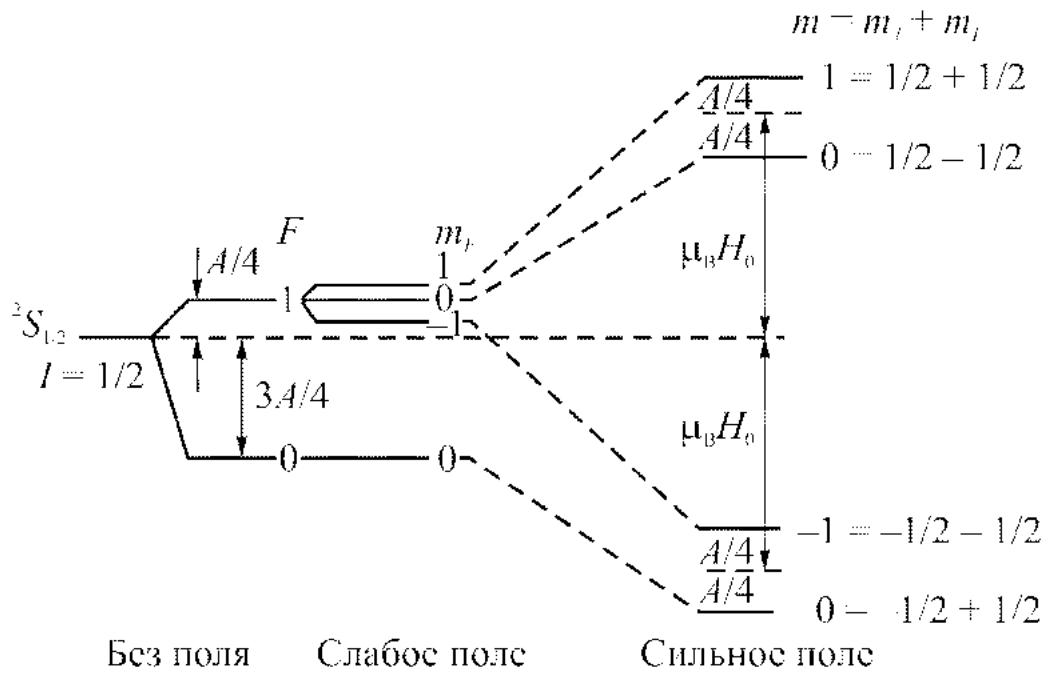


Рис. 16.11. Схема расщепления терма  $^2S_{1/2}$  во внешнем поле ( $I = 1/2$ )

Как уже отмечалось в гл. 1, при ещё больших полях ( $H_B > 10^5$  Э) происходит разрыв спин-орбитальной связи (эффект Пашена-Бака) и первый член выражения (16.23) распадается на два, соответствующие энергии взаимодействия с внешним полем отдельно спинового и орбитального моментов.

При проведённых здесь расчётах мы считали, что квантовые состояния, отвечающие различным термам сверхтонкой структуры, являются изолированными, не взаимодействующими. Между тем, как это было показано в квантовой механике, электроны в различных состояниях атома, не слишком отличающихся по энергии, взаимодействуют между собой, причём тем сильнее, чем ближе расположены соответствующие термы. В результате из-за малого энергетического расстояния между термами сверхтонкой структуры энергия взаимодействия различных состояний может оказаться порядка энергии расщепления уровней, что приведёт к существенному изменению картины уровней. Это возмущение как правило не существенно для простых электронных конфигураций, но может сильно исказить картину для сложных конфигураций с большими квантовыми числами.

## § 16.4. Правила перехода

Как мы увидим дальше, основные методы определения ядерных моментов связаны с изучением переходов между различными состояниями. Оказывается, правилами квантовой механики разрешены не все переходы. В первой главе были сформулированы правила отбора без учёта ядерного момента.

А. Электрическое дипольное излучение. Разрешённые переходы подчиняются правилам  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$ . С учётом момента ядра они должны быть дополнены правилами  $\Delta I = 0$ ,  $\Delta F = 0, \pm 1$  (переход  $F = 0 \rightarrow F = 0$  запрещён):

$$\Delta L = \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta I = 0; \quad \Delta F = 0, \pm 1. \quad (16.24)$$

Для иллюстрации влияния правил отбора приведём схему расщепления термов и образования сверхтонкой структуры в жёлтом дублете натрия (рис. 16.12). Для ядерного момента натрия было установлено

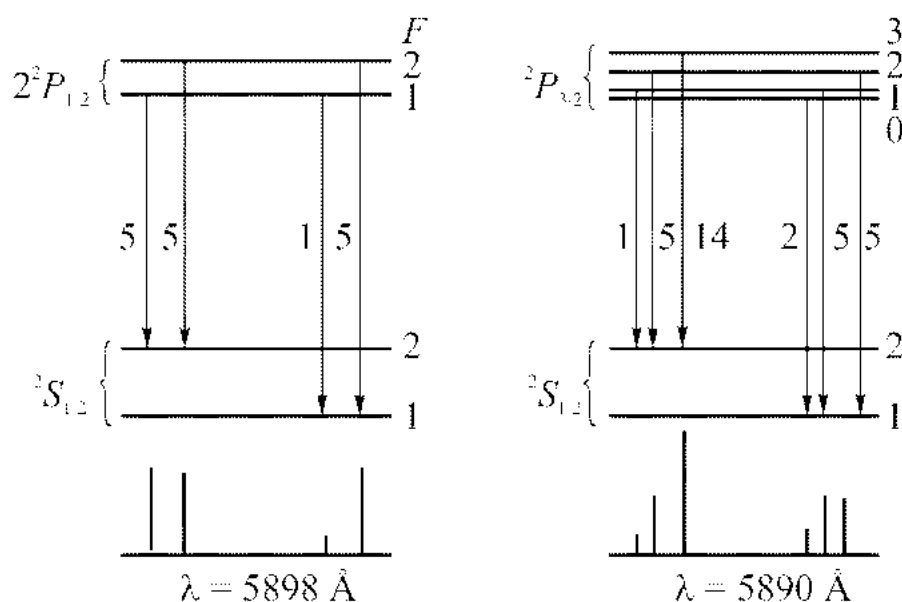


Рис. 16.12. Схема расщепления уровней и сверхтонкое строение линий натрия

значение  $I = 3/2$ . В соответствии с этим уровень  $^2P_{3/2}$  должен был бы расщепиться на четыре подуровня, а уровень  $^2P_{1/2}$  — на два. Расщепление  $P$ -уровней, согласно данным табл. 16.1, должно быть на порядок меньше, чем  $S$ -уровня (на рис. 16.12 масштаб не соблюлён). В соответствии со сказанным сверхтонкая структура должна дать при грубом наблюдении дублеты, как показано на рис. 16.1. В действительности, как видно из рис. 16.12, каждая линия сверхтонкого дублета состоит из ряда линий, расстояние между которыми ещё на порядок меньше. Пока эту сложную структуру удалось обнаружить для перехода  $^2P_{1/2} - ^2S_{1/2}$ . Из-за запрета перехода с  $|\Delta F| > 1$  число возможных линий ограничено шестью.

При помещении атома в магнитное поле на изменение проекций векторов на внешнее поле накладываются дополнительные правила отбора.

В слабом поле

$$\begin{aligned}\Delta m_F &= 0 && \text{для компонент, поляризованных параллельно} \\ &&& \text{полю } (\pi\text{-компоненты}), \\ \Delta m_F &= \pm 1 && \text{для компонент, поляризованных перпендикулярно} \\ &&& \text{полю } (\sigma\text{-компоненты}).\end{aligned}\tag{16.25}$$

В сильном поле

$$\begin{aligned}\Delta m_I &= 0, \\ \Delta m_J &= 0 \quad (\pi\text{-компоненты}), \\ \Delta m_J &= \pm 1 \quad (\sigma\text{-компоненты}).\end{aligned}\tag{16.26}$$

Вследствие условия  $\Delta m_I = 0$  число зеемановских компонент линии в большом поле по сравнению со слабым полем уменьшается.

Б. Переходы внутри мультиплета. Самопроизвольных переходов без изменения электрического дипольного момента ( $\Delta L = 0$ ) практически не происходит (их интенсивность на десятки порядков меньше), но при переменных высокочастотных полях возможны вынужденные магнитные дипольные переходы.

Для практики интересны такие переходы при постоянном магнитном поле. В этом случае правила отбора имеют следующий вид.

В слабом поле

$$\begin{aligned}\Delta m_F &= 0 & \Delta F &= \pm 1 & (\sigma\text{-компоненты}), \\ \Delta m_F &= \pm 1 & \Delta F &= 0, \pm 1 & (\pi\text{-компоненты}).\end{aligned}\tag{16.27}$$

В сильном поле

$$\begin{aligned}\Delta m_J &= 0, & \Delta m_I &= \pm 1, \\ \Delta m_J &= \pm 1, & \Delta m_I &= 0.\end{aligned}\tag{16.28}$$

## § 16.5. Методы определения величины магнитных моментов ядер

Основные методы определения магнитных моментов ядер можно разделить на три группы:

- а) оптические методы;
- б) методы магнитного резонанса на пучках атомов и молекул;
- в) методы магнитного резонанса на твёрдых телах, жидкостях и газах.

Последняя группа методов будет рассмотрена в следующей главе.

Как упоминалось, оптическими методами были впервые обнаружены магнитные свойства ядра. Однако в настоящее время абсолютное

значение магнитного момента ядра такими методами не определяют, так как методы магнитного резонанса дают намного большую точность.

Оптические методы позволяют легко определить квантовое число  $I$ .

В тех случаях, когда  $I < J$ , число компонент сверхтонкой структуры терма равно  $2I + 1$  и величину  $I$  можно определить, просто подсчитав число подуровней. Теоретически всегда можно найти уровни, для которых  $J > I$ , но практически возможности увеличения  $J$  ограничены уменьшением расщепления сверхтонкой структуры с увеличением  $J$ . Величину  $I$  можно найти также по значению  $F$ , определённого из правила интервалов, и по относительной интенсивности компонент сверхтонкой структуры. Самым надёжным методом определения  $I$  является использование эффекта Зеемана в сверхтонкой структуре в сильном поле. Как мы видели, в сильном поле каждый терм с квантовым числом  $J$  расщепляется на  $(2J + 1)(2I + 1)$  зеемановских термов. Если используются только переходы  $\Delta m_I = 0$ ,  $\Delta m_J = 0$ , то всегда будут наблюдаться  $2(2I + 1)$  зеемановских компонент. Этим методом были надёжно установлены значения  $I = 9/2$  для  $\text{Bi}^{209}$  и  $I = 7/2$  для  $\text{Cs}^{133}$ .

Оптические методы могут также дать сведения о знаке магнитного момента  $\mu_I$ . Знаком  $\mu_I$  определяется прямое или обратное расположение термов сверхтонкого расщепления (см. рисунки 16.6 и 16.7).

Наиболее точные результаты по определению магнитных моментов ядер дают методы магнитного резонанса на молекулярных и атомных пучках, разработанные Раби и его последователями [228]. Схема типичной установки показана на рис. 16.13.

Принцип действия установки по существу является комбинацией метода Штерна–Герлаха (отклонения магнитных моментов в неоднородном магнитном поле) с методом магнитного резонанса. Пучок молекул, выходящих из источника, проходит неоднородные отклоняющие магнитные поля в магнитах  $A$  и  $B$  и однородное магнитное поле в магните  $C$ . Поля в магнитах  $A$  и  $B$  имеют одинаковое направление и точно одинаковую величину. Абсолютные величины градиентов полей также одинаковы, но их знаки противоположны. Постоянное магнитное поле в магните  $C$  направлено так же, как в  $A$  и  $B$ , и приблизительно таково же по величине. Сила, действующая на магнитный диполь в неоднородном поле, пропорциональна произведению градиента поля  $dH/dz$  на величину  $\mu_z$  проекции магнитного момента на поле.

Поле  $A$  поляризует молекулярный пучок, выходящий из источника, и отклоняет в коллиматорную диафрагму те частицы, которые вылетели из источника под соответствующим углом и с соответствующей скоростью. Вследствие разброса скоростей и углов через диафрагму проходят частицы со всеми имеющимися значениями  $\mu_z$ . Если значения  $\mu_z$  за время пролёта не изменятся, то все частицы, прошедшие диафрагму, независимо от их скоростей в магните  $B$ , должны испытать отклонение, обратное по отношению к отклонению в  $A$ , и в результате попасть на коллектор  $K$  на оси системы.



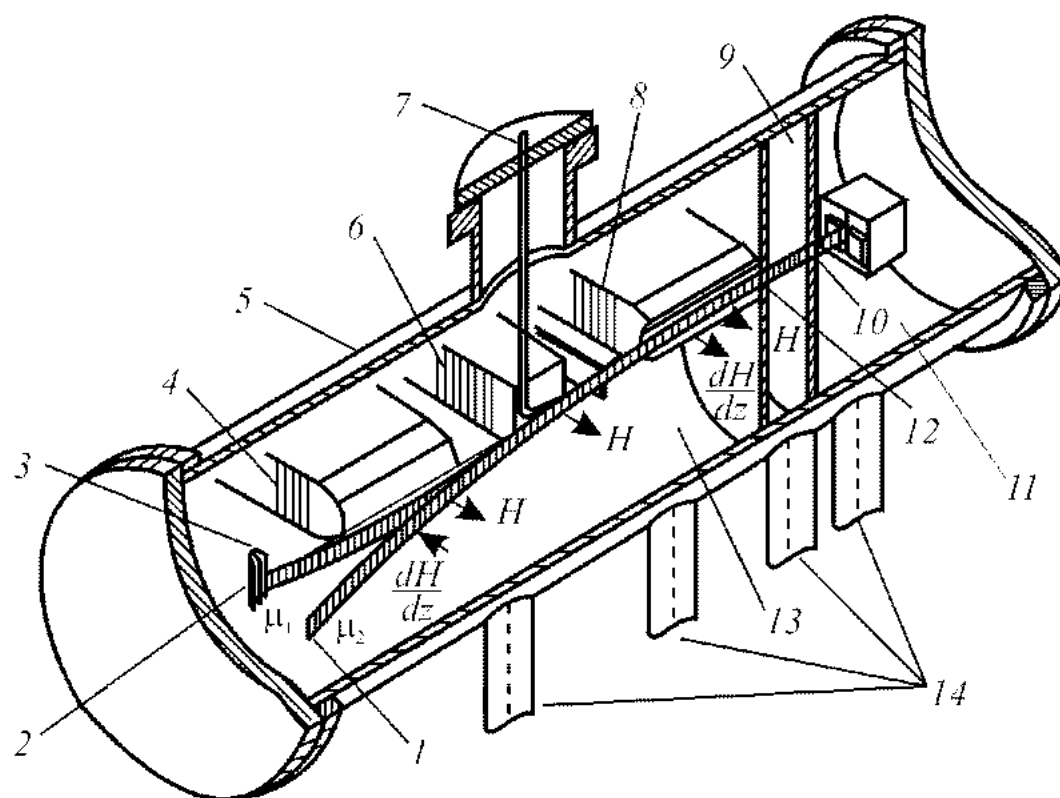


Рис. 16.13. Схема типичной установки для определения магнитного момента ядер методом магнитного резонанса на молекулярных пучках: 1 — детектор; 2 — коллектор; 3 — вольфрамовая проволока; 4 — магнит В; 5 — вакуумная оболочка; 6 — магнит С; 7 — подвод высокочастотной энергии; 8 — магнит А; 9 — вакуумный шлюз; 10 — входная диафрагма; 11 — камера печи; 12 — разделяющая щель; 13 — коллиматорная диафрагма; 14 — к насосу

Если проекция магнитного момента за время пролёта изменится, то отклонение в магните В не будет равно отклонению в А и траектория частицы (показана пунктиром) пройдёт мимо коллектора К.

Изменение проекции магнитного момента может быть вызвано поглощением или излучением кванта электромагнитной энергии. Высокочастотное поле создаётся излучателем, помещённым между полюсами магнита С.

Если исследуется пучок молекул, для которых основное электронное состояние соответствует нулевому магнитному моменту ( $^1\Sigma_0$ -состояние), то магнитный момент молекулы будет целиком обусловлен магнитным моментом ядер. Как указывалось в § 4.5, большинство молекул образуют именно такую структуру. В сильном магнитном поле моменты ядер ориентируются независимо, и энергия во внешнем магнитном поле для одного из ядер может быть записана как

$$W_H = g_I \mu_{\text{яд}} m_I H. \quad (16.29)$$

Правило отбора для дипольного магнитного перехода имеет вид

$$\Delta m_I = \pm 1. \quad (16.30)$$

Если частота высокочастотного поля удовлетворяет условию

$$h\nu = \Delta W_H = g_I \mu_{\text{яд}} H, \quad (16.31)$$

то будут наблюдаться резонансное поглощение энергии и вынужденные переходы между подуровнями мультиплета. Эти переходы вызовут изменение  $\mu_H$ , и следовательно, ослабление пучка на детекторе.

Изменяя частоту переменного поля или величину магнитного поля, можно по ослаблению пучка найти точку резонанса, а затем по известным  $\nu$  и  $H$  с помощью (16.31) отыскать величину  $g_I$ . Если величина  $I$

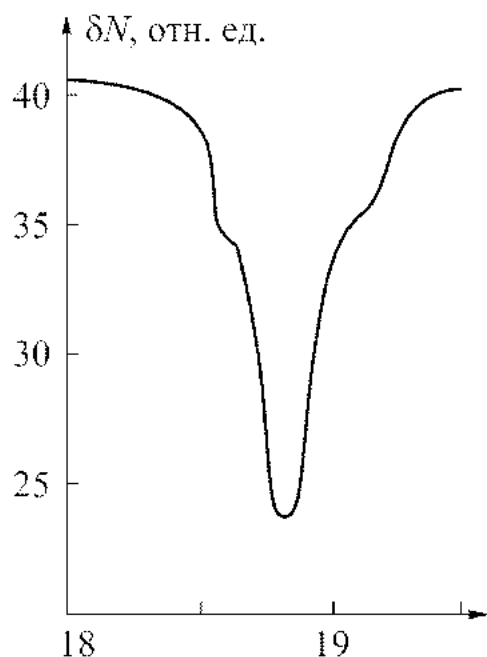


Рис. 16.14. Резонансная кривая для  $\text{Li}^7$  в молекуле  $\text{LiCl}$ . Частота переменного поля  $\nu = 5,585 \cdot 10^9$  Гц

известна из других опытов, например оптических, то определяется и величина магнитного момента ядра. Типичная резонансная кривая, полученная для ядра  $\text{Li}^7$  в молекуле  $\text{LiCl}$ , показана на рис. 16.14.

Для обострения резонанса необходимо иметь большую длину магнита  $C$ , так как ширина эффективной полосы частот внешнего поля обратно пропорциональна времени нахождения молекулы в этом поле, и следовательно, длине магнита  $C$ . В установках высокого разрешения длина  $l_C > 100$  см.

Малая величина ядерного момента приводит к очень малым отклонениям даже при очень больших  $dH/dz$ ; так, при  $dH/dz = 80\,000$  Э/см отклонение (при средних тепловых скоростях) для молекул, имеющих  $\mu \approx \mu_{\text{яд}}$ , составляет всего 0,05 мм. Вследствие этого ограничивающие щели в источнике, коллиматоре и детекторе делаются очень узкими ( $\approx 0,01$  мм). В главной камере установки должен быть хороший вакуум ( $p \sim 10^{-7}$  торр), чтобы не вызвать размытия пучка. Высокие требования предъявляются также к однородности магнитного поля  $C$ .

Резонансным методом на молекулярных пучках были измерены величины моментов многих ядер. Точность этого метода очень велика, особенно при относительных измерениях, когда нужно знать лишь отношение резонансных частот в одном и том же магнитном поле. Некоторые другие резонансные методы будут описаны в следующей главе.

## § 16.6. Измерение магнитного момента нейтронов

Как указывалось ранее, прямой перенос результатов релятивистской квантовой механики, объяснившей наличие собственного спинового момента электронов, на ядерные частицы должен был привести к величинам ядерных моментов протона и нейтрона, равным

$$\mu_p = 1\mu_{\text{яд}}, \quad \mu_n = 0. \quad (16.32)$$

Уже отмечалось, что в действительности магнитный момент протона не отвечает этому предположению. Точные измерения  $\mu_p$ , проведённые резонансным методом, дают

$$\mu_p = +2,79276 \mu_{\text{яд}}. \quad (16.33)$$

Следует иметь в виду, что здесь и ниже, когда приводят точные значения магнитных моментов, имеют в виду собственно максимальную величину проекции этого момента  $\mu_H = g_I \mu_{\text{яд}} I$ , а не его абсолютную величину  $\mu = g_I \mu_{\text{яд}} \sqrt{I(I+1)}$ .

Сравнение данных о магнитном моменте протона с данными о магнитном моменте дейтрона приводит к заключению, что магнитный момент нейтрона не равен нулю; таким образом, и здесь не оправдываются простейшие предсказания (16.32).

В связи с вышеизложенным весьма важно было измерить магнитный момент нейтрона.

Вследствие большой проникающей способности нейтронов невозможно создание тонких пучков нейтронов и непосредственное использование для измерения их моментов методики Раби. Идея метода, впервые осуществлённого Альварецом и Блохом [171], также основана на наблюдении магнитного резонанса в однородном магнитном поле, но вместо отклонения пучка в неоднородных полях здесь применялись две намагниченные железные пластинки (рис. 16.15). Действие этих пластин основано на следующем. Нейтроны относительно свободно

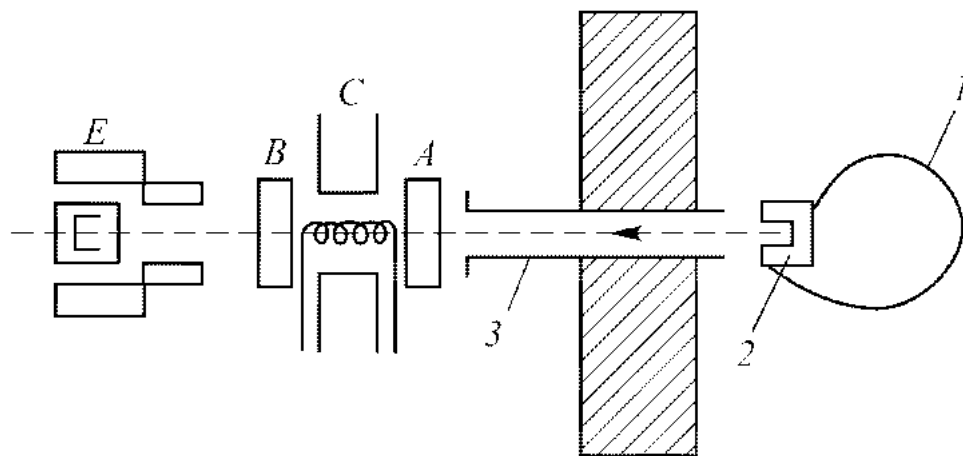


Рис. 16.15. Схема установки для определения магнитного момента нейтронов:  
1 — циклострон; 2 — парафиновый блок; 3 — кадмиевый канал

проходят через большие толщии твёрдого вещества. Проходя через вещество, они рассеиваются, и интенсивность пучка нейтронов, прошедшего через слой вещества толщиной  $x$ , уменьшается по закону

$$I = I_0 e^{-kx}. \quad (16.34)$$

Если нейтрон обладает магнитным моментом  $\mu_n$ , а атомы вещества — моментом  $\mu_j$ , то при столкновениях нейтрона с атомом наряду с другими силами появляются и чисто магнитные, которые зависят,

в частности, и от взаимной ориентации векторов  $\mu_j$  и  $\mu_n$ . Если вещество представляет собой ферромагнетик, намагниченный до насыщения, то все  $\mu_j$  параллельны друг другу и интересно рассмотреть два крайние случая:

- а)  $\mu_j$  и  $\mu_n$  параллельны;
- б)  $\mu_j$  и  $\mu_n$  антипараллельны.

Оказывается, что при параллельной ориентации коэффициент рассеяния увеличивается, а при антипараллельной — уменьшается. Это значит, что при прохождении слоя ферромагнетика пучок нейтронов будет частично поляризован, в нём будет больше нейтронов с магнитным моментом, направленным антипараллельно намагничиванию железа. Если обозначить относительные изменения коэффициента рассеяния через  $p$  и считать, что

$$k = k_0(1 \pm p) \quad (16.35)$$

(где знак плюс относится к параллельному расположению момента ядра и намагничивания), то отношение числа нейтронов с антипараллельным направлением магнитного момента  $I_{\downarrow}$  к числу нейтронов с параллельным намагничиванием моментом  $I_{\uparrow}$  будет равно

$$\frac{I_{\downarrow}}{I_{\uparrow}} = e^{2k_0 p x}. \quad (16.36)$$

Поляризацию нейтронного пучка можно обнаружить, пропуская его через второй брусок железа — анализатор. Очевидно, что интенсивность прошедшего через оба куса железа потока нейтронов будет максимальной, если намагничивание второго бруска будет антипараллельно первому, и минимальной при параллельном расположении векторов намагничивания.

В установке, изображённой на рис. 16.15, используются два намагниченных до насыщения бруска железа ( $A$  и  $B$ ).

Пучок нейтронов получается в циклотроне  $1$  бомбардировкой дейтонами берилевой мишени. Образующиеся в результате реакции  $\text{Be}^9 + \text{H}^2 \rightarrow \text{B}^{10} + \text{n}$  быстрые нейтроны замедляются в парафиновом блоке  $3$  до тепловых скоростей и диффундируют через длинный кадмиевый канал  $4$  к поляризатору  $A$ . (Кадмий сильно поглощает нейтроны.) Как показал опыт, после прохождения поляризатора  $I_{\downarrow}/I_{\uparrow} \approx 2$ . Затем нейтроны проходят через однородное магнитное поле  $H_0$ , созданное магнитом  $C$ , и через анализатор  $B$ , намагниченный в направлении, противоположном  $A$ , попадают в детектор нейтронов  $E$ . В однородном магнитном поле  $H_0$  помещён индуктор, создающий переменное поле. Если частота переменного поля отвечает условию

$$h\nu = \mu_n H_0, \quad (16.37)$$

то возникнут переходы между состояниями с разными направлениями спинов нейтрона. У нейтрона  $I = 1/2$  и возможны лишь два значения  $m_I = \pm 1/2$ .

Воздействие переменного поля резонансной частоты вызывает, таким образом, уменьшение поляризации пучка нейтронов; в результате его рассеяние в анализаторе  $B$  увеличивается. Типичная резонансная кривая для магнитного поля  $H_0 \simeq 7000$  Э показана на рис. 16.16.

Точное значение магнитного поля определялось по магнитному резонансу для протонов, следовательно, фактически измерялось отношение резонансных частот для протона и нейтрона, равное отношению их моментов. Используя величину магнитного момента протона, можно найти

$$\mu_n = -1,91298\mu_{\text{яд}}. \quad (16.38)$$

Знак минус указывает на то, что вектор магнитного момента нейтрона направлен антипараллельно вектору момента импульса.

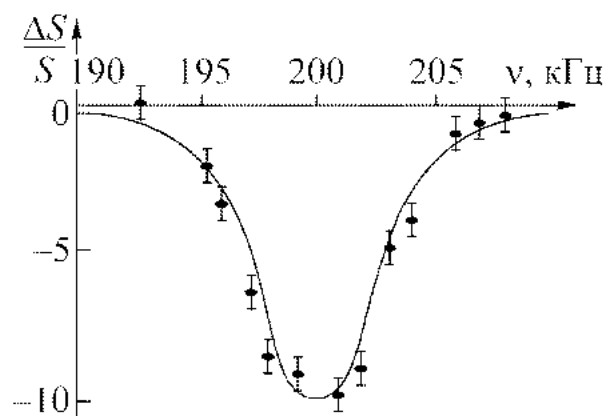


Рис. 16.16. Резонансная кривая, получающаяся при определении магнитного момента нейтронов,  $H_0 \simeq 7000$  Э

## § 16.7. Основные результаты измерения магнитных моментов ядер

Наиболее точные результаты измерения магнитного момента ядра получены магнитными резонансными методами, некоторые из которых описаны в § 16.5 и в следующей главе.

Исследования показали: магнитные моменты нуклонов (протона и нейтрона) и сложных ядер — порядка ядерного магнетона. Ядра можно разделить на три группы.

1. Ядра, имеющие чётное число протонов и нейтронов (т. е. чётные  $Z$  и чётные  $A - Z$ ). Все эти ядра и только они имеют магнитный момент, равный нулю. Таких ядер около пятидесяти.

Так как магнитные моменты нейтрона и протона не одинаковы, такой результат может получиться, если для нейтронов и протонов по отдельности энергетически выгодно образовывать пары с противоположным направлением спинов. Отступлением от этого правила являются  ${}^{26}\text{Fe}^{57}$  и  ${}^{28}\text{Ni}^{61}$ , у которых также не обнаружен магнитный момент, хотя они имеют нечётное число нейтронов. Впрочем, возможно, он у них и не равен нулю, а очень мал. Измерения показали, что для

$${}^{26}\text{Fe}^{57} \quad \mu_I < 0,05\mu_{\text{яд}}; \quad \text{для} \quad {}^{28}\text{Ni}^{61} \quad \mu_I < 0,25\mu_{\text{яд}}.$$

2. Ядра с нечётным  $Z$  и чётным  $A - Z$  или чётным  $Z$  и нечётным  $A - Z$  (так называемые нечётно-чётные ядра) имеют полуцелое  $I$ . Это согласуется с предположением о том, что нейтрон и протон имеют спин  $S = 1/2$ .

3. Нечётно-нечётные ядра с нечётным числом и протонов, и нейтронов имеют целые  $I$ . Следует отметить, что таких ядер совсем

Таблица 16.2. Моменты стабильных изотопов с нечётно-нечётными ядрами

Ядро	$Z$	$A - Z$	$I$	$\mu_I/\mu_{\text{яд}}$
$\text{H}^2$	1	1	1	0,85738
$\text{Li}^6$	3	3	1	0,82191
$\text{B}^{10}$	5	5	3	1,8006
$\text{N}^{14}$	7	7	1	0,40357
$\text{V}^{50}$	23	27	6	3,3413

немного, из стабильных изотопов их всего пять. Данные о величинах их моментов приведены в табл. 16.2.

Ядерные моменты для всех ядер, в том числе даже для элементарных частиц  $p$  и  $n$ , не являются целыми кратными ядерному магнетону.

Вопрос о закономерностях для нечётно-чётных ядер мы рассмотрим в следующем параграфе, а

сейчас остановимся подробнее на магнитных свойствах протона, нейтрона и простейших ядер ( $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$  и  $\text{He}^3$ ).

Магнитные моменты протона и нейтрона,

$$\mu_p = +2,793\mu_{\text{яд}}$$

и

$$\mu_n = -1,913\mu_{\text{яд}},$$

не отвечают простейшим предположениям теории Дирака, согласно которым

$$\mu_p = +1\mu_{\text{яд}}, \quad \mu_n = 0.$$

Было предложено объяснение этой аномалии, основанное на мезонной теории ядерных сил.

В мезонной теории ядерных сил предполагается, что силы взаимодействия между нуклонами обусловлены испусканием и поглощением  $\pi$ -мезонов.

С указанной точки зрения можно предположить, что нейтрон сам по себе, как и полагается по теории Дирака, имеет магнитный момент, равный нулю, но может на некоторое время распадаться на протон и  $\pi$ -мезон так, что суммарный момент импульса сохраняется. Несмотря на малую вероятность подобного распада, большой орбитальный момент  $\pi$ -мезона в такой системе даёт в среднем заметную величину магнитного момента, который из-за отрицательного его заряда будет направлен против вектора момента импульса. По аналогичной схеме можно объяснить увеличенное значение магнитного момента протона тем, что он на некоторую малую долю времени переходит в систему из нейтрона и  $\pi$ -мезона.

Некоторым подтверждением описанной точки зрения является то, что величина магнитного момента нейтрона почти равна превышению значения магнитного момента протона над значением  $\mu_{\text{яд}}$ :

$$|\mu_n| = 1,913\mu_{\text{яд}}; \quad \mu_p - \mu_{\text{яд}} = 1,793\mu_{\text{яд}}.$$

Скажем несколько слов о магнитных моментах самых лёгких ядер. Магнитный момент дейтрона ( $H^2$ )  $\mu_D = +0,8574\mu_{яд}$ , а квантовое число  $I = 1$ . Естественно предположить, что в дейтроне спины нейтрона и протона параллельны и  $I = 1/2 + 1/2$ . Разные знаки магнитных моментов нейтрона и протона приводят к тому, что они вычитаются. С этой точки зрения магнитный момент дейтрона должен быть равен

$$(\mu_D)_{яд} = (2,793 - 1,913)\mu_{яд} = 0,880\mu_{яд}.$$

В действительности магнитные моменты не вполне аддитивны, но разница не велика:

$$\mu_D - (\mu_D)_{яд} \cong 0,023\mu_{яд}.$$

У  $H^3$  и  $He^3$  соответственно пара нейтронов и пара протонов должны образовать конфигурацию с нулевым полем и при соблюдении аддитивности магнитный момент  $H^3$  должен был бы равняться магнитному моменту протона, а магнитный момент  $He^3$  — магнитному моменту нейтрона. На самом деле экспериментальные результаты довольно существенно отличаются от аддитивных величин. Для  $H^3$

$$I = \frac{1}{2}, \quad \mu_I = +2,9788\mu_{яд}; \quad \mu_I - \mu_p = 0,1861\mu_{яд};$$

для  $He^3$

$$I = \frac{1}{2}, \quad \mu_I = -2,1274\mu_{яд}; \quad \mu_I - \mu_n = -0,2144\mu_{яд}.$$

Во всех трёх случаях наблюдаемую неаддитивность можно объяснить влиянием близко расположенных возбуждённых состояний, взаимодействующих с основным. Однако приведённое выше объяснение величин магнитных моментов нейтронов и протонов наличием некоторого облака виртуальных мезонов оставляет и возможность другого объяснения. Вероятно, сильное взаимодействие нуклонов в ядре приводит к изменению этого облака и, следовательно, магнитного момента нуклонов.

## § 16.8. Магнитные моменты нечётно-чётных ядер

Экспериментальные данные для нечётно-чётных ядер удобнее всего изобразить в виде зависимости  $\mu_I$  от  $I$  отдельно для ядер с нечётным числом протонов и нечётным числом нейтронов. Такой способ был предложен Шмидтом [235], и соответствующие графики называются диаграммами Шмидта. Результаты измерений для ядер с нечётным числом протонов приведены на рис. 16.17, для ядер с нечётным числом нейтронов — на рис. 16.18. Значения  $\mu_I$  даны в ядерных магнетонах. Напомним, что экспериментальные данные здесь, как и обычно, дают собственно не величину  $\mu = g_I\mu_{яд}\sqrt{I(I+1)}$  магнитного момента

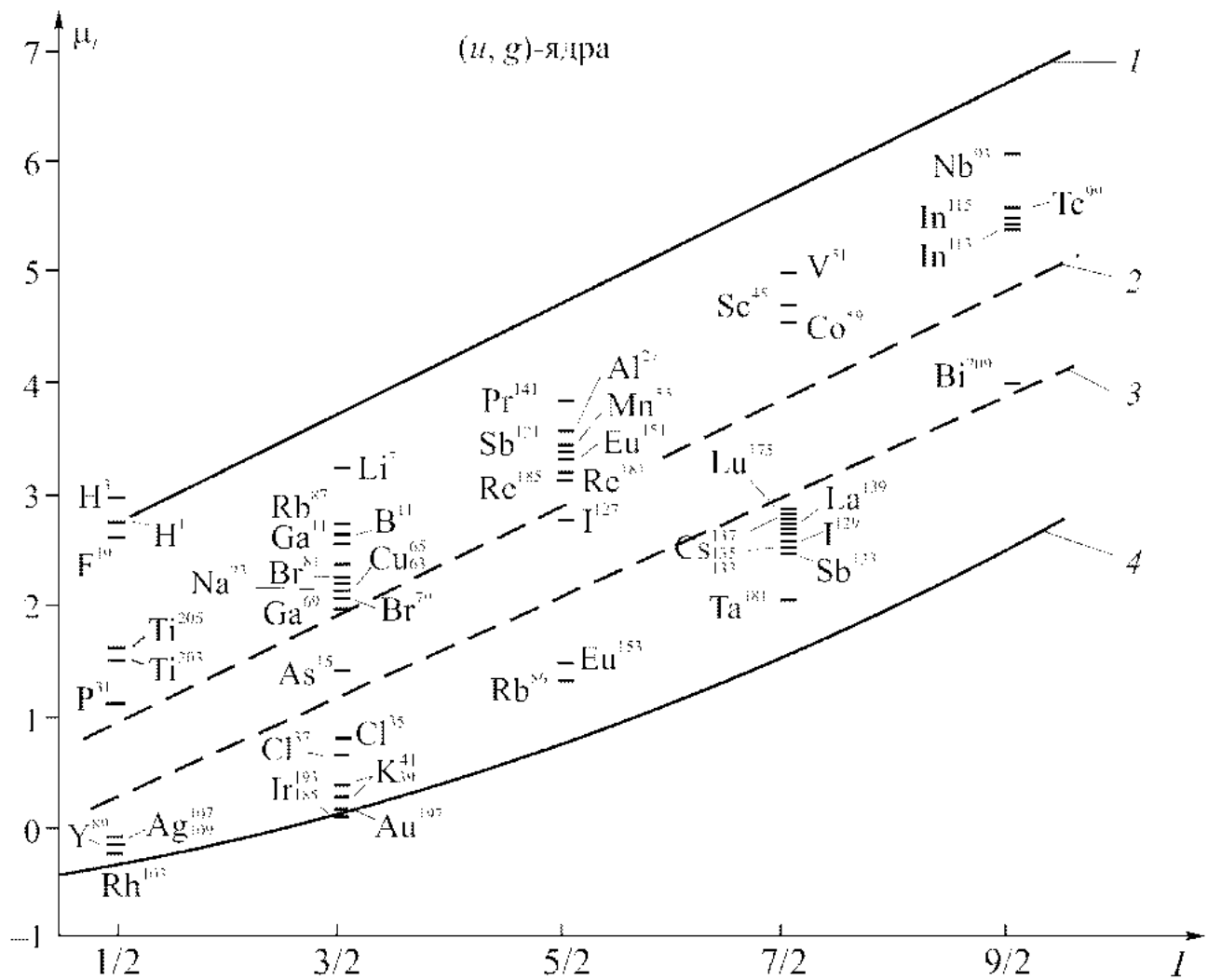


Рис. 16.17. Диаграмма Шмидта для ядер с нечётным числом протонов: 1 — верхняя линия Шмидта; 2 — верхняя линия Дирака; 3 — нижняя линия Дирака; 4 — нижняя линия Шмидта

ядра, а величину максимального значения проекции этого момента —  $\mu_I = g_I \mu_{яд} I$ .

Если исходить из гипотезы, что каждая пара протонов и нейтронов в ядре образует конфигурацию с нулевым моментом, то следует предположить, что момент импульса ядра и его магнитный момент обусловлены последним неспаренным протоном для ядер с нечётным числом протонов и последним неспаренным нейтроном для ядер с нечётным числом нейтронов.

Так как собственный спин нейтрона и протона равен одной второй, в ядрах с  $I > 1/2$  неспаренный протон или нейтрон должны обладать также некоторым орбитальным импульсом. В соответствии с этим мы введём обозначения:  $s$  — для квантового числа собственного момента импульса протона или нейтрона,  $l$  — для квантового числа их орбитального момента импульса и  $I$  — для квантового числа суммарного момента импульса ядра.

Если считать, что орбитальные квантовые числа  $l$  должны быть целыми, то квантовое число  $I$ , определяющее суммарный момент импульса нечётно-чётных ядер как с неспаренным протоном, так и с неспаренным нейтроном, должно быть полуцелым.



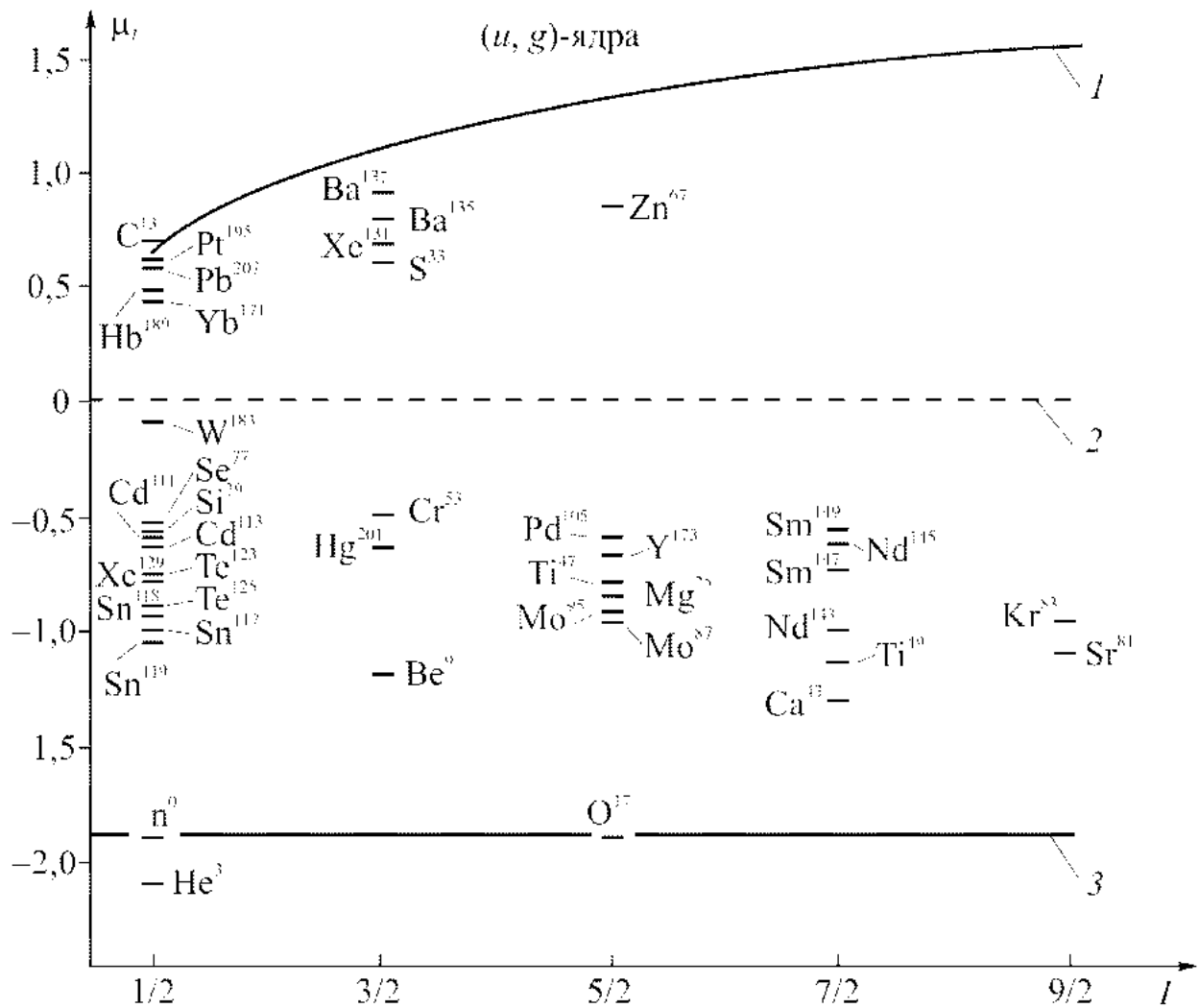


Рис. 16.18. Диаграмма Шмидта для ядер с нечётным числом нейтронов: 1 — верхняя линия Шмидта; 2 — линия Дирака; 3 — нижняя линия Шмидта

Последнее отвечает экспериментальным данным для всех нечётно-чётных  $I$ -полуцелых ядер. Таким образом, экспериментальные данные о моменте импульса этих ядер полностью объясняются предположением о том, что он определяется одним неспаренным нуклоном. Гораздо хуже объясняются величины магнитных моментов ядер.

Собственный магнитный момент нуклона

$$\mu_s = g_s \mu_{\text{яд}} \sqrt{s(s+1)}. \quad (16.39)$$

Орбитальный магнитный момент нуклона

$$\mu_l = g_l \mu_{\text{яд}} \sqrt{l(l+1)}. \quad (16.39a)$$

Величины  $g_s$  и  $g_l$  не одинаковы и будут определены ниже.

Как и в теории атома (см. § 1.8), из-за различия величин  $g_s$  и  $g_l$  векторная сумма магнитных моментов оказывается непараллельной вектору  $\mathbf{P}_I = \mathbf{P}_l + \mathbf{P}_s$  полного момента импульса. Составляющие магнитного момента, перпендикулярные  $\mathbf{P}_I$ , исчезают при

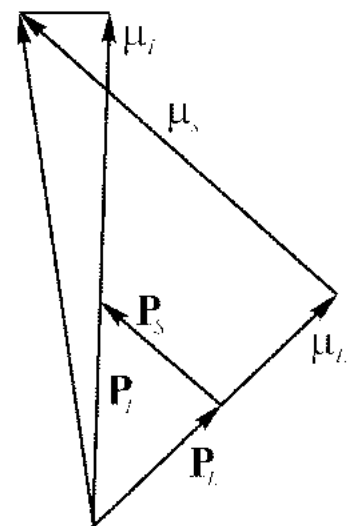


Рис. 16.19. Схема сложения спинового и орбитального момента ядер

усреднении, и полный магнитный момент ядра равен сумме проекций спинового и орбитального моментов на вектор  $\mathbf{P}_I$ . Векторная схема сложения моментов изображена на рис. 16.19.

В соответствии с вышеизложенным

$$\frac{\mu_I}{\mu_{яд}} = g_I \sqrt{I(I+1)} = g_s \sqrt{s(s+1)} \frac{I(I+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{I(I+1)}\sqrt{s(s+1)}} + \\ + g_l \sqrt{l(l+1)} \frac{I(I+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2\sqrt{I(I+1)}\sqrt{l(l+1)}}. \quad (16.40)$$

Величина  $s = 1/2$ , поэтому  $I = l \pm 1/2$ . Пользуясь этим, исключим из (16.40)  $l$  и  $s$  и отсюда определим максимальную величину проекции магнитного момента ядра  $g_I I$ , выраженную в ядерных магнетонах.

Для случая  $I = l + \frac{1}{2}$

$$g_I I = \left(I - \frac{1}{2}\right) g_l + \frac{1}{2} g_s, \quad (16.41)$$

для случая  $I = l - 1/2$

$$g_I I = \frac{I^2 + 3I/2}{I+1} g_l - \frac{1}{2} \frac{I}{I+1} g_s. \quad (16.42)$$

С точки зрения прямого переноса теории Дирака на свойства нуклонов

для протона	для нейтрона
$g_s = 2,$	$g_s = 0,$
$g_l = 1;$	$g_l = 0.$

В результате подстановки этих величин в (16.41) и (16.42) для ядер с нечётным числом протонов получаются два возможные значения  $g_I I$ . Они отмечены на рис. 16.17 «линиями Дирака». Для ядер с нечётным числом нейтронов магнитный момент ядра в этом предположении равен нулю, что отмечено на рис. 16.18.

Как видно, результаты, полученные в данном предположении, явно не отвечают экспериментальным данным. Можно было бы ожидать лучшего согласия, если бы мы подставили для  $g_s$  не величины, найденные по теории Дирака, а значения, определённые из измеренных величин магнитного момента протона и нейтрона, оставив для  $g_l$  прежние значения. Тогда

для протона	для нейтрона
$g_s = 5,586,$	$g_s = -3,826,$
$g_l = 1;$	$g_l = 0.$

При подстановке этих значений в (16.41) и (16.42) получаются значения  $g_I I$  (так называемые числа Шмидта), отражённые на рисунках 16.17, 16.18 в виде линий Шмидта. Как видно из рисунков, только для двух ядер,  $\text{H}^3$  и  $\text{He}^3$ , они немного выходят за пределы, ограниченные

этими линиями. Все остальные значения лежат внутри линий Шмидта. Любопытно, что почти для всех ядер экспериментальные значения лежат между линиями Шмидта и Дирака. Этот факт можно было бы рассматривать как указание на частичное ослабление внутри ядер эмиссии  $\pi$ -мезонов, которой объясняется отклонение  $g_s$  от дираковских значений. При таком объяснении странным, однако, является то, что подобное изменение весьма различно даже для похожих ядер; поэтому сейчас более принята точка зрения, согласно которой отклонение от значений Шмидта является следствием взаимодействия между неспаренным нуклоном и остальными нуклонами. На это указывает также корреляция между величиной отклонения экспериментальных значений момента от чисел Шмидта и величиной квадрупольного электрического момента.

Таблица 16.3

Конфигурация	$g_I I$	
	Протоны	Нейтроны
$s_{1/2}$	+2,79	−1,91
$p_{1/2}$	−0,265	+0,63
$p_{3/2}$	+3,79	−1,918
$d_{3/2}$	+0,124	+1,15
$d_{5/2}$	+4,79	−1,91
$f_{5/2}$	+0,863	+1,37
$f_{7/2}$	+5,79	−1,91
$g_{7/2}$	+1,72	+1,49
$g_{9/2}$	+6,79	−1,91
$h_{9/2}$	+2,62	+1,79

В наши задачи не входит рассмотрение теорий ядра. Укажем лишь, что в последнее время получила значительное распространение так называемая оболочечная модель, в которой ядро рассматривается в первом приближении как совокупность нуклонов, движущихся независимо внутри потенциальной ямы, образованной совокупным действием сил притяжения между ними. Нуклоны подчиняются статистике Ферми и последовательно занимают низшие энергетические квантовые состояния, последовательность которых определяется отдельно для нейтронов и протонов. В отличие от электронной оболочки термы с большими орбитальными квантовыми числами являются энергетически более выгодными. Например, терм  $3d$  лежит ниже терма  $2s$ . Этот эффект усиливается значительной энергией спин-орбитальной связи, увеличивающейся с увеличением  $l$ . В результате, например, в одну группу близко расположенных термов объединяются термы  $3d$ ,  $2s$  и  $4f_{7/2}$ . Заполнение группы близко расположенных термов даёт особенно устойчивое ядро, подобно тому как заполнение слоя в электронной оболочке даёт инертные элементы с большой энергией ионизации.

Однако из-за отмеченных выше эффектов число мест в оболочках ядра существенно отличается от привычных для электронных конфигураций. Так, в ядре первую оболочку образует  $1s$ -состояние, в котором может поместиться два нейтрона или протона, следующую подоболочку образует  $2p$ -состояние с шестью вакантными местами. Третью образует состояние  $3d_{5/2}$  с шестью местами, четвёртую —  $2s_{1/2}$  и  $3d_{3/2}$  с шестью местами, пятую —  $4f_{7/2}$  с восемью местами и т. д.

В результате следует ожидать, что ядра, содержащие 2, 8, 14, 20 и 28 нейтронов или протонов, окажутся особенно устойчивыми, что и наблюдается на опыте. Оболочечная модель позволяет предсказывать квантовые числа для неспаренного нуклона в нечётно-чётных ядрах. Для не очень тяжёлых ядер эти предсказания в общем находятся в хорошем соответствии с действительностью.

Несмотря на существенное развитие теории ядра, она ещё далека от завершения, и величины магнитных моментов ядер не могут быть заранее вычислены с той определённойностью, которая имеет место для оболочек атомов.

Значение измерения моментов ядер не исчерпывается собственно задачами ядерной физикой. Как будет видно ниже, исследование резонансных частот магнитных ядерных переходов и тонкой структуры парамагнитного электронного резонанса приобрело существенное значение как метод исследования структуры сложных молекул и твёрдых тел.

# ЭЛЕКТРОННЫЙ И ЯДЕРНЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

## § 17.1. Открытие парамагнитного резонанса

Явление парамагнитного резонанса как квантовое явление было предсказано в 1923 г. Я.Г. Дорфманом [117]. Он указал на существование «фотомагнитного эффекта» — резонансного поглощения радиочастотного излучения парамагнетиком, помещённым в постоянное магнитное поле.

Явлению парамагнитного резонанса отвечают переходы между различными подуровнями мультиплета, появляющегося во внешнем магнитном поле в результате взаимодействия этого поля с магнитным моментом атома. Как указывалось в предыдущей главе, переходы между такими подуровнями — магнитные дипольные переходы — запрещены обычными правилами отбора; поэтому вероятность самопроизвольных переходов такого рода исчезающе мала. Однако они могут происходить в интенсивном поле радиоволн и в конденсированных средах (жидкостях и твёрдых телах) под влиянием теплового движения.

В отличие от явления ферромагнитного резонанса (см. гл. 18), где уже в слабом внешнем поле магнитные моменты большинства атомов ориентируются параллельно, в парамагнитном резонансе как правило ориентируется лишь небольшая доля общего числа магнитных моментов, и в связи с этим эффект поглощения здесь гораздо слабее.

Впервые электронный парамагнитный резонанс удалось наблюдать Е.К. Завойскому в 1944 г. [122].

В 1946 г. появились первые сообщения о наблюдении ядерного парамагнитного резонанса [177, 223].

Хотя при наблюдении магнитного резонанса на молекулярных пучках (см. гл. 16) мы имеем дело с переходами между теми же квантовыми состояниями, что и при наблюдении парамагнитного резонанса, существенное отличие заключается в том, что на молекулярных пучках наблюдения ведутся на изолированных атомах, где нет смысла говорить о термодинамически равновесном распределении проекций магнитных моментов в магнитном поле. В связи с этим термин «парамагнитный резонанс» принято применять преимущественно к наблюдениям магнитных переходов в твёрдом и жидком агрегатном состоянии и, реже, в газообразном.

Особенностью парамагнитного резонанса в конденсированном состоянии является то, что квантовые состояния атомов могут оказаться смещёнными под влиянием их взаимодействия с ближайшими соседями. Это обстоятельство, являющееся помехой в применении парамагнитного резонанса для точного определения ядерных моментов, привело к широкому распространению исследования парамагнитного резонанса с целью определения сил взаимодействия в твёрдых и жидких телах и сложных молекулах.

Методы наблюдения ядерного и электронного парамагнитного резонанса принципиально одни и те же, но существенно отличаются технически из-за резкого различия в величинах резонансных частот.

Для ядерного парамагнитного резонанса (ЯПР) порядок величины резонансной частоты определяется из условия

$$h\nu_p \sim \mu_{\text{яд}} H_{\text{в}}, \quad (17.1)$$

что для  $H = 10^4$  Э даёт  $\nu_p \cong 10^7$  Гц.

Для электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

$$h\nu_p \sim \mu_{\text{в}} H_{\text{в}}, \quad (17.2)$$

откуда при  $H = 10^4$  Э имеем  $\nu_p \cong 10^{10}$  Гц.

Резонансная частота ЯПР ( $\nu_p \sim 10^7$  Гц) отвечает длине электромагнитной волны  $\lambda = 30$  м. Размеры аппаратуры здесь всегда меньше длины волны, и следовательно, можно пользоваться приёмами обычной радиотехники с сосредоточенными самоиндукциями и ёмкостями. В частности, для измерения поглощения образец можно поместить в катушку, создающую высокочастотное поле.

Резонансная частота ЭПР ( $\nu_p \sim 10^{10}$  Гц) отвечает длине волны 3 см, т. е. длина волны меньше размеров аппаратуры и необходимо пользоваться техникой ультравысоких частот. Для передачи электромагнитной энергии в аппаратуре следует применять волноводы, а образец помещать в резонатор.

Для ЯПР и ЭПР резко различны не только частоты, но и характер, и степень взаимодействия магнитных моментов с окружающей средой. Рассмотрим эти явления отдельно.

## § 17.2. Теория ядерного парамагнитного резонанса

Как правило наблюдения ЯПР ведутся на диамагнитных веществах. Поэтому магнитное поле электронной оболочки можно в первом приближении считать равным нулю и рассматривать только взаимодействие магнитного момента ядра с внешним полем. Энергия взаимодействия с внешним полем определяется величиной проекции магнитного момента ядра на направление поля. В связи с этим величиной

магнитного момента ядра большей частью будем называть значение максимальной величины его проекции:

$$\mu_I = g_I \mu_{\text{яд}} I. \quad (17.3)$$

Как указывалось выше, в таблицах экспериментальных данных по ядерным моментам приводится именно эта величина.

Энергия взаимодействия ядра с магнитным полем

$$W_{IH} = g_I \mu_{\text{яд}} m_I H, \quad (17.4)$$

где  $m_I$  может иметь значения  $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ .

Следовательно, в присутствии магнитного поля получается  $2I + 1$  различных по энергии квантовых состояний, находящихся на равном расстоянии друг от друга:

$$\Delta W_{IH} = g_I \mu_{\text{яд}} H = \frac{\mu_I H}{I}. \quad (17.5)$$

Так как правила отбора разрешают лишь переходы с  $\Delta m_I = \pm 1$  (см. § 16.4), для электромагнитного поля с энергией квантов

$$h\nu_p = \frac{\mu_I H}{I} \quad (17.6)$$

должны наблюдаться резонансные эффекты.

Положение резонанса может смещаться вследствие ряда эффектов взаимодействия магнитного момента ядра с окружающей средой.

Рассмотрим два вида таких взаимодействий.

А. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие.

Магнитное поле, создаваемое соседними ядрами в жидкостях и твёрдых телах, довольно велико. Действительно, это поле порядка  $\mu_I/r^3$ , что даёт для расстояния  $r = 1 \text{ \AA}$  величину поля около 50 Э. Вследствие различия в возможных ориентациях соседних ядер его величина может колебаться в пределах  $\pm \mu_I/r^3$ . Это явление приводит к расширению резонансных линий в твёрдых телах. В жидкостях и газах вследствие быстрого вращения молекул величина этого поля в среднем равна нулю, и линии резонанса более узкие.

Б. Электронное магнитное экранирование.

У атомов и молекул, помещённых в магнитное поле, возникает диамагнитный момент, обусловленный индуцированным орбитальным движением электронов (см. § 11.10). Возникшее таким образом добавочное магнитное поле направлено против внешнего поля и пропорционально ему по величине. В результате ядро будет находиться под воздействием локального поля, меньшего чем внешнее:

$$H_{\text{лок}} = H_{\text{в}} - \sigma H_{\text{в}} = (1 - \sigma) H_{\text{в}}. \quad (17.7)$$

Безразмерная величина  $\sigma$  носит название постоянной экранирования. Для водородоподобных атомов  $\sigma \sim 10^{-5}$ , для тяжёлых атомов она может достигать значение  $\sim 10^{-2}$ .

Распределение электронной плотности в пространстве вблизи данного ядра зависит от характера химической связи. В связи с этим постоянная экранирования для одинаковых ядер будет различна в разных химических соединениях. Изменение частоты резонанса в зависимости от характера химической связи носит название химического сдвига.

Можно считать, что в твёрдых телах, жидкостях и не очень разреженных газах распределение ядер по уровням энергии в магнитном поле является равновесным. В этих условиях низшие энергетические состояния будут заполнены больше верхних.

Рассмотрим для простоты случай, когда  $I = 1/2$ ; тогда в магнитном поле будет существовать два квантовых состояния с разностью энергии  $\Delta W = 2\mu_I H$ . Отношение чисел заполнения уровней — будет определяться множителем Больцмана  $e^{-2\mu_I H/(kT)}$ . При обычных температурах и полях показатель экспоненты очень мал. Например, если  $H = 10^4$  Э, а  $T = 300$  К, то  $2\mu_I H/(kT) < 10^{-5}$ . Поэтому вероятности нахождения данного ядра на верхнем и нижнем уровнях с достаточной точностью будут равны

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\mu_I H}{kT} \right) \quad \text{и} \quad \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\mu_I H}{kT} \right). \quad (17.8)$$

Указанное распределение ядер осуществляется при наличии непрерывных переходов между уровнями.

Как уже упоминалось, самопроизвольные (спонтанные) переходы, отвечающие магнитному дипольному излучению, маловероятны. Переходы происходят под влиянием взаимодействия магнитного момента с движениями в других степенях свободы тела.

Обозначим вероятности вызванных таким взаимодействием переходов на верхний и нижний уровень в единицу времени соответственно

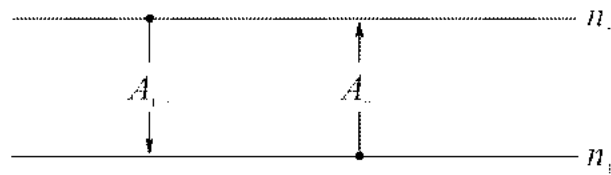


Рис. 17.1. Схема переходов и числа заполнения

через  $A_{+-}$  и  $A_{-+}$  (рис. 17.1), а разность чисел заполнения уровней через  $\delta n = n_+ - n_-$ . В условиях равновесия

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = 2n_- A_{-+} - 2n_+ A_{+-} = 0. \quad (17.9)$$

Поскольку  $n_-$  и  $n_+$  неодинаковы,  $A_{+-}$  и  $A_{-+}$  также различны, но несходство это невелико, так как  $\mu_I H/(kT) \ll 1$ , и можно, введя величину  $A$ , среднюю между  $A_{+-}$  и  $A_{-+}$ , и обозначив через  $\delta n_0$  разность  $n_+ - n_-$  в условиях равновесия:

$$\delta n_0 = \frac{\mu_I H}{kT} (n_+ - n_-), \quad (17.10)$$



записать (17.9) при отклонении от равновесия в виде

$$\frac{d}{dt}(\delta n) = -2A(\delta n - \delta n_0). \quad (17.11)$$

Таким образом, скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению чисел заполнения от равновесных значений. Обычно вводят время  $\tau_1$ , определяемое формулой

$$\tau_1 = \frac{1}{2A}. \quad (17.12)$$

Тогда решение уравнения (17.11) можно записать в виде

$$(\delta n - \delta n_0) = (\delta n - \delta n_0)_0 e^{-t/\tau_1}. \quad (17.13)$$

Отклонение от равновесия уменьшается в  $e$  раз за время  $\tau_1$ . Величину  $\tau_1$  обычно называют временем спин-решёточной релаксации. Время спин-решёточной релаксации существенно зависит от окружающей среды и свойств ядра.

Передача магнитной энергии от протонов и других ядер с  $I = 1/2$  к иным степеням свободы может происходить только под воздействием флуктуации магнитных полей. Ядра с более высокими значениями  $I$  имеют электрические квадрупольные моменты, которые могут взаимодействовать с флуктуациями электрических полей. Это взаимодействие гораздо сильнее магнитного, поэтому значение  $\tau_1$  для таких ядер меньше.

Для жидкостей значение  $\tau_1$  обычно лежит в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^2$  с, хотя в присутствии парамагнитных ионов оно может снижаться до  $10^{-4}$  с. В твёрдых телах эти времена обычно больше и в исключительных случаях могут равняться нескольким суткам.

Время  $\tau_1$  может определять ширину линии резонанса. Порядок величины уширения, вызванного этим процессом, можно оценить, исходя из соотношения неопределённостей

$$\Delta E \Delta t \sim h.$$

Так как  $\Delta E = h\Delta\nu$ , ширина линии

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{\tau_1}. \quad (17.14)$$

Однако расширение линии может возникнуть и из-за уже упоминавшегося магнитного дипольного взаимодействия, вызывающего сдвиги в расположении уровней. Это расширение в твёрдых телах может быть существенно больше, чем обусловленное спин-решёточной релаксацией. Как указывалось, поле соседних спинов  $\sim 50$  Э. Такое изменение поля может вызвать сдвиг резонансной частоты на  $10^5$  Гц. Усреднение по различным величинам полей даст ширину резонансной линии того же порядка. Для характеристики возникшей таким образом ширины линии  $\Delta\nu_2$  вводят характеристическое время  $\tau_2$ . Это время называют временем спин-спиновой релаксации. В твёрдых телах  $\tau_2 < \tau_1$ , и ши-

рина линии определяется временем  $\tau_2$ . В жидкостях и газах молекулы быстро вращаются, поэтому магнитные поля соседних ядер весьма эффективно усредняются, так что обычно остаётся уширение линий только за счёт спин-решёточной релаксации.

Сравнительно малая действительная ширина линий ядерного парамагнитного резонанса может маскироваться расширением линий за счёт неоднородности магнитного поля. Поэтому в приборах для наблюдения ЯПР приходится добиваться очень большой однородности поля. Действительно, даже если  $\tau \sim 10^{-2}$  с, то для наблюдения истинной ширины линий в поле  $H \sim 10^4$  Э необходимо, чтобы изменение поля в пределах образца было меньше одной десятой эрстеда, а для наблюдения более тонких линий нужна ещё большая однородность поля.

Высокочастотное поле с равной вероятностью вызывает как переходы с нижних уровней на верхние — поглощение кванта энергии, так и с верхнего на нижний — индуцированное испускание кванта. Влиянием спонтанного испускания для магнитных дипольных переходов можно пренебречь. Поэтому полное поглощение энергии пропорционально произведению вероятности перехода под влиянием переменного поля на разность чисел заполнения:

$$p(n_+ - n_-) = p \delta n.$$

Из-за малости ядерных магнитных моментов величина  $\delta n/n \sim 10^{-5}$ , и поглощение энергии весьма мало. Несмотря на малость поглощения, оно может быть измерено методами, которые будут рассмотрены в следующем параграфе.

Вероятности переходов  $p$  увеличиваются с ростом амплитуды переменного поля, и соответственно увеличивается интенсивность поглощения энергии. Однако это справедливо лишь до тех пор, пока можно считать  $\delta n$  неизменным. Если частота переходов под влиянием переменного поля станет сравнимой или большей, чем частота переходов за счёт релаксационных процессов, то значение разности чисел заполнения  $\delta n = n_+ - n_-$  начнёт падать за счёт переброса спинов на верхний уровень. Интенсивность поглощения уменьшится. Это явление называется насыщением поглощения. Оценки показывают, что если  $\tau_1 \sim \tau_2 \sim 1$  с, то явление насыщения ощутимо уже при амплитуде переменного поля  $H_{\sim} \sim 10^{-4}$  Э.

Для выяснения некоторых возможностей измерения ЯПР целесообразно рассмотреть это явление в квазиклассическом приближении. Его упрощённая модель, в которой все виды взаимодействия ядерного момента с окружающей средой сводятся к двум эмпирическим временам релаксации, была предложена Блохом [176]. Предполагается, что компоненты намагниченности стремятся к равновесным значениям по экспоненциальному закону. В качестве возможных времён релаксации взяты продольное время релаксации  $\tau_1$ , совпадающее с введённым выше тепловым спин-решёточным временем релаксации, и поперечное

время релаксации  $\tau_2$ , которое, как будет видно ниже, в некоторой степени эквивалентно времени спин-спиновой релаксации.

Первое из перечисленных времён релаксации соответствует установлению теплового равновесия между спинами ядер и упругими колебаниями вещества. В отсутствии внешнего поля оно определяется условием

$$\dot{M}_z = -\frac{M_z - M_0}{\tau_1}, \quad (17.15)$$

где  $M_z$  — проекция на ось  $z$  результирующего вектора  $\mathbf{M}$  намагниченности, а  $M_0$  — равновесное значение  $M_z$  при  $H_z = H_{\text{в}}$ .

Из закона Кюри, верного при условии

$$\frac{\mu_1 H_{\text{в}}}{kT} \ll 1,$$

получаем

$$M_0 = \chi H_{\text{в}} = \frac{(g_1 \mu_{\text{яд}})^2 I(I+1)}{3kT} n H_{\text{в}}, \quad (17.16)$$

где  $n$  — число ядер в единице объёма.

Поперечное время релаксации  $\tau_2$  описывает процесс стремления  $M_x$  и  $M_y$  к их равновесному значению, равному нулю. При отсутствии внешних полей  $\tau_2$  определяется из условий

$$\dot{M}_x = -\frac{M_x}{\tau_2}; \quad \dot{M}_y = -\frac{M_y}{\tau_2}. \quad (17.17)$$

При наличии внешнего поля  $\mathbf{H}$  результирующий магнитный момент (и связанный с ним момент импульса  $\mathbf{P} = \mathbf{M}/\gamma$ ) меняется (прецессирует) под влиянием действия на него вращающего момента сил  $[\mathbf{M}, \mathbf{H}]$ . Учитывая все возможные причины, вызывающие изменение  $\mathbf{M}$ , получаем

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{M}} - \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{H}] + \frac{M_x}{\tau_2} \mathbf{i} + \frac{M_y}{\tau_2} \mathbf{j} + \frac{M_z - M_0}{\tau_1} \mathbf{k} &= 0, \\ \gamma &= \frac{g_1 \mu_{\text{яд}}}{\hbar}. \end{aligned} \quad (17.18)$$

Если осциллирующее поле имеет вид

$$H_x = 2H_1 \cos \omega t; \quad H_y = 0; \quad H_z = 0, \quad (17.19)$$

то вблизи резонанса по своему влиянию на магнитные моменты ядер оно эквивалентно полю с амплитудой  $H_1$ , вращающемуся в направлении ларморовой прецессии ядер. Влияние вектора, вращающегося в противоположную сторону, исчезает при усреднении. Если момент ядра положителен, то эффективное значение  $\mathbf{H}$ , создающее намагниченность, равно

$$\mathbf{H} = \mathbf{i}H_1 \cos \omega t - \mathbf{j}H_1 \sin \omega t + \mathbf{k}H_{\text{в}}. \quad (17.20)$$

Решением уравнения (17.18) при условии, что  $\mathbf{H}$  имеет вид (17.20), является

$$\begin{cases} M_z = M_0 \frac{1 + \tau_2^2(\omega_0 - \omega)^2}{1 + \tau_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + (\omega_0 H_1 / H_B)^2 \tau_1 \tau_2}, \\ M_x = M_0 \left( \frac{H_1 \omega_0 \tau_2}{H_B} \right) \frac{\tau_2(\omega_0 - \omega) \cos \omega t + \sin \omega t}{1 + \tau_2^2(\omega - \omega_0)^2 + (H_1 / H_B)^2 \omega_0^2 \tau_1 \tau_2}, \\ M_y = M_0 \left( \frac{H_1 \omega_0 \tau_2}{H_B} \right) \frac{\cos \omega t - \tau_2(\omega_0 - \omega) \sin \omega t}{1 + \tau_2^2(\omega - \omega_0)^2 + (H_1 / H_B)^2 \omega_0^2 \tau_1 \tau_2}, \end{cases} \quad (17.21)$$

где  $\omega_0 = g_I \mu_{\text{яд}} H_B / \hbar$  — ларморова угловая частота.

Мощность поглощаемой в единице объёма энергии высокочастотного поля определяется выражением

$$P(\omega) = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \dot{M}_x H_x dt = \frac{\omega M_0 H_1 (H_1 / H_B) \omega_0 \tau_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau_2^2 + (H_1 / H_B)^2 \omega_0^2 \tau_1 \tau_2}, \quad (17.22)$$

где  $H_x$  берётся по формуле (17.19), а  $M_x$  — из формулы (17.21). Поглощение достигает максимума при  $\omega = \omega_0$ . Ширина и интенсивность резонанса определяются величинами  $\tau_2$ ,  $H_1 / H_B$  и  $\tau_1 / \tau_2$ .

Для дальнейшего существенно заметить, что резонанс характеризуется не только поглощением высокочастотной энергии, но и появлением переменной составляющей магнитного момента  $M_y$ , перпендикулярной как внешнему постоянному, так и переменному полю.

Следствия формул (17.21) и (17.22) будут обсуждаться при рассмотрении экспериментальных методов и результатов наблюдений.

Смысл поперечного времени релаксации  $\tau_2$  можно понять из следующих соображений. Если вещество находится в постоянном внешнем магнитном поле, то спины ядер прецессируют вокруг направления поля. При этом возникает поперечная составляющая магнитного момента ядра, вращающаяся с частотой прецессии. Макроскопически это, однако, не проявляется, так как фазы прецессии различных ядер произвольны.

Если теперь под влиянием какого-либо внешнего воздействия, например высокочастотного поля, установится синфазность прецессии, то после выключения этого воздействия снова будет возникать разброс по фазам. Простейшей причиной нарушения синфазности могут быть различия в частотах прецессии различных ядер, возникающие из-за различия в величинах локальных магнитных полей. Подобное различие может возникнуть за счёт полей соседних ядер. Отсюда очевидно, что поперечное время релаксации  $\tau_2$  эквивалентно введённому выше спин-спиновому времени релаксации.

Разумеется, сведение всех разнообразных взаимодействий ядра с окружающей средой формально к двум временам релаксации является грубым приближением, но опыт показывает, что этого приближения как правило оказывается достаточно.

Следует отметить, что на опыте чаще всего не выполняется и ряд предположений, лежащих в основе вывода соотношений (17.21); в частности, для выполнения предположения о существовании термодинамического равновесия в ряде случаев требуется очень большое время опыта — медленное прохождение через резонанс. В действительности удовлетворяются таким временем, при котором ещё не появляется существенного усложнения картины резонанса, хотя условия термодинамического равновесия не осуществляются.

### § 17.3. Экспериментальные методы наблюдения ЯПР

Простейший способ наблюдения поглощения при ядерном парамагнитном резонансе и необходимые для этого устройства показаны на рис. 17.2. Образец, содержащий ядра, которые обладают магнитным моментом, помещают между полюсами магнита с напряжённостью магнитного поля  $10^3 \div 10^4$  Э. На образец надета небольшая катушка,

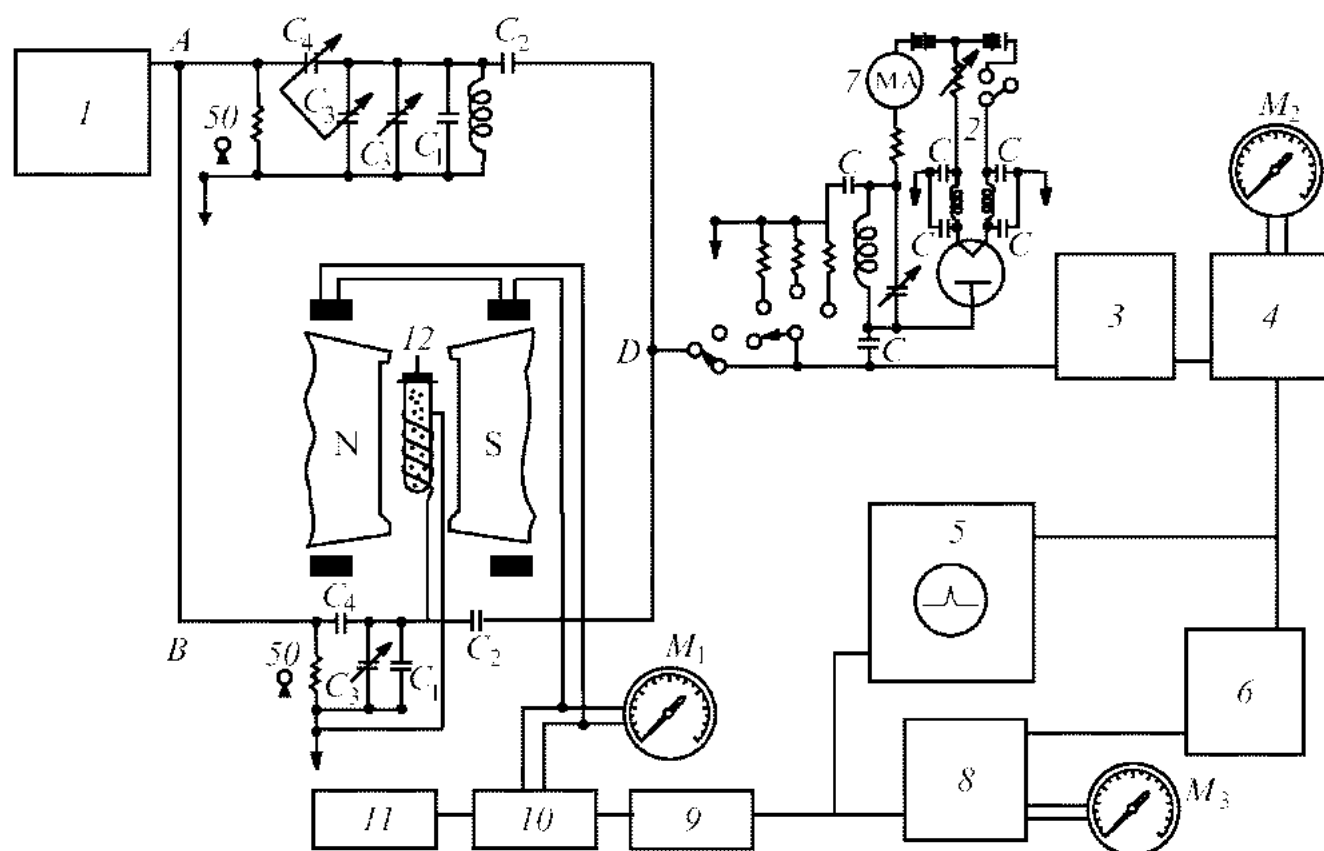


Рис. 17.2. Блок-схема аппаратуры для экспериментального наблюдения поглощения при ЯПР: 1 — высокочастотный генератор; 2 — дроссель; 3 — предусилитель высокой частоты; 4 — радиоприёмник; 5 — осциллограф; 6 — узкополосный усилитель; 7 — микроамперметр; 8 — балансный синхронный детектор; 9 — фазовращатель; 10 — усилитель мощности; 11 — низкочастотный генератор; 12 — ампула с образцом

ось которой перпендикулярна направлению постоянного поля. На катушку подаётся высокочастотное напряжение от генератора. При приближении частоты переменного магнитного поля к резонансной оно возбуждает переходы между зеемановскими уровнями. Происходящее при этом поглощение энергии вызывает падение высокочастотного напряжения на настроенном контуре, в схему которого входит катушка с образцом. Это падение напряжения детектируется, усиливается и подаётся на пластины вертикального отклонения осциллографа.

Обычно частоту генератора поддерживают постоянной, а напряжённость внешнего поля заставляют колебаться с небольшой частотой около резонансного значения. Этого достигают установкой на полюсах магнита катушек, которыми модулируют магнитное поле с амплитудой модуляции в несколько эрстед и частотой  $30 \div 50$  Гц. Развёртка на осциллографе осуществляется от генератора, модулирующего поле. На экране осциллографа появляется стационарная картина с пиком поглощения, отвечающим моменту, когда сумма основного и модулирующего полей проходит через резонансное значение.

В столь простой схеме трудно получить достаточно высокое отношение сигнала к флуктуационным помехам, поскольку изменение высокочастотного напряжения на контуре очень мало. Отношение сигнал-шум можно значительно повысить путём снижения начального высокочастотного напряжения на входе усилителя и применения значительного усиления по высокой частоте. Для этого катушку с образцом включают в одно из плеч сбалансированного моста. Другое плечо состоит из холостого контура, который идентичен контуру, содержащему образец, но не помещён в магнитное поле. При резонансе

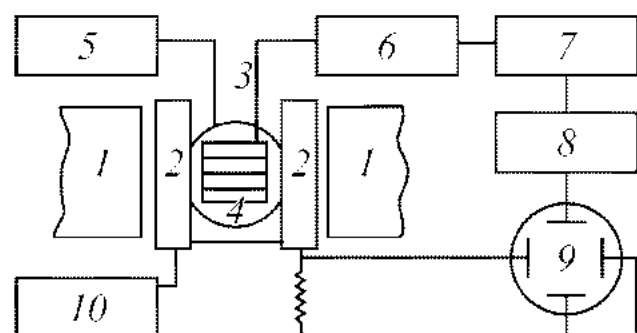


Рис. 17.3. Блок-схема индукционного спектрометра: 1 — магнит; 2 — катушки модулирующего поля; 3 — катушки генератора; 4 — приёмная катушка; 5 — генератор высокой частоты; 6 — усилитель высокой частоты; 7 — детектор; 8 — усилитель низкой частоты; 9 — осциллограф; 10 — генератор модулирующего поля

баланс моста нарушается, и возникающий разностный сигнал подаётся на вход высокочастотного усилителя. Не будем останавливаться на дальнейших деталях радиотехнических устройств, которые позволяют выделить полезный сигнал.

Во втором широко распространённом методе используется явление при резонансе заметной составляющей переменного магнитного момента, перпендикулярной постоянному магнитному полю. Схема метода показана на рис. 17.3. Образец так же, как и в первом методе, помещают внутри катушки генератора, ось которой

перпендикулярна постоянному магнитному полю, но сигнал снимают с помощью специальной приёмной катушки, ось которой перпендику-

лярна как постоянному магнитному полю, так и оси катушки генератора. Во второй катушке за счёт переменной составляющей магнитного момента  $M_y$  индуцируется ЭДС (см. (17.21)). В соответствии с этим метод называют методом ядерной индукции.

Поскольку катушки расположены перпендикулярно, переменное магнитное поле, параллельное оси  $x$ , наводит в приёмной катушке лишь небольшое остаточное поле. Как видно из (17.21), оно сдвинуто по фазе по отношению к полю, создаваемому  $M_y$ , на  $\pi/2$ . Ввиду малости сигнала ядерной индукции ЭДС, наведённая от первичного поля, обычно всё же существенно превышает сигнал, если пользоваться только механическими приёмами установки осей катушек перпендикулярно. Поэтому для дальнейшего ослабления связи между катушками и настройки фазы остаточного напряжения пользуются электродинамическим способом. У конца катушки генератора помещают полудиск из металла. Индуцированные в нём вихревые токи искажают поле (рис. 17.4). Вращая полудиск (его принято называть «лопаткой»), можно подобрать положение, отвечающее минимуму связи и нужной фазе индуцированного напряжения. В остальном схема второго метода ядерной индукции такая же, как и первого.

Ввиду широкого развития прикладного использования ЯПР приборы для его наблюдения производятся в настоящее время промышленностью и широко распространены не только в физических институтах. Разрешающая способность лучших спектрометров ЯПР, как принято называть эти приборы, достигает  $10^{-7} \div 10^{-8}$ , т.е. собственная ширина пика составляет несколько герц.

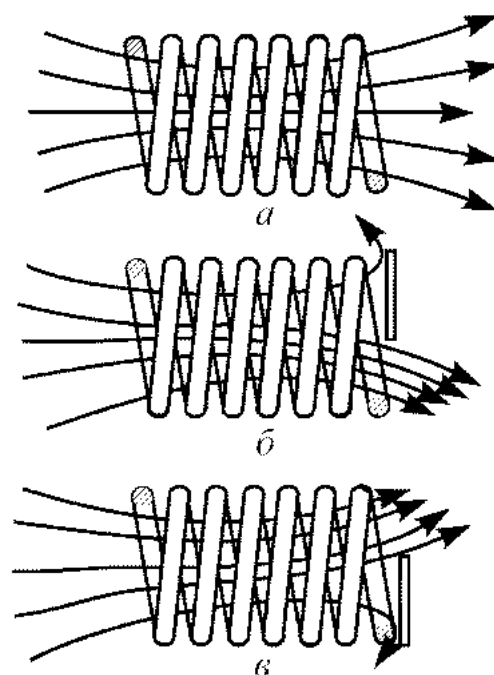


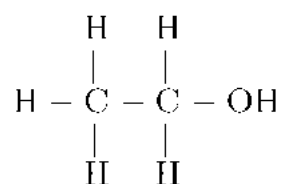
Рис. 17.4. Влияние «лопатки» на положение силовых линий магнитного поля катушки генератора

## § 17.4. Применение ЯПР

Широкое применение ЯПР вызвало появление ряда монографий, посвящённых этому вопросу (см., например, [53, 65]), и в нашу задачу не может входить даже простое перечисление его применений. Остановимся лишь на некоторых из них.

Важнейшие применения в химии основаны на влиянии на положение резонанса диамагнитного экранирования. Величина постоянной диамагнитного экранирования, как уже упоминалось, зависит от характера химической связи.

В качестве примера рассмотрим ЯПР на ядрах протона в этиловом спирте. Ниже приведена его структурная формула:



Видно, что ядра водорода с точки зрения химической связи атомов, в которые они входят, можно разделить на три группы: одно ядро входит в группу OH; два ядра находятся в атомах водорода, связанных с тем же углеродным атомом, что и OH (обозначим эту группу ядер CH<sub>2</sub>); три ядра водорода находятся в атомах, связанных со вторым атомом углерода (обозначим эту группу CH<sub>3</sub>). На рис. 17.5 показан спектр протонного резонанса для этилового спирта, полученный при

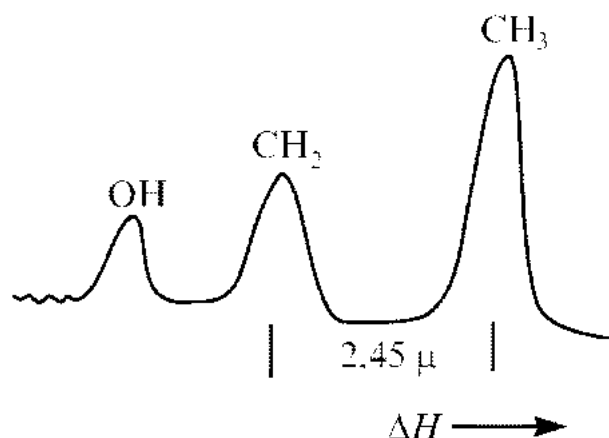


Рис. 17.5. Спектр протонного резонанса этилового спирта

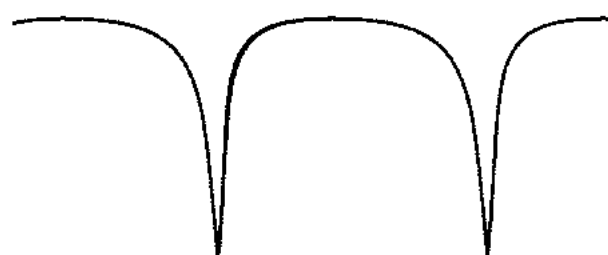


Рис. 17.6. Дублет в спектре резонанса на ядрах фтора в молекуле POCl<sub>2</sub>F.

относительно низком разрешении. Отчётливо прослеживаются три отдельные сигнала. Поскольку из интенсивности находятся примерно в отношении 3 : 2 : 1, идентификация максимумов не представляет затруднений.

Однако когда были исследованы ЯПР-спектры некоторых жидкостей, обнаружилось, что в ряде случаев наблюдается больше линий, чем это следует из числа неэквивалентных ядер. Например, на рис. 17.6 показан резонанс на фторе в молекуле POCl<sub>2</sub>F. Спектр состоит из двух линий равной интенсивности, хотя в молекуле имеется только один атом фтора.

Вторым примером является тот же этиловый спирт. Если исследовать его протонный резонансный спектр на спектрометре большого разрешения, то выясняется, что каждый из максимумов на рис. 17.5 имеет в действительности тонкую структуру (рис. 17.7). Важным отличием в этом расщеплении является то, что расстояние между линиями, измеренное в частотной шкале, не зависит от приложенного поля  $H_B$ . Если бы расщепление возникло из-за различия в константах экранирования,



то его величина должна была бы быть пропорциональна величине поля. Расщепление обусловлено механизмом косвенной связи между ядерными спинами через электронное окружение. Это значит, что ядерный спин стремится ориентировать спины электронов, окружающих данное ядро, те, в свою очередь, ориентируют спины других электронов и через них — спины других ядер. В отличие от прямого диполь-дипольного взаимодействия моментов ядер данное взаимодействие не усредняется и поэтому проявляется не в расширении, а в расщеплении линий. В отличие от диполь-дипольного взаимодействия его принято называть спин-спиновым.

Энергию спин-спинового взаимодействия принято выражать в герцах (т. е. постоянную Планка принимают за единицу). Наблюдаемые энергии этого взаимодействия находятся в пределах от 1000 Гц до столь малых значений,



Рис. 17.8. Экспериментально определённые химические сдвиги протонных сигналов. За нуль выбрано положение сигнала для циклогексана

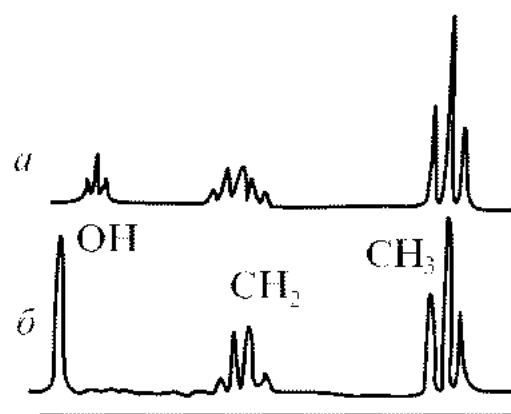


Рис. 17.7. Протонный резонанс этилового спирта: а) чистый сухой спирт; б) спирт с небольшой добавкой азотной кислоты

что они лежат на границе разрешающей силы приборов (1 Гц). Обычно, как и в случае этилового спирта, это расщепление меньше химических сдвигов. Поскольку величины химических сдвигов пропорциональны полю, их принято выражать отношением величины разности резонансных значений поля к величине поля. Обычно это отношение приводят в миллионных долях (сокращённо мд). На рисунках 17.8 и 17.9 даны химические сдвиги для ряда ядер.

Важным применением ЯПР является анализ изотопного состава соединений и изотопного обмена в процессе химических реакций. Поскольку магнитные моменты и спины ядер различных изотопов несхожи, эта возможность не требует пояснения. Существенно, однако, заметить, что поскольку химические сдвиги определяются свойствами электронной оболочки, постольку они должны быть одинаковы для различных изотопов. Это открывает возможность

определения не только изотопного состава, но и места, которое занимает изотоп в молекуле с несколькими одинаковыми атомами.

Метод ЯПР может быть применён для изучения скоростей реакции. Можно отметить два пути его применения.

1. Использование ЯПР-спектрометра как анализатора, измеряющего изменение концентраций различных компонентов. Эти измерения

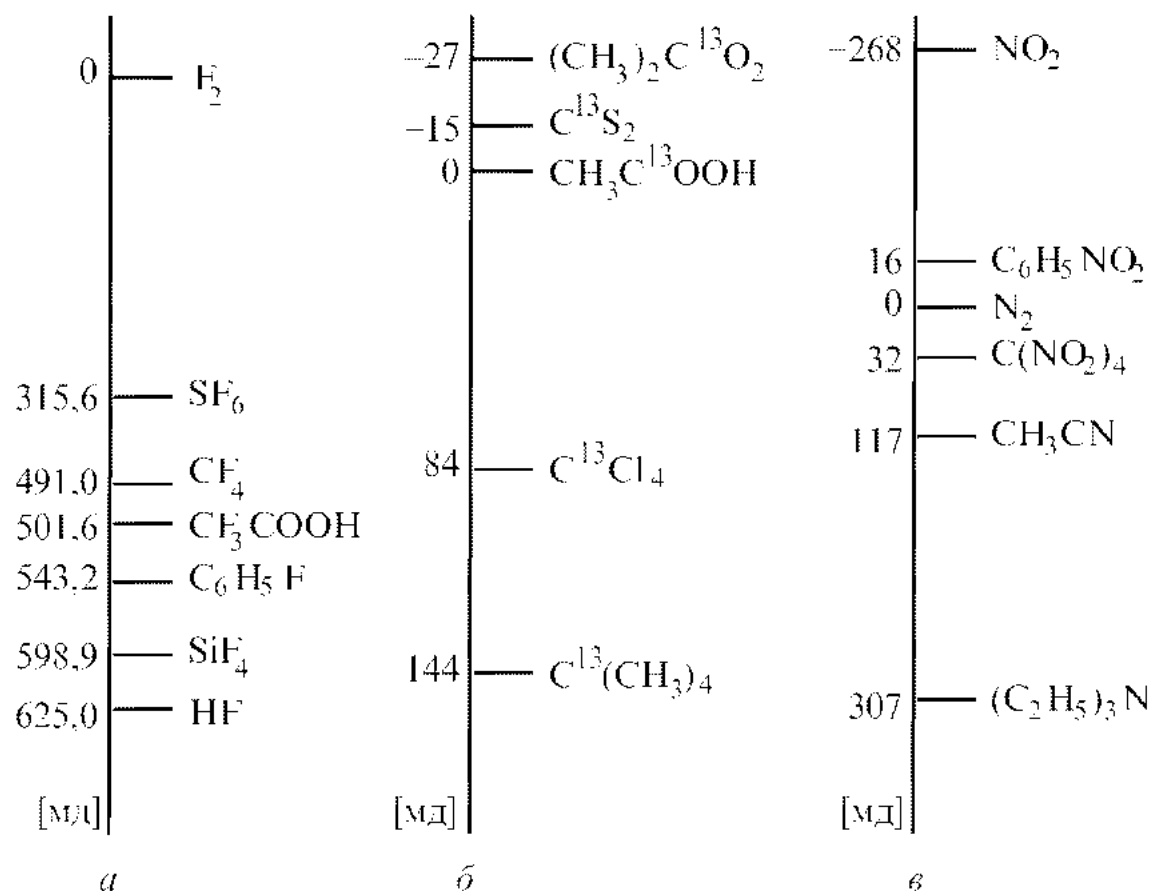


Рис. 17.9. Характерные химические сдвиги различных соединений для ядер  $F^{19}$  (а);  $C^{13}$  (б);  $N^{14}$  (в)

применимы только в случае медленных реакций; изменение концентрации компонентов определяется по изменению амплитуд сигналов.

2. Изучение времени жизни различных реагентов по изменению характера резонансных сигналов (ширины сигналов, расстояния между ними, появлению или исчезновению тонкой структуры). Этот способ применим к изучению реакций с временами жизни промежуточных продуктов от 1 до 0,001 с. К указанной категории относятся, например, обменные реакции.

В качестве примера рассмотрим влияние добавления небольшого количества азотной кислоты на вид резонансных сигналов в этиловом спирте. Вид резонансных сигналов для такого раствора показан на рис. 17.7, б. Как видно, тонкая структура пика ОН исчезла, а у пика  $CH_2$  существенно упростилась. Последнее изменение тонкой структуры указывает на исчезновение взаимодействия протона группы ОН с протонами метиленовой группы  $CH_2$ . Последнее связано с тем, что добавление кислоты вызывает быстрый обмен протонами между гидроксильными группами соседних молекул. Скорость такого обмена достаточно велика для того, чтобы «усреднить» электронное окружение

протона и свести к нулю спин–спиновое взаимодействие с протонами соседней метиленовой группы. Аналогичный быстрый протонный обмен наблюдается в водных растворах неорганических кислот.

Малая ширина линий ЯПР позволяет применять его для точного измерения величины магнитных полей. Обычно для этого используют резонанс на протонах. В качестве образца выбирают жидкость, спектр которой состоит из одной компоненты. Некоторые из таких жидкостей и относительные химические сдвиги для них приведены на рис. 17.8. Укажем, что при точном измерении величин магнитных моментов ядер методом Раби величина поля в магните  $C$  (см. рис. 16.13) обычно определяется методом измерения ЯПР на протонах. Этим методом также находилось поле при измерении магнитного момента нейтрона.

В заключение укажем, что определение времён релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  представляет большой интерес также и с точки зрения выяснения взаимодействий в конденсированных фазах. Время  $\tau_2$ , если оно меньше  $\tau_1$ , может быть найдено по ширине линии. Для определения времени  $\tau_1$  можно измерить время восстановления сигнала в слабом переменном поле после выключения сильного поля, вызвавшего эффект насыщения.

Более точные результаты по определению времени релаксации получаются при применении специальных методов типа спинового эха [250], на которых мы не будем останавливаться.

## § 17.5. Теория электронного парамагнитного резонанса

Электронный парамагнитный резонанс может наблюдаться лишь при наличии незаполненных электронных оболочек, так как момент заполненной оболочки равен нулю. Отметим, что в большинстве химических соединений молекул валентные электроны образуют заполненные оболочки; соответственно они диамагнитны (см. главы 4 и 5). Исключения имеют место в следующих случаях.

А. При наличии в веществе атомов переходных элементов, у которых имеются незаполненные внутренние оболочки. Напомним, что к переходным элементам относятся: группы железа (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), палладия (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd), платины (Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt), в которых происходит соответственно заполнение  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -оболочек; редкоземельные элементы (La–Lu), у которых происходит заполнение  $4f$ -оболочки; группа актинидов, у которых заполняются  $5f$ - и  $6d$ -оболочки.

Б. При разрыве нормальных химических связей, приводящем к появлению неспаренных электронов. Примерами являются свободные радикалы, возникающие в промежуточных состояниях химических реакций и под влиянием ионизирующих излучений.

В. Резонанс может также наблюдаться на донорных и акцепторных примесях в полупроводниках и на так называемых  $F$  и  $V$  центрах в кристаллах.

Молекулы, имеющие неспаренные электроны (например, NO), в конденсированном состоянии обычно соединяются попарно, образуя молекулу с нулевым магнитным моментом ( $N_2O_2$ ).

У небольшого числа молекул с чётным числом электронов ( $O_2$ ,  $S_2$ ) основным состоянием является  $^3\Sigma_1$  с параллельным расположением спинов электронов.

Особым случаем являются резонансные явления на электронах проводимости в металлах и полупроводниках.

В общем случае парамагнетизм вызывается орбитальным и спиновым моментами электронов. Как уже упоминалось, в твёрдых телах орбитальные моменты электронов часто закреплены так, что в первом приближении можно пренебречь орбитальным магнитным моментом и считать, что во внешнем поле ориентируется только спиновый момент электронной оболочки. Это совершенно верно для атомов, у которых электроны незаполненных оболочек находятся в  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояниях; если имеется незаполненная  $f$ -оболочка, то в ней электроны так сильно заэкранированы от внешних воздействий электронами заполненных наружных оболочек, что в некоторых соединениях можно считать свободным и орбитальный момент и рассматривать ориентацию во внешнем поле магнитного момента атома как целое (см. гл. 4). Однако при исследовании парамагнитного резонанса подобная ситуация встречается редко, поэтому ниже мы как правило будем считать, что ориентируется лишь спиновый момент, а влияние орбитального момента будем учитывать схематически введением некоторой константы спин-орбитального взаимодействия.

Спиновый магнитный момент электронной оболочки

$$\mu_s = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad (17.23)$$

где для чисто спинового момента  $g = 2$ ; влияние орбитального момента мы будем учитывать введением числа  $g$ , отличного от двух.

Энергия взаимодействия магнитного момента с внешним полем

$$W_{SH} = g\mu_B m_S H_{\text{в}}, \quad (17.24)$$

где  $m_S$  может принимать  $2S + 1$  различных значений:  $m_S = S, S - 1, \dots, -S$ . Положительный знак в правой части (17.24) учитывает то, что у электрона магнитный момент направлен антипараллельно механическому, и поэтому положительным значениям  $m_S$  отвечают отрицательные величины проекций магнитного момента на направление поля.

Так же как и для ЯПР, в случае электронного парамагнитного резонанса переходы между состояниями с различными  $m$  запрещены обычными правилами отбора и самопроизвольно не происходят, однако

они могут совершаться за счёт взаимодействия с другими степенями свободы тела и при наличии интенсивного поля высокочастотного излучения. При этом возможны только переходы с изменением  $m_S$  на единицу:

$$\Delta m_S = \pm 1; \quad (17.25)$$

если энергия кванта высокочастотного излучения равна разности энергий соседних уровней, то могут возникнуть резонансные эффекты:

$$h\nu_p = \Delta W_{SH} = g\mu_B H_B. \quad (17.26)$$

Под влиянием излучения будут происходить как переходы с нижних уровней на верхние с поглощением излучения, так и переходы с верхних уровней на нижние с вынужденным испусканием. Вероятность обоих этих процессов одинакова, так что поглощение энергии при резонансе будет происходить лишь при разной заселённости уровней.

Отношение чисел заполнения уровней определяется множителем Больцмана:  $e^{-g\mu_B H/(kT)}$ . Хотя показатель экспоненты здесь на три порядка больше, чем для ядерных моментов, при комнатных температурах и обычных полях он всё же мал. Так, если  $H = 10^4$  Э, а  $T = 300$  К, то  $\frac{g\mu_B H}{kT} \sim 10^{-2}$ . Поэтому эффект резонансного поглощения в ЭПР существенно меньше, чем в случае ферромагнитного резонанса, если только не производить опыт при температурах  $\sim 1$  К.

Для совершенно свободного чисто спинового момента резонансная частота  $h\nu_p = 2\mu_B H$  (точное значение  $g$  для спинового момента  $g_s = 2,0023$ ).

В действительности наблюдаемые частоты отличаются от точного значения для спинового момента. Это связано со взаимодействием спинового магнитного момента с окружающей средой. Влияние подобного взаимодействия схематически можно свести к изменению фактора  $g$  и появлению некоторого поля, приводящего к тому, что действующее на спин поле отлично от внешнего. В результате формула для резонансной частоты примет вид

$$h\nu_p = (g_s + \Delta)\mu_B(H_B + \delta H); \quad (17.27)$$

здесь  $\Delta$  — величина, учитывающая изменение фактора вследствие взаимодействия с окружающей средой, а  $\delta H$  — созданное средой дополнительное поле. Поскольку поле  $\delta H$ , а следовательно, и сдвиг резонанса могут быть неодинаковы для всех резонирующих атомарных магнитов, может произойти расщепление или расширение линий.

По величине смещения резонанса можно судить о величине и характере взаимодействия спина с окружающей средой, следовательно, извлечь сведения о свойствах тела. Это и является основной задачей при изучении ЭПР.

Рассмотрим три вида взаимодействия:

- а) взаимодействие с магнитным моментом ядра;
- б) взаимодействие с соседними парамагнитными ионами;

в) взаимодействие с полем кристаллической решётки.

Произведём рассмотрение указанных взаимодействий для частного случая случайного расположения ионов марганца в кристаллической решётке.

Ион  $\text{Mn}^{2+}$  содержит пять электронов в частично заполненной  $d$ -оболочке, так что  $S = 5/2$ . Марганец имеет только один изотоп с массовым числом 55. Ядро этого изотопа имеет магнитный момент  $\mu_j = 3,468\mu_{\text{яд}}$  и величину  $I = 5/2$ . В результате взаимодействия ядерного момента

с электронным каждый из термов зеемановского мультиплета расщепится на  $2I + 1$  подуровней. Здесь мы рассматриваем расщепление только в сильных полях (см. гл. 16). Картина расщепления показана на рис. 17.10. Частотам электронного резонанса отвечают правила отбора  $\Delta m_s = \pm 1$ ;  $\Delta m_j = 0$ . Этим правилам отвечает тридцать возможных переходов, отмеченных на рисунке. Совпадение частот ряда переходов приводит к тому, что они дают лишь шесть линий сверхтонкой структуры, отмеченных в нижней части рисунка.

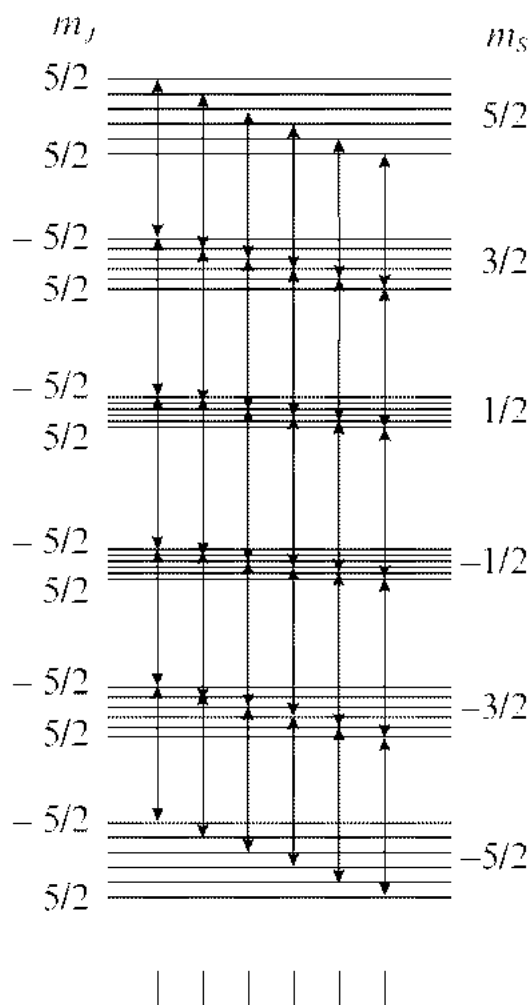


Рис. 17.10. Сверхтонкая структура термов ионов  $\text{Mn}^{2+}$

Такое расщепление на компоненты (сверхтонкая структура) характерно для многих ионов; больше половины устойчивых изотопов всех элементов обладают ядерным магнитным моментом. Величина расщепления определяется средним значением поля атомного ядра в местах нахождения электронов, участвующих в резонансе.

Значение среднего поля зависит от распределения электронной плотности, а распределение электронной плотно-

сти — от окружения иона. Таким образом, из величины расщепления можно извлечь сведения о характере этого окружения.

На рис. 17.11 показан спектр ЭПР в различных кристаллических решётках. Все эти кристаллы содержат двухвалентные диамагнитные ионы, небольшая часть которых (0,1 ÷ 0,01%) замещена парамагнитными ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Видно, что расщепление резонансной линии  $\text{Mn}^{2+}$  действительно существенно неодинаково при различном окружении. Различие величины расщепления зависит главным образом от природы отрицательного иона в соединении и уменьшается по мере приближения характера связи от явно ионной у фторидов к гомополярной у  $\text{CdTe}$ . Различие в величине расщепления находится в хорошем со-

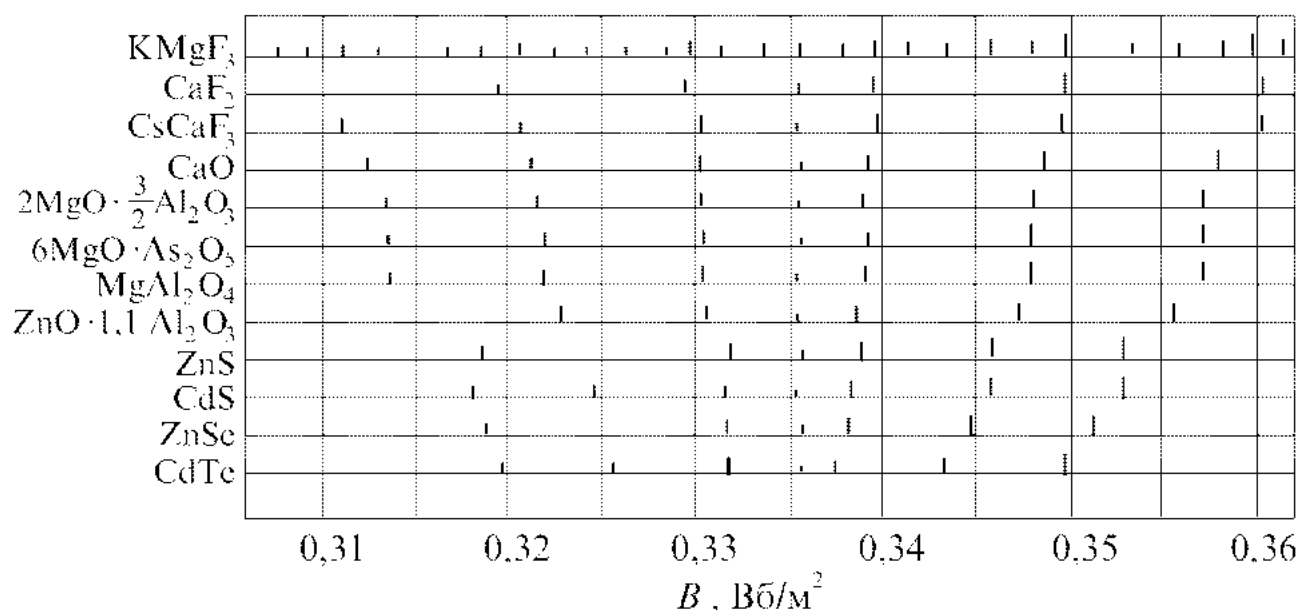


Рис. 17.11. Резонансный спектр иона  $\text{Mn}^{2+}$  в различных кристаллических решётках (показано только положение резонанса)

гласии с представлениями о природе связи в этих соединениях, и более того, позволяет получить интересные количественные данные.

Помимо поля ядерных спинов, существенный вклад может давать поле, созданное соседними парамагнитными ионами того же типа, что и рассматриваемый резонирующий ион. Поскольку эти ионы расположены на разных расстояниях и по-разному ориентированы в пространстве, поле  $\delta H$ , созданное ими, различно для каждого иона; в результате его действие проявляется в расширении линии. Чем больше концентрация парамагнитных ионов, тем больше расширение резонансной линии. Это явление иллюстрируется рисунком 17.12, на котором показан спектр парамагнитного резонанса  $\text{Mn}^{2+}$ , в различных количествах добавленного к ZnS. При увеличении содержания марганца спектр резонанса изменяется и вместо шести более или менее разделённых линий принимает вид единого широкого максимума со слабо выраженной структурой. По этой причине изучение ЭПР ведётся как правило на веществах, где парамагнитные ионы сильно разбавлены немагнитными и находятся на больших расстояниях друг от друга.

Как уже упоминалось, внутрикристаллическое поле приводит к закреплению орбитальных моментов; при этом происходит расщепление уровня энергии, отвечающего данному значению  $l$ , на ряд под-

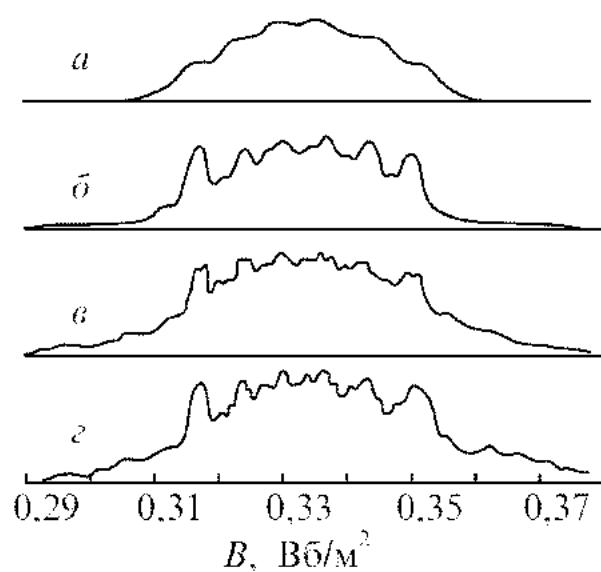


Рис. 17.12. Спектр ЭПР гексагонального ZnS с добавлением Mn (ат. %): 1 (a); 0,5 (б); 0,15 (в) и 0,05 (г)

уровней. Вследствие слабости спин-орбитального взаимодействия спин в первом приближении свободен, однако взаимодействие спинового момента с орбитальными приводит к смещению положения резонанса, что может быть учтено изменением значения фактора  $g$ . Заменим  $g_s$  на  $g_s + \Delta$ .

Различие в величине спин-орбитального взаимодействия с различными подуровнями, возникшими под влиянием кристаллического поля, может привести к нескольким разным расщеплениям линий.

Кроме того, величина  $g$  может зависеть от взаимной ориентации спина и осей решётки, т. е.  $g$ -фактор будет изменяться, при изменении ориентации магнитного поля относительно осей кристалла появится анизотропия  $g$ -фактора. Полный анализ влияния кристаллической решётки на спектр ЭПР сложен. Пока ограничимся двумя замечаниями. Расщепление линий возможно лишь тогда, когда спиновое число больше  $1/2$ . Большие спиновые числа приводят к сложному спектру. Величина расщепления существенно зависит от симметрии кристалла. Чем

ниже симметрия, тем больше расщепление. У кубических кристаллов расщепление очень мало, а чаще всего равно нулю.

Последнее обстоятельство иллюстрируется рисунком 17.13, где показан спектр ЭПР для ионов  $Mn^{2+}$ , растворённых в  $ZnS$ , который может существовать в двух модификациях: гексагональной и кубической. Видно, что в гексагональной модификации спектр имеет очень сложный характер, на расщепление сверхтонкой структуры наложилось расщепление, вызванное влиянием внутрикристаллического поля. В кубической модификации спектр упростился, осталось только расщепление, связанное со взаимодействием электронного спина с ядерным моментом. На этом мы закончим краткое введение в теорию ЭПР и перейдём к рассмотрению методов его наблюдения.

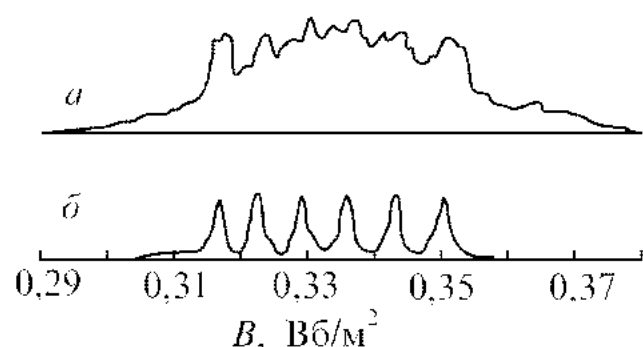


Рис. 17.13. Спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$ , растворённого в различных кристаллических модификациях  $ZnS$  (0,05 %  $Mn$ ): а) гексагональном  $ZnS$  (вурцит), б) кубическом  $ZnS$  (сфарелите)

## § 17.6. Методы наблюдения ЭПР

Согласно уравнению (17.27) резонансное парамагнитное поглощение для электронов можно наблюдать даже на сравнительно низких частотах при соответственно слабых магнитных полях. Предел обусловлен тем обстоятельством, что вероятности переходов понижаются с уменьшением частоты, и на низких частотах эффект резонанса неразличим. По этой причине парамагнитный резонанс не был обнаружен, пока высокочастотная техника не получила достаточного развития.



Только при очень высоких частотах возможно создание приборов с высокой разрешающей способностью, позволяющих регистрировать тонкую структуру явления ЭПР, с которой связана практическая ценность его исследований. Поэтому, хотя первоначально явление ЭПР было открыто при наблюдениях на частотах  $10^8$  Гц, в настоящее время как правило используются частоты  $10^9 \div 10^{10}$  Гц.

Чаще всего используется частота  $10^{10}$  Гц, отвечающая длине волны 3 см и резонансному значению поля около 3600 Э. При таких частотах необходимо пользоваться УВЧ-техникой. Высокочастотная энергия канализируется по волноводам, а образец помещается в резонатор в пучность магнитного поля.

Типичная схема ЭПР-спектрометра сантиметрового диапазона показана на рис. 17.14.

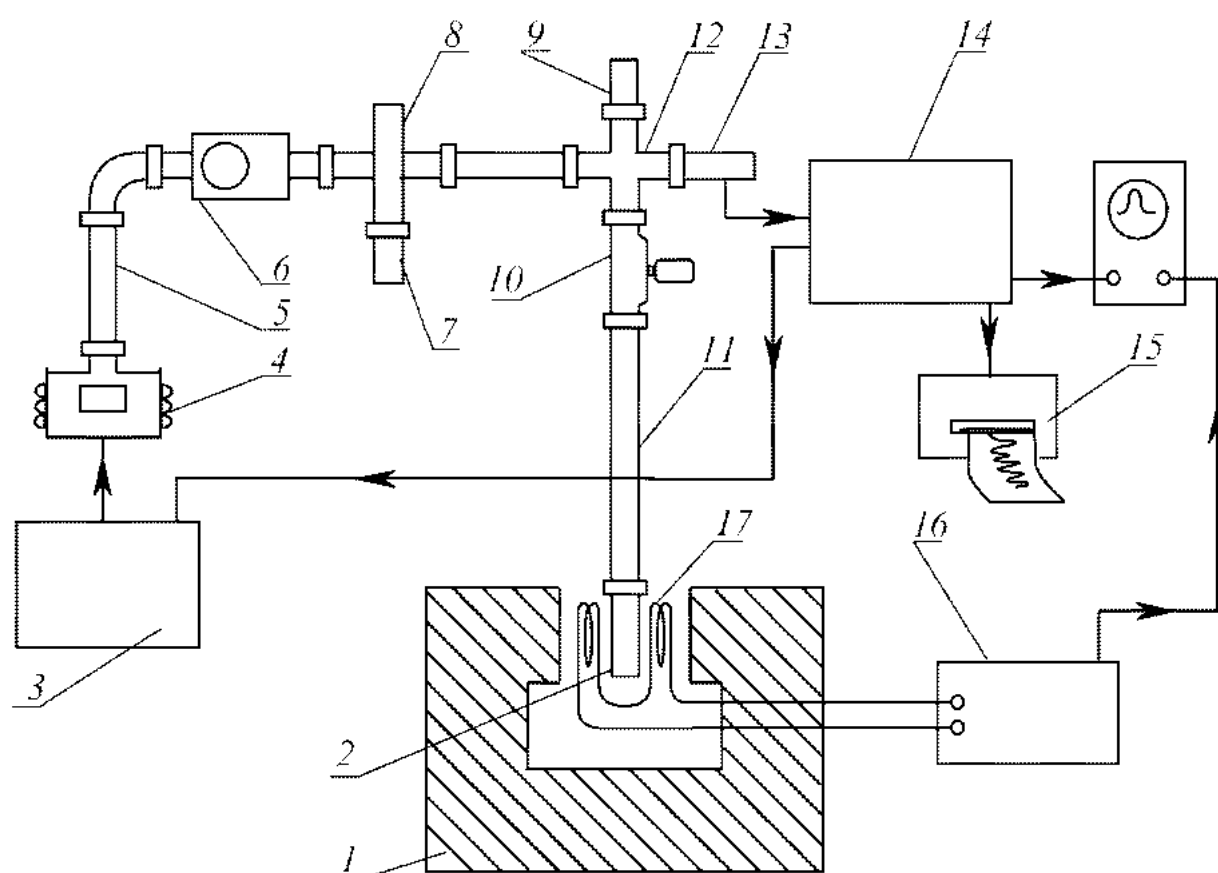


Рис. 17.14. Блок-схема ЭПР-спектрометра: 1 — магнит; 2 — резонатор для образца; 3 — блок питания клистрона и АПЧ; 4 — клистрон в масляной ванне; 5 — гиратор; 6 — аттенюатор; 7 — ограничитель мощности или волномер; 8 — 20 дБ; 9 — закорачивающий элемент; 10 — балансировка моста; 11 — волновод; 12 — волноводный разветвитель; 13 — кристаллический детектор; 14 — усилитель звуковой частоты и фазовый детектор; 15 — самописец; 16 — блок развёртки (40 ÷ 400 Гц); 17 — модуляционные катушки

Высокочастотные колебания генерируются клистроном, помещённым для лучшего сохранения постоянства частоты в термостатированную масляную ванну; кроме того, часто используется автоматическая подстройка частоты клистрона под частоту резонатора (АПЧ). Электромагнитная энергия, излучаемая клистроном, через ферритовый вентиль

поступает в волноводный тракт. Ферритовый клапан обладает свойством пропускать электромагнитные волны только в одном направлении (см. § 24.4); таким образом он уничтожает обратное влияние измерительной схемы на генератор, что намного увеличивает стабильность и амплитуды, и частоты микроволновых колебаний. После ферритового клапана электромагнитная волна поступает на аттенюатор — устройство, позволяющее уменьшать уровень ВЧ-мощности, поступающей на резонатор.

В описываемом спектрометре резонатор присоединён к так называемому волноводному мосту. В качестве волноводного моста можно использовать двойной тройник (рис. 17.15) или другое подобное

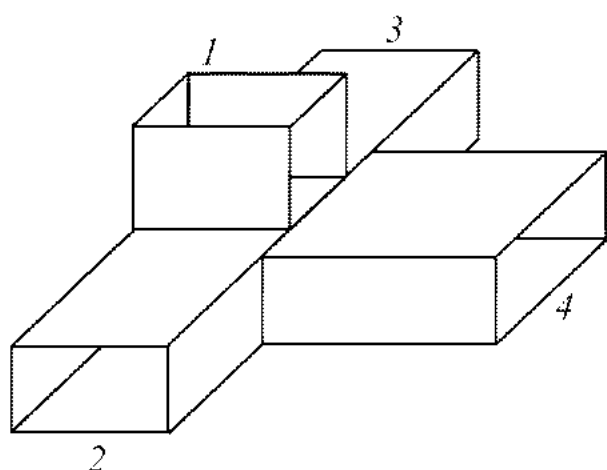


Рис. 17.15. Двойной тройник

устройство, особенность которого заключается в том, что энергия, поступающая в него от генератора через плечо 1, распределяется между плечами 2 и 3, совершенно не попадая в плечо 4. К плечу 2 через согласующее устройство присоединён резонатор, помещённый между полюсами магнита. Отражённая от резонатора мощность поступает в плечи 1 и 4. Ту часть электромагнитной энергии, которая идёт в плечо 1, можно не учитывать; она поглощается аттенюатором и ферритовым

клапаном. Часть энергии, идущая в плечо 4, балансируется до некоторого оптимального уровня, отвечающего максимуму чувствительности кристаллического детектора (обычно 1 мВт). Амплитудная и фазовая балансировка производится согласующими устройствами в плечах 2, 3 (обычно в плече 3 размещают короткозамыкающий поршень).

В момент прохождения резонанса величина отражённой от резонатора мощности изменяется, и следовательно, изменяется величина мощности, поступающей в плечо 4, т. е. на кристаллический детектор. После детектирования выделяется низкочастотный импульс, который после прохождения усилителя низкой частоты подаётся на вертикально отклоняющие пластины осциллографа. Наблюдение резонанса производится при постоянной частоте и меняющемся магнитном поле. Изменение магнитного поля достигается подачей на модуляционные катушки переменного напряжения с частотой  $\sim 10^2$  Гц от специального генератора или непосредственно от сети (50 Гц), часть напряжения модуляции используется для горизонтальной развёртки на осциллографе.

Показанная на рис. 17.14 схема подсоединения резонатора не является единственно возможной; в ряде случаев употребляют проходные резонаторы, в которых регистрируется не отражённый от резонатора, а проходящий через него сигнал.

Мы не можем здесь останавливаться на ряде существенных подробностей устройства ЭПР-спектрометров, обеспечивающих надёжность их работы и высокую чувствительность. Остановимся лишь на одном приёме, позволяющем существенно поднять их чувствительность.

При обычном методе модуляции магнитного поля с частотой  $\sim 10^2$  Гц для неискажённого воспроизведения резонансной линии необходимо иметь усилитель с шириной полосы пропускания не менее  $\Delta\nu = 50 \div 10^4$  Гц. Эта полоса является полосой звуковых частот. Поэтому такие спектрометры весьма чувствительны к механическим толчкам и вибрациям, спектр которых наиболее интенсивен именно в данной области частот.

Для устранения указанного недостатка применяют так называемый метод двойной магнитной модуляции. По этому методу на медленно меняющееся магнитное поле, перекрывающее всю спектральную линию, накладывается высокочастотное синусоидальное поле с амплитудой напряжённости, заведомо меньшей чем полуширина линии. Частота высокочастотной модуляции обычно около  $10^6$  Гц. При этом на выходе высокочастотного детектора появляется сигнал с частотой колебаний, равной частоте модуляции. Амплитуда этого сигнала пропорциональна производной от спектральной линии (рис. 17.16). С выхода детектора сигнал поступает на усилитель промежуточной частоты и затем снова детектируется.

Выходной сигнал обычно регистрируется на самописце, так как время развёртки медленного изменения поля составляет от нескольких до десятка минут. Часто в одном спектрометре совмещают возможность работы с двумя способами магнитной модуляции.

Так же как и спектрометры ЯПР, ЭПР-спектрометры производятся промышленностью. На рис. 17.17 приведена фотография спектрометра ЭПР, разработанного Институтом химической физики РАН. Этот спектрометр работает на длине волны  $\lambda = 3,2$  см. При регистрации на электронном осциллографе применяется магнитная развёртка с частотой колебаний 50 Гц и амплитудой до 300 Э. При регистрации на самописце применяется двойная магнитная развёртка с частотой высокочастотной модуляции  $\nu = 975$  кГц. Время медленной развёртки — 0,5; 3 и 18 мин. Разрешающая способность — не хуже 0,2 Э.

Чувствительность спектрометра ЭПР принято характеризовать минимальным количеством некоторого стандартного вещества, на котором ещё можно обнаружить резонансную линию. В качестве такого вещества общепринятым является  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил

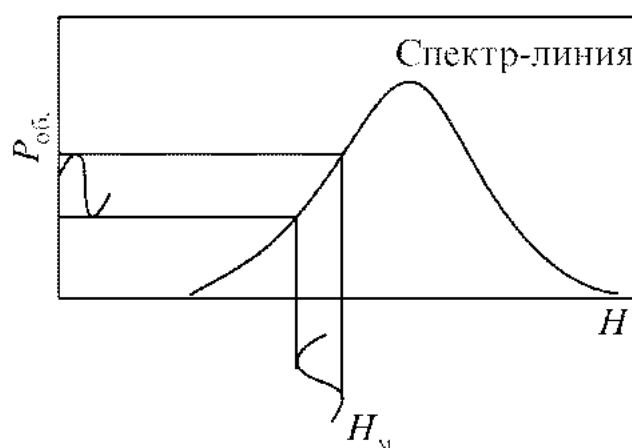


Рис. 17.16. Высокочастотная магнитная модуляция

(ДФПГ). Его структурная формула показана на рис. 17.18. Отмеченный точкой атом азота содержит ненасыщенную валентность, т.е.



Рис. 17.17. Радиоспектрометр «ЭПР-2»

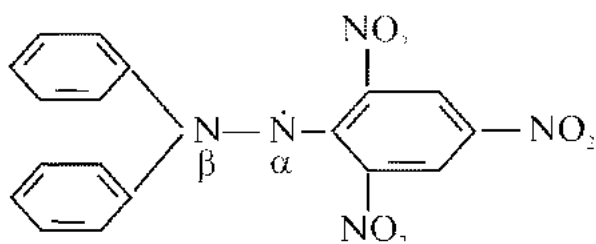


Рис. 17.18. Структурная формула  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила

неспаренный электрон. Таким образом, ДФПГ представляет собой стабильный свободный радикал, стабильность которого обусловлена тем, что ненасыщенная свободная связь помещается в середине молекулы и заэкранирована замещёнными бензольными кольцами.

Упомянутый выше спектрометр Института химической физики имеет при обычной развёртке и регистрации на экране осциллографа чувствительность  $\sim 4 \cdot 10^{-10}$  моля ДФПГ. Предельная чувствительность при регистрации на самописце и времени развёртки 18 мин —  $2 \cdot 10^{-12}$  моля.

Таким образом, по своей чувствительности ЭПР-спектроскопия намного превосходит как обычные химические, так и некоторые спектральные методы; более чувствительными являются лишь радиационные химические методы. Однако главной целью ЭПР-спектроскопии является не решение аналитических задач, а определение по виду резонансного спектра характера электронного взаимодействия в веществе.

## § 17.7. Применение ЭПР в химии и биологии

Большое значение, которое метод ЭПР приобрёл в химии, объясняется в первую очередь способностью этого метода обнаруживать и во многих случаях однозначно идентифицировать свободные радикалы.

Радикалы были открыты в 1900 г. Гомбергом, когда при исследовании реакций некоторых органических соединений ему пришлось предположить существование в качестве самостоятельного химического образования частиц, обладающих трёхвалентным углеродом. Предположение об образовании свободных радикалов, т.е. частиц с ненасыщенным атомом углерода, позволило объяснить большое число химиче-

ских фактов. В 1918 г. Нернст высказал предположение, что свободные радикалы играют существенную роль и в быстрых газовых реакциях. Было получено много косвенных доказательств этого предположения, но только в начале 30-х годов разработали первые прямые спектроскопические методы обнаружения радикалов в ходе химических реакций. Был, например, обнаружен свободный гидроксил в зоне разреженного пламени водорода в окиси углерода.

Все разработанные методы были пригодны лишь для исследований в газовой фазе. В вопросе идентификации свободных радикалов в конденсированной фазе можно было рассчитывать только на косвенные химические данные и лишь в редких случаях — при образовании радикалов в концентрациях больше  $5 \div 10\%$  можно было пользоваться для их обнаружения прямым измерением парамагнитной восприимчивости. Однако измерение восприимчивости не позволяло сделать вывод о природе парамагнитной частицы.

Положение резко изменилось после разработки метода ЭПР, позволяющего изучать радикалы в самых различных средах. Следует отметить, что несмотря на высокую чувствительность метода ЭПР, она всё же недостаточна для обнаружения радикалов в быстрых химических процессах, в которых участвуют радикалы типа свободных атомов, алкильных групп и некоторые другие. Быстрая рекомбинация этих радикалов приводит к тому, что их стационарная концентрация много меньше предела чувствительности ЭПР-спектрометров.

Пока методом ЭПР удалось обнаружить свободные атомы лишь при одном быстром процессе — горении разреженного пламени водорода. Для наблюдения атомарного водорода пламя гремучей смеси ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) при давлении  $3 \div 20$  торр зажигалось непосредственно внутри резонатора. При горении смеси в спектре ЭПР наблюдался отчётливый дублет от атомов водорода (рис. 17.19).

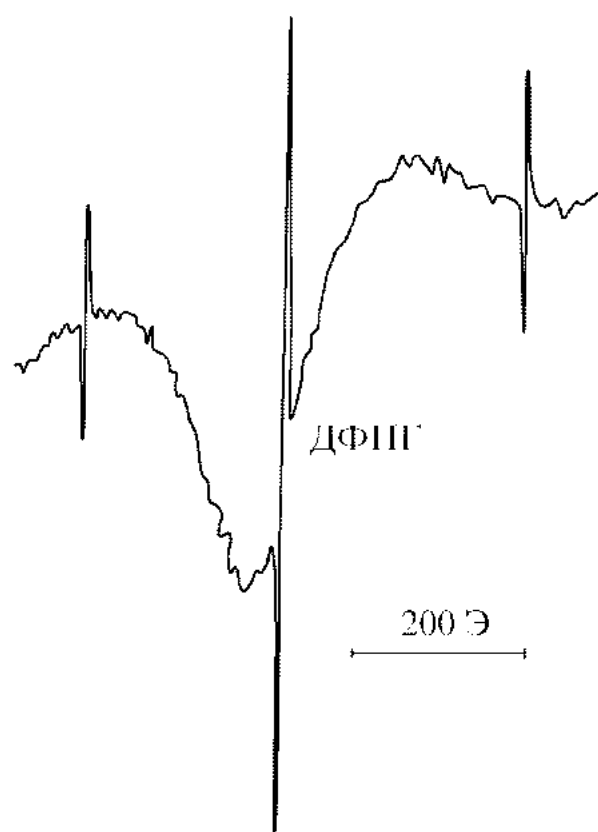


Рис. 17.19. Спектр ЭПР атомов водорода в водородном пламени. В качестве репера использована линия ДФПГ

Несмотря на это ограничение, способность ЭПР-спектрометров обнаруживать такое небольшое содержание радикалов, как  $10^{-10} \div 10^{-12}$  моля, отодвинула применение всех остальных методов далеко на задний план. Чувствительность метода, хотя и недостаточная для обна-

ружения радикалов в быстрых реакциях, оказалась достаточной для анализа большого числа реакций в органических веществах.

Одна из первых работ по обнаружению и идентификации свободных радикалов в промежуточных продуктах реакции методом ЭПР была выполнена на продуктах окисления и восстановления гидрохинонов. Много лет химики предполагали, что конденсация весьма важного в биологии диацетила происходит через промежуточную стадию, в которой существует свободный радикал семихинон. Метод ЭПР позволил обнаружить свободный радикал в этой реакции, и более того, тонкая структура резонансной линии оказалась именно такой, какую следовало ожидать по структуре семихинона.

Спектры ЭПР дают возможность не только обнаруживать и идентифицировать свободные радикалы. Из тонкой структуры спектра, связанной со взаимодействием электрона с магнитным моментом ядер, может быть прямым путём получена плотность неспаренных электронов в различных частях молекулы.

Весьма важной задачей в этом направлении было выяснение вопроса о делокализации электрона в сложных молекулах. До развития метода ЭПР доказательства делокализации были основаны на косвенных выводах из изучения результатов химических реакций и на приближённых квантовомеханических расчётах, границы применимости которых не могли быть установлены.

По сути дела ЭПР явился первым прямым методом, позволившим непосредственно доказать наличие делокализации электрона. Однако надо сразу оговориться, что этим методом можно исследовать лишь небольшую область явления делокализации, поскольку им можно изучать только делокализацию неспаренных электронов.

Приведём несколько примеров обнаружения делокализации методом ЭПР. Большое число экспериментальных и теоретических работ по исследованию делокализации было проведено на примере ион-радикала *p*-бензохинона и его различных производных. Можно было ожидать,

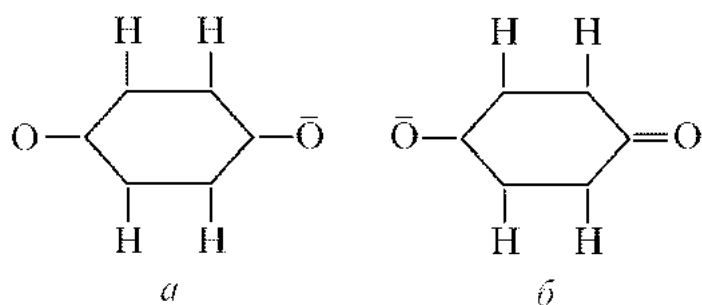


Рис. 17.20. Локализация неспаренного электрона в ион-радикале семихинона

что даже в простейшем анионе этого класса неспаренный электрон будет локализован не только на атомах кислорода, как это следует из общепринятой формулы (рис. 17.20, *a*), но и частично на одном из атомов углерода бензольного кольца (рис. 17.20, *б*). Измерения методом ЭПР показали, что спектр этого ион-радикала

в жидкой среде состоит из пяти компонент тонкой структуры с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1 (рис. 17.21). Его анализ указывает на наличие существенного взаимодействия неспаренного

электрона с ядрами водорода, т.е. на то, что электрон существенную долю времени пребывает в позиции, показанной на рис. 17.20, б.

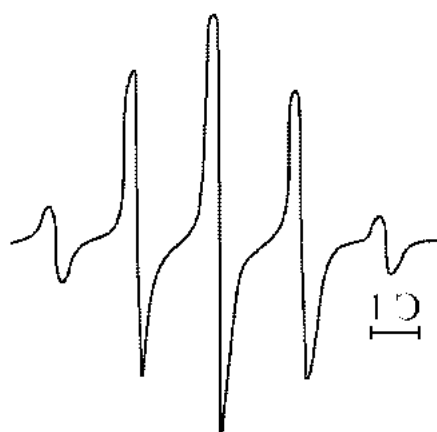


Рис. 17.21. Спектр ЭПР ион-радикала семихинона ( $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ )

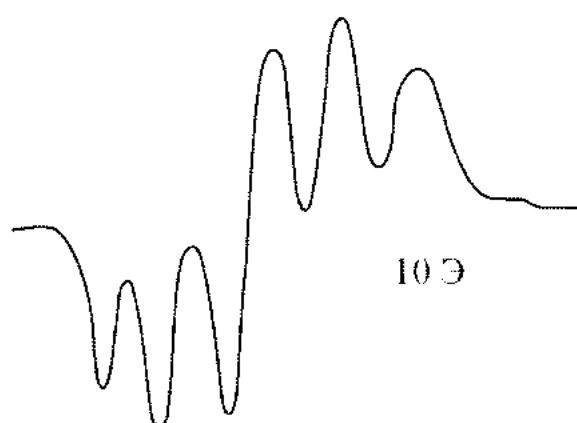


Рис. 17.22. Спектр ЭПР радикала ДФПГ в бензоле

Другим примером однозначного вывода о делокализации является анализ спектра ЭПР радикала  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразида (ДФПГ; рис. 17.22). Пять равноотстоящих линий с распределением интенсивности  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$  указывают на то, что неспаренный электрон поделён примерно поровну между  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами азота (см. рис. 17.18).

В заключение укажем на применение ЭПР для анализа процессов, происходящих уже не в сложных органических веществах, а непосредственно в живых тканях. Первоначально чувствительность ЭПР-спектрометров была недостаточна для опытов непосредственно на живых тканях, где биологически активные вещества существенно разбавлены водой. Поэтому опыты велись на так называемых лиофилизированных тканях. Лиофилизацией называется сушка путём возгонки льда из замороженной ткани в вакууме. Опыты на таких тканях животного и растительного происхождения показали, что все объекты, лиофилизированные в состоянии активного протекания жизненных процессов, дают синглетные сигналы ЭПР с полушириной  $6 \div 8$  Э,  $g$ -фактор которых близок к двум. Концентрация свободных радикалов по этим данным составляет  $10^{-6} \div 10^{-8}$  моля свободных радикалов на 1 г сухого веса. Типичный сигнал ЭПР лиофилизированной ткани приведён на рис. 17.23. Предварительная перед сушкой денатурация ткани теплом приводит к резкому уменьшению интенсивности сигналов или даже к их полному уничтожению. Тот же эффект получается при нагреве до  $100^\circ\text{C}$  лиофилизированной ткани.

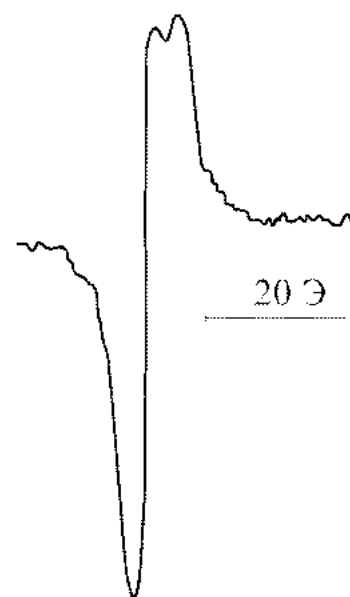


Рис. 17.23. Спектр ЭПР лиофилизированной печени крысы

В последнее время увеличение чувствительности ЭПР-спектрометров позволило наблюдать те же явления на содержащих воду биологических объектах.

Как показали опыты, жизненные химические процессы, протекающие, по современным воззрениям, при участии биологических катализаторов-ферментов, также протекают через посредство свободных радикалов. Исчезновение сигналов ЭПР при разрушении живой ткани дало повод назвать их «сигналами жизни».

## § 17.8. Влияние внутрикристаллического поля и анизотропия $g$ -фактора

В § 17.5 уже упоминалось, что внутрикристаллическое поле приводит к закреплению орбитального момента и возможному появлению анизотропии  $g$ -фактора; рассмотрим подробнее влияние внутрикристаллического поля.

Будем рассматривать кристалл, в котором парамагнитные ионы являются малой примесью, так что магнитным взаимодействием между ними можно пренебречь. С точки зрения магнитного взаимодействия эти ионы можно в первом приближении рассматривать как отдельные частицы, однако влияние электрического поля соседних диамагнитных ионов приводит к существенному отличию свойств такого иона в кристаллической решётке от свойств изолированного иона.

В свободном парамагнитном ионе при отсутствии внешнего магнитного поля состояния с различными значениями проекции орбитального момента на какое-либо выбранное направление (различными  $m_L$ ) обладают одной энергией (состояние, как говорят, вырождено). Состоянию с заданным значением  $L$  отвечают  $2L + 1$  вырожденных квантовых состояний. Если у парамагнитного иона суммарный спин электронной оболочки не равен нулю, то возможны состояния с  $2S + 1$  различными значениями проекций спинового момента. Всего, таким образом, получается  $(2L + 1) \times (2S + 1)$  состояний. В свободном ионе спин-орбитальное взаимодействие приводит к разбиению этих состояний на  $2S + 1$  близко расположенных по энергии состояний с различной величиной суммарного квантового числа  $J$ . В результате появляется тонкая структура уровней (см. гл. 1). Каждому из уровней тонкой структуры отвечает  $2J + 1$  квантовых состояний, т. е. он  $(2J + 1)$ -кратно вырожден. Если, однако, ион подвержен какому-либо воздействию, энергия связи которого с орбитальным движением больше, чем энергия спин-орбитальной связи, то спин-орбитальная связь разрывается. Примером является влияние сильного магнитного поля, в котором спиновый и орбитальный моменты ориентируются независимо (см. § 1.9).

При помещении свободного иона в кристаллическую решётку спин-орбитальная связь также разрывается из-за сильного воздействия электрических полей соседних ионов на орбитальное движение электронов.



Здесь и далее будет рассматриваться воздействие электрических полей решётки на электроны внутренних незаполненных  $d$ -оболочек переходных элементов. Их внешние валентные электроны при образовании химических соединений, как уже упоминалось, образуют замкнутую структуру с нулевым суммарным моментом.

Незаполненные оболочки переходных элементов имеют отличные от нуля спиновый и орбитальный моменты. Следует отметить, что в некоторых соединениях могут образоваться незаполненные  $d$ -оболочки и у элементов, атомы которых не имеют незаполненных внутренних оболочек. Например, в соединении  $\text{CuSO}_4$  ион меди отдаёт два электрона, и следовательно, у него образуется незаполненная  $d$ -оболочка.

Поскольку спин-орбитальная связь разорвана, для данной величины орбитального момента мы имеем  $2L + 1$  квантовых состояний. Число квантовых состояний электрона не может измениться при воздействии внешних полей; таким образом, в кристалле также будет  $2L + 1$  квантовых состояний. Воздействие электрического поля решётки приводит к тому, что электронная плотность состояний незаполненной оболочки не может быть распределена в пространстве произвольно, а должна образовывать конфигурацию, отвечающую симметрии кристаллической решётки. Так как взаимодействие чисто электрическое, энергия не зависит от направления магнитного момента и каждое квантовое состояние отвечает нулевому значению проекции магнитного момента, т.е. в каждом состоянии электрон как бы вращается одновременно и по, и против часовой стрелки. Ситуация, совершенно невозможная с классической точки зрения.

Проиллюстрируем вышеизложенное конкретным примером. У большинства парамагнитных солей, на которых наблюдают явление резонанса, положительный парамагнитный ион окружён октаэдром отрицательно заряженных ионов или полярных молекул с преобладанием отрицательного заряда со стороны иона. Часто такой октаэдр является неправильным, однако в первом приближении можно рассматривать поле правильного октаэдра.

Рассмотрим в качестве примера влияние такого поля на квантовые состояния иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет конфигурацию  $3d^9$ , которую можно рассматривать как «дырку» в заполненной оболочке  $3d^{10}$ . Влияние электрического поля на этот ион такое же, как на одиночную положительно заряженную частицу, движущуюся на орбите  $d$ . Таким образом, основным состоянием  $\text{Cu}^{2+}$  является  $D$ -состояние. У свободных ионов благодаря спин-орбитальному взаимодействию оно расщепляется на два состояния:  ${}^2D_{5/2}$  и  ${}^2D_{3/2}$ , из которых первое обладает более низкой энергией. В кристалле, где внутрикристаллическое поле разрушает спин-орбитальную связь, подобного разделения не происходит.

Состояние  $D$  отвечает пяти независимым квантовым состояниям ( $2L + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$ ). Качественную картину влияния кристаллического поля на пространственное распределение электронной плотности

можно получить из соображений симметрии. Если мы рассмотрим распределение электронной плотности в одной из плоскостей, проходящих через центры отрицательных ионов (например, плоскости  $xu$ ), то возможны два расположения электронных облаков  $D$ -состояния,

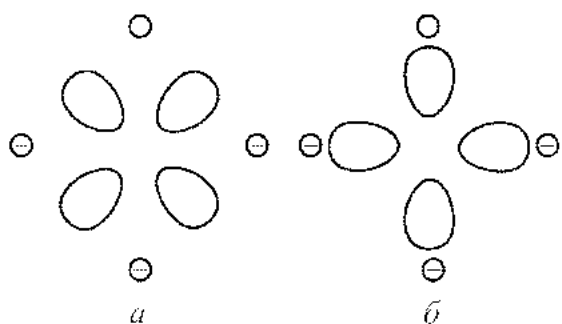


Рис. 17.24. Распределение заряда иона  $\text{Cu}^{2+}$  в решётке. Вдоль овальных линий сохраняется плотность заряда, равная половине максимальной. Малыми кружками отмечено расположение отрицательных зарядов соседних ионов

удовлетворяющие требованию сохранения октаэдрической симметрии (рис. 17.24). Каждое из этих квантовых состояний отвечает нулевому орбитальному моменту.

При переходе к пространственной картине должно получиться три возможных расположения каждой из картин 17.24, *а* и 17.24, *б* в пространстве, т. е. каждая из них отвечает трём волновым функциям. Однако при этом в случае *б* распределение электронов в этих волновых функциях частично совпадает, и для исчерпания всех возможных расположений электронов достаточно лишь двух функций, т. е. в случае *б* из трёх волновых функций

лишь две независимы. Такого положения нет в случае *а*; здесь все три волновые функции независимы. Таким образом, октаэдрическое поле приводит к разбиению пяти квантовых состояний на две группы: три состояния, отвечающие картине распределения электронной плотности, показанной на рис. 17.24, *а*, и два состояния, отвечающие картине, показанной на рис. 17.24, *б*.

Поскольку для иона  $\text{Cu}^{2+}$  электронное облако эквивалентно положительному заряду, ясно, что расположение *б*, при котором этот заряд ближе к отрицательным ионам, энергетически выгоднее, чем *а*.

Итак, пятикратно вырожденное  $D$ -состояние под влиянием октаэдрического поля расщепляется на два энергетических уровня, из которых нижний двукратно, а верхний трёхкратно вырождены. Обычно октаэдр искажён, вытянут вдоль одной из осей, например оси  $z$ . В результате энергия состояний, которые имеют существенную величину электронной плотности вдоль оси  $z$  или в плоскостях, проходящих через ось  $z$ , будет отличаться от энергии состояний, у которых электронная плотность сосредоточена в плоскости  $xu$ , и каждый из уровней разобьётся ещё на два, как это показано на рис. 17.25. При этом один из верхних уровней ещё останется двукратно вырожденным. Дальнейшее снятие вырождения может произойти за счёт спин-орбитального взаимодействия или за счёт дальнейшего искажения октаэдра так, чтобы все три расстояния между ионами по осям были разными.

Влияние спин-орбитального взаимодействия также схематически показано на рис. 17.25. С учётом этого влияния получаются пять различных по энергии состояний. Говоря, что исходный уровень иона

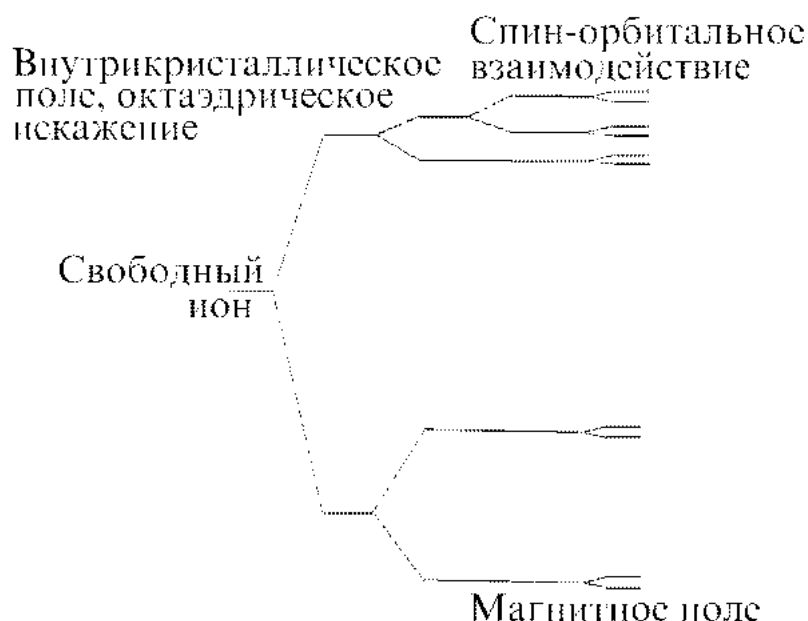


Рис. 17.25. Снятие вырождения в состоянии  $^2D$  иона  $\text{Cu}^{2+}$  при различных возмущениях

пятикратно вырожден, мы не учитывали спина электрона. С учётом спина следует указать, что каждый из пяти уровней оказывается ещё двукратно вырожденным и это вырождение снимается лишь при включении внешнего магнитного поля.

Существует общая теорема, доказанная Крамерсом и утверждающая, что любые взаимодействия в кристаллической решётке для нечётного числа электронов могут в конечном итоге привести к расщеплению, уровни которого всегда остаются по меньшей мере двукратно вырожденными, и это последнее вырождение может быть снято только магнитным полем.

В случае, приведённом на рис. 17.25, расщепление во внешнем магнитном поле одинаково для всех подуровней; таким образом, сложная картина расщепления в конечном счёте не сказывается на парамагнитном резонансе, по-прежнему получается одна частота. Подобная картина имеет место в том случае, когда суммарный электронный спин незаполненной оболочки равен  $1/2$ , как у иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Если суммарный спин больше  $1/2$ , картина усложняется: образуются двукратно вырожденные уровни с различными возможными величинами проекций спина на направление магнитного поля; в результате крамерсовские дублеты могут быть неодинаковыми для различных подуровней. Получается сложная картина тонкой структуры в решётках низшей симметрии, как это было показано на примере иона  $\text{Mn}^{2+}$  (см. рис. 17.13), у которого спин равен  $5/2$ .

Величина расщепления, вызванного внутрикристаллическим полем, может изменяться в широких пределах в зависимости от квантовых состояний иона и характера его окружения, однако обычно лежит в пределах от  $10^{-1}$  до  $1$  эВ, в то время как энергия спин-орбитального взаимодействия для  $d$ -состояний составляет  $10^{-3} \div 10^{-2}$  эВ, а энер-

гия взаимодействия спинового момента с полем  $H \sim 10^4$  Э — около  $10^{-1}$  эВ.

В случае ионов редкоземельных элементов и некоторых ионов из группы актинидов магнитные свойства обусловлены незаполненной  $f$ -оболочкой. Волновая функция таких электронов, особенно для  $4f$ -состояния у редкоземельных элементов, весьма компактна. В результате внутрикристаллические поля вызывают очень слабое расщепление ( $\sim 10^{-2}$  эВ). С другой стороны, спин-орбитальное взаимодействие у редкоземельных элементов в несколько десятков раз сильнее, чем у ионов с незаполненными  $d$ -оболочками. Поэтому здесь внутрикристаллическое поле не может разорвать спин-орбитальную связь и в магнитном поле магнитный момент атома ориентируется как целое. Внутрикристаллическое поле снимает вырождение по  $m_j$  (а не по  $m_L$ , как выше). При комнатных температурах энергия теплового движения существенно больше расщепления, вызванного полем кристалла, и ион ведёт себя как свободный. При низких температурах это расщепление уже сказывается и вызывает усложнение картины резонанса.

Внутрикристаллическое поле в солях редкоземельных элементов имеет симметрию, резко отличную от октаэдрической, и поэтому здесь не имеет смысла рассматривать октаэдрическое поле как первое приближение. При расчётах в случае редкоземельных элементов необходимо исходить из тригонального поля (с осью симметрии третьего порядка).

На рис. 17.26 показано расщепление уровней иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Это ион с одним  $4f$ -электроном; основное состояние свободного иона —  $^2F_{5/2}$ .

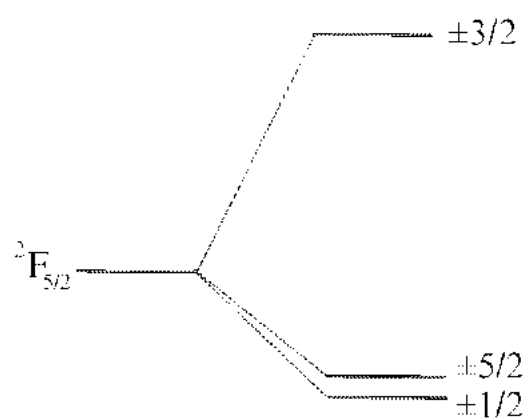


Рис. 17.26. Уровни  $\text{Ce}^{3+}$ , расщеплённые во внутрикристаллическом поле тригональной симметрии

Во внутрикристаллическом поле уровень, соответствующий этому состоянию, расщепляется на три крамерсовские дублета; экспериментально обнаружено, что дублеты  $m_j = \pm 1/2$ ;  $\pm 5/2$  расположены близко друг от друга (они отстоят приблизительно на  $3 \cdot 10^{-4}$  эВ), а дублет  $\pm 3/2$  — на 0,01 эВ выше.

Перейдём к рассмотрению влияния спин-орбитального взаимодействия на величину  $g$ -фактора. Как уже упоминалось, спин-орбитальное взаимодействие при отсутствии поля может вызывать дополнительное расщепление уровней, но в этом случае каждый уровень образу-

ет крамерсовский дублет с равновероятным расположением проекций спинов параллельно и антипараллельно выбранному направлению. Наложение поля расщепляет дублет на два состояния с противоположным направлением проекций спинов. Хотя энергия спин-орбитального взаимодействия для  $d$ -состояний меньше энергии взаимодействия электрона с полем кристаллической решётки, вызывающей полную компенсацию

орбитальных моментов, тем не менее она может вызвать некоторое искажение распределения электронной плотности и появление небольшой доли магнитного момента, связанной с орбитальным движением электрона. Величина возмущения в движении электронов, а следовательно, и величина добавочного момента, очевидно, будут зависеть от ориентации спинового момента относительно кристаллографических осей. Поэтому если выражать энергию взаимодействия с внешним полем формулой типа (17.24), то следует величину  $g$  в ней считать тензором второго ранга. Если структура кристалла такова, что магнитные свойства имеют ось симметрии, то можно говорить о величинах  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , отвечающих направлению магнитного поля параллельно и перпендикулярно этой оси. Обычно различие  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  невелико. Например, для иона  $\text{Cu}^{2+}$   $g_{\parallel} = 2,4$ , а  $g_{\perp} = 2,08$ . Влияние орбитального момента может привести как к увеличению значения  $g$ , так и к его уменьшению. Обычно для незаполненных  $d$ -оболочек  $g$  больше двух, если оболочка заполнена больше чем наполовину, и меньше двух, если заполнение меньше половины.

В некоторых случаях, однако, анизотропия  $g$ -фактора очень велика. Большая анизотропия чаще наблюдается для ионов редкоземельных элементов при низких температурах.

В рассматриваемом выше примере с расщеплением уровней иона церия в тригональном кристаллическом поле (рис. 17.26) для состояния с  $m_j = \pm 5/2$  оказывается  $g_{\parallel} = 4,28$ , а  $g_{\perp} = 0$ . Подробное объяснение большой анизотропии  $g$ -фактора лежит вне рамок нашей книги, укажем лишь на возможность использования её для получения низкой температуры.

В § 4.7 рассматривалось получение низких температур методом адиабатического размагничивания. В случае вещества с очень малым  $g$ -фактором для одного из направлений эффекта размагничивания можно достичь, не выключая поля, лишь поворотом монокристалла так, чтобы параллельным полю стало направление с малым значением  $g$ -фактора.

## § 17.9. Квантовые парамагнитные усилители

Идея усиления электромагнитного излучения с использованием магнитных дипольных переходов очень проста. Если создать такое состояние, при котором на верхнем уровне энергии населённость окажется больше, чем на нижнем, то количество индуцированных переходов сверху вниз окажется больше, чем переходов с поглощением кванта, и в результате вместо поглощения излучения, как при парамагнитном резонансе, мы будем наблюдать его усиление. Зарубежное название таких усилителей прямо отражает эту идею. Слово *maser* составлено из первых букв слов, определяющих процесс: Microwave amplification by stimulated emission of radiation (усиление микроволн с помощью

индуцированного излучения). Предельная чувствительность любого усилителя определяется так называемым уровнем собственных шумов, т. е. собственным излучением усилителя. В квантовых усилителях этот уровень очень низок, так как самопроизвольные переходы весьма маловероятны, а частоту переходов, вызванных взаимодействием с другими степенями свободы, можно уменьшить, понижая температуру.

В действительности проблема технически достаточно сложна, поскольку свойства квантового перехода должны удовлетворять ряду требований, иногда противоположных. Главным является способ получения превышения заселённости верхнего уровня над нижним.

Развитие квантовых усилителей резко ускорилося после того, как Н.Г. Басов и А.М. Прохоров предложили так называемый трёхуровневый метод получения избыточной заселённости [92]. Существо этого метода будет рассмотрено ниже. Широкое практическое использование подобных усилителей привело к появлению обширной литературы [61, 93], и мы не ставим своей целью сколько-нибудь подробное рассмотрение данной проблемы; постараемся лишь дать общее представление об устройстве этих крайне важных приборов.

Как правило для квантовых парамагнитных усилителей используются парамагнитные ионы, присутствующие в виде небольшой примеси в диамагнитном кристалле.

На рис. 17.27 изображены три уровня энергии, которые можно выбрать из большого числа компонент зеемановского мультиплета. Если

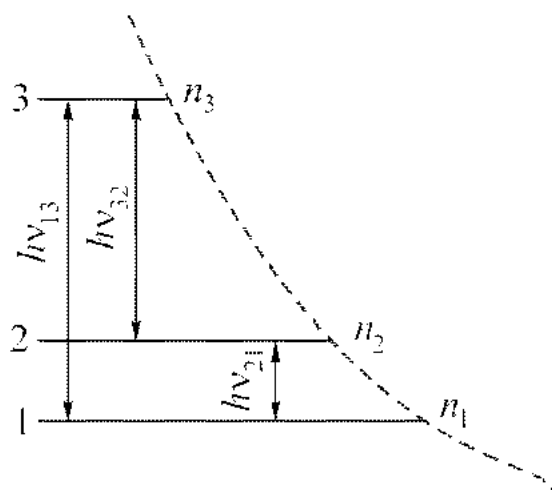


Рис. 17.27. Трёхуровневая система, находящаяся в тепловом равновесии

парамагнитные ионы находятся в тепловом равновесии с кристаллической решёткой, то среднее число ионов, находящихся в том или ином энергетическом состоянии, определяется болыцмановским распределением. Это распределение условно приведено на рис. 17.27, где длина каждой горизонтальной линии пропорциональна населённости данного уровня.

Как уже упоминалось, в твёрдом теле, если даже самопроизвольные переходы запрещены, переходы между уровнями происходят за счёт взаимодействия с колебаниями кристаллической решётки. Частоту этих переходов

можно характеризовать обратной величиной времён релаксации  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{13}$ ,  $\tau_{31}$ ,  $\tau_{23}$ ,  $\tau_{32}$ . Из принципа детального равновесия следует связь между вероятностями прямых и обратных переходов:  $\tau_{ij}/\tau_{ji} = n_i/n_j$ , но никаких связей между величинами  $\tau_{31}$ ,  $\tau_{32}$ ,  $\tau_{21}$ , определяющих заранее их соотношение, нет, они могут различаться очень сильно.

В квантовом усилителе вещество подвергается интенсивному воздействию высокочастотного излучения, имеющего частоту  $\nu_{13}$ . Если

интенсивность этого излучения, носящего название излучения подсветки, достаточно велика, то достигается насыщение резонансного поглощения, при котором концентрации в состояниях 1 и 3 практически выравниваются. При этом, поскольку заселённость уровня 3 больше равновесной, увеличивается число переходов 3–2, что вызывает увеличение концентрации на уровне 2 сверх равновесной; соответственно увеличивается и число переходов 2–1. Если теперь предположить, что времена релаксации  $\tau_{32}$  и  $\tau_{21}$  существенно различаются, то может получиться не просто увеличение заселённости, а её обращение, при котором заселённость вышележащего уровня больше, чем нижележащего.

Предположим, например, что  $\tau_{32} < \tau_{21}$ ; тогда накачка подсвечивающим излучением в состояние 3 приведёт в конечном счёте к увеличению числа частиц в состоянии 2 так, что оно окажется больше числа частиц в состоянии 1.

Если вещество облучить слабым потоком излучения с частотой  $\nu_{12}$ , то оно вызовет индуцированные переходы с уровня 2 на уровень 1 и мы получим усиление. Частота  $\nu_{12}$  в этом случае носит название частоты сигнала, а частота  $\nu_{23}$  — частоты холостого перехода. Если имеет место обратное соотношение времён релаксации,  $\tau_{32} > \tau_{21}$ , то можно добиться превышения концентрации атомов в состоянии 3 над их числом в состоянии 2 и в этом случае получить усиление на частоте  $\nu_{23}$ .

Таким образом, главный вопрос практического использования — получение соответствующего соотношения времён релаксации.

Для подбора подходящих уровней широко используют зависимость их положения от величины магнитного поля и анизотропию  $g$ -фактора, вызывающую зависимость частоты перехода от ориентации магнитного поля относительно осей кристалла.

К сожалению, простой подбор уровней не даёт достаточно хороших результатов; обычно отношение времён релаксации близко к единице и лишь в исключительных случаях достигает пяти. Поэтому приходится прибегать к различного рода искусственным приёмам для увеличения этого соотношения.

Рассмотрим один из таких приёмов, носящий название метода примесей. Идея его заключается в том, что к веществу, содержащему в небольшой концентрации основной парамагнитный ион, добавляют другой сорт парамагнитных ионов, частота одного из переходов которых совпадает, например, с частотой  $\gamma_{32}$  для основного иона, или за счёт анизотропии  $g$ -фактора добиваются совпадения частот двух переходов для одного и того же иона.

Рассмотрим метод примесей на примере кристалла этилсульфата лантана с примесью парамагнитных ионов гадолиния (0,5%) и церия (0,2%). На рис. 17.28 приведена зависимость резонансного значения магнитного поля для частоты  $6,298 \cdot 10^9$  Гц от угла между полем и осью кристалла. Стрелками отмечены углы, при которых наблюдается

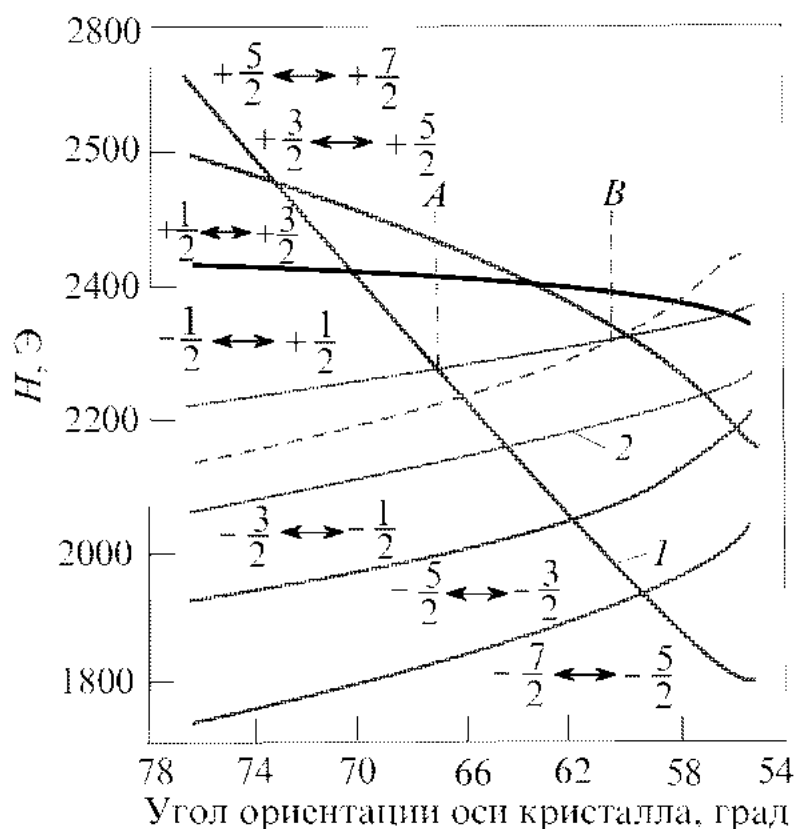


Рис. 17.28. Часть спектра парамагнитного резонанса ионов  $\text{Gd}^{3+}$  (1) и  $\text{Ce}^{3+}$  (2) в этилсульфате лантана для частоты 6,298 ГГц

совпадение частот переходов. Диаграмма энергетических уровней для этих условий в точках  $A$  и  $B$  дана на рис. 17.29.

Вдали от точек пересечения  $A$  и  $B$  времена релаксации переходов  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  и  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  примерно одинаковы. В точке  $A$  время релаксации холостого перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  уменьшается в 5 раз, а в точке  $B$  — в 10 раз.

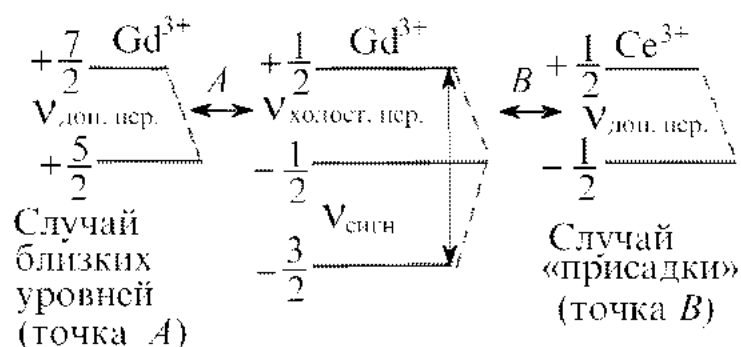


Рис. 17.29. Схема энергетических уровней, иллюстрирующая метод примесей

Столь резкий эффект уменьшения времени релаксации, по-видимому, получен потому, что в выбранной области концентраций время релаксации резко уменьшается при увеличении концентрации из-за увеличения спин-спинового взаимодействия. Как показывает опыт, увеличение концентрации гадолиния в два раза уменьшает время релаксации на порядок. Совпадение частот переходов в точках  $A$  и  $B$  эквивалентно увеличению эффективной концентрации для перехода  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  в два раза при сохранении её неизменной



для остальных переходов. Использование рассмотренного вещества в точке  $B$  в усилителе с бегущей волной (см. ниже) позволило получить усиление в три раза на каждый сантиметр длины усилителя, что при разумной длине усилителя позволяет легко достичь усиления в  $10^3$  раз.

Обычным материалом для квантовых усилителей является рубин, представляющий собой кристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с примесью от нескольких сотых до нескольких десятых процента ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Хотя его применение даёт результаты, несколько худшие, чем на описанном выше веществе, он гораздо удобнее технологически, прочен и легко спаивается с металлами.

Аппаратурное оформление парамагнитных усилителей в своей основной части мало отличается от аппаратуры для наблюдения ЭПР. Активное вещество помещается в резонатор и соединяется в схему с циркулятором в случае использования отражательного резонатора (см. рис. 17.14). При использовании проходного резонатора применяются ферритовые вентили для отделения входа усилителя от выхода (рис. 17.30).

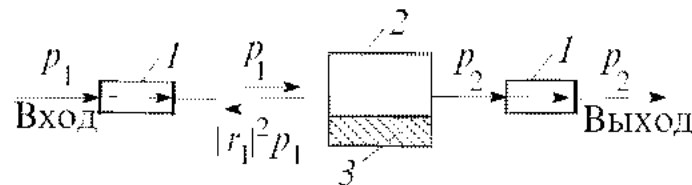


Рис. 17.30. Схема квантового усилителя с проходным резонатором: 1 — вентиль; 2 — резонатор; 3 — кристалл

Недостатком усилителей с резонаторами является сравнительно узкая полоса пропускания. Её можно значительно расширить, используя квантовый усилитель на бегущей волне, показанный на рис. 17.31. Для увеличения взаимодействия активного вещества усилителя с бе-

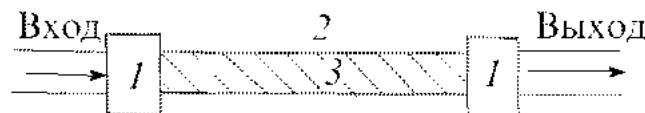


Рис. 17.31. Схема квантового усилителя бегущей волны: 1 — согласующая секция; 2 — волновод с периодической структурой; 3 — кристалл

гущей волной необходимо существенно уменьшить скорость её распространения. Это достигается с помощью так называемого волновода с периодической структурой, который является существенной частью такого усилителя. Во всех схемах усилителей не показаны устройства для подсветки.

В настоящее время квантовые усилители нашли широкое применение и являются хорошим примером того, как в некоторой мере абстрактное исследование спектров парамагнитного резонанса оказалось в центре внимания новейшей области техники.

# ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

## § 18.1. Введение

В гл. 17 был рассмотрен парамагнитный резонанс. Особенность резонанса в ферромагнетике, или, точнее, резонансного поглощения внешнего электромагнитного излучения в ферромагнетике, помещённом во внешнее магнитное поле (ферромагнитного резонанса), заключается в том, что в нём мы имеем дело не с изолированными атомами (т.е. с их спиновыми и орбитальными моментами), а с сильно связанным обменным взаимодействием коллективом. Это обстоятельство существенно сказывается на условиях резонанса.

Ландау и Лифшиц [135] рассмотрели не только случай, когда переменное поле прикладывается параллельно направлению лёгкого намагничивания (см. гл. 15), но и когда высокочастотное поле приложено перпендикулярно направлению лёгкого намагничивания магнитно-одноосного кристалла. В последнем случае даже для идеального кристалла они, наряду с дисперсией магнитной проницаемости, получили и резонанс.

Согласно классическим представлениям, если параллельно направлению лёгкого намагничивания приложить постоянное поле  $\mathbf{H}$ , то в соответствии с теоремой Лармора результирующий спиновый момент домена начнёт прецессировать вокруг направления приложенного поля с частотой

$$\omega_0 = \gamma H, \quad (18.1)$$

где

$$\gamma = g \frac{e}{2mc}.$$

Если перпендикулярно направлению лёгкого намагничивания и полю  $\mathbf{H}$  приложить небольшое переменное поле  $\mathbf{h}_\sim$ , то в случае, когда его частота  $\omega$  будет совпадать с ларморовой частотой  $\omega_0$ , должно наблюдаться резонансное явление, что связано с максимальным поглощением энергии переменного поля  $\mathbf{h}_\sim$ .

Так как ферромагнетики обладают спонтанной намагниченностью порядка  $10^2 \div 10^3$  Гс, магнитное резонансное поглощение в них на несколько порядков больше, чем у парамагнитных веществ.

Квантовомеханическое описание резонансного явления в ферромагнетике несколько сложнее, чем в парамагнетике, из-за коллективирующего и упорядочивающего действия обменного взаимодействия между результирующими спиновыми моментами атомов. В то время как для парамагнетиков возбуждение атомов во внешнем магнитном поле рассматривается изолированно друг от друга (см. гл. 17), для ферромагнетиков такой метод не правомочен. Для исследования энергетического спектра возбуждения атомов в ферромагнетике разработан метод спиновых волн. В рассматриваемом нами случае спиновые волны в ферромагнетике можно представить как распространение колебаний намагниченности в сплошном ферромагнетике.

Применение указанного метода к случаю наложения однородного переменного магнитного поля высокой частоты  $\omega$  на бесконечный идеальный ферромагнетик даёт условие ферромагнитного резонанса (максимального поглощения электромагнитного поля)  $\omega_0 = \gamma H$ , т. е. такое же, как приведённое в уравнении (18.1) и полученное из классических представлений.

Первые эксперименты по ферромагнитному резонансу провёл в 1946 г. Гриффитс. Рассчитывая фактор Ланде  $g$  по наблюдаемой резонансной частоте  $\omega_0$  (см. (18.1)), он вместо теоретической величины  $g = 2$  получил различные её значения вплоть до 12. Уже Ландау и Лифшиц показали, что рассматривая ферромагнитный резонанс, следует учитывать различные внутренние взаимодействия, которые могут повлиять на величину частоты ферромагнитного резонанса.

## § 18.2. Влияние формы образца на резонансную частоту

Влияние формы исследуемого образца и энергии магнитной анизотропии на частоту резонанса рассматривал Киттель [130].

Рассмотрим магнитно-изотропный ферромагнетик, имеющий форму эллипсоида вращения, с размагничивающими факторами

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (18.2)$$

(явлением скин-эффекта при этом пренебрегаем). Пусть вдоль оси  $z$  наложено постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$ , намагничивающее образец до насыщения. Вокруг направления поля будет прецессировать вектор магнитного момента ферромагнетика  $\mathbf{M} = \mathbf{I}v$ , где  $v$  — объём. Кроме того, пусть вдоль оси  $x$  наложено переменное поле  $h = h_0 e^{i\omega t}$ . Учитывая внешнее и внутреннее размагничивающие поля, получим компоненты результирующего поля  $\mathbf{H}_i$  по осям:

$$\begin{aligned} H_{ix} &= h - N_x I_x, \\ H_{iy} &= -N_y I_y, \\ H_{iz} &= H - N_z I_z, \end{aligned} \quad (18.3)$$

где  $I_x$ ,  $I_y$  и  $I_z$  — компоненты переменной намагниченности  $I = I_0 e^{i\omega t}$ . Проведём расчёт Ларморовой частоты прецессии спиновых моментов с учётом приведённого выше результирующего магнитного поля  $H_i$ . Так как

$$\frac{dI}{dt} = \gamma[IH], \quad ^1) \quad (18.4)$$

компоненты  $dI/dt$  соответственно равны

$$\frac{dI_x}{dt} = \gamma[I_y(H - N_z I_z) + I_z N_y I_y] = \gamma I_y [H + (N_y - N_z) I_z],$$

$$\frac{dI_y}{dt} = \gamma[I_z h - (N_x - N_z) I_x I_z - I_x H],$$

$$\frac{dI_z}{dt} = 0.$$

Подставим в (18.4)  $h = h e^{i\omega t}$  и  $I = I_0 e^{i\omega t}$  и найдём отсюда выражение для  $I_x$ , не содержащее  $I_y$ . Это позволит вычислить восприимчивость  $\chi_x$  в направлении переменного поля  $\mathbf{h}$ :

$$\chi_x = \frac{I_x}{h} = \frac{\gamma^2 [H + (N_y - N_z) I_z] I_z}{\gamma^2 [(N_x - N_z) I_z + H][H + (N_y - N_z) I_z] - \omega^2}. \quad (18.5)$$

Очевидно, первая часть знаменателя имеет смысл квадрата собственной (резонансной) частоты, поэтому вместо выражения (18.1) —  $\omega_0 = \gamma H$  — можно ввести обозначения

$$\gamma^2 [(N_x - N_z) I_z + H][H + (N_y - N_z) I_z] = \omega_0^2,$$

или

$$\omega_0 = \gamma \{[(N_x - N_z) I_z + H][H + (N_y - N_z) I_z]\}^{1/2}. \quad (18.6)$$

Придадим выражению (18.5) более простой вид. Если ввести обозначение

$$\frac{I_z}{(N_x - N_z) I_z + H} = \chi_0,$$

то магнитную восприимчивость можно записать как

$$\chi_x = \frac{\chi_0}{1 - (\omega^2/\omega_0^2)}. \quad (18.7)$$

Таким образом, резонансная частота зависит не только от внешнего, но и от внутреннего поля (от формы образца).

Интересно, как следует из формулы (18.6), что явление резонанса возможно и при отсутствии внешнего постоянного поля  $H$  в отдельных доменах, которые спонтанно намагничены до насыщения. Ферромаг-

---

<sup>1)</sup> Это уравнение получается из выражения  $\mu/p = \gamma$ , где  $\mu$  — магнитный момент спина электрона, а  $p$  — его момент импульса. Можно записать  $I/j = \gamma$ , где  $I$  — намагниченность, а  $j$  — момент импульса единицы объёма. Тогда  $dI/dt = \gamma dj/dt$ . Согласно уравнению движения  $dj/dt = [IH]$ , где  $[IH]$  — момент силы; окончательно имеем  $dI/dt = \gamma[IH]$ .

нитный резонанс при отсутствии внешнего подмагничивающего поля часто называют естественным ферромагнитным резонансом.

Рассмотрим несколько частных случаев резонанса по формуле (18.6). Во всех случаях постоянное магнитное поле приложено вдоль оси  $z$ , а переменное — вдоль оси  $x$ .

А. Исследуемый образец имеет форму тонкой пластины, характеризуемой размагничивающими факторами  $N_x = N_z = 0$ ;  $N_y = 4\pi$ .

Данному условию соответствует резонансная частота

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{B_z H_z}, \quad (18.8)$$

где  $B_z = H + 4\pi I_z$ . Этот случай часто встречается в экспериментах, в которых постоянное и переменное поля приложены вдоль плоскости пластинки.

Б. Для плоской пластинки, характеризуемой размагничивающими факторами  $N_x = N_y = 0$ ;  $N_z = 4\pi$  (т.е. постоянное поле приложено перпендикулярно плоскости пластинки), резонансная частота  $\omega_0 = \gamma(H - 4\pi I_z)$ .

В. Образец имеет форму сферы с  $N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$ ; его резонансная частота

$$\omega_0 = \gamma H \quad (18.9)$$

совпадает с (18.1).

Г. Бесконечный цилиндр с  $N_x = N_z = 2\pi$ ;  $N_y = 0$ ; поля  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{h}$  приложены перпендикулярно оси цилиндра; соответствующая резонансная частота

$$\omega_0 = \gamma [H(H - 2\pi I_z)]^{1/2}. \quad (18.10)$$

Д. Бесконечный цилиндр с  $N_x = N_y = 2\pi$ ;  $N_z = 0$ , т.е. постоянное поле приложено вдоль оси цилиндра, а переменное перпендикулярно оси; соответствующая резонансная частота

$$\omega_0 = \gamma(H + 2\pi I_z). \quad (18.11)$$

Из приведённых примеров видно, что форма исследуемого образца и его размагничивающие факторы существенно влияют на величину резонансной частоты.

Приведём результаты расчётов величины резонансного поля  $H$  для железа при частоте  $10^{10}$  Гц (длина волны  $\lambda = 3$  см). Намагниченность насыщения для железа  $I_s = I_z = 1700$  Гс. Для рассмотренных выше случаев имеем следующие значения  $H$ .

А.  $H = 530$  Э.

Б.  $H = 24\,000$  Э.

В.  $H = 3570$  Э.

Г.  $H = 12\,500$  Э.

Д. Резонанс для заданной частоты невозможен. Действительно, для железа  $2\pi I_s = 10\,700$  Э, а это поле является резонансным для частоты  $\nu = \gamma \cdot 2\pi I_s = 2,9 \cdot 10^{10}$  Гц. Таким образом, только за счёт внутрен-

него поля, без внешнего, резонансная частота значительно больше заданной.

Киттель и Ягер измеряли поглощение энергии переменного электромагнитного поля частотой  $2,4 \cdot 10^{10}$  Гц ( $\lambda = 1,25$  см) при различных постоянных полях  $H$  в пластинках супермаллоя (энергия анизотропии  $K_1 \sim 0$ ,  $I_s = 640$  Гс). На рис. 18.1 кривая 1 даёт указанную зависимость при поле, приложенном параллельно плоскости пластинки,

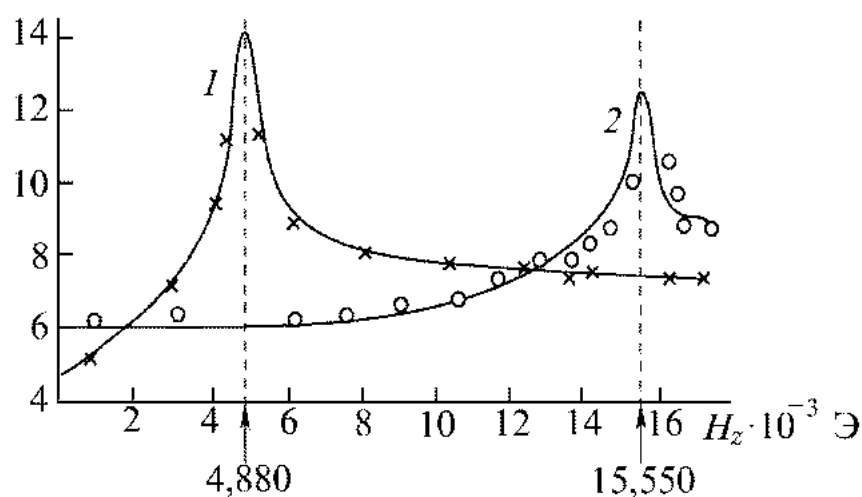


Рис. 18.1. Резонансное поглощение отождённого супермаллоя при частоте  $2,4 \cdot 10^{10}$  Гц; постоянное поле приложено параллельно поверхности образца (1) и нормально к ней (2)

а кривая 2 — при поле, приложенном перпендикулярно этой плоскости. В случае, когда поле перпендикулярно плоскости пластинки, резонансное поле ( $H = 15\,500$  Э), как и следовало ожидать, значительно больше, чем в случае 1 ( $H = 4\,880$  Э). Из формулы (18.6) видно, что резонансная частота зависит от величины технического насыщения материала, а следовательно, от температуры. На характер этой зависимости влияет форма образцов и направление поля. Так, для образцов, имеющих форму пластинки (случай А), когда постоянное поле приложено параллельно её плоскости, и для цилиндра (случай Д), когда поле приложено параллельно его оси, резонансное поле  $H$  растёт с температурой. В случаях же пластинки с полем, приложенным перпендикулярно её поверхности (случай Б), и цилиндра с полем, приложенным перпендикулярно оси (случай Г), величина резонансного поля уменьшается с ростом температуры. Для образца, имеющего форму сферы (случай В) (при условии магнитной изотропности), резонансное поле от температуры не зависит.

В табл. 18.1 для различных полей, приложенных параллельно пластине, сопоставлены экспериментально измеренные и рассчитанные с учётом формы пластины (см. (18.1)) и без него (см. (18.8)) резонансные частоты.

Очевидно, что учёт формы образца существенно приблизил рассчитанные резонансные частоты к наблюдаемым. Следует, по-видимому,

Таблица 18.1

Материал	Постоянное поле, Э	Рассчитанная резонансная частота, $10^{10}$ Гц		Наблюдаемая частота, $10^{10}$ Гц
		$\omega_0 = \gamma H$	$\omega_0 = \gamma \sqrt{B_z H_z}$	
Fe	2800	5,0	14,5	15,4
	500	0,9	5,8	5,9
Co	510	0,9	5,3	5,9
Ni	5000	8,8	13,5	15,4
	3800	6,7	10,9	13,2
	1030	1,8	4,9	5,9

принять во внимание ещё и другие виды внутренних взаимодействий, влияющих на величину резонансной частоты.

### § 18.3. Влияние магнитной анизотропии на резонансную частоту

Величина резонансного поля, по-видимому, зависит от того, как направлено это поле относительно направления лёгкого намагничивания; следовательно, она зависит от энергии магнитной анизотропии. Учитывая уже написанные формулы для ферромагнитного резонанса, удобно описать влияние энергии анизотропии введением некоторого эффективного магнитного поля  $H^e$ , которое должно удовлетворять условию

$$\frac{\partial W_a}{\partial \vartheta} = [I_s H^e], \quad (18.12)$$

где  $W_a$  — энергия анизотропии, а  $\vartheta$  — угол отклонения вектора намагниченности от оси лёгкого намагничивания.

Напомним, что энергия анизотропии ферромагнетика с одним направлением лёгкого намагничивания

$$W_a = K_1 \sin^2 \vartheta + K_2 \sin^4 \vartheta, \quad (18.13)$$

а магнитно-многоосного кубического ферромагнетика

$$W_a = K_0 + K_1 \sum \alpha_i^2 \alpha_j^2 + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2. \quad (18.14)$$

В первом случае будем учитывать только первую константу анизотропии.

Выразим компоненты эффективного поля  $H^e$  через эффективный размагничивающий фактор  $N^e$ , значение которого выяснится ниже:  $H_x^e = -N_x^e I_x$ ,  $H_y^e = -N_y^e I_y$ . Для учёта влияния энергии анизотропии на величину резонансной частоты введём в формулу (18.6) компоненты

эффективного размагничивающего фактора. Выражение для резонансной частоты примет вид

$$\omega_0 = \gamma \left\{ [H + (N_x + N_x^e - N_z)I_z][H + (N_y + N_y^e - N_z)I_z] \right\}^{1/2}. \quad (18.15)$$

Выразим компоненты эффективного размагничивающего фактора через константы анизотропии следующим образом. Согласно определению эффективного поля и эффективного размагничивающего фактора для магнитно-одноосного кристалла можно записать

$$\frac{\partial W_a}{\partial \vartheta} = [I_s H^e] = 2K_1 \sin \vartheta \cos \vartheta = N_x^e I_x I_z^{-1}) = N_x^e I_z^2 \sin \vartheta \quad (18.16)$$

( $I_x = I_z \sin \vartheta$ ), откуда при  $\vartheta \rightarrow 0$  получаем  $N_x^e = 2K_1/I_z^2$ , а также  $N_y^e = 2K_1/I_z^2$ . Теперь уравнение (18.15) примет вид

$$\omega_0 = \gamma \left\{ \left[ H + \left( N_x - N_z + \frac{2K_1}{I_z^2} \right) I_z \right] \left[ H + \left( N_y - N_z + \frac{2K_1}{I_z^2} \right) I_z \right] \right\}^{1/2}. \quad (18.17)$$

Для частного случая плоского образца с  $N_x = N_z = 0$ ,  $N_y = 4\pi$  имеем

$$\omega_0 = \gamma \left[ \left( H + \frac{2K_1}{I_z} \right) \left( H + 4\pi I_z + \frac{2K_1}{I_z} \right) \right]^{1/2};$$

$$\omega_0 = \gamma \left[ \left( H + \frac{2K_1}{I_z} \right) \left( B_z + \frac{2K_1}{I_z} \right) \right]^{1/2}.$$

Так, для кобальта влияние энергии анизотропии эквивалентно приложению дополнительного поля  $H^e = N^e I_z = 2K_1/I_z \approx 5,65 \cdot 10^3$  Э.

Для кубического многоосного кристалла выражения  $N_x^e$  и  $N_y^e$  через константы анизотропии будут зависеть от направления постоянного  $\mathbf{H}$  и переменного  $\mathbf{h}$  полей относительно кристаллографических осей. Так, если эти поля находятся в плоскости (001), то

$$N_x^e = \frac{2K_1 \cos 4\Theta}{I_s^2}; \quad N_y^e = \frac{1}{I_s^2} \left[ \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cos 4\Theta \right) K_1 + \frac{1}{2} K_2 \sin^2 2\Theta \right], \quad (18.18)$$

где  $\Theta$  — угол между намагниченностью и направлением  $[100]$ .

В частном случае, когда  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{h}$  направлены вдоль осей типа  $[100]$ , т. е.

$$N_x^e = \frac{2K_1}{I_s^2}, \quad N_y^e = \frac{2K_1}{I_s^2},$$

получается такое же выражение, как и для одноосного кристалла. В этом случае действие энергии анизотропии у железа аналогично

<sup>1)</sup> Для определённости предполагается, что эффективное поле  $H^e$  направлено вдоль оси  $x$ .



наложению постоянного поля

$$H^e = \frac{2K_1}{I_s} = \frac{2,4 \cdot 10^5}{1700} = 470 \text{ Э.}$$

Если **H** и **h** направлены вдоль осей типа [110], то

$$N_x^e = \frac{2K_1}{I_s^2}; \quad N_y^e = \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cos 4\vartheta \right) \frac{K_1}{I_s^2}.$$

Рассмотренные формулы ещё раз подтверждают, что резонансное явление может иметь место и без внешнего поля.

Если значения  $N_x^e$  и  $N_y^e$  из (18.18) подставить в уравнение (18.15), то можно получить зависимость резонансной частоты от направлений **H** и **h** в плоскости (001). Эксперименты подтвердили это заключение.

Так, на рис. 18.2 приведена зависимость резонансного поля от угла между направлением постоянного поля **H** и осью [100], измеренная Кипом и Арнольдом на монокристалле железа при частоте 23 675 МГц.

В настоящее время с помощью полученных формул по высокочастотному резонансному поглощению вычисляются константы магнитной анизотропии. В некоторых случаях такой способ оказывается более удобным, чем метод крутильного анизометра Акулова.

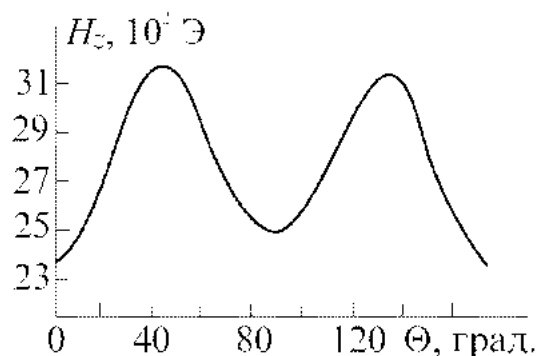


Рис. 18.2. Зависимость резонансного магнитного поля от угла между внешним полем и осью [100] в монокристалле железа при частоте  $2,4 \cdot 10^{10}$  Гц

## § 18.4. Влияние доменной структуры на резонансную частоту

В гл. 15 мы обратили внимание на то, что при движении границы появляется некоторое размагничивающее поле  $H_p$ , перпендикулярное к ней. Это размагничивающее поле мы также должны учесть, выражая его через размагничивающий фактор,  $H_p = N_p I_z$ . В результате формула ферромагнитного резонанса (18.17) примет вид

$$\omega_0 = \gamma \left\{ \left[ H + \left( N_x - N_z + N_p + \frac{2K_1}{I_z^2} \right) I_z \right] \left[ H + \left( N_y - N_z + \frac{2K_1}{I_z^2} \right) I_z \right] \right\}^{1/2}.$$

В случае, когда поле (не приводящее к насыщению) приложено к ферромагнетику под некоторым углом к направлению лёгкого намагничивания, могут получиться две резонансные частоты: для компоненты поля, параллельной направлению лёгкого намагничивания, и компоненты, перпендикулярной к этому направлению.

У поликристаллических образцов с различно ориентированными направлениями лёгкого намагничивания у разных зёрен резонансные

частоты последних будут несколько отличаться друг от друга, что приведёт к размытию резонансной линии поглощения всего образца.

Таким образом, частота ферромагнитного резонанса определяется не только величиной внешнего намагничивающего поля, но и суммой эффективных полей: поля кристаллографической анизотропии, намагничивающего поля формы, полей, создаваемых полюсами на границах зёрен, включений, дефектов структуры и намагничивающих полей, создаваемых доменной структурой в динамическом режиме.

## § 18.5. Фактор Ланде

Согласно теории, в формуле  $\gamma = g \frac{e}{2mc}$  (см. гл. 1) фактор Ланде для орбитального момента электрона  $g = 1$ , а для спинового  $g = 2$ . Экспериментально этот фактор можно измерять, используя гиромагнитную связь магнитного и механического моментов и ферромагнитный резонанс.

Известны два типа гиромагнитных опытов (см. гл. 7): 1) опыты Эйнштейна–де Гааза по закручиванию свободно подвешенного цилиндрического образца при намагничивании; 2) опыты Барнета по намагничиванию образца при его вращении.

Вернёмся к рассмотрению опыта Эйнштейна–де Гааза (см. § 7.3). Испытуемый ферромагнетик в виде цилиндра подвешен внутри соленоида на упругой нити. При изменении намагничивающего поля на противоположное магнитный момент ферромагнетика изменяется на  $\Delta M$ , а моменты импульса спинов — на  $\Delta p_{\text{спин}}$ , орбитальные — на  $\Delta p_{\text{ор}}$  и кристаллической решётки — на  $\Delta p_{\text{крис}}$ . Полное изменение момента импульса должно равняться нулю:  $\Delta p_{\text{спин}} + \Delta p_{\text{ор}} + \Delta p_{\text{крис}} = 0$ . В эксперименте мы наблюдаем изменение  $\Delta p_{\text{крис}}$  момента импульса решётки. Изменение магнитного момента ферромагнетика складывается из изменения суммарного момента спинов на  $\Delta M_{\text{спин}}$ , орбитальных моментов — на  $\Delta M_{\text{ор}}$  и решётки — на  $\Delta M_{\text{крис}}$ :

$$\Delta M = \Delta M_{\text{спин}} + \Delta M_{\text{ор}} + \Delta M_{\text{крис}}.$$

Магнитный момент решётки благодаря небольшой скорости её перемещения ничтожно мал, им можно пренебречь:  $\Delta M_{\text{крис}} = 0$ . При этих условиях можно записать

$$\gamma = g' \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta M_{\text{спин}} + \Delta M_{\text{ор}}}{-\Delta p_{\text{крис}}} = \frac{\Delta M_{\text{спин}} + \Delta M_{\text{ор}}}{\Delta p_{\text{спин}} + \Delta p_{\text{ор}}}. \quad (18.19)$$

Поскольку в ферромагнетике в основном действует спин–спиновое взаимодействие, предположим, что

$$\frac{\Delta p_{\text{ор}}}{\Delta p_{\text{спин}}} = \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  — малая величина. Так как

$$\frac{\Delta M_{\text{спин}}}{p_{\text{спин}}} = 2 \frac{e}{2mc},$$

а

$$\frac{\Delta M_{\text{ор}}}{p_{\text{ор}}} = \frac{e}{2mc},$$

уравнение (18.19) преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_{\text{спин}}}{\Delta p_{\text{спин}}(1 + \varepsilon)} + \frac{\Delta M_{\text{ор}}}{\Delta p_{\text{ор}}(1/\varepsilon + 1)} &= \left( \frac{2}{1 + \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \right) \frac{e}{2mc} = \\ &= \frac{2 + \varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{e}{2mc} \approx (2 - \varepsilon) \frac{e}{2mc}; \end{aligned}$$

величина  $\varepsilon$  есть мера участия орбитальных моментов в намагничивании. Отсюда видно, что гироманнитные опыты должны давать фактор  $g'$  несколько меньшим двух,  $g' \approx 2 - \varepsilon$ . Он называется магнитно-механическим фактором.

В опытах с ферромагнитным резонансом дело сводится к расщеплению энергетического уровня в магнитном поле, которое связано с «опрокидыванием» спинов (см. § 18.1). Поэтому фактор  $g$  в соотношении

$$\gamma = g \frac{e}{2mc},$$

полученный измерением частоты ферромагнитного резонанса, называется фактором спектроскопического расщепления. Можно показать, что при резонансных опытах  $g \simeq 2 + \varepsilon$ . Действительно, при магнитных дипольных переходах полный механический момент меняется на  $\Delta p = \hbar$ , в то же время  $\Delta p_{\text{спин}} = \hbar$ . Благодаря спин-орбитальной связи при неполном замораживании орбитального механического момента  $\Delta p_{\text{ор}} = \varepsilon \hbar$ , где  $\varepsilon$  — малая величина. По определению полное изменение механического момента

$$\Delta p = \Delta p_{\text{спин}} + \Delta p_{\text{ор}} + \Delta p_{\text{крис}}. \quad (18.20)$$

В данном случае сумма  $\Delta p \neq 0$ , так как изменение  $\Delta p_{\text{спин}}$  и  $\Delta p_{\text{ор}}$  сопровождается излучением. (При гироманнитных опытах излучение отсутствует, поэтому  $\Delta p = 0$ .) Учитывая уравнение (18.20), запишем  $\Delta p_{\text{крис}} = -\Delta p_{\text{ор}}$ . Полное изменение магнитного момента  $\Delta M = \Delta M_{\text{спин}} + \Delta M_{\text{ор}} + \Delta M_{\text{крис}}$ . Изменением магнитного момента решётки  $\Delta M_{\text{крис}}$  можно пренебречь. Тогда

$$\begin{aligned} g \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta M}{\Delta p} &= \frac{\Delta M_{\text{спин}} + \Delta M_{\text{ор}}}{\Delta p_{\text{спин}}} = 2 \frac{e}{2mc} + \varepsilon \frac{e}{2mc} = (2 + \varepsilon) \frac{e}{2mc}, \quad (18.21) \\ g &= 2 + \varepsilon. \end{aligned}$$

Согласно теории оба фактора должны быть связаны:

$$g - 2 = 2 - g'. \quad (18.22)$$

В табл. 18.2 приведены экспериментальные результаты измерений магнитно-механического и спектроскопического факторов некоторых ферромагнетиков.

Таблица 18.2

Вещество	$g'$	$g$
Железо	1,93	2,12 ÷ 2,17
Кобальт	1,87	2,22
Никель	1,92	2,22
Магнетит	1,93	2,2
Сплав Гейслера ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ )	2,0	2,01
Пермаллой (78 % Ni, 22 % Fe)	1,91	2,07 ÷ 2,14

Таким образом, магнитно-механический фактор всегда меньше двух, а фактор спектроскопического расщепления всегда несколько больше двух. Вместе с тем условие уравнения (18.22) не выполняется. Причины этого расхождения эксперимента с теорией ещё не ясны.

## § 18.6. Ферромагнитный резонанс ферримагнетиков

В отношении магнитных свойств ферримагнетики можно рассматривать как состоящие из нескольких подрешёток, в простейшем случае (у ферритов) — из двух. Согласно квазиклассической теории, развитой Неелем, каждая подрешётка создаёт своё «молекулярное» подмагничивающее поле для себя и второй подрешётки. Поэтому для каждой из них можно записать своё уравнение движения (18.4):

$$\frac{\partial I_i}{\partial t} = \gamma_i [I_i H_i],$$

где  $H_i$  — эффективное поле, действующее на  $i$ -ю подрешётку. Эффективное поле складывается из внешнего поля  $H$ , размагничивающего поля  $H_N$ , эффективного поля анизотропии  $H_a$  и внутреннего «молекулярного» поля  $H_E = \lambda I_i$ , обусловленного обменным взаимодействием подрешёток ( $\lambda$  — постоянная молекулярного поля). Гиромагнитные отношения для разных подрешёток могут быть разными благодаря различной степени «замороженности» орбитальных моментов. Однако прецессии векторов намагниченности их связаны между собой. Резонансная частота феррита может быть записана в виде

$$\omega = \pm \frac{1}{2} [H(\gamma_1 + \gamma_2) - \lambda(\gamma_2 I_1 - \gamma_1 I_2)] \pm \sqrt{H^2(\gamma_1 + \gamma_2)^2 + 2H\lambda(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 I_2 - \gamma_2 I_1) + \lambda^2(\gamma_2 I_1 - \gamma_1 I_2)^2}.$$

Разлагая последнее выражение в ряд и ограничиваясь двумя членами этого ряда, получим два значения собственной частоты: низкочастотное

$$\omega_1 = \gamma_{\text{эф}} H \quad (18.23)$$

и высокочастотное

$$\omega_2 = \lambda(\gamma_2 I_1 + \gamma_1 I_2). \quad (18.24)$$

В выражении (18.23) величина

$$\gamma_{\text{эф}} = \frac{I_1 - I_2}{I_1/\gamma_1 - I_2/\gamma_2},$$

т.е. представляет собой отношение результирующего магнитного момента  $I_0 = I_1 - I_2$  к результирующему механическому моменту  $p_0 = I_1/\gamma_1 - I_2/\gamma_2$ . Следовательно, эффективное значение фактора Ланде

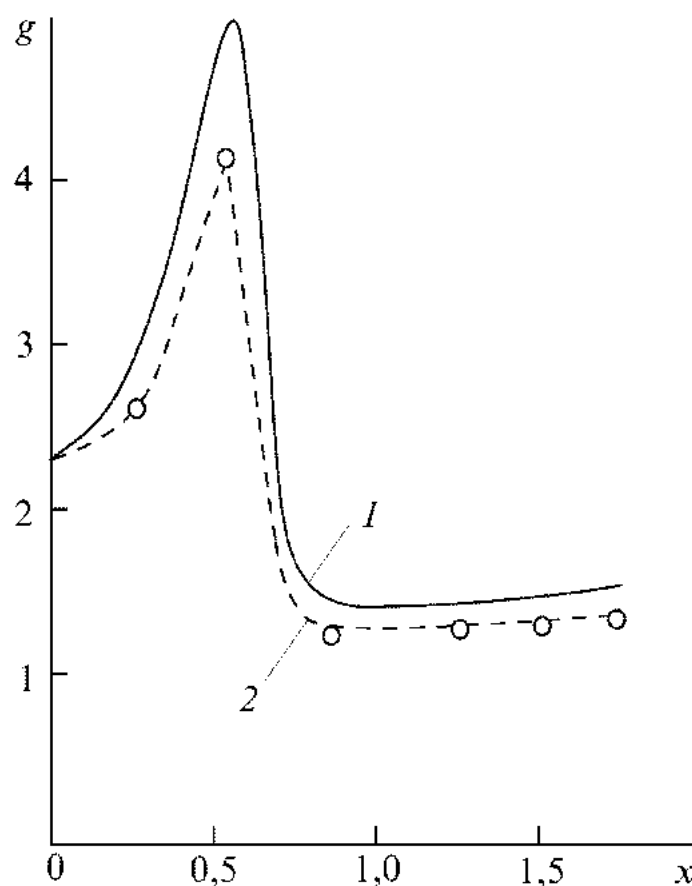


Рис. 18.3. Зависимость эффективного  $g$ -фактора  $\text{NiO} \cdot \text{Al}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_3$  от его состава при  $T = -196^\circ \text{C}$  (1) и  $T = 24^\circ \text{C}$  (2)

$g_{\text{эф}} = \gamma_{\text{эф}} 2mc/e$ . Из сказанного ясно, что фактор  $g_{\text{эф}}$  существенно зависит от ионных компонент, входящих в каждую подрешётку, и от температуры. На рис. 18.3 приведена особенно резкая зависимость  $g_{\text{эф}}$  от состава никелевого феррита-алюмината  $\text{NiOAl}_x \cdot \text{Fe}_{2-x} \text{O}_3$ , где  $x$  изменяется от 0 до 2. У ферритмагнетиков, имеющих точку компенсации, температурная зависимость очень остро проявляется вблизи неё. Низкочастотный резонанс  $\omega_1$  расположен так же, как и у ферромагнетиков, в области  $\omega \sim 10^{10} \text{ см}^{-1}$ .

Высокочастотный резонанс (18.24), согласно теории, лежит в инфракрасной области спектра:  $\omega_2 \sim 10^{13} \text{ см}^{-1}$ .

## § 18.7. Ширина линий ферромагнитного резонансного поглощения

Прецессия вектора намагниченности в ферромагнетике всегда сопровождается магнитными потерями, обусловленными взаимодействием спиновых моментов с окружающей средой. При отсутствии внешнего переменного поля за время релаксации  $\tau$  устанавливается термодинамическое равновесие с диссипацией энергии (переходом части энергии в тепловую). Это явление называется магнитной релаксацией. Магнитная релаксация приводит к уширению резонансной линии [63].

Под шириной линии ферромагнитного резонансного поглощения обычно понимают или расстояние  $\Delta H$  по шкале полей при  $\omega = \text{const}$ , или расстояние  $\Delta\omega$  по шкале частот при  $H = \text{const}$  между сторонами резонансной кривой поглощения на половине её высоты.

У ферромагнетика, имеющего форму сферы ( $N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$ ), ширина резонансной линии  $\Delta H$  связана со временем релаксации  $\tau$  соотношением

$$\tau = \frac{2}{\gamma\Delta H},$$

где  $\gamma = g\frac{e}{2mc}$ . Наблюдаемое время релаксации находится в пределах от  $10^{-6}$  с до  $10^{-10}$  с, что соответствует наблюдаемой ширине линии поглощения; у монокристаллического итриевого феррита  $\Delta H \sim 0,1$  Э, а у магнетита  $\Delta H \sim 10^3$  Э.

Изучение природы механизма релаксации, а следовательно, и уширения резонансных линий даёт возможность исследовать закономерности взаимодействий в ферромагнетиках. В первую очередь, к ним, по-видимому, относятся спин–спиновые взаимодействия, а также и взаимодействие спинов с кристаллической решёткой.

Значительно сильнее, чем рассмотренные микроскопические причины, на ширину резонансной линии влияют «внешние» причины, создающие неоднородное эффективное магнитное поле внутри ферромагнитного образца. Подобную неоднородность могут вызывать примеси, дислокации, границы между доменами, беспорядочно расположенные магнитные ионы в решётке ферритов, размагничивающие поля, а в поликристаллах — границы между зёрнами и беспорядочно расположенные направления лёгкого намагничивания и прочее.

Конечно, для изучения механизма релаксации «внешние» причины, влияющие на уширение резонансных линий, следует исключить.

## ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС (ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА)

Ядерный гамма-резонанс (ЯГР) — излучение или поглощение гамма-квантов твёрдым телом без рождения в нём фононов — не относится к числу магнитных резонансов. Однако изучение сверхтонкого расщепления линии ЯГР, характерного для магнитоупорядоченных кристаллов, стало одним из наиболее совершенных методов исследования ферро- и антиферромагнетиков.

### § 19.1. Резонансная флюоресценция гамма-квантов ядрами свободных атомов.

#### Аналогия с оптической флюоресценцией

Эффект Мёссбауэра во многом подобен резонансной флюоресценции, которую в видимом диапазоне спектра (для  $D$ -линии натрия) наблюдал ещё Р. Вуд. Однако если при излучении фотона энергия отдачи, приобретаемая атомом, пренебрежимо мала по сравнению с шириной линии, то в случае излучения гамма-кванта ядром изолированного атома (газ) она значительно превышает эту ширину. Нетрудно оценить энергию отдачи при излучении ядром гамма-кванта. Если атом до излучения гамма-кванта покоился, то в силу закона сохранения импульса можно записать следующее уравнение:

$$m\mathbf{v} + \mathbf{k} = 0, \quad (19.1)$$

где  $m$  — масса ядра;  $\mathbf{v}$  — скорость отдачи;  $\mathbf{k}$  — импульс излучаемого гамма-кванта ( $|\mathbf{k}| = E_0/(mc)$ ,  $E_0$  — энергия излучаемого кванта). Отсюда скорость отдачи,  $v = -E_0/(mc)$ , при энергии гамма-кванта около 100 кэВ ( $10^{-7}$  эрг) и массе ядра  $m \sim 10^{-23}$  г оказывается порядка средней тепловой скорости:

$$v \approx \frac{10^{-7}}{10^{-23}} \cdot 3 \cdot 10^{10} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ см/с.}$$

Для энергии отдачи  $E_R$  получаем оценку

$$E_R = \frac{p_0^2}{2mc^2} \approx \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-23} \cdot 9 \cdot 10^{20}} \approx 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Такое значение  $E_R$  соответствует частотному сдвигу линии излучения на величину  $\Delta\omega = E_R/h = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Естественная ширина линии излучения  $\Gamma$ , определяемая временем  $\tau$ <sup>1)</sup> жизни ядра в возбуждённом состоянии, составляет  $10^7 \div 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, благодаря энергии отдачи частота излучённого гамма-кванта смещена столь сильно, что линия излучения не перекрывается с линией поглощения ( $\Gamma \ll \Delta\omega$ ). Вследствие этого излучённый ядром гамма-квант не может поглотиться другим ядром того же типа; резонансная флюоресценция гамма-квантов для свободных атомов отсутствует. В случае оптической флюоресценции, когда излучаются фотоны с энергией  $E_0 \sim 1 \text{ эВ}$ , энергия отдачи на десять порядков меньше, чем при гамма-флюоресценции ( $E_R \sim 10^{-22} \text{ эрг}$ ,  $\Delta\omega = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ). Время жизни на возбуждённых состояниях электронной оболочки атома часто имеет тот же порядок, что и время жизни долгоживущих ядерных возбуждённых состояний ( $\tau \sim 10^{-7} \div 10^{-8} \text{ с}$ ). Поэтому сдвиг частоты из-за отдачи оказывается для фотонов гораздо меньше ширины линии излучения ( $\Gamma \sim 10^7 \div 10^8 \text{ с}^{-1}$ ;  $\Delta\omega < \Gamma$ ). Следовательно, оптическая резонансная флюоресценция возможна и для свободных атомов. Роберту Вуду удалось наблюдать её, используя свободные атомы натрия как в качестве излучателя (в пламя свечи вводилось немного поваренной соли), так и в качестве поглотителя.

Конечно, можно попытаться наблюдать резонансную гамма-флюоресценцию для ядер свободных атомов, компенсируя каким-либо образом энергию отдачи. Прежде всего обращает на себя внимание то, что скорость отдачи ядра при излучении гамма-кванта с энергией 100 кэВ оказывается порядка средней тепловой скорости атомов (речь идёт о температурах, близких к комнатной). Если рассматривается излучение гамма-квантов не покоящимися ядрами, а ядрами атомов, находящихся в тепловом равновесии, то линия излучения дополнительно уширится за счёт эффекта Доплера. Среднее значение квадрата ширины линии, обусловленной эффектом Доплера, определяется соотношением

$$\frac{\overline{\Delta\omega^2}}{\omega^2} \approx \frac{\overline{v^2}}{c^2}, \quad (19.2)$$

где  $\bar{v}$  — среднее значение тепловой скорости атома. Отсюда

$$\overline{\Delta\omega^2} = \omega^2 \frac{\overline{v^2}}{c^2} = \frac{k^2}{2m} \cdot 2m\overline{v^2} \quad (19.3)$$

и, окончательно,  $\overline{\Delta\omega^2} \approx E_R \cdot k_B T$ . Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана. Таким образом, доплеровская ширина линии может быть намного больше естественной. Именно благодаря доплеровскому уширению

<sup>1)</sup> Например, для первого возбуждённого состояния ядра  $\text{Fe}^{57}$   $\tau = 10^{-7} \text{ с}$ , а для  $\text{Sn}^{119}$   $\tau = 10^{-8} \text{ с}$ .



в опытах Вуда наблюдалось резонансное поглощение лишь центральной части  $D$ -линии в парах натрия. Действительно, в этих опытах ионы натрия, излучающие свет  $D$ -линии, находятся при высокой температуре — в пламени свечи. Атомы натрия, поглощающие свет, находятся в запаянной колбе при комнатной температуре. Поэтому благодаря эффекту Доплера  $D$ -линия излучения намного шире линии поглощения и свет с длинами волн, соответствующими крыльям линии излучения, проходит сквозь колбу, заполненную парами натрия, не поглощаясь. Поглощается лишь её центральная часть (рис. 19.1,  $a$ ).

Совершенно иной картины следует ожидать для гамма-излучения. В случае излучения гамма-квантов ядрами свободных атомов, как мы убедились, максимум линии излучения смещён относительно энергии  $E_0$ , определяемой разностью между энергетическими уровнями возбуждённого и основного состояния ядра, в сторону более низких энергий на величину энергии отдачи  $E_R$ . При поглощении гамма-кванта ядром такого же сорта линия поглощения должна быть смещена (по тем же причинам) на величину энергии отдачи  $E_R$  в сторону больших энергий. При не очень высоких температурах, когда ширина линии определяется временем жизни возбуждённого состояния ядра, ширины линий излучения ( $\Gamma \sim \hbar/\tau$ ) намного меньше расстояния между их максимумами и резонансного поглощения излучаемых гамма-квантов быть не может. Однако если температуру газа атомов, излучающих и поглощающих гамма-кванты, заметно повысить так, чтобы появилось значительное доплеровское уширение ( $\Delta\omega \sim E_R$ ), то края линий излучения и поглощения перекрываются и появляется возможность для частичного поглощения гамма-квантов ядрами атомов того же сорта, что и атомы, ядра которых излучают гамма-кванты (рис. 19.1,  $b$ ).

Конечно, энергетический интервал между линиями флюоресценции и поглощения гамма-квантов ядрами свободных атомов можно компенсировать, и не прибегая к повышению температуры. Резонансного поглощения гамма-квантов можно добиться, придавая значительную скорость движения поглотителю относительно излучателя. Посколь-

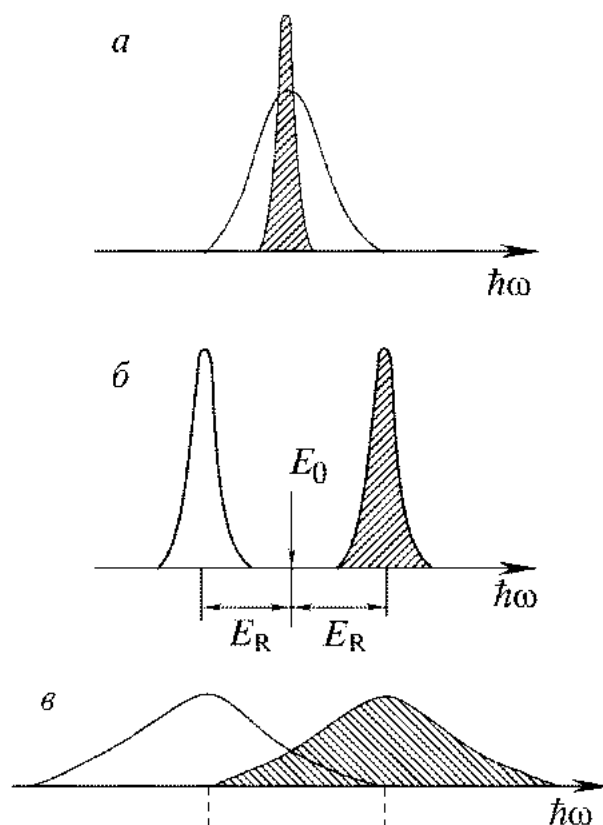


Рис. 19.1. Резонансная флюоресценция в видимой области спектра ( $a$ ) и в области  $\gamma$ -излучения ( $б$  — низкая температура излучателя и поглотителя;  $в$  — высокая температура излучателя и поглотителя)

ку доплеровский сдвиг пропорционален как скорости относительного движения, так и энергии излучения, для гамма-квантов его величина может оказаться достаточной для компенсации энергии отдачи, хотя и при значительных, но достижимых скоростях относительного движения поглотителя и излучателя. Такой метод был впервые предложен Мунем, который осуществил резонансное поглощение гамма-квантов ядрами свободных атомов, поместив радиоактивный источник (колбу, наполненную радиоактивным газом) на быстро вращающееся колесо.

Для совмещения линий излучения и поглощения источнику необходимо придать скорость, равную удвоенной скорости отдачи  $v = E_0/(mc)$ . В случае радиоактивного золота ( $\text{Au}^{198}$ ), использованного Мунем, требуемая скорость компенсации энергии отдачи равна 800 м/с, т. е. близка к максимальной скорости, которую вообще можно получить на центрифуге. Для  $\text{Sn}^{119}$ , широко используемого в последнее время, эта скорость равна 60 м/с.

## § 19.2. Флюоресценция ядер в кристалле — эффект Мёссбауэра

Проведённое рассмотрение показывает, что резонансная флюоресценция ядер свободных атомов приобретает заметную вероятность при повышении температуры. Однако Р. Мёссбауэр, изучая поглощение гамма-лучей радиоактивного твёрдого иридия ( $\text{Ir}^{191}$ ) в иридиевой же нерадиоактивной фольге, обнаружил, что поглощение гамма-квантов при понижении температуры мишени не уменьшалось, а наоборот значительно возрастало. Такое поведение противоречит результатам приведённого выше рассмотрения и обусловлено тем, что поглощающее и излучающее ядра находятся в кристаллической решётке. В этом случае вышеописанное излучение реализуется свободным ядром, лишь если отдача ядра велика по сравнению с энергией связи атомов в твёрдом теле. Однако энергия отдачи ядра при излучении гамма-кванта оказывается меньше энергии связи в решётке ( $10 \div 30$  эВ). Если при этом она ещё оказывается не намного больше максимальной энергии колебаний кристаллической решётки (фононов), то возникает новый эффект — эффект Мёссбауэра. Действительно, если ядро находится в кристаллической решётке, то импульс отдачи, приобретаемый ядром при излучении гамма-кванта, приводит к возбуждению фононов в кристалле. При этом импульс фонона (или суммарный импульс фононов) не должен в общем случае совпадать с импульсом отдачи свободного ядра, так как часть импульса может быть передана кристаллу как целому. При такой передаче импульса всему кристаллу в силу его большой массы энергетический сдвиг излучаемого гамма-кванта должен практически равняться нулю, и в спектральном распределении интенсивности гамма-излучения (поглощения) кристаллом должна быть несмещённая линия [35, 214].

Несмещённая линия гамма-излучения (поглощения) ядер в кристалле должна существовать всегда. Вопрос лишь в том, какова её интенсивность, т. е. какова относительная вероятность бесфононных процессов. Очевидно, что вероятность возбуждения фононов с частотой  $\omega_{\text{ф}}$  при  $T = 0$  К зависит от отношения  $E_{\text{Р}}/\hbar\omega_{\text{ф}}$  и увеличивается с его ростом. Если это отношение для фононных частот  $\omega_{\text{ф}}$  рассматриваемого кристалла и выбранных для опыта радиоактивных ядер  $E_{\text{Р}}$  не намного больше 1, то при  $T = 0$  К эффект Мёссбауэра должен быть заметным. Помимо широкой полосы, сопровождающейся возбуждением фононов при гамма-излучении, должна появляться узкая (естественной ширины  $\Gamma = \hbar/\tau$ ) линия, как это показано на рис. 19.2. Чтобы понять характер температурной зависимости относительной интенсивности бесфононной линии, обратимся к классическому описанию эффекта. Тепловые колебания кристаллической решётки, в которую входит излучающий атом, рассматриваются как источник частотной модуляции гамма-излучения посредством эффекта Доплера. При этом интенсивность излучения на несмещённой частоте должна падать с ростом температуры<sup>1)</sup>. Именно этим обстоятельством и объясняется обнаруженное Мёссбауэром тепловое ослабление резонансного поглощения гамма-квантов твёрдой мишенью, содержащей ядра иридия: при повышении температуры интенсивность резонансной линии поглощения излучения уменьшается за счёт увеличения фононного крыла.

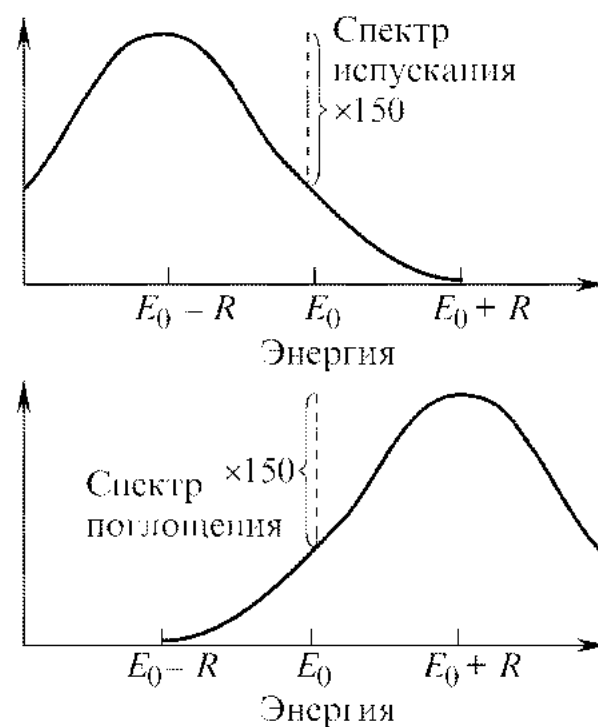


Рис. 19.2. Спектральное распределение интенсивности излучения и поглощения гамма-квантов ядрами атомов в твёрдом теле [35, 214]

<sup>1)</sup> Более строгое объяснение температурной зависимости вероятности бесфононных процессов и интенсивности линии Мёссбауэра состоит в следующем. Фононы являются бозе-частицами, т. е. возбуждение их носит индуцированный характер; поэтому вероятность его тем больше, чем больше фононов присутствует в системе. С повышением температуры число фононов растёт в соответствии с бозе-эйнштейновским выражением для равновесного распределения:

$$n(\omega) = \left| \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_{\text{В}}T - 1} \right) \right|^{-1}.$$

Следовательно, вероятность возбуждения фононов с ростом температуры растёт, а вероятность бесфононной мёссбауэровской линии падает.

### § 19.3. Разрешающая способность, значение эффекта Мёссбауэра. Схема опыта

Открытие Мёссбауэра позволило выявить большое преимущество ядерной гамма-флюоресценции — её строгую селективность. Резонансная мёссбауэровская линия гамма-флюоресценции твёрдых тел имеет естественную ширину, которая при времени жизни в возбуждённом состоянии ядра около  $10^{-7}$  с составляет  $10^{-8}$  эВ. Поскольку эта ширина меньше характерных значений энергии магнитного и электрического квадрупольного взаимодействий ядра с окружающими его электронами, становится очевидным, что перечисленные взаимодействия могут быть изучены с помощью эффекта Мёссбауэра.

Совершенно уникальной особенностью мёссбауэровской линии является чрезвычайно малое отношение её полуширины  $\Gamma$  к энергии максимума  $E_0$ . Для энергии  $E_0 = 10^5$  эВ отношение  $\Gamma/E_0 = 10^{-13}$ , т. е. энергия гамма-лучей, высвечиваемых ядрами, входящими в состав твёрдого тела, может быть измерена с точностью до  $10^{-11}$  %. Таким образом, гамма-лучи резонансной ядерной флюоресценции представляют собой наиболее точно определённое по энергии электромагнитное излучение. Это обстоятельство широко используется в последнее время для ряда физических опытов, в том числе для экспериментальной проверки следствий теории относительности.

Из довольно обширного перечня ядер, у которых обнаружен эффект Мёссбауэра, чаще всего для исследований твёрдых тел используются ядра  $\text{Fe}^{57}$  и  $\text{Sn}^{119}$ . Поскольку энергии их самых нижних возбуждённых состояний не так уж велики, энергия отдачи не намного превышает фоновые частоты  $\omega_{\text{ф}}$  и интенсивности мёссбауэровских линий этих ядер значительны при внедрении их во многие кристаллы. В то же время естественные полуширины линий малы, так как время жизни  $\tau$  для рассматриваемых возбуждённых состояний значительно, что обеспечивает высокое разрешение спектральных исследований. На рис. 19.3, а приведены схемы распада ядер  $\text{Sn}^{119}$  и  $\text{Fe}^{57}$ . Изотоп железа  $\text{Fe}^{57}$  образуется при распаде материнского ядра  $\text{Co}^{57}$  путём электронного  $K$ -захвата. На этом рисунке указаны периоды полураспада, энергии переходов и процентное содержание ядер  $\text{Sn}^{119}$  и  $\text{Fe}^{57}$  в естественных олове и железе. Резонансная флюоресценция наблюдается для переходов с самых нижних возбуждённых состояний.

Наконец, остановимся на самой идее постановки опыта, схеме эксперимента, предложенной Мёссбауэром. Сущность эксперимента состоит в сравнении спектра гамма-флюоресценции источника со спектром поглотителя. Для такого сравнения гамма-лучи флюоресценции источника пропускаются через поглотитель, после чего измеряется их интенсивность. Если максимум интенсивности гамма-флюоресценции источника совпадает с максимумом поглощения в спектре поглотителя, то регистрируется минимум интенсивности прошедших гамма-

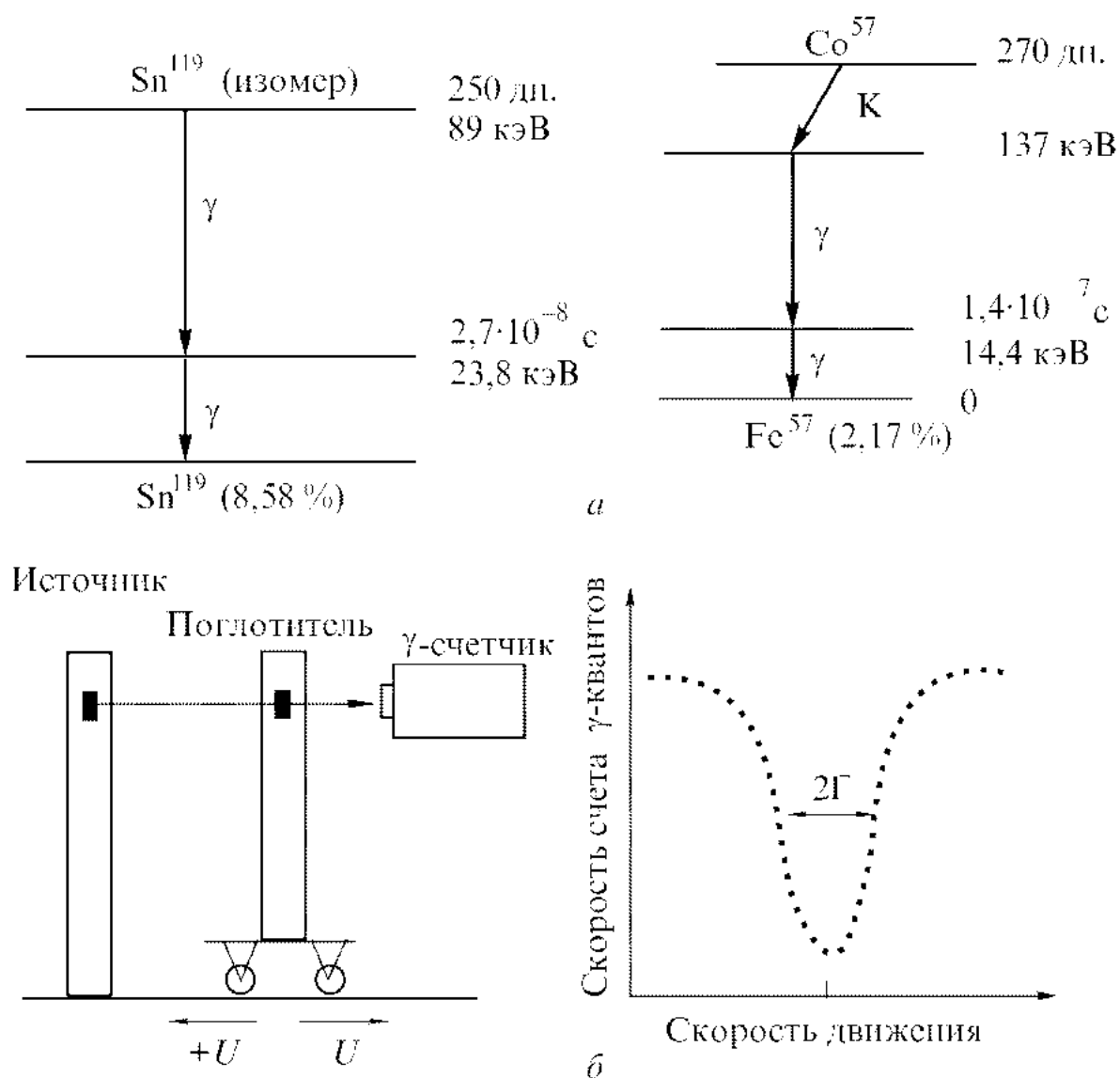


Рис. 19.3. Схема радиоактивного распада  $\text{Sn}^{119}$  и  $\text{Co}^{57}$  (а). (Стрелками с индексом  $\gamma$  отмечены переходы, пригодные для наблюдения эффекта Мёссбауэра. Указаны энергии переходов и времена жизни соответствующих возбуждённых состояний.) Схематическое изображение опыта Мёссбауэра (б)

лучей. Для того чтобы изучить весь спектр исследуемого образца (скажем, спектр поглотителя), нужно каким-либо образом сместить спектр излучателя, который предполагается известным, по энергетической шкале и тем самым изменить условия резонанса. Наиболее широкое распространение нашёл метод, основанный на эффекте Доплера, применявшийся Мёссбауэром, а до него, как уже отмечалось, Муном. Однако в отличие от опыта Муна, в описываемом эксперименте скорость относительного перемещения источника и поглотителя сравнительно мала — около нескольких миллиметров в секунду, так как необходимо обеспечить доплеровский сдвиг порядка естественной ширины линии или порядка величины её квадрупольного или магнитного расщепления, но не порядка энергии отдачи. Схематически идея опыта Мёссбауэра иллюстрируется рисунком 19.3, б. Там же приведены (схематически) результаты исследования резонансного поглощения гамма-лучей в том случае, когда мёссбауэровская линия не расщеплена ни в источнике, ни в поглотителе.

## § 19.4. Применение эффекта Мёссбауэра к проблемам физики твёрдого тела

Эффект гамма-излучения ядер без отдачи находит всё более широкое применение — не только в физике, но и в химии, и даже в биологии. Это обусловлено тем, что наличие в спектре несмещённой линии не является особенностью лишь строго периодических регулярных кристаллов. Эффект должен иметь место в любой макроскопической системе взаимодействующих частиц, в аморфных телах и жидкостях, т. е. и в биологических объектах. Однако здесь мы сможем более или менее подробно остановиться лишь на тех особенностях спектра Мёссбауэра, которые отражают детали взаимодействия в твёрдых телах.

**А. Изомерный, или химический, сдвиг гамма-резонансной линии.** Ядро электростатически взаимодействует с  $s$ -электронами оболочки атома. Энергию этого взаимодействия можно вычислить, рассматривая однородно заряженное сферическое ядро в облаке заряда  $s$ -электронов. Если плотность  $s$ -электронов изменится, например, вследствие изменения валентности, то изменится величина кулоновского взаимодействия, что приведёт к сдвигу ядерных уровней. Таким образом, по сдвигу ядерных уровней можно судить о плотности  $s$ -электронов в соединении, о характере химической связи. Поэтому сдвиг энергии гамма-излучения (поглощения) ядра при переходе от одного химического соединения к другому естественно называть «химическим сдвигом». Часто используется также термин «изомерный сдвиг», так как величина его зависит от разности радиуса в основном и изомерном, возбуждённом, состоянии.

Электростатический сдвиг ядерного уровня можно легко вычислить, предположив, что ядро является однородно заряженной сферой. Обозначим радиус этой сферы через  $R$ , а плотность электронного заряда — через  $\rho$  (предположив, что она постоянна в области ядра). Для точечного ядра электростатический потенциал  $V_T$  равнялся бы  $ez/r$ , а для ядра с радиусом  $R$  он будет равен

$$\begin{cases} V = \frac{ez}{R} \left( \frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right) & \text{для } r < R; \\ V = \frac{ez}{r} & \text{для } r > R. \end{cases} \quad (19.4)$$

Разность энергий гипотетического точечного ядра и реального сферического ядра радиуса  $R$ , находящихся в облаке электронного заряда с плотностью  $\rho$ , определяется интегралом:

$$\delta E = \int_0^\infty \rho(V - V_T) 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi\rho ez}{R} \int_0^R \left( \frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr, \quad (19.5)$$

или

$$\delta E = -\frac{2\pi}{5} e z \rho R^2.$$

Если плотность электронного заряда записать как  $\rho = -e|\psi(0)|^2$ , где  $\psi(0)$  — волновая функция  $s$ -электронов в месте расположения ядра, то (19.5) переписывается следующим образом:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} z e^2 |\psi(0)|^2 R^2. \quad (19.6)$$

Однако экспериментально определяется не положение ядерного уровня, а энергия гамма-кванта, обусловленного переходами между двумя такими уровнями — возбуждённым и основным. Поэтому сдвиг энергии гамма-кванта даётся разностью энергий кулоновского взаимодействия ядра в возбуждённом и основном состояниях с электронной оболочкой:

$$\delta E_{\text{воз}} - \delta E_{\text{ос}} = \frac{2\pi}{5} z e^2 |\psi(0)|^2 (R_{\text{воз}}^2 - R_{\text{ос}}^2). \quad (19.7)$$

Энергетический сдвиг, задаваемый выражением (19.7), чрезвычайно мал. Однако в мёссбауэровских опытах этот сдвиг вполне измерим, так как в них определяется лишь относительное различие энергии ядерных переходов в двух веществах. Спектрометр, основанный на эффекте Мёссбауэра, позволяет сравнивать с большой точностью энергию ядерного перехода в источнике с энергией перехода в поглотителе. Точность определения различия энергий переходов при выборе в качестве эталона подходящего вещества может быть очень высокой, хотя абсолютное значение энергии гамма-кванта определено с гораздо меньшей точностью. Например, в случае  $\text{Fe}^{57}$  энергия гамма-кванта ( $1,436 \cdot 10^4$  эВ) найдена с точностью  $\pm 10$  эВ, тогда как в мёссбауэровских опытах определяется без особого труда разность энергий с точностью до  $10^{-10}$  эВ.

Таким образом, экспериментально определяется разность энергий ядерного гамма-перехода в исследуемом образце и стандартном веществе, т. е. некоторый относительный изомерный сдвиг. Его легко найти, взяв разность выражений (19.7), написанных для эталона (источник;  $s$ ) и образца (поглотитель;  $a$ ):

$$\Delta E_{\text{и.с.}} = \frac{2\pi}{5} z e^2 (R_{\text{воз}}^2 - R_{\text{ос}}^2) [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2] \dots \quad (19.8)$$

Это выражение удобно переписать в виде

$$\Delta E_{\text{и.с.}} = \frac{4\pi}{5} z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2] \dots, \quad (19.9)$$

где

$$\delta R = R_{\text{воз}} - R_{\text{ос}}.$$

В выражении (19.9) множитель перед фигурными скобками определяется лишь ядерными параметрами  $z$ ,  $R$  и  $\delta R$ . В фигурных скобках

стоит разность электронных плотностей на ядре поглотителя и излучателя. Этот множитель является химическим параметром, так как определяется валентным состоянием атома.

На рис. 19.4 схематически иллюстрируется возникновение изомерного сдвига и приведён пример мёссбауэровского спектра, на котором этот сдвиг чётко выражен.

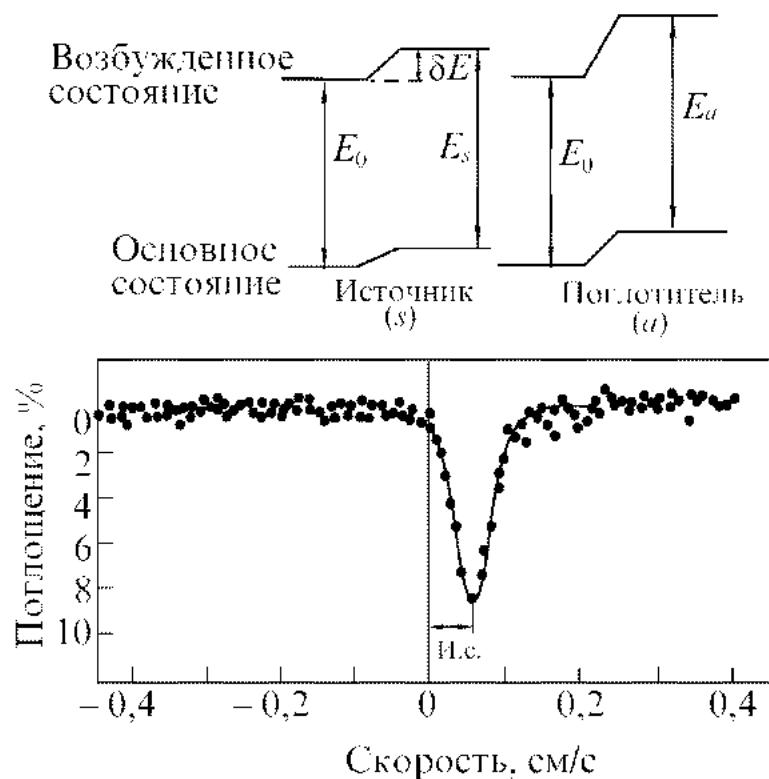


Рис. 19.4. Схема, иллюстрирующая возникновение химического сдвига [16]

В настоящее время изомерный сдвиг подробно изучен для многих соединений железа  $\text{Fe}^{57}$  и олова  $\text{Sn}^{119}$ . Измерен он и для ряда других изотопов —  $\text{Au}^{197}$ ,  $\text{Eu}^{151}$ ,  $\text{I}^{129}$ .

Исследования изомерного сдвига дают важные сведения как для физики твёрдого тела, так и для ядерной физики. Так, например, исследование изомерного сдвига позволило определить радиус ядра  $\text{Fe}^{57}$  в основном и первом возбуждённом состояниях. Результат оказался неожиданным: ядро в возбуждённом состоянии имеет меньшие размеры, чем в основном.

**Б. Квадрупольное расщепление.** Как уже отмечалось в гл. 16, несферическое ядро обладает квадрупольным моментом, а электрическое взаимодействие такого ядра с электронной оболочкой описывается не только кулоновским, но и квадрупольным взаимодействием. Первое, как было показано в пункте А, приводит к смещению ядерных уровней, а второе — к их расщеплению. Для того чтобы наблюдать отличное от нуля квадрупольное расщепление ядерного уровня, необходимо, во-первых, чтобы он относился к состоянию со спином  $I > 1/2$  (ядра, находящиеся в состоянии со спином, равным 0 или  $1/2$ , сферически-симметричны), и во-вторых, чтобы был отличен от нуля градиент электрического поля на ядре, создаваемый зарядом электронов собственной



оболочки атома и другими зарядами кристалла — соседними ионами. В общем случае градиент электрического поля представляет собой тензор второго ранга, так как он получается при действии оператора градиента на три компоненты электрического поля, являющегося вектором:

$$\text{grad } \mathbf{E} = \begin{vmatrix} \frac{\partial E_x}{\partial x} & \frac{\partial E_x}{\partial y} & \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} & \frac{\partial E_y}{\partial y} & \frac{\partial E_y}{\partial z} \\ \frac{\partial E_z}{\partial x} & \frac{\partial E_z}{\partial y} & \frac{\partial E_z}{\partial z} \end{vmatrix}. \quad (19.10)$$

Поскольку  $\mathbf{E} = \text{grad } V$  (где  $V$  — потенциал), имеем

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad E_y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad E_z = -\frac{\partial V}{\partial z},$$

откуда

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} = \frac{\partial E_x}{\partial y},$$

и т.д., т.е.  $\text{grad } \mathbf{E}$  оказывается симметричным. Подбором системы координат его можно привести к диагональному виду, полностью определяющемуся тремя компонентами:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}.$$

Однако и эти компоненты не являются независимыми, так как в месте расположения ядра плотность заряда электронов, создающих градиент электрического поля, равна нулю, и должно удовлетворяться уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0. \quad (19.11)$$

Поэтому градиент электрического поля (ГЭП) можно характеризовать двумя независимыми параметрами. В качестве таких параметров обычно выбирают аксиально-симметричную компоненту  $\partial^2 V / \partial z^2$ , которую принято обозначать  $\epsilon q$ , и параметр асимметрии

$$\eta = \frac{\partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2}{\partial^2 V / \partial z^2}. \quad (19.12)$$

Если компоненты градиента поля выбрать таким образом, что

$$\left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| > \left| \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right| > \left| \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right|, \quad \text{то} \quad 0 \leq \eta \leq 1.$$

Исходя из симметрии кристалла, можно определить многие свойства тензора градиента электрического поля. Если кристалл обладает осью симметрии более чем второго порядка, то тензор ГЭП аксиаль-

но-симметричен ( $\eta = 0$ ;  $\partial^2 V / \partial z^2 = eq$ ). Покажем это на примере оси четвёртого порядка. Пусть ось четвёртого порядка совпадает с осью  $z$  тензора градиента электрического поля. Тогда поворот на угол  $\pi/2$  оставляет кристалл неизменным; в частности, неизменным должен остаться и градиент электрического поля. Отсюда

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \quad \text{и} \quad \eta = 0.$$

Используя аналогичные соображения симметрии, можно показать, что при наличии двух взаимно перпендикулярных осей более чем второго порядка (например, в кристалле кубической симметрии) градиент электрического поля исчезает вовсе.

Энергия взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля записывается в виде скалярного произведения:

$$W_Q = \mathbf{Q} \operatorname{grad} \mathbf{E}. \quad (19.13)$$

Выражение (19.13) может быть преобразовано к виду

$$W_Q = \frac{eqQ}{4I(I-1)} \left[ 3I_x^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (19.14)$$

где  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ . Учитывая, что проекция на избранную ось пробегает дискретное значение от  $I$  до  $-I$  ( $m_I = I, -I$ ), получаем следующие собственные выражения энергии взаимодействия квадрупольного момента с градиентом электрического поля:

$$W_Q = \frac{eqQ}{4I(I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (19.15)$$

Формула (19.15) показывает, что при учёте квадрупольного расщепления ядерных уровней их  $(2I+1)$ -кратное вырождение частично снимается. Остаётся только двукратное вырождение, так как (19.15) содержит лишь квадрат  $m_I$ , и следовательно, состояния с  $m_I$ , равными по модулю, но противоположными по знаку, остаются вырожденными.

Частный случай квадрупольного расщепления мёссбауэровской линии ядра  $\text{Fe}^{57}$  двухвалентного железа иллюстрируется рисунком 19.5. Величина расщепления определяется по формуле (19.15). В неё необходимо подставить значение спина возбуждённого состояния ядра  $\text{Fe}^{57}$  ( $I = 3/2$ ). Величина  $m_I$  имеет два возможных значения:  $1/2$  и  $3/2$ . Учитывая это, получаем величину квадрупольного расщепления возбуждённого уровня:

$$\Delta W_Q = W_Q \left( \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) - W_Q \left( \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} e^2 q Q. \quad (19.16)$$

Эта величина определяется непосредственно в эксперименте (рис. 19.5). К сожалению, экспериментально находится лишь произведение квадрупольного момента ядра  $Q$  и градиента электрического поля (ГЭП). Чтобы найти  $Q$ , эксперименты по определению

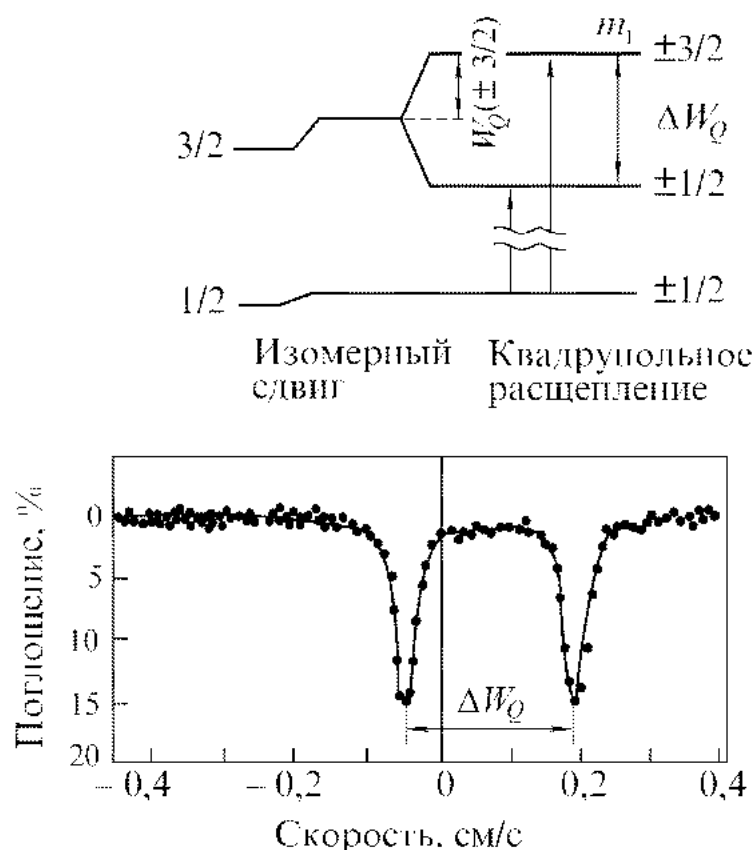


Рис. 19.5. Квадрупольное расщепление мёссбауэровской линии  $\text{Fe}^{57}$  двухвалентного железа [16]

квадрупольного расщепления ядерных уровней необходимо дополнить вычислениями ГЭП. В основном он состоит из ГЭП, создаваемого зарядами соседних ионов, и ГЭП, создаваемого электронами не полностью заполненных несферических оболочек собственного атома. Первый вклад в ГЭП отличен от нуля в кристаллах, симметрия которых ниже кубической.

В случае  $\text{Fe}^{57}$  для двух- и трёхвалентных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  градиенты электрического поля значительно отличаются. Электронная конфигурация иона  $\text{Fe}^{2+}$  —  $3d^6$  с основным состоянием  $^5D_4$ , т.е. из шести  $d$ -электронов пять образуют наполовину заполненную  $d$ -оболочку, а шестой  $d$ -электрон создаёт градиент электрического поля. В этом случае вычисление ГЭП можно довести до конца.

В случае же  $\text{Fe}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^5$  основное состояние иона —  $^6S_{5/2}$ . Пять  $d$ -электронов образуют наполовину заполненную оболочку со сферическим распределением заряда и, естественно, не вносят вклада в градиент электрического поля. Поэтому в данном случае наблюдаемое квадрупольное расщепление мёссбауэровской линии обусловлено взаимодействием с градиентом электрического поля, создаваемым соседними ионами кристалла. Рассматривая эти ионы как точечные заряды и располагая точными рентгенографическими данными о расстояниях между ионами в кристалле, можно довольно точно вычислить ГЭП и в случае трёхвалентных соединений железа.

Комбинируя результаты экспериментального исследования квадрупольного расщепления мёссбауэровской линии ядра  $\text{Fe}^{57}$  в двухва-

лентных ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и трёхвалентных ( $\text{Fe}^{3+}$ ) соединениях железа, удаётся определить квадрупольный момент ядра в самом низком возбуждённом состоянии ( $I = 3/2$ ), а затем — градиент электрического поля в конкретных кристаллах.

**В. Зеемановское расщепление мёссбауэровской линии (магнитная сверхтонкая структура).** В гл. 16 мы уже рассматривали взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре, создаваемым электронной оболочкой. Это взаимодействие объясняет сверхтонкую структуру линий в спектрах атомов, обусловленных электронными переходами между уровнями не полностью заполненных оболочек. Поскольку в мёссбауэровских опытах достигается очень большая разрешающая способность, можно ожидать, что удастся наблюдать магнитную сверхтонкую структуру ядерных уровней. Так же, как и в гл. 16, запишем энергию сверхтонкого взаимодействия в виде

$$W_{IJ} = -\mu_I \mathbf{H}(0), \quad (19.17)$$

а её собственные значения — в виде

$$W_{IJ} = g_I \mu_{\text{яд}} m_I H(0), \quad (19.18)$$

где  $\mu_{\text{яд}}$  — ядерный магнетон;  $g_I$  — ядерный аналог  $g$ -фактора;  $H(0)$  — магнитное поле, создаваемое электронной оболочкой на ядре;  $m_I = I, I-1, \dots, -1$ . Согласно (19.18), каждый ядерный уровень под влиянием сверхтонкого взаимодействия расщепляется на  $2I+1$  равноотстоящих друг от друга подуровней. Расстояние между соседними подуровнями составляет  $g_I \mu_{\text{яд}} H(0)$ , а между самыми низким и высоким —  $2g_I \mu_{\text{яд}} I H(0)$ . На рис. 19.6 иллюстрируется сверхтонкое расщепление уровней ядра  $\text{Fe}^{57}$ . Стрелками показаны возможные ядерные переходы. В отличие от радиочастотного ядерного магнитного резонанса (см. гл. 17), при котором совершаются переходы между соседними подуровнями, а магнитное квантовое число меняется на единицу ( $\Delta m_I = \pm 1$ ), для гамма-резонанса наблюдаются переходы между двумя ядерными уровнями, каждый из которых обладает своей магнитной сверхтонкой структурой, так что оказываются возможными переходы с  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ . Поэтому для  $\text{Fe}^{57}$  (рис. 19.6) в магнитной сверхтонкой структуре мёссбауэровской линии должно наблюдаться шесть компонент.

Сверхтонкое расщепление (19.18) содержит ядерный магнитный момент и магнитное поле  $H(0)$  электронной оболочки. Их нельзя определить отдельно только лишь из мёссбауэровского эксперимента. Ситуация аналогична случаю квадрупольного расщепления, которое определяется квадрупольным моментом ядра и градиентом электрического поля. Однако в случае магнитного сверхтонкого взаимодействия положение более благоприятно: во-первых, можно приложить внешнее магнитное поле и измерить изменение расщепления, а во-вторых, мёссбауэровские эксперименты можно дополнить изучением ядерного магнитного резонанса, который даёт сведения о магнитном моменте

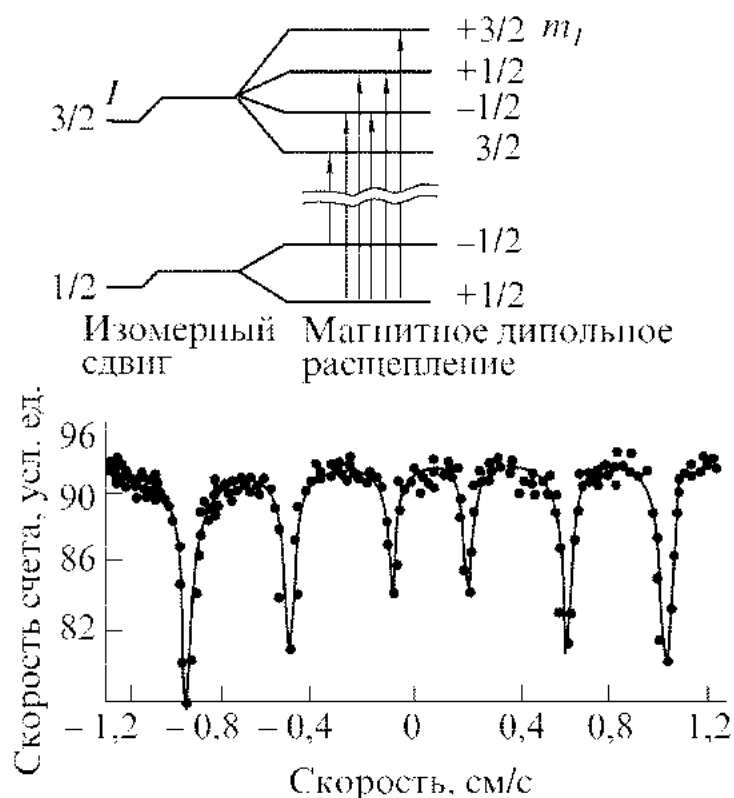


Рис. 19.6. Магнитное сверхтонкое расщепление ядерных уровней и мёссбауэровской линии  $\text{Fe}^{57}$  [16]

ядра в основном состоянии. Зная магнитный момент ядра в основном состоянии, можно по сверхтонкому расщеплению мёссбауэровской линии определить магнитное поле на ядре  $H(0)$  и магнитный момент ядра в возбуждённом состоянии.

О природе магнитного поля на ядре мы уже говорили в гл. 16. Там упоминались два различных вклада в эффективное поле на ядре: поле  $H_L$ , создаваемое орбитальным моментом электронной оболочки, и поле  $H_S$ , создаваемое дипольным взаимодействием ядра со спином собственного атома. Отметим ещё один механизм, вносящий вклад в эффективное поле на ядре. Речь идёт о контактном взаимодействии Ферми, о непосредственном взаимодействии  $s$ -электронов с ядром. Эта часть эффективного магнитного поля на ядре записывается в виде

$$H_F = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \sum_n [\rho_{n\uparrow}(0) - \rho_{n\downarrow}(0)], \quad (19.19)$$

где  $\rho_{n\uparrow}(0)$ ,  $\rho_{n\downarrow}(0)$  — плотность на ядре  $s$ -электронов  $n$ -й оболочки со спинами, направленными параллельно и антипараллельно внешнему магнитному полю (или вектору намагниченности в магнитоупорядоченном кристалле). Даже для  $s$ -оболочки, заполненной полностью, различие  $\rho_{n\uparrow}(0)$  и  $\rho_{n\downarrow}(0)$  существует, если атом имеет частично заполненную оболочку ( $3d$  или  $4f$ ). Обменное взаимодействие  $d$ -электронов со спином вверх и  $s$ -электрона со спином вверх приводит к притяжению, а в случае  $s$ -электрона со спином вниз — к отталкиванию. В результате  $\rho_{n\uparrow}(0)$  и  $\rho_{n\downarrow}(0)$  оказываются различными и создается поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми.

Отметим, наконец, что хорошо разрешимая магнитная сверхтонкая структура мёссбауэровского спектра обычно наблюдается лишь в магнитоупорядоченных (ферро-, ферри- или антиферромагнитных) веществах. Хотя поле на ядре создаётся электронными оболочками собственного атома, при магнитном разупорядочении сверхтонкая структура гамма-резонанса исчезает. Последнее обусловлено тем, что в парамагнитных кристаллах время спин-решёточной релаксации как правило намного короче, чем время  $\tau$  жизни возбуждённого состояния ядра. Поэтому за время  $\tau$  эффективное поле на ядре в случае магнитоупорядоченных (парамагнитных) кристаллов усредняется так, что его среднее значение равно нулю. Однако это не обязательное правило. Так, например, удалось наблюдать сверхтонкую структуру мёссбауэровского спектра  $\text{Fe}^{57}$ , введённого в диамагнетик  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16, 248].

### § 19.5. Экспериментальные методы исследования эффекта Мёссбауэра

Современные установки для изучения резонансного поглощения гамма-квантов в твёрдом теле внешне мало похожи на первую установку Мёссбауэра. Однако принципиальная схема постановки опыта и основная методическая идея Мёссбауэра о модуляции энергии излучаемых (поглощаемых) гамма-квантов с помощью доплеровского смещения, обусловленного движением с заданной скоростью источника относительно поглотителя (см. § 19.3), используются и во всех нынешних мёссбауэровских спектрометрах. Последние различаются лишь способом осуществления доплеровского сдвига энергии линии излучения относительно линии поглощения. Все известные мёссбауэровские спектрометры можно разбить на две большие группы: спектрометры, работающие в режиме постоянных скоростей; спектрометры, работающие в режиме переменных скоростей.

В спектрометрах первого типа относительное движение источника и поглотителя происходит с постоянной, строго фиксированной скоростью; измеряется число гамма-квантов, прошедших через поглотитель. Затем скорость относительного движения изменяется на небольшую величину и снова измеряется число прошедших гамма-квантов. Таким образом по точкам восстанавливается весь мёссбауэровский спектр.

В спектрометрах второго типа движение источника относительно поглотителя осуществляется со скоростью, изменяющейся во времени, например, линейно (параболическое смещение). В этом случае доплеровский сдвиг меняется от нулевого до максимального в течение одного цикла, и следовательно, за один цикл перемещения может быть полностью записан весь спектр. В таких спектрометрах необходимо использовать многоканальные анализаторы импульсов: каждый из большого числа каналов регистрирует импульсы, обусловленные прошедшими гамма-квантами, в момент достижения определённой скорости  $v_{\text{от}}$ .

Иными словами, многоканальный анализатор используется во временном режиме: его каналы включаются последовательно во времени со скоростью, контролируемой электронными часами. Синхронность между перемещением источника гамма-квантов и работой анализатора достигается периодически повторяющимся включением анализатора (один раз за каждый цикл движения) с помощью синхронизирующего импульса, вырабатываемого тем же генератором, что управляет и движением источника. Блок-схема и принцип работы спектрометра на переменных скоростях иллюстрируются рисунком 19.7, заимствованным, как и ряд предыдущих, из книги Вертхейма [16].

Спектрометры обоих типов обладают своими преимуществами и недостатками. Установки «на постоянных скоростях» позволяют с большей тщательностью детально исследовать участки спектра, что особенно существенно при изучении спектров со сложной структурой. Они

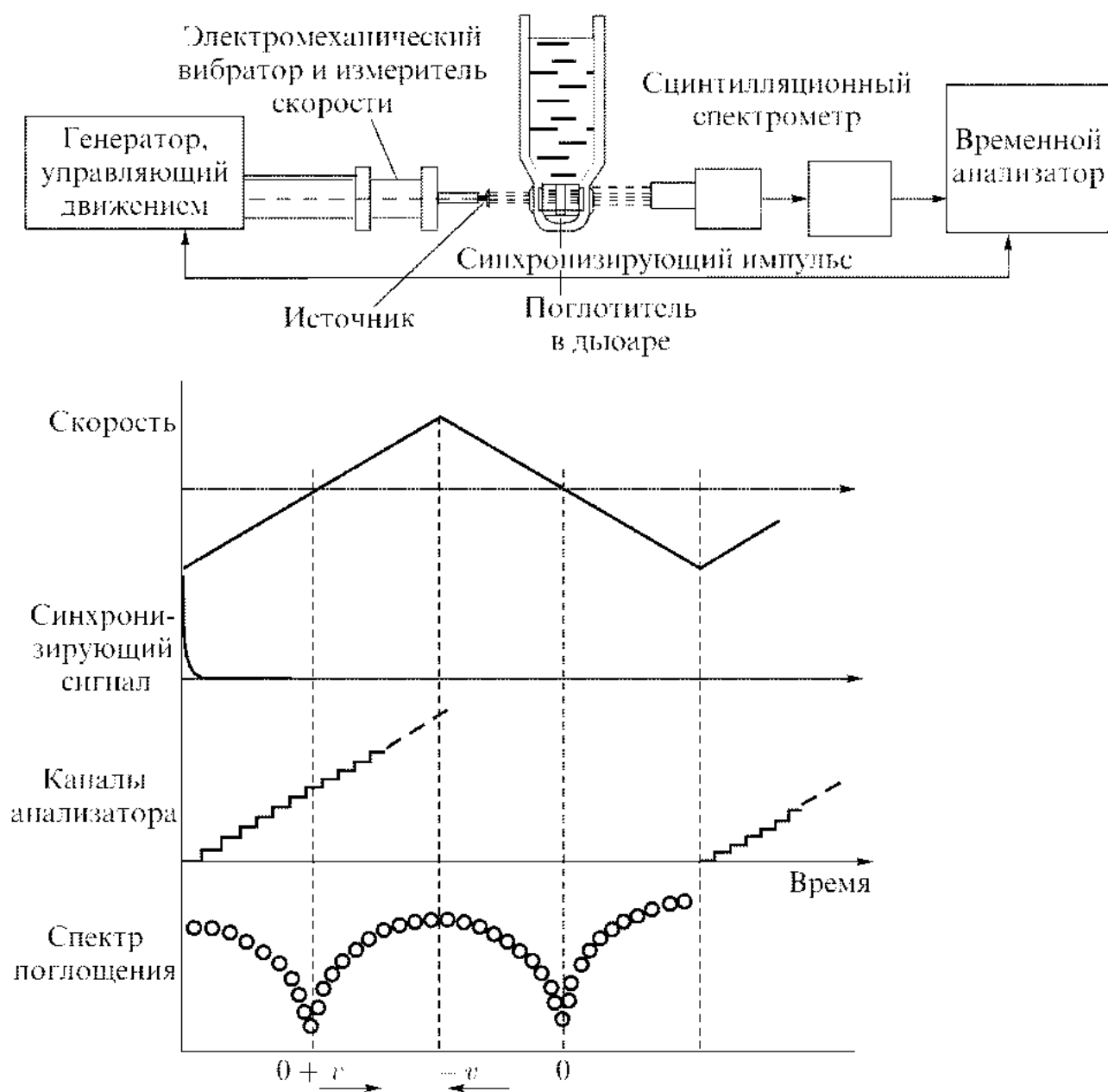


Рис. 19.7. Блок-схема и принцип работы мёссбауэровского спектрометра на переменных скоростях [16]

сравнительно дешёвы и просты в изготовлении. Однако поскольку процесс измерений по точкам весьма длителен, что само по себе является некоторым недостатком, мёссбауэровские спектрометры на постоянных скоростях предъявляют довольно жёсткие требования к стабильности электронной аппаратуры. Установки «на переменных скоростях» позволяют быстрее снимать спектр, они менее требовательны к стабильности аппаратуры. Однако они гораздо сложнее и дороже. В то же время они не позволяют детально исследовать слабые особенности структуры спектра, так как небольшие скорости, связанные с различного рода механическими (случайными) толчками, приводят к искажению того же порядка.

Для экспериментального изучения вопросов физики твёрдого тела чаще всего используются спектрометры, работающие в режиме постоянных скоростей. Рассмотрим наиболее простые и надёжные из них.

К указанному типу установок прежде всего относятся спектрометры, в которых для получения движения с постоянной скоростью применяются различные механические системы: вращающийся диск, системы с кулачками определённого профиля, системы с наклонной плоскостью и т. д. Блок-схема одного из таких спектрометров, разработанного во ФТИ низких температур АН УССР и в значительной мере воспроизводящего установку, описанную Н.Н. Делягиным [113], представлена на рис. 19.8. Эта установка использует кулачковый механизм.

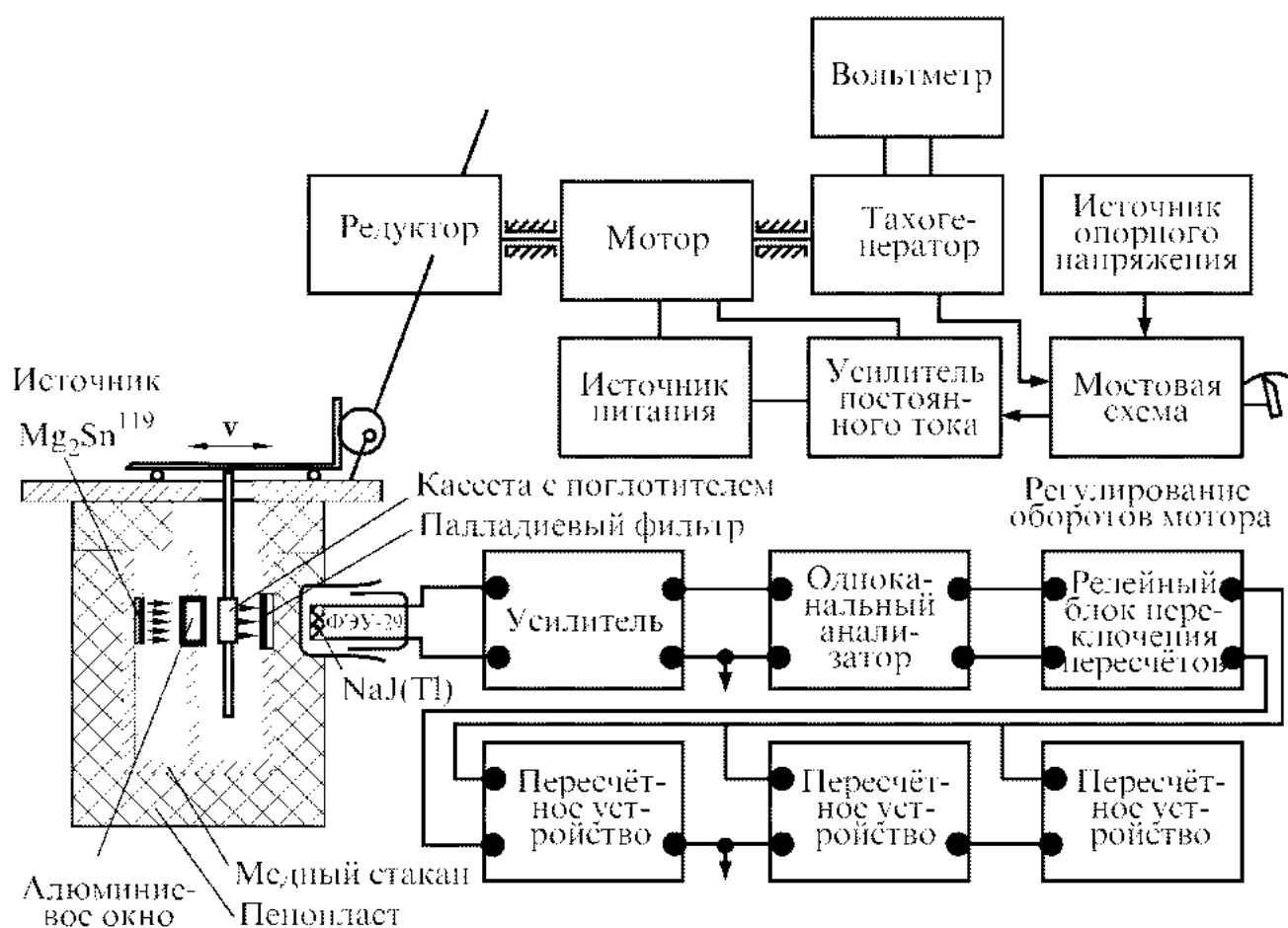


Рис. 19.8. Блок-схема мёссбауэровского спектрометра с механическим кулачковым модулятором



Скорость вращения кулачка, а следовательно, и линейная скорость поглотителя относительно источника гамма-квантов, плавно регулируется изменением напряжения питания электромотора. Для уменьшения числа оборотов используется редуктор. На одном валу с электромотором находится генератор, напряжение с которого сравнивается со стабилизированным опорным напряжением с помощью мостовой схемы. Напряжение рассогласования моста подаётся на усилитель постоянного тока, через мощные выходные триоды которого питается электромотор. Такая обратная связь позволяет поддерживать постоянным число оборотов мотора. Относительная величина скорости вращения мотора или линейная скорость движения поглотителя, регулируемая разбалансировкой мостовой схемы, измеряется вольтметром, подключённым к выходу тахогенератора. Источник и поглотитель находятся в разных отсеках одного и того же неподвижного криостата. Регистрация гамма-квантов, прошедших через образец-поглотитель, производится сцинтилляционным счётчиком с кристаллом NaI, легированным таллием. Фотовспышки сцинтиллятора регистрируются фотоумножителем (ФЗУ-29). Импульсы с фотоумножителя поступают на предусилитель и через катодный повторитель — на основной усилитель. С усилителя импульсы подаются на одноканальный амплитудный анализатор. Далее, в зависимости от направления движения поглотителя, импульсы распределяются на две пересчетные схемы. Интенсивность гамма-излучения, соответствующая нулевой скорости смещения поглотителя (излучателя), регистрируется третьей пересчетной системой, что позволяет вести постоянный контроль над стабильностью работы установки.

Основным недостатком описанного спектрометра, как и других установок, использующих механические системы модуляции энергии, является наличие вибраций, возникающих, как правило, при преобразовании вращательного движения в возвратно-поступательное. Уровень вибраций растёт с увеличением скорости, что приводит к ограничению диапазона скоростей, доступного для установок с механической модуляцией энергии гамма-квантов. Более удачными в этом отношении являются установки, основанные на электромеханических системах — вибраторах. Рассмотрим один из вариантов таких установок, разработанный в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова [88]. В этой установке используется вибратор на постоянных магнитах. Его схема представлена на рис. 19.9. Два цилиндрических постоянных магнита 4, 8 небольших размеров (наружный диаметр  $d_{\text{нар}} = 200$  мм, внутренний диаметр  $d_{\text{внут}} = 140$  мм, длина 120 мм) выполнены из сплава магнито. С помощью магнитопроводов 3, 5, 7, 9 из железа армоко они создают в кольцевых зазорах  $4 \times 10$  мм магнитное поле напряжённостью около 8 кЭ. В зазорах расположены катушки 2, 10, закреплённые на пружинах 1, 11 и жёстко связанные друг с другом штоком 6, на котором и крепится источник гамма-квантов. Чаще всего это пластинка из нержавеющей стали, в которую путём отжига в атмосфере водорода введены атомы  $\text{Co}^{57}$ .

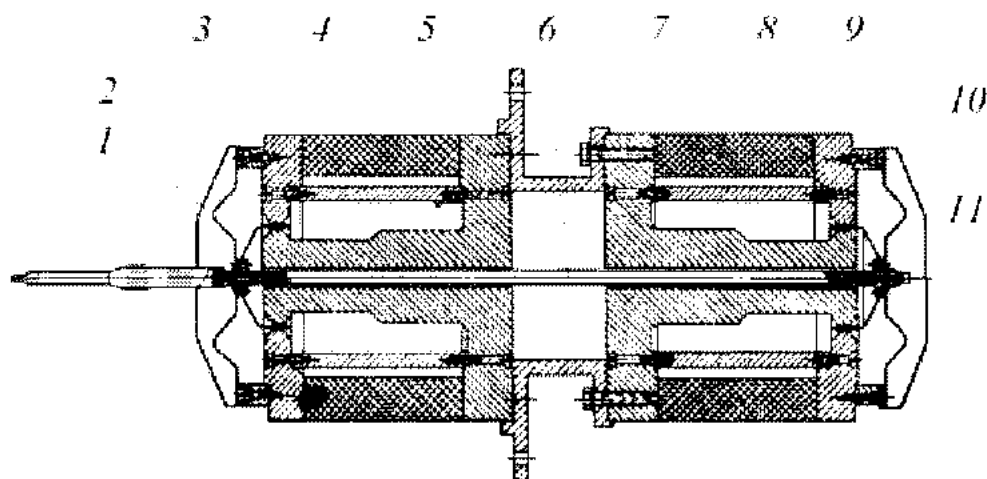


Рис. 19.9. Вибратор на постоянных магнитах [88]: 3, 5, 7, 9 — магнитопроводы; 4, 8 — цилиндрические постоянные магниты; 2, 10 — катушки; 6 — шток; 1, 11 — пружины

Упругая подвеска подвижной системы выполнена в виде плоских пружин из фосфористой бронзы, закреплённых на кольцевых обоймах.

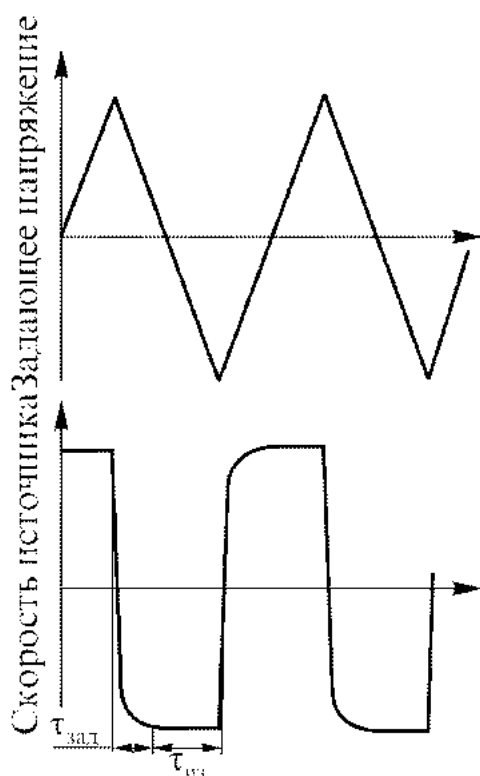


Рис. 19.10. Осциллограммы «раскачивающих» импульсов напряжения и скорости движения излучателя

Постоянство скорости движения обеспечивается подбором коэффициента упругости пружин и параметра демпфирования. Для уменьшения нерегулируемого демпфирования каркасы катушек делаются разрезными. Для наблюдения за скоростью штока на один из его концов намотана датчиковая катушка, сигнал с которой подаётся на осциллограф. Одна из секций этой катушки, нагруженная на переменное сопротивление, служит регулируемым демпфером. Такая регулировка обеспечивает выбор наилучшей формы импульса скорости в рабочих условиях. Осциллограммы импульсов напряжения низкочастотного генератора НГПК-3, подаваемых на задающую катушку и раскачивающих подвижную систему, приведены на рис. 19.10. Там же приведены осциллограммы импульсов скорости движения тока (а следовательно, и излучателя гамма-квантов), полученные с помощью измерительной катушки. Меняя амплитуду треугольных импульсов генера-

тора НГПК-3, изменяют скорость движения источника гамма-квантов, и таким образом получают возможность последовательно снять весь спектр. Блок-схема описываемой мёссбауэровской установки представлена на рис. 19.11. Пучок лучей от источника проходит через поглотитель и попадает на сцинтиллятор — кристалл NaI, активированный

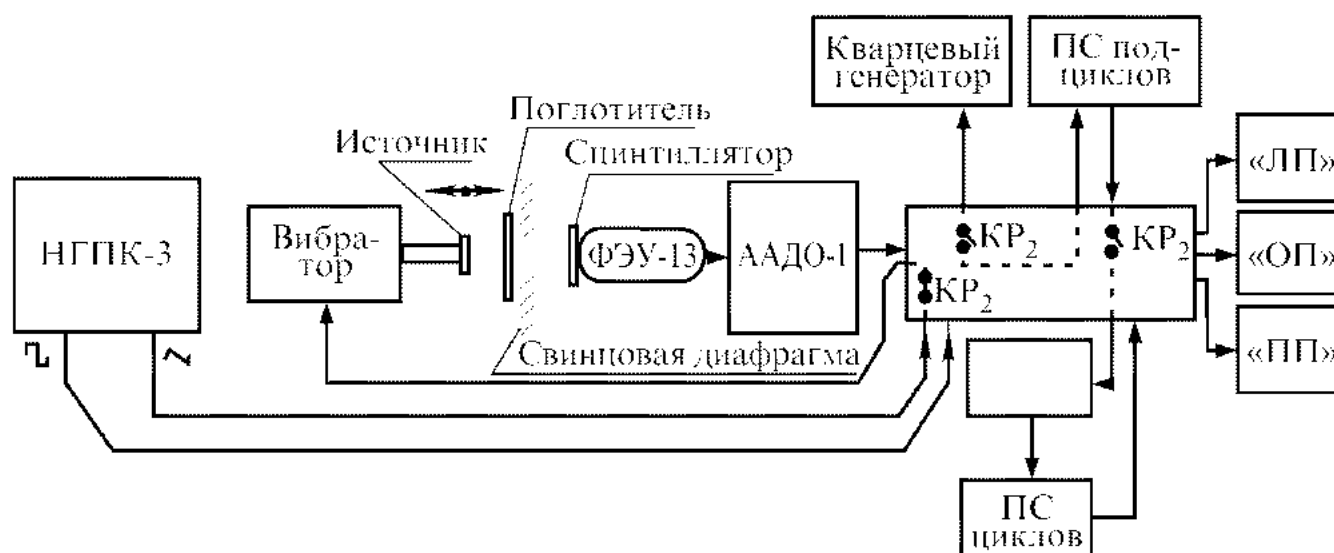


Рис. 19.11. Блок-схема мёссбауэровского спектрометра с электромеханическим вибратором, создающим движение излучателя гамма-квантов [88]

таллием. Вспышки сцинтиллятора в фотоэлектронном умножителе преобразуются в электрические импульсы, амплитуды которых коррелируют с энергией прошедших через поглотитель гамма-квантов, и поступают в одноканальный амплитудный анализатор ААДО-1. «Окно» анализатора открыто для мёссбауэровской линии источника гамма-квантов. Амплитудный спектр мёссбауэровской линии 14,4 кэВ показан на рис. 19.12. Импульсы с ААДО-1 распределяются блоком коммутации по трём счётным каналам: при движении источника к поглотителю считает одно пересчетное устройство («правое» пересчетное устройство — ПП), при движении от поглотителя — другое («левое» пересчетное устройство — ЛП), когда источник неподвижен — третье (ОП). Последнее необходимо для контроля стабильности работы спектрометра. Блок коммутации позволяет также «обрезать» участки нелинейной скорости источника. Это достигается путём задержки начала времени измерения в полупериодах (см. рис. 19.10). Принципиальную схему блока коммутации и подробный анализ его работы можно найти в статье [88].

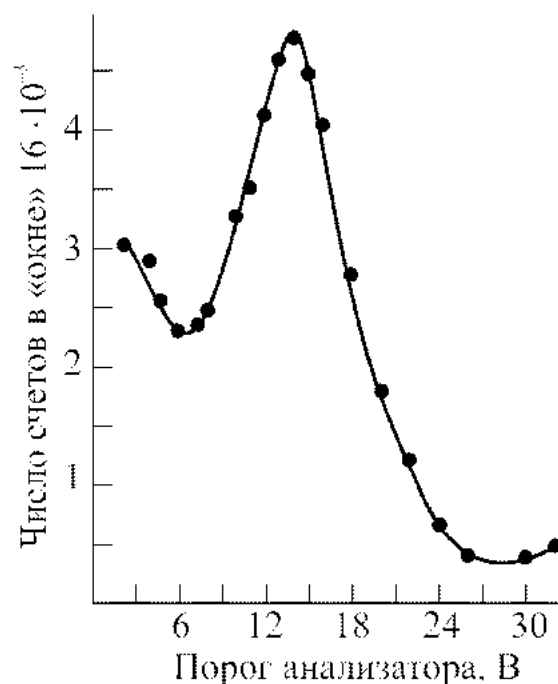


Рис. 19.12. Амплитудный спектр мёссбауэровской линии  $\text{Fe}^{57}$  (14,4 кэВ)

В заключение отметим, что почти все мёссбауэровские исследования, связанные с физикой твёрдого тела, требуют охлаждения образца-поглотителя, часто до очень низкой температуры. Охлаждение необходимо при изучении ферро- и антиферромагнитных веществ, при нахож-

дении времён релаксации и исследовании эффектов кристаллического поля. Нужную температуру получают, помещая образец в криостат, имеющий специальные окна для прохождения гамма-лучей. Такие окна изготавливаются из веществ с низким атомным номером (бериллий, алюминий).

## § 19.6. Результаты экспериментальных исследований магнитоупорядоченных кристаллов методом ядерного гамма-резонанса

Многие свойства магнитоупорядоченных кристаллов (в частности, ферритов) в большой степени зависят от химического состава и микроскопической структуры, определяемых способами их приготовления. Поэтому представляют интерес методы исследования микроскопических свойств этих материалов. Наиболее интересен ядерный гамма-резонанс (эффект Мёссбауэра). Изучение с помощью эффекта Мёссбауэра эффективных магнитных полей и градиентов электрических полей на ядрах различных ионов в ферритах, а также энергетических сдвигов спектров поглощения позволяет получать ценную информацию о симметрии окружения данного иона, характере перехода в упорядоченное состояние и электронной плотности на ядрах. Кроме того, по интенсивности линий мёссбауэровских спектров можно судить об относительном количестве ядер, находящихся в разных кристаллографических положениях, а это важно для синтеза ферритов с заранее заданными свойствами. К настоящему времени опубликовано более ста пятидесяти работ, посвящённых экспериментальному изучению резонансного поглощения гамма-квантов ядрами  $\text{Fe}^{57}$ ,  $\text{Sn}^{119}$ ,  $\text{Dy}^{161}$  и т. д. в ферромагнитных соединениях. Нами сделан краткий обзор и проведена систематизация результатов исследований методом эффекта Мёссбауэра ферритов со структурами граната, шпинели, гексагональной и псевдоперовскитной.

**1. Ферриты со структурой граната.** Ферриты-гранаты редкоземельных элементов и иттрия описываются общей формулой  $\{\text{M}_3^{3+}\}[\text{Fe}_2^{3+}](\text{Fe}_3^{3+})\text{O}_{12}$ , где  $\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ . Гранаты имеют объёмно-центрированную кубическую структуру типа  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Кислородная решётка образует три вида пустот (узлов). Пустоты внутри кислородных тетраэдров в каждой элементарной ячейке заняты двадцатью четырьмя ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , пустоты, образованные внутри кислородных октаэдров, — шестнадцатью ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а в так называемых додекаэдрических узлах расположены двадцать четыре иона  $\text{M}^{3+}$ . В приведённой формуле тетраэдрические, октаэдрические и додекаэдрические места ионов обозначены соответственно круглыми, квадратными и фигурными скобками. Для объяснения магнитных свойств ферритов-гранатов Неель предложил модель, согласно которой магнитные моменты ионов, находящихся в одинаковых кислородных окружениях, одинаково

направлены и образуют отдельную магнитную подрешётку. Косвенное обменное взаимодействие между различными подрешётками носит антиферромагнитный характер, а расположение намагниченностей этих подрешёток схематически изображается следующим образом:

додекаэдрическая   тетраэдрическая   октаэдрическая.

Изучение спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР) в ферритах-гранатах подтвердило наличие упорядочения магнитных моментов ионов железа. На рис. 19.13 показан типичный спектр резонансного поглощения гамма-квантов ядрами  $\text{Fe}^{57}$  в феррите-гранате. Данный

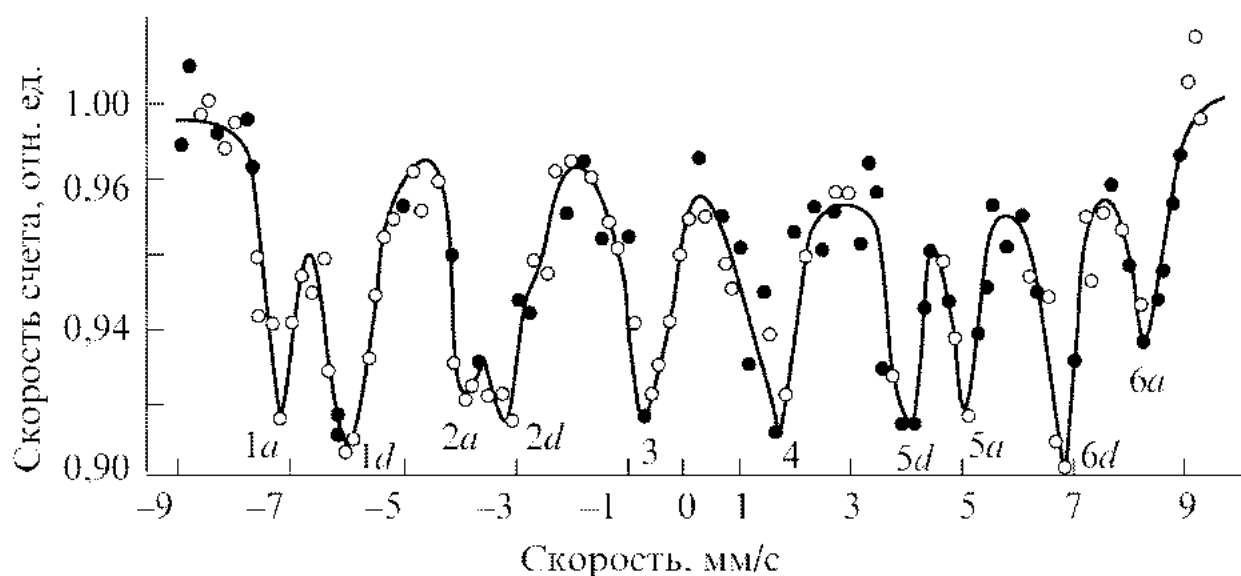


Рис. 19.13. Спектр резонансного поглощения гамма-квантов ядрами  $\text{Fe}^{57}$  в  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Скорость счёта импульсов — число вспышек кристалла-сцинтиллятора в секунду, пропорциональное числу прошедших через поглотитель гамма-квантов

спектр интерпретируется как наложение двух зеемановских картин от ядер, занимающих кристаллографически различные позиции в решётке. Так как на тетраэдрических местах ионов железа больше, чем на октаэдрических, более интенсивные линии спектра приписываются ядрам, находящимся на тетраэдрических местах.

В табл. 19.1 приведены взятые из различных источников данные о мёссбауэровском изучении ядер  $\text{Fe}^{57}$  в ферритах-гранатах. Из таблицы видно, что во всех гранатах для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в тетраэдрических узлах эффективные магнитные поля и изомерные сдвиги меньше, чем соответствующие параметры для ядер в октаэдрических узлах <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Здесь и далее приняты следующие обозначения:  $H_{\text{эф}}$  — эффективное магнитное поле на ядре;  $\Delta W_{\text{квэд}}$ ,  $\Delta W'_{\text{квэд}}$  — электрические квадрупольные расщепления основного и первого возбуждённого уровней ядра соответственно;  $\delta E$  — изомерный (химический) сдвиг относительно линии испускания источника;  $\delta E'$  — сдвиг центра тяжести спектра относительно линии испускания источника. Ссылки на оригинальные работы можно найти в обзоре [154].

Таблица 19.1

Феррит	T, К	Тетраэдрические узлы			Октаэдрические узлы		
		$H_{3ф}, \text{кЭ}$	$\Delta W'_{\text{квэд}}, \text{мм/с}$	$\delta E, \text{мм/с}^*)$	$H_{3ф}, \text{кЭ}$	$\Delta W'_{\text{квэд}}, \text{мм/с}$	$\delta E, \text{мм/с}^*)$
$Y_3Fe_5O_{12}$	300	390	—	$0,29 \pm 0,03$	490	—	$0,47 \pm 0,03$
	300	$390 \pm 10$	0	$0,35 \pm 0,10$	$485 \pm 10$	0	$0,55 \pm 0,10$
	85	$460 \pm 15$	0	$0,4 \pm 0,1$	$535 \pm 10$	$-0,1 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
	300	$392 \pm 5$	$0,78 \pm 0,15$	—	$474 \pm 7$	$0,94 \pm 0,19$	—
	575	0	$0,93 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,05$	0	$0,47 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,02$
$Sm_3Fe_5O_{12}$	300	$394 \pm 8$	—	—	$500 \pm 8$	—	—
$Eu_3Fe_5O_{12}$	77	479	—	—	551	—	—
	4	484	—	—	557	—	—
$Cd_3Fe_5O_{12}$	300	$381 \pm 10$	—	—	$478 \pm 10$	—	—
$Dy_3Fe_5O_{12}$	300	$395 \pm 15$	0	$0,5 \pm 0,1$	$485 \pm 20$	0	$0,6 \pm 0,1$
	85	$460 \pm 20$	0	$0,50 \pm 0,10$	$540 \pm 20$	$-0,1 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,10$
$Ho_3Fe_5O_{12}$	300	$399 \pm 7$	—	—	$485 \pm 7$	—	—
$Tu_3Fe_5O_{12}$	300	$389 \pm 20$	—	—	$471 \pm 20$	—	—
$Yb_3Fe_5O_{12}$	300	$389 \pm 8$	—	—	$497 \pm 20$	—	—
$Lu_3Fe_5O_{12}$	300	$396 \pm 7$	—	—	$485 \pm 7$	—	—
$Eu_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ : $x = 0,6$ $x = 2,4$ $x = 3,03$	4	477	—	—	544	—	—
	4	452	—	—	512	—	—
	4	436	—	—	509	—	—

\*) Изомерный сдвиг относительно линии испускания  $Co^{57}$  в нержавеющей стали.

Ватсон и Фримен предположили, что указанное различие эффективных магнитных полей может быть объяснено двумя механизмами: большей степенью ковалентности в тетраэдрических узлах и большим дипольным взаимодействием ядер в этих узлах с соседними [247]. Действительно, перекрытие электронных оболочек  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , т.е. примешивание к  $3d$ -оболочке  $\text{Fe}^{3+}$   $s$ -электронов, должно увеличивать положительный вклад в  $H_{\text{эф}}$  на ядре железа и уменьшать абсолютное значение поля [181].

Согласно рентгеновским данным расстояние между ионами кислорода и железа в тетраэдре равно  $1,88 \text{ \AA}$ , а между этими же ионами в октаэдре —  $2,00 \text{ \AA}$ . Понятно, что степень ковалентности химической связи иона  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдре с ближайшими ионами  $\text{O}^{2-}$  больше, чем в октаэдре, и  $H_{\text{эф}}^{\text{тет}} < H_{\text{эф}}^{\text{ок}}$ . В свою очередь, примешивание к  $3d$ -оболочке  $\text{Fe}^{3+}$  электронов увеличивает экранирование  $3s$ -электронов  $\text{Fe}^{3+}$   $3d$ -оболочкой и приводит к «размазыванию» волновой функции  $3s$ -электронов на ядре, тем самым уменьшая изомерный сдвиг. Указанное примешивание больше в тетраэдрическом узле, поэтому  $\delta E^{\text{тет}} < \delta E^{\text{ок}}$ .

Вследствие того что ионы железа в октаэдрических и тетраэдрических узлах решётки граната не имеют строго кубической симметрии окружения, на них действуют дипольные поля от соседних ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Эти поля различны, поскольку различно искажение кубической симметрии в неэквивалентных узлах, о чём свидетельствует большее квадрупольное расщепление для ионов в тетраэдрических узлах по сравнению с октаэдрическими. Поэтому дипольное поле на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической позиции больше, чем на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической позиции, а так как дипольный вклад в  $H_{\text{эф}}$  положителен,  $H_{\text{эф}}^{\text{тет}} < H_{\text{эф}}^{\text{ок}}$ . Вопрос о доле вкладов в величины эффективных магнитных полей на ядрах железа в ферритах-гранатах до сих пор остаётся открытым. Однако различие эффективных магнитных полей на ядрах железа в тетраэдрических и октаэдрических узлах, по-видимому, в значительной степени определяется различием характера химической связи в кристаллографически неэквивалентных позициях решётки. Здесь необходимо отметить экспериментальную работу Любутина и др. [140], в которой убедительно продемонстрирована малость дипольного вклада в эффективное магнитное поле. Авторы измеряли мёссбауэровское поглощение ядрами  $\text{Fe}^{57}$  в системе замещённых ферритов-гранатов  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) в диапазоне температур  $80 \div 600 \text{ K}$  (для  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$   $T_N = 550 \text{ K}$ ).

При возрастании  $x$  наблюдалось приблизительное постоянство квадрупольного расщепления для тетраэдрических и октаэдрических позиций. В то же время число магнитных ионов в октаэдрических узлах уменьшается, так как они замещаются ионами олова. Это должно уменьшать дипольное поле, создаваемое в тетраэдрической подрешётке октаэдрическими ионами, а следовательно, и разницу между полями

для тетраэдрических и октаэдрических мест. Однако согласно измерениям вплоть до  $x = 1,0$  различие между  $H_{\text{эф}}^{\text{тет}}$  и  $H_{\text{эф}}^{\text{ок}}$  остаётся постоянным несмотря на то, что для  $x = 1,0$  число ближайших соседних магнитных ионов, обуславливающих дипольное поле, уменьшается в два раза. Отсюда авторы заключают, что дипольные поля мало влияют на величину  $H_{\text{эф}}$ .

Как известно, при температурах, превышающих точки магнитного упорядочения редкоземельных ионов, обменное взаимодействие между ними и ионами железа мало. В интервале  $77 \div 800$  К значения  $H_{\text{эф}}$  на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  в различных ферритах-гранатах приблизительно одинаковы для соответствующих позиций железа (см. табл. 19.1). Эти

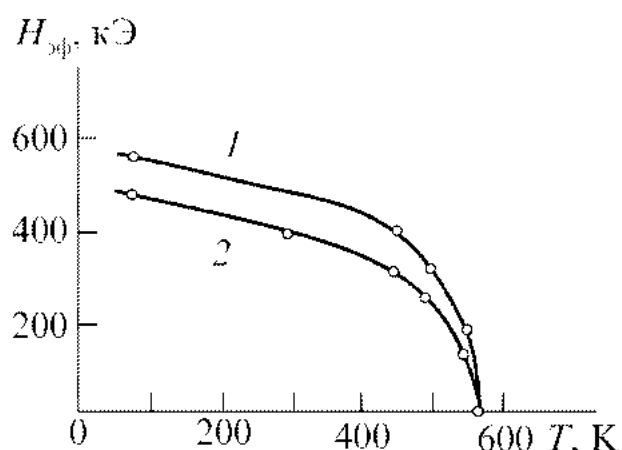


Рис. 19.14. Температурные зависимости эффективных магнитных полей на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  в октаэдрических (1) и тетраэдрических (2) позициях решётки  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [140]

данные являются однозначным подтверждением незначительности указанного обменного взаимодействия.

Измерения температурных зависимостей параметров мёссбауэровских спектров показали уменьшение  $H_{\text{эф}}$  с ростом температуры, причём ход зависимостей  $H_{\text{эф}}$  на ядрах тетраэдрических и октаэдрических узлов одинаков и подобен изображённому на рис. 19.14. Исследованиями незаменённых ферритов-гранатов иттрия и диспрозия подтверждён теоретический вывод о корреляции между эффективными магнитным полем на ядре же-

$$\frac{H_{\text{эф}}^{\text{тет}}(85 \text{ К})}{H_{\text{эф}}^{\text{тет}}(300 \text{ К})} = 1,16; \quad \frac{H_{\text{эф}}^{\text{ок}}(85 \text{ К})}{H_{\text{эф}}^{\text{ок}}(300 \text{ К})} = 1,11,$$

а из теоретических расчётов Потэнэ [225] отношений спонтанных намагниченностей подрешёток  $m$ , отнесённых к одному иону, вытекает

$$\frac{m_{\text{эф}}^{\text{тет}}(85 \text{ К})}{m_{\text{эф}}^{\text{тет}}(300 \text{ К})} = 1,17; \quad \frac{m_{\text{эф}}^{\text{ок}}(85 \text{ К})}{m_{\text{эф}}^{\text{ок}}(300 \text{ К})} = 1,08.$$

Это даёт возможность утверждать, что изменения величины  $H_{\text{эф}}$  на ядре коррелируют с флуктуациями магнитного момента электронов собственного атома.

При измерениях на поликристаллических образцах ферритов-гранатов (см. табл. 19.1) в пределах ошибок квадрупольное расщепление уровней ядра  $\text{Fe}^{57}$  ниже точки Нееля не наблюдается. Дело в том, что при одновременном существовании электрического квадрупольного и магнитного дипольного взаимодействий (электрическое взаимодей-



ствие во много раз меньше магнитного) измеряемое квадрупольное расщепление  $\Delta W_{\text{квад}}^{\text{из}}$  первого возбуждённого уровня ядра  $\text{Fe}^{57}$  зависит от угла между направлением эффективного магнитного поля, совпадающим с осью легчайшего намагничивания, и направлением оси симметрии градиента электрического поля (ГЭП). При этом

$$\Delta W_{\text{квад}}^{\text{из}} \approx \Delta W'_{\text{квад}} \frac{3 \cos \Theta - 1}{2},$$

где  $\Delta W'_{\text{квад}}$  — истинное квадрупольное расщепление ядерного уровня со спином  $3/2$ . В порошковом образце угол  $\Theta$  меняется от кристаллита к кристаллиту, пробегая все значения промежутка  $0 \div \pi$ . Последнее приводит к уширению линий поглощения, затрудняющему разрешение квадрупольного расщепления. В парамагнитной области, когда магнитное упорядочение отсутствует,  $\Delta W_{\text{квад}}^{\text{из}} = \Delta W'_{\text{квад}}$  и квадрупольное расщепление может быть разрешено, что и наблюдалось на  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  Любутиным и другими [140] при  $T = 575 \text{ K}$  ( $T_N = 550 \text{ K}$ ). Кроме того, измерения показали, что  $\Delta W_{\text{квад}}^{\text{тет}} > \Delta W_{\text{квад}}^{\text{ок}}$ . Авторы [140] связывают это с наличием в тетраэдрических узлах значительной доли ковалентности, так как расчёты  $\Delta W_{\text{квад}}$ , выполненные по модели точечных зарядов, не согласуются с экспериментом. Изомерные сдвиги, как видно из табл. 19.1, для всех ферритов с возрастанием температуры в пределах ошибок не меняются.

Интересны результаты исследований с помощью эффекта Мёссбауэра замещённых ферритов-гранатов. Данные свидетельствуют о том, что с ростом степени замещения ионов железа немагнитными ионами эффективные поля на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  как октаэдрической, так и тетраэдрической подрешётки уменьшаются (рис. 19.15). Это, судя по всему, обусловлено ослаблением обменного взаимодействия между октаэдрической и тетраэдрической подрешётками железа. Следует отметить, что замещение ионов железа в тетраэдрических узлах

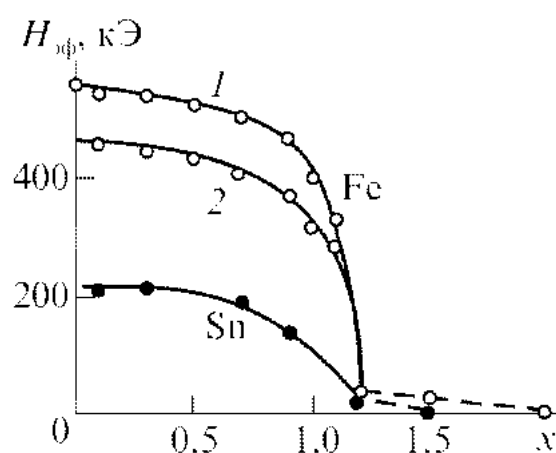


Рис. 19.15. Зависимости эффективных полей на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  и  $\text{Sn}^{119}$  в  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  от содержания олова [140]: октаэдрическая (1) и тетраэдрическая (2) подрешётки

$\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  ионами алюминия приводит к более резкому уменьшению эффективного магнитного поля на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  октаэдрической подрешётки по сравнению с полем на ядрах в тетраэдрических узлах [97]. В то же время при замещении ионов железа в  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  ионами олова характер зависимостей  $H_{\text{эф}}(x)$  для тетраэдрических и октаэдрических позиций железа одинаков. Изомерные сдвиги для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в обеих подрешётках  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  не зависят от  $x$  [140].

Это свидетельствует в пользу того, что прямое взаимодействие между  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  отсутствует.

Особый интерес представляет изучение замещённых ферритов-гранатов с целью выяснения природы эффективных магнитных полей, возникающих на ядрах немагнитных ионов. Так, при исследовании систем гранатов  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1,5$ ) на ядрах ионов  $\text{Sn}^{4+}$  обнаружены значительные по величине магнитные поля (более 200 кЭ). Согласно данным Ватсона и Фримена [247] возникновение  $H_{\text{эф}}$  на ядрах немагнитных ионов может быть обусловлено следующими механизмами: 1) «примешиванием»  $3d$ -электронов магнитного иона к заполненной оболочке немагнитного, которое должно приводить к «раскомпенсации» последней и давать вклад в  $H_{\text{эф}}$ ; 2) поляризацией немагнитного иона обменным полем магнитного, что «раскомпенсирует» внутренние  $s$ -электроны; в результате контактного взаимодействия Ферми на ядре возникает  $H_{\text{эф}}$ ; 3) поляризацией электронов проводимости немагнитного иона в магнитной матрице. Так как ферриты-гранаты указанных систем являются диэлектриками, третий механизм исключается. В свою очередь, согласно [110], изомерный сдвиг для ядер олова в  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  равен сдвигу для  $\text{Sn}^{119}$  в  $\text{SnO}_2$ , т. е. плотности электронов на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  в феррите и в  $\text{SnO}_2$  одинаковы. Следовательно, «примешивание»  $3d$ -электронов магнитного иона к заполненной оболочке иона олова отсутствует и первый механизм может быть исключён. Итак,  $H_{\text{эф}}$  на ядре  $\text{Sn}^{119}$  в оловозамещённых ферритах-гранатах обусловлено поляризацией электронного остова атома олова обменным полем  $3d$ -электронов магнитных ионов.

Для систем замещённых гранатов, в которых магнитные моменты додекаэдрической ( $c$ ) подрешётки равны нулю, обменное взаимодействие октаэдрической ( $a$ ) и тетраэдрической ( $d$ ) подрешёток будет приводить к «распариванию» электронов ионного остова олова, занимающего октаэдрические позиции. Поэтому возникающее на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  эффективное магнитное поле будет противоположно направлению намагниченности  $d$ -подрешётки и направлению суммарной намагниченности феррита-граната. В то же время поляризация ионного остова ( $a$ - $a$ )-обменным взаимодействием приведёт к индуцированию эффективного поля противоположного знака по отношению к результирующей намагниченности. Так как ( $a$ - $d$ )-обменное взаимодействие сильнее ( $a$ - $a$ )-взаимодействия, результирующее  $H_{\text{эф}}$  на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  будет отрицательным.

В системах замещённых гранатов с отличным от нуля магнитным моментом  $c$ -подрешётки его направление совпадает с направлением намагниченности  $a$ -подрешётки. Следовательно, ( $c$ - $a$ )-обменное взаимодействие должно увеличивать положительный относительно результирующей намагниченности вклад в  $H_{\text{эф}}$ , т. е. уменьшать значение поля на ядрах олова по сравнению с рассмотренным случаем. Однако данные работ [96, 139] показали, что  $H_{\text{эф}}$  на ядрах олова в  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  такое же, как и в  $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ,

а значит,  $(c-a)$ -обменное взаимодействие очень мало. В оловозамещенном иттриевом феррите-гранате характер зависимостей от содержания олова эффективных полей на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  в октаэдрических и тетраэдрических позициях и на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  в октаэдрических позициях одинаков (см. рис. 19.15). Это говорит о том, что поля на ядрах олова обусловлены обменным взаимодействием соседних ионов  $\text{Fe}^{57}$  в тетраэдрических узлах по цепи обменной связи  $\text{Fe}_{\text{тет}}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}_{\text{ок}}^{4+}-\text{Fe}_{\text{тет}}^{3+}$ . Когда с ростом температуры эффективное магнитное поле на ядрах железа уменьшается, уменьшается и поле на ядрах олова. При переходе ионов железа в парамагнитное состояние  $H_{\text{эф}}$  на ядрах олова становится равным нулю. Интересным является результат, сообщённый в [139]: кривые температурных зависимостей на ядрах олова в различных гранатах  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ , обладающих точками компенсации, не имеют особенностей в этих точках. Авторы [139] полагают, что данное обстоятельство, возможно, вызвано малостью  $(c-a)$ -обменного взаимодействия.

Изомерные сдвиги для ядер  $\text{Sn}^{119}$  в оловозамещенных гранатах не зависят ни от концентрации олова, ни от температуры. О наличии квадрупольного взаимодействия говорит лишь уширение (примерно на 0,5 мм/с) линии поглощения гамма-квантов, наблюдаемое в парамагнитной области [96]. Заметить квадрупольное расщепление в ферри-магнитной области поликристаллических ферритов-гранатов так же, как и в случае ядер железа, невозможно.

Благодаря наличию спонтанной намагниченности подрешёток редкоземельных элементов в ферритах-гранатах удалось разрешить сверхтонкую структуру ядерных уровней ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . На ядрах этих элементов имеются значительные магнитные поля (табл. 19.2). Согласно выводам Ватсона и Фримена [247], в  $H_{\text{эф}}$  на ядрах ионов редкоземельных элементов основной вклад вносит незаможенный орбитальный момент  $4f$ -оболочки. Исключение составляют  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $4f$ -оболочки которых заполнены наполовину. Поля на ядрах этих ионов обусловлены поляризацией электронов ионного остова незаполненной  $4f$ -оболочкой.

Установлено, что с ростом температуры  $H_{\text{эф}}$  на ядрах редкоземельных элементов уменьшается в соответствии с уменьшением намагниченности редкоземельной подрешётки. При исследовании  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  обнаружено, что

$$\frac{H_{\text{эф}}(85\text{ K})}{H_{\text{эф}}(300\text{ K})} = 4,6 \pm 1.$$

Расчёт же Потэнэ [225] показал, что отношение намагниченностей подрешётки диспрозия при этих температурах должно быть равно 4. Удовлетворительное совпадение теоретического и экспериментального значений может служить доказательством пропорциональности эффективного магнитного поля на ядрах редкоземельной подрешётки намагниченности подрешётки. Согласно теоретическим расчётам [199] то же самое должно иметь место и для  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . С другой стороны,

результаты [221] приводят к выводу о том, что поведение намагниченности подрешётки самария в  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  существенно отличается от температурной зависимости  $H_{\text{эф}}$  на ядрах  $\text{Sm}^{149}$ . Авторы [221] объясняют это возможным «смешиванием» между кристаллическим полем и обменным взаимодействием первого возбуждённого состояния самария с основным состоянием. Подобное смешивание, согласно [221], больше влияет на намагниченность подрешётки самария, чем на  $H_{\text{эф}}$ , приводя к различию их температурных зависимостей.

Таблица 19.2

Феррит	Иссл. ядро	Источник	$H_{\text{эф}}$ , кЭ	$\Delta W_{\text{квэд}}^0$ , мм/с	$\Delta W'_{\text{квэд}}$ , мм/с	$\delta E$ , мм/с *)	$T'$ , К
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Sm}^{149}$	$\text{Eu}_2^{149}\text{O}_3$	$1550 \pm 250$	—	—	$-0,64 \pm 0,91$	16
			$1550 \pm 250$	—	—	—	20
			$1180 \pm 250$	—	—	—	80
			$780 \pm 150$	—	—	—	135
			$620 \pm 150$	—	—	—	160
			$340 \pm 100$	—	—	—	300
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{151}$	$\text{Gd}_2^{151}\text{O}_3$	$600 \pm 6$	—	—	—	0
			$670 \pm 100$	—	—	—	20
			$570 \pm 35$	$-21,8 \pm 9,1$	$-29,1 \pm 9,1$	$-1,6 \pm 2,3$	81
			—	$-1,6 \pm 1,4$	$-1,4 \pm 1,4$	$0,5 \pm 0,05$	90
			$335 \pm 20$	—	—	—	300
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Dy}^{161}$	$\text{Tb}^{160}$ в маг- незии	$8500 \pm 1100$	—	—	—	0
			$4850 \pm 600$	—	—	—	20
			$3300 \pm 400$	—	—	—	77
			$3500 \pm 550$	$10,9 \pm 2,7$	$8,2 \pm 2,7$	$0,73 \pm 0,91$	85
			$750 \pm 150$	1,8	1,8	$1,1 \pm 0,9$	300
			$720 \pm 200$	—	—	—	300
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Tb}^{169}$		400	—	—	—	90

\*) Изомерный сдвиг относительно линии испускания  $\text{Eu}^{151}$  в  $\text{EuF}_3$

По рентгенографическим данным редкоземельные ионы ферритов-гранатов находятся в центре кубов из восьми ионов кислорода, где электрическое поле кристалла имеет кубическую симметрию. И всё же на ядрах ионов редкоземельных элементов в гранатах имеются значительные градиенты электрических полей, что подтверждено рабо-

тами [172, 219, 220], в которых на ядрах  $\text{Eu}^{151}$  и  $\text{Dy}^{161}$  обнаружены квадрупольные расщепления (табл. 19.2).

Как следует из ряда теоретических расчётов [172, 199], последнее может быть обусловлено обменным взаимодействием редкоземельной подрешётки с подрешётками железа. Под его влиянием расщепляются вырожденные состояния  $4f$ -электронов, что приводит к некубическому распределению электронного заряда ионов редкоземельных элементов, т. е. к появлению градиента электрического поля за счёт орбитального вклада  $4f$ -оболочки. В [199] показано, что для  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  появляющийся в результате обменного взаимодействия орбитальный вклад  $4f$ -оболочки в ГЭП доминирует. Градиент электрического поля на ядре редкоземельного элемента полагают равным среднему от болыцмановского распределения градиентов, создаваемых ионами в состояниях с различными проекциями полного момента атома на ось  $z$  ( $I_z$ ) [179]. Поэтому ГЭП зависит от температуры, и эта зависимость подобна функции Бриллюэна. Найденное в эксперименте [179] отношение градиента поля при 85 К к градиенту при 300 К (больше 6) удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанным значением (8). Гилат и Новик [199] на основании предположения Баумингера с соавторами [172] о существенном влиянии обменного взаимодействия на ГЭП, действующий в гранате на ядро редкоземельного элемента, предсказывают корреляцию между температурными зависимостями намагниченности подрешётки европия и градиента электрического поля на ядрах  $\text{Eu}^{151}$  в  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Однако экспериментальных данных об измерении температурной зависимости электрического квадрупольного расщепления уровней ядер  $\text{Eu}^{151}$  пока нет. Что касается изомерных сдвигов для ядер редкоземельных элементов, то они не зависят от температуры.

Имеется лишь одна работа, [220], по замещённым гранатам, в которой методом эффекта Мёссбауэра изучались ядра редкоземельного элемента —  $\text{Eu}_3\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ . Из того факта, что ионы Ga занимают в гранатах преимущественно тетраэдрические узлы, и из характера изменения мёссбауэровского спектра с ростом концентрации галлия (рис. 19.16) её авторы заключают, что 88 % величины действующего на ионы  $\text{Eu}^{3+}$  обменного поля обусловлено первыми ближайшими ионами железа, а 12 % — ионами  $\text{Fe}^{3+}$  из третьей координационной сферы.

Из краткого рассмотрения имеющихся в настоящее время работ по исследованию редкоземельных ферритов-гранатов с помощью метода ядерного гамма-резонанса видно, что эффект Мёссбауэра позволяет изучать эффективные магнитные поля и градиенты электрических полей на ядрах, находящихся в кристаллографически различных положениях решётки. Совместное изучение эффективных магнитных полей и изомерных сдвигов в гранатах даёт возможность судить о типах химических связей между ионами в данных ферритах, а это особенно важно для понимания их физических свойств.

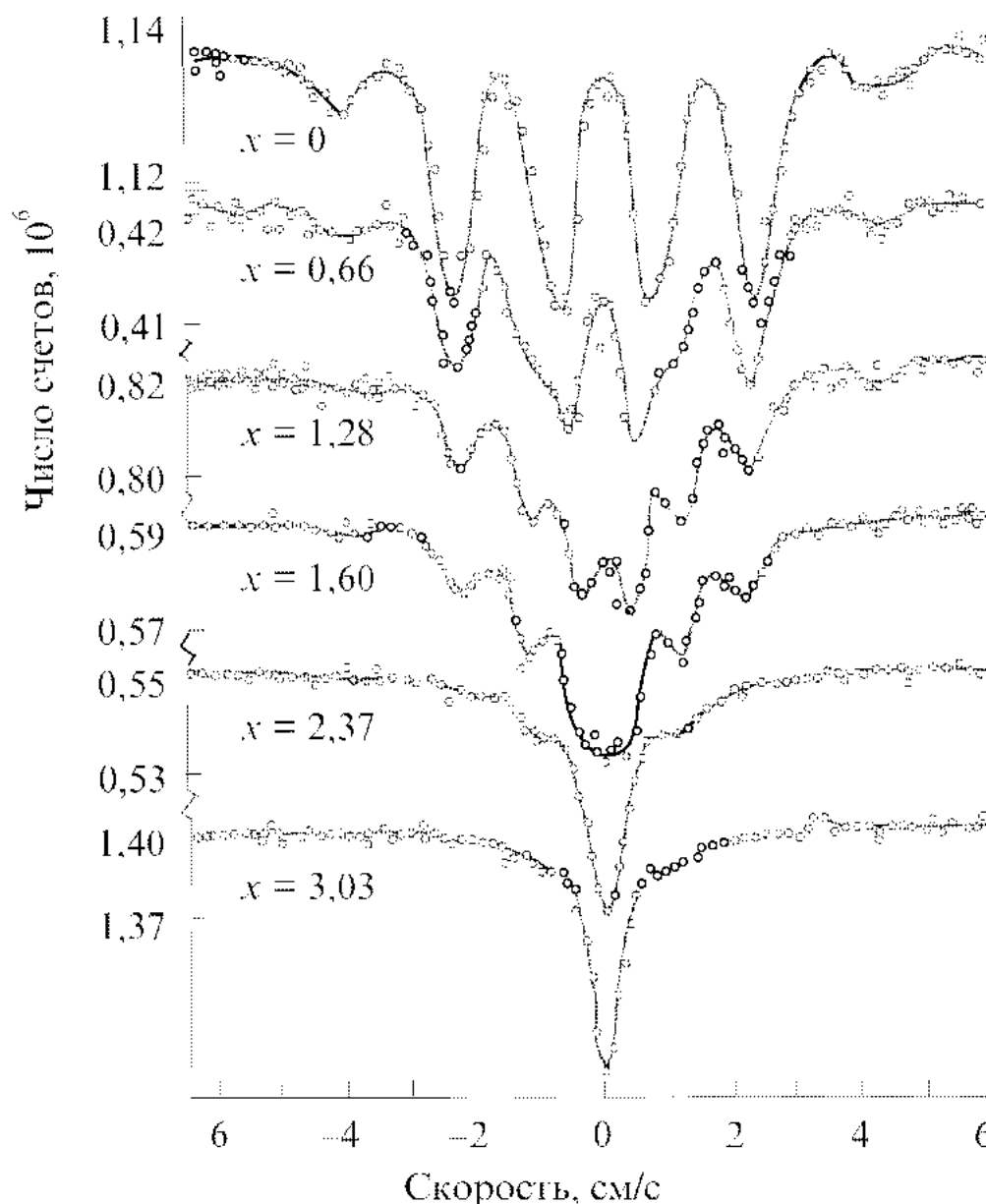


Рис. 19.16. Изменение мёссбауэровских спектров  $\text{Eu}^{151}$  в  $\text{Eu}_3\text{Ga}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  с изменением содержания Ga [220]

**II. Ферриты со структурой шпинели.** Здесь обсуждаются результаты исследований с помощью эффекта Мёссбауэра ферритмагнитных шпинелей. Рассматриваемые соединения кристаллизуются в кубическую структуру. Элементарная ячейка состоит из восьми октантов (рис. 19.17). Ионы кислорода, обозначенные на рисунке большими светлыми кружками, образуют гранецентрированную кубическую решётку, в элементарной ячейке которой имеется два вида пустот: 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические. Ионы металла занимают 8 тетраэдрических пустот и 16 октаэдрических (металлические ионы в тетраэдрических и октаэдрических пустотах обозначены соответственно малыми чёрными и светлыми кружками). Общая формула шпинелей имеет вид  $[\text{M}_{1-l}\text{Fe}_{1+l}](\text{M}_l\text{Fe}_{1-l})\text{O}_4$ , где тетраэдрические и октаэдрические узлы обозначены соответственно круглыми и квадратными скобками, — ион металла,  $l$  — «параметр обращенности»: шпинель с  $l = 1$  называется нормальной, с  $l = 0$  — полностью обращённой. Здесь мы систематизируем результаты мёссбауэровских исследований обращённых

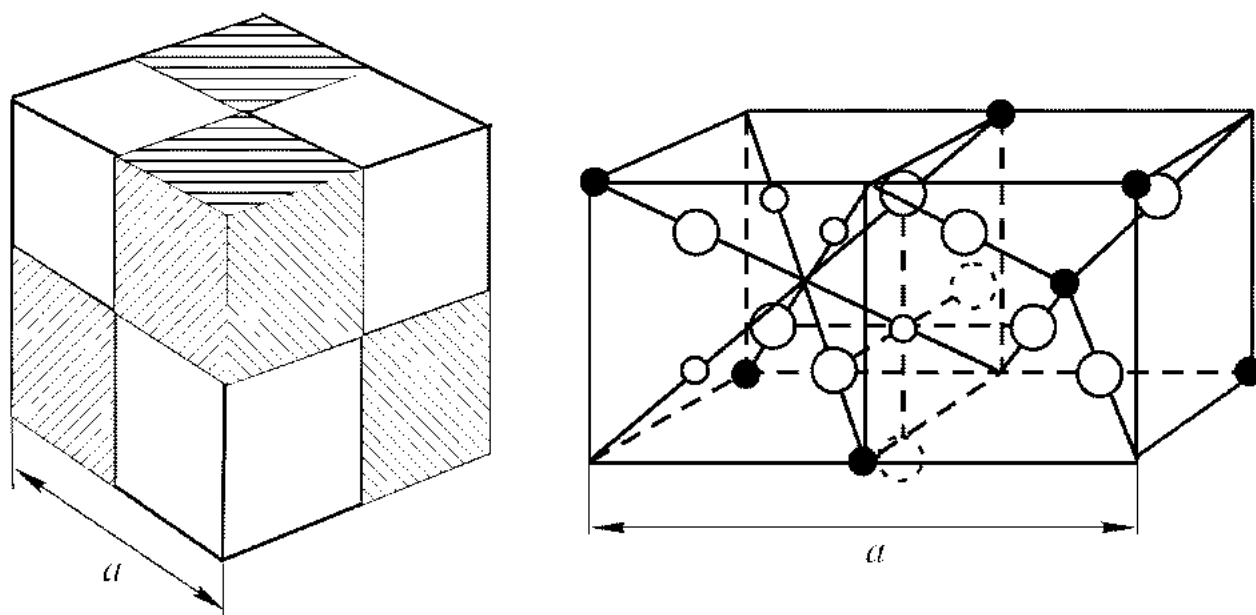


Рис. 19.17. Структура шпинели

шпинелей. Если вместо одного иона имеется комбинация нескольких разнородных металлических ионов, то шпинель называется смешанной. Без потери шпинелью ферромагнитных свойств часть ионов железа может быть замещена немагнитными ионами.

На рис. 19.17 изображена идеальная шпинельная структура. Однако в действительности кубическая структура нарушается деформацией, вызываемой ионами металлов. В ферритах-шпинелях тетраэдрические пустоты слишком малы для того, чтобы в них мог поместиться такой ион. В результате внедрения иона металла в тетраэдрическую пустоту её объём увеличивается вследствие одинакового смещения четырёх ионов кислорода от центра образуемого ими тетраэдра вдоль пространственных диагоналей куба. При этом окружение каждого иона в тетраэдрическом узле сохраняет кубическую симметрию, а симметрия октаэдрической позиции понижается, хотя кристалл в целом остаётся кубическим. За счёт увеличения размера тетраэдрической пустоты уменьшается размер октаэдрической, и разница между их объёмами становится малой. Последнее, в свою очередь, приводит к тому, что различие между параметрами мёссбауэровских спектров для ядер  $\text{Fe}^{57}$ , находящихся в неэквивалентных узлах, должно становиться меньше по сравнению с различием параметров спектров гранатов. Поэтому во многих экспериментах параметры мёссбауэровских спектров кристаллографически неэквивалентных ядер в шпинелях разделить не удавалось. Лишь применение аппаратуры с высокой разрешающей способностью дало возможность это осуществить.

1. *Простые шпинели.* В табл. 19.3 приведены результаты исследований простых ферромагнитных шпинелей, в которых удалось разделить параметры мёссбауэровских спектров для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в неэквивалентных узлах решётки, а также данные о  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , в спектрах ЯГР которых двух зеемановских структур пока не обнаружено.

В шпинелях, содержащих только трёхвалентные ионы железа, эффективные магнитные поля и изомерные сдвиги больше для ядер в октаэдрических узлах и меньше для ядер в тетраэдрических узлах. Это объясняется влиянием ковалентности.

Как и для всех магнитоупорядоченных веществ, в простых ферри-магнитных шпинелях  $H_{\text{эф}}$  на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  с повышением температуры уменьшается, становясь в точке Нееля равным нулю. Это объясняется тем, что с повышением температуры время спиновой релаксации становится всё меньше по сравнению со временем жизни возбуждённого ядерного состояния.

Квадрупольные расщепления в ферримагнитной области как правило не наблюдаются. В парамагнитной области они были обнаружены, и для ферритов, содержащих только ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , в пределах ошибок не зависят от температуры.

Уменьшение квадрупольного расщепления с ростом температуры, установленное для  $\text{TiFe}_2\text{O}_4$ , объясняется тем, что орбитальный уровень иона  $\text{Fe}^{2+}$  расщепляется в кристаллическом поле решётки и ГЭП на ядре  $\text{Fe}^{57}$  является средним от градиентов, создаваемых орбитальными подуровнями. Так как с повышением температуры заселённость верхних подуровней увеличивается, уменьшаются ГЭП на ядре и соответственно  $\Delta E'_{\text{квал}}$ . Сдвиг центра тяжести мёссбауэровского спектра шпинели уменьшается с возрастанием температуры. Это объясняется уменьшением температурного сдвига.

Из простых шпинелей наиболее сложны феррит марганца ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) и магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Вейсер и другие [251], изучая  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  методом эффекта Мёссбауэра, установили, что при 293 К его спектр поглощения представляет собой суперпозицию двух секстиплетов, соответствующие компоненты которых различны по интенсивности. Авторы приписали группу менее интенсивных линий ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях, а группу более интенсивных — ионам в октаэдрических позициях. При таких допущениях  $H_{\text{эф}}^{\text{тет}} = 470 \pm 25$  кЭ;  $H_{\text{эф}}^{\text{ок}} = 450 \pm 25$  кЭ. В более поздней работе, [234], для лучшего разделения и идентификации пиков ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в разных позициях проведены измерения во внешнем магнитном поле напряжённостью 17 кЭ, перпендикулярном к направлению пучка гамма-лучей. При этом магнитные моменты ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических узлах выстраиваются параллельно внешнему полю, а моменты ионов в тетраэдрических позициях — антипараллельно. В результате пики поглощения кристаллографически неэквивалентными ядрами сдвигаются во внешнем поле в противоположные стороны: пики, обусловленные ионами железа в октаэдрических узлах — в сторону меньших полей, пики от ионов, находящихся в тетраэдрических узлах — в сторону больших полей. Саватский и другие [234] так же, как и авторы [251], утверждают, что спектр с меньшей интенсивностью линий дают ядра  $\text{Fe}^{57}$ , находящиеся в тетраэдрических узлах, а спектр





с большей интенсивностью — ядра железа в октаэдрических узлах. Согласно [234]

$$H_{\text{эф}}^{\text{тст}} = 483 \pm 5 \text{ кЭ}; \quad H_{\text{эф}}^{\text{ок}} = 430 \pm 10 \text{ кЭ}.$$

Аналогичное ферриту марганца катионное распределение имеет магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Основное внимание при изучении магнетита с помощью эффекта Мёссбауэра было уделено доказательству гипотезы Вервея о существовании выше температуры 119 К быстрого обмена электронами между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , находящимися в октаэдрических позициях решётки. Баумингер и другие [174] исследовали  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $T = 300 \text{ К}$  и  $85 \text{ К}$ , т.е. при температурах выше и ниже точки структурного перехода. Полученные ими спектры показаны на рис. 19.18. Спектр при 300 К (рис. 19.18, а) представляет собой суперпозицию двух зеемановских

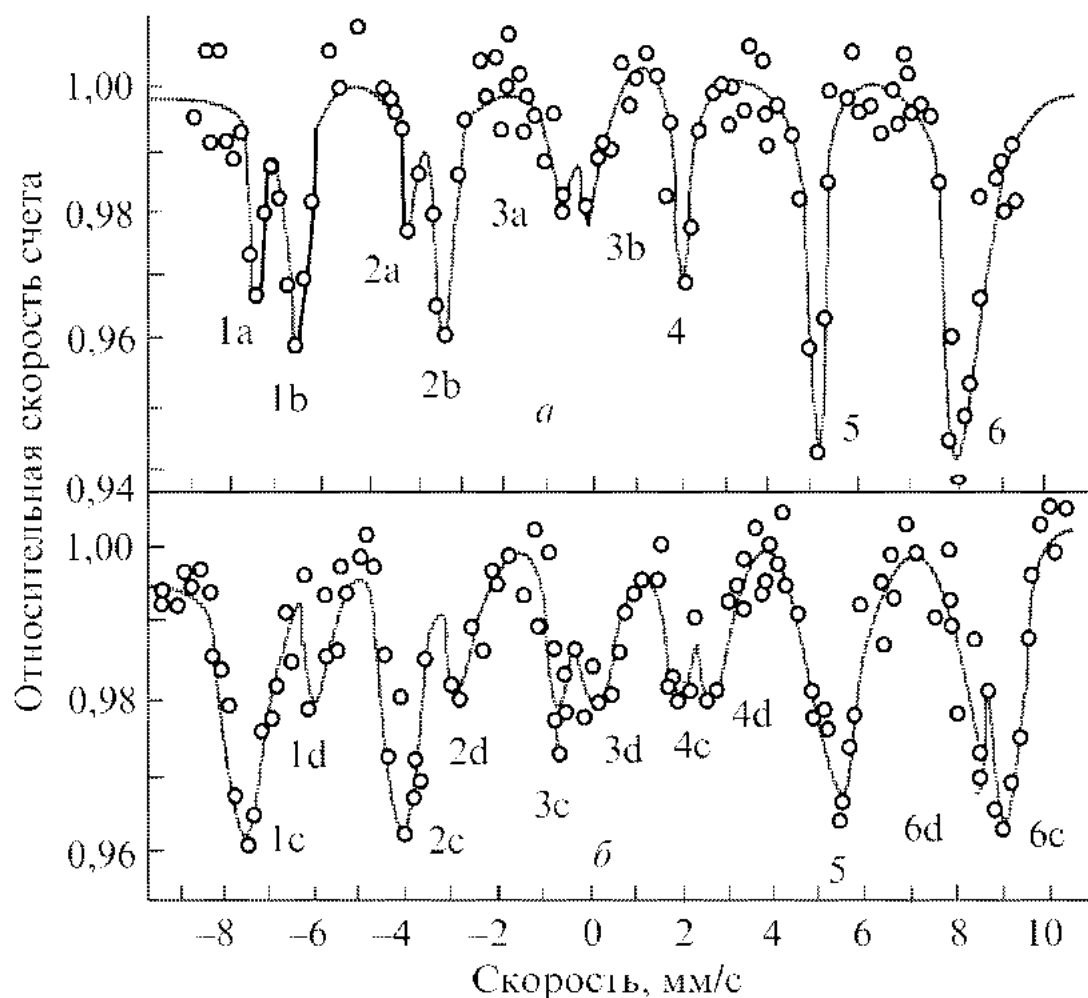


Рис. 19.18. Мёссбауэровские спектры  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $T = 300 \text{ К}$  (а) и  $T = 85 \text{ К}$  (б) [174]

картин. Линии 1а, 2а, 3а, 4, 5, 6 (дублеты 4, 5, 6 не разрешены) были приписаны ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических узлах, а линии 1б, 2б, 3б, 4, 5, 6 — ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических узлах. Второй секстиплет даёт меньшее значение  $H_{\text{эф}}$ , чем первый, а отношение интенсивностей сходных линий спектров а и б равно соответственно 1 : 2. Неразличимость полей на ядрах ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических узлах

авторы [174] объяснили быстрым обменом электронами между ионами железа. На рис. 19.18, б показан спектр, полученный Баумингером и другими при 85 К. Линии 1d, 2d, 3d, 4d, 5, 6d (дублет 5 не разрешён) приписываются ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрических позициях, а линии 1с, 2с, 3с, 4с, 5, 6с — ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Отношение интенсивностей спектра с большим расщеплением и спектра с меньшим расщеплением в этом случае составляет 2 : 1. Перераспределение интенсивностей спектров при переходе от температуры 300 К к температуре 85 К интерпретируется как подтверждение исчезновения сильного обменного взаимодействия  $\text{Fe}_{\text{тет}}^{3+} \xrightleftharpoons{\epsilon} \text{Fe}_{\text{ок}}^{2+}$  ниже 119 К.

Практически такие же данные приводятся и в более поздней работе японских авторов — [202] — с некоторыми различиями в значениях эффективных магнитных полей. В других исследованиях, проведённых при комнатной температуре, также получены сходные результаты (см. табл. 19.3). Данные рассмотренных работ показывают, что в случае магнетита при температуре ниже точки фазового перехода, при которой отсутствует быстрый электронный обмен между ионами железа в октаэдрических позициях, эффективные магнитные поля на ядрах  $\text{Fe}_{\text{тет}}^{3+}$  и  $\text{Fe}_{\text{ок}}^{2+}$  неразличимы. Недавние измерения, проведённые с использованием мёссбауэровского спектрометра высокой разрешающей способности [155], позволяют утверждать, что эффективные магнитные поля на ионах разных валентностей и в различных кристаллографических позициях решётки магнетита могут быть разрешены. Оказывается, в области температуры фазового перехода ( $120 \div 95$  К) спектр поглощения  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  представляет собой суперпозицию трёх земановских секстиплетов. Существенным является то, что наблюдавшийся ранее процесс перераспределения интенсивностей происходит не скачкообразно, а в относительно широком интервале температур ( $\sim 25^\circ$ ). Полученные результаты не противоречат модели, предложенной Вервеем.

2. *Смешанные и замещённые ферриты-шпинели.* Большое количество экспериментальных работ посвящено изучению методом эффекта Мёссбауэра смешанных и замещённых ферритмагнитных шпинелей. Эффективные магнитные поля на ядрах железа, находящихся в решётке в неэквивалентных положениях, удаётся разрешить. Следовательно, и в этом случае различие характера связи в неэквивалентных узлах решётки оказывается существенным. Установлено, что с возрастанием степени замещения ионов железа даже в одной подрешётке немагнитными ионами эффективные магнитные поля на ядрах железа уменьшаются. Как и для случая гранатов, это обусловлено тем, что немагнитные ионы ослабляют магнитоупорядочивающее действие подрешётки, в которой они находятся, на другую подрешётку. В свою очередь, последняя ослабляет своё магнитоупорядочивающее действие на подрешётку, в которой магнитные ионы железа замещаются немаг-

нитными. В результате  $H_{\text{эф}}$  на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях должно уменьшаться с увеличением содержания немагнитных ионов.

Характеры температурных зависимостей эффективных магнитных полей на ядрах железа в рассматриваемых ферритах и простых шпинелях аналогичны.

Исследования ферритов  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , обладающих точками компенсации, показали, что на кривых  $H_{\text{эф}}(T)$  в точках магнитной компенсации подрешёток никаких особенностей не наблюдается. Последнее обусловлено тем, что поле  $H_{\text{эф}}$  полностью определяется намагниченностью той подрешётки, на ядрах которой измеряется  $H_{\text{эф}}$ , т.е. не содержит слагаемого, пропорционального суммарной намагниченности.

Интересные результаты получены в работах по магний–марганцевым и литий–хромовому ферритам. В их случае при комнатной температуре эффективные поля на кристаллографически различных ядрах железа разрешаются, в то время как при температуре жидкого азота этого достигнуть не удаётся, хотя никаких структурных (и других) переходов в данном интервале температур быть не должно. Такого рода наблюдения не единственны, но в настоящее время ещё не интерпретированы. Измерения на смешанных Mg–Mn ферритах,  $(\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4)$  и  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  показывают, что изомерный сдвиг в пределах ошибок не зависит от степени замещения ионов железа. Отсюда следует вывод о стабильности конфигурации электронного остова ионов железа по отношению к процессу уменьшения концентрации железа в феррите. Поведение  $\Delta E'_{\text{квал}}$  и зависимость сдвига центра тяжести спектра от температуры для смешанных ферритов–шпинелей такое же, как и для простых. Любопытные результаты получены в работе [242]. Измерялись квадрупольные расщепления и изомерный сдвиг для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в германий-замещённом медном феррите  $(\text{Cu}_{1,2}\text{Ge}_{0,2}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4)$ . Данное соединение при температуре выше 703 К имеет кубическую структуру, ниже — тетрагональную. Оказалось, что квадрупольное расщепление не меняется в точке фазового перехода. Это говорит о малой величине вклада в градиент электрического поля от тетрагонального искажения кристаллического поля по сравнению с вкладом от тетрагональной составляющей ГЭП на ядре железа в октаэдрической позиции.

**III. Ферриты с гексагональной и псевдоперовскитной структурами.** Значительно более сложные по своей кристаллической структуре гексагональные ферриты исследовались с помощью эффекта Мёссбауэра только в работах [244, 246, 253]. В них изучались соединения так называемого типа «М» ( $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ , где  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) со структурой естественного минерала магнетоплюмбита ( $\text{PbAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Fe}_{7,5}\text{O}_{19}$ ). Эта структура показана на рис. 19.19.

В соединениях  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  12 ионов  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в пяти кристаллографически различных пустотах кислородной решётки: два иона — в тетраэдрических узлах (T), один — в центре тригональной бипирамиды из пяти ионов кислорода (D), два — в октаэдрических уз-

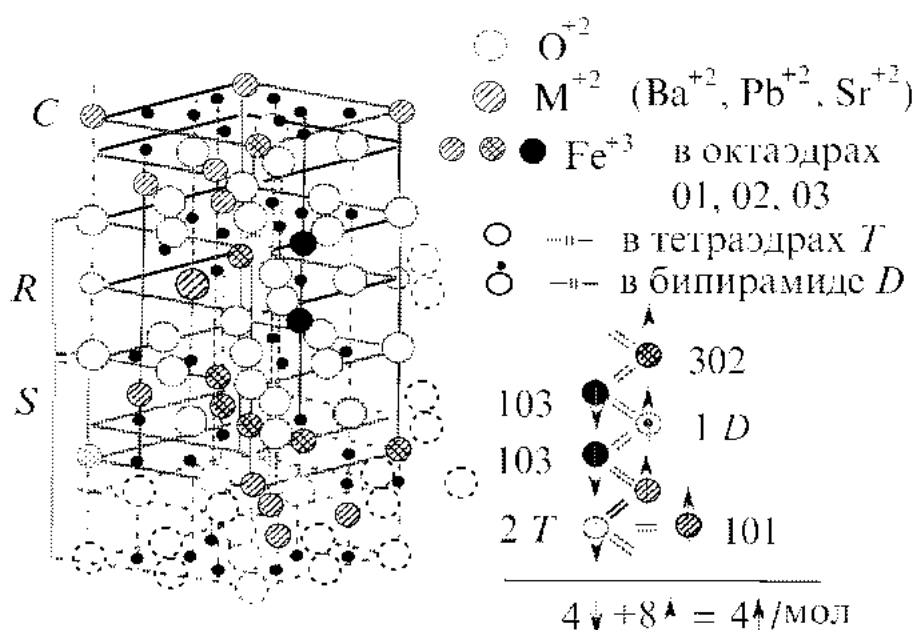


Рис. 19.19. Структура гексагонального феррита типа «М»

лах гексагонального блока  $R$  (03), шесть — в октаэдрических узлах шпинельного блока  $S$  (02), один — в октаэдрическом узле «между» блоками  $R$  и  $S$  (01). Ферромагнетизм соединений с гексагональной структурой обусловлен «сверхвзаимодействием» соседних ионов  $Fe^{3+}$  через посредство  $2p$ -электронов промежуточных ионов кислорода.

В работах [219, 246] удалось разрешить четыре сверхтонкие поля на ядрах ионов железа в ферритах  $BaFe_{12}O_{19}$  и  $SrFe_{12}O_{19}$ . Спектры от ядер, находящихся в тетраэдрических узлах и октаэдрическом узле 01, пока не разрешены. Установлено, что  $H_{эф}$  на неэквивалентно расположенных ядрах  $Fe^{57}$  уменьшается с ростом температуры (рис. 19.20). Как видно из рисунка, при  $T = 330$  К эффективное поле на ядрах  $Fe^{57}$  в бипирамиде  $D$  равно полю на ядрах  $Fe^{57}$  в узле 02. Отсутствие достаточного числа мёссбауэровских данных о гексагональных ферритах не позволяет объяснить обнаруженное уравнивание значений  $H_{эф}^D$  и  $H_{эф}^{02}$ . Температурная зависимость намагниченности насыщения  $BaFe_{12}O_{19}$  при 330 К не имеет никаких особенностей. Как для шпинелей и гранатов,  $H_{эф}$  на ядрах ионов  $Fe^{3+}$ , магнитные моменты которых образуют одну подрешётку, определяется лишь намагниченностью этой подрешётки [246]. Естественно предположить малую величину  $H_{эф}$  на ядрах в узлах  $D$  с пятикратной координацией (для  $SrFe_{12}O_{19}$  при  $T = 200$  К  $H_{эф} \approx 425$  кЭ), обусловленной высокой степенью ковалентности связи иона  $Fe^{3+}$  в этом узле с ближайшими ионами  $O^{2-}$ . Интересно, что значения  $H_{эф}$  в  $SrFe_{12}O_{19}$  совпадают с соответствующими значениями полей для  $BaFe_{12}O_{19}$ . Различие заключено в меньших (на 2%) величинах  $H_{эф}$  на ядре  $Fe^{57}$  в тригональной бипирамиде.

В отличие от ферритов со структурами граната и шпинели, в исследованных соединениях с гексагональной структурой в ферромагнитной области наблюдались вполне ощутимые квадрупольные расщепления (рис. 19.20). Необычно большие для трёхвалентного железа квадр-

полные расщепления обнаружены для  $\text{Fe}^{57}$  в тригональной бипирамиде  $D$ . Так, для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при  $T = 300$  К  $\Delta W'_{\text{квад}} \approx 2,3$  мм/с. Это является следствием весьма большого тригонального вклада в ГЭП на ядре  $\text{Fe}^{57}$  в  $D$ -узле. С повышением температуры  $\Delta W'_{\text{квад}}$  незначительно уменьшается по линейному закону (рис. 19.20), а у остальных ядер железа практически не зависит от температуры. Полностью

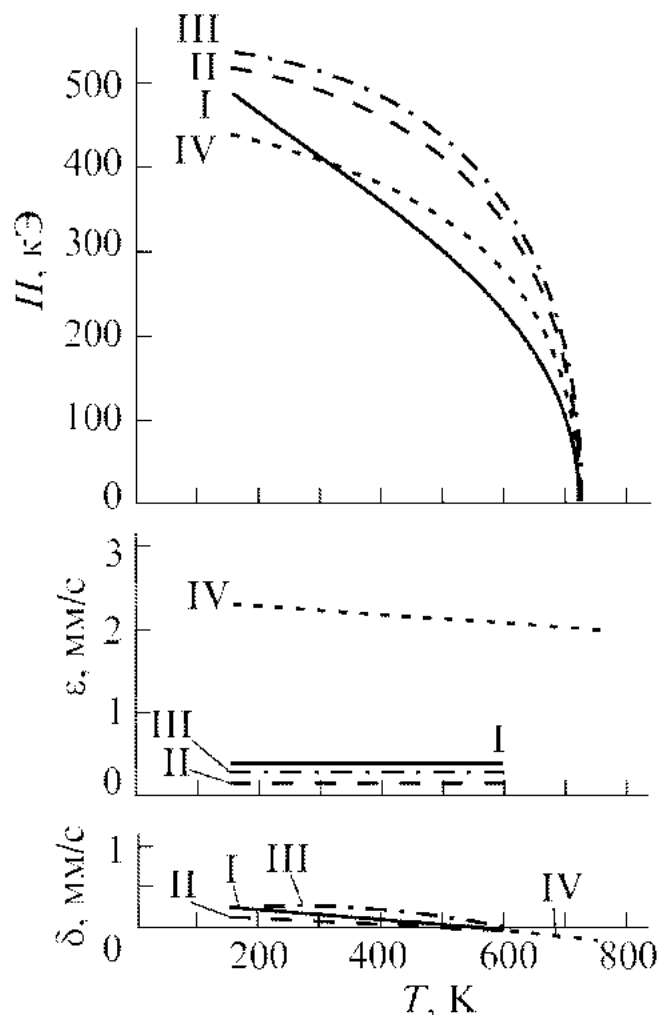


Рис. 19.20. Температурные зависимости параметров мёссбауэровских спектров  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  для  $\text{Fe}^{57}$  в узлах 02 (I); в тетраэдрических узлах и узле 01 (II); в октаэдрической позиции 0,3 (III); в бипирамиде  $D$  (IV)

чем меньше радиус иона  $M$ . Ионы железа занимают октаэдрические узлы решётки. В элементарной ячейке ортоферритов содержится четыре молекулы  $M\text{FeO}_3$ . Спины ионов железа в каждой элементарной ячейке можно разбить на две магнитные подрешётки. Ферромагнетизм ортоферритов обусловлен не различием магнитных моментов подрешёток, а, согласно [162], их неколлинеарным расположением. Эта неколлинеарность вызвана, по-видимому, так называемым антисимметричным обменным взаимодействием между подрешётками железа. Предсказанное теорией расположение магнитных моментов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  подтверждено измерениями дифракции нейтронов.

влияние температуры на градиенты электрических полей в местах расположения ядер железа в гексагональных ферритах может быть выяснено при исследовании квадрупольных расщеплений в парамагнитной области. Представляет интерес проведение мёссбауэровских экспериментов с ферритами, содержащими лантан, поскольку в этом случае часть ионов железа переходит в двухвалентное состояние. Как следует из экспериментов с  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , сдвиги центров тяжести мёссбауэровских спектров уменьшаются при возрастании температуры.

Среди окисных соединений редкоземельных элементов (и иттрия) существуют соединения, которые имеют формулу  $M\text{FeO}_3$ , где  $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ . Они носят название ортоферритов и имеют структуру типа перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ) с ромбическими искажениями (рис. 19.21). Степень искажения тем больше,

По резонансному поглощению гамма-квантов ядрами  $\text{Fe}^{57}$  в ортоферритах обнаружено наличие единого эффективного магнитного поля. Этот результат означает, что различие эффективных полей на ядрах ионов одинаковой валентности обусловлено лишь различием их кристаллографических положений в решётке. К такому же выводу пришли и авторы [185, 186], которые обнаружили монотонное увеличение поля на ядре  $\text{Fe}^{57}$  с увеличением радиуса иона редкоземельного элемента, т.е. с уменьшением степени ромбического искажения решётки. Результаты измерений температурных зависимостей эффективных полей при температурах, намного превышающих точку магнитного упорядочения подрешётки редкоземельного элемента, говорят об одинаковом поведении  $H_{\text{эф}}$  и намагниченности насыщения  $I_s$  подрешётки железа. Например, для  $\text{ErFeO}_3$

$$\frac{H_{\text{эф}}(290 \text{ K})}{H_{\text{эф}}(77 \text{ K})} = \frac{I_s(290 \text{ K})}{I_s(77 \text{ K})} = 0,91,$$

а для  $\text{HoFeO}_3$

$$\frac{H_{\text{эф}}(290 \text{ K})}{H_{\text{эф}}(77 \text{ K})} = 0,89; \quad \frac{I_s(290 \text{ K})}{I_s(77 \text{ K})} = 0,93.$$

Последнее согласуется с тем, что взаимодействие редкоземельной и железной подрешёток в ортоферритах начинает проявлять себя лишь при очень низких температурах ( $1 \div 5 \text{ K}$ ). Поэтому можно предположить, что при значительно более высоких температурах редкоземельные ионы будут вести себя как в парамагнетике и эффективное поле на ядрах железа будет пропорционально магнитному моменту подрешётки железа. Для каждого ортоферрита эффективное поле на ядре вблизи точки Нееля (в интервале температур  $0,60T_N < T < 0,993T_N$ ) изменяется с изменением температуры по закону «одной трети»:

$$\frac{H_{\text{эф}}(T)}{H_{\text{эф}}(0)} = D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{1/3}, \quad \text{где } D - \text{постоянная.}$$

Несмотря на использование мёссбауэровских спектрометров высокой разрешающей способности, в ферромагнитной области ортоферритов квадрупольного расщепления уровней ядер  $\text{Fe}^{57}$  обнаружить не удалось. Это говорит о малости квадрупольных взаимодействий по сравне-

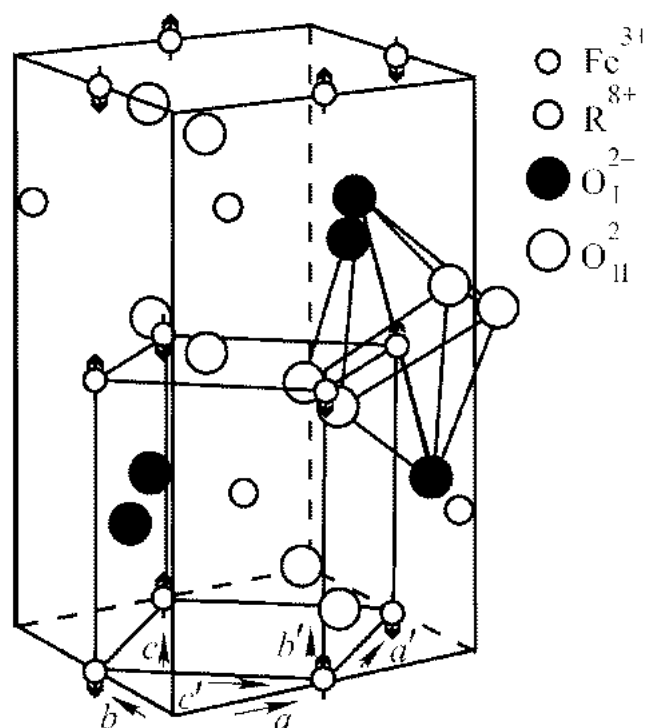


Рис. 19.21. Структура ортоферритов

нию с магнитными в области магнитного упорядочения. Установлено, что с возрастанием температуры сдвиг центра тяжести мёссбауэровского спектра ортоферрита уменьшается. Линейный ход зависимости от температуры согласуется с теоретическими расчётами изменения температурного сдвига, обусловленного квадратичным эффектом Доплера.

При исследовании ядер  $\text{Er}^{166}$  в  $\text{ErFeO}_3$  Видеманн и Зинн [249] получили ниже точки упорядочения подрешётки эрбия (4,3 К) необычные, «размазанные» спектры. «Размазывание» спектра  $\text{ErFeO}_3$  при температурах ниже 4,3 К может быть объяснено эффектами спиновой релаксации между подуровнями, расщеплёнными обменным взаимодействием ионов Er. Для возникновения заметного влияния спиновой релаксации на мёссбауэровский спектр достаточно, чтобы её время было порядка обратной величины частоты прецессии спина ядра, а расщепление обменным взаимодействием — порядка тепловой энергии. Можно ожидать, что последующие эксперименты обнаружат указанный эффект и в других ферромагнитных соединениях.



# СТАЦИОНАРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ

## § 20.1. Нейтронографические исследования магнитоупорядоченных кристаллов и типы их магнитных структур

В случае ферромагнетиков наличие спонтанного макроскопического магнитного момента однозначно свидетельствует о магнитном упорядочении, а в случае антиферромагнетиков, у которых спонтанный магнитный момент отсутствует, нужны более непосредственные доказательства магнитного упорядочения. Экспериментальные данные о теплоёмкости и магнитных свойствах хорошо объясняются, если представить магнитную структуру антиферромагнетика как суперпозицию вставленных друг в друга ферромагнитных подрешёток. Однако такое представление долго существовало лишь как весьма вероятная гипотеза. Прямое экспериментальное подтверждение наличия магнитной структуры антиферромагнетиков было получено в 1949 г. Шуллом при изучении дифракционной картины рассеяния нейтронов [239]. Благодаря отсутствию заряда у нейтрона и наличию у него магнитного момента взаимодействие нейтронов с электронной оболочкой ионов, образующих кристалл, имеет магнитную природу. Интенсивность рассеяния нейтронов, обусловленная магнитным взаимодействием, оказывается сравнимой с интенсивностью их рассеяния на ядрах. Однако поскольку условия запрета для дифракционных пиков, соответствующих ядерному и магнитному рассеянию, различны, переход в магнитоупорядоченное состояние может сопровождаться появлением новых пиков на нейтронограммах. Это обстоятельство иллюстрируется рисунком 20.1, на котором приведены нейтронограммы  $\text{MnF}_2$ , полученные Эриксоном [193]. Пики (100) и (201) запрещены для рассеяния на ядрах, но разрешены для магнитного рассеяния, и поэтому появляются при переходе в антиферромагнитное состояние, хотя ячейка магнитной структуры совпадает с химической (рис. 20.2). В том же случае, когда период магнитной ячейки отличается от периода химической, появление дополнительных пиков на нейтронограммах магнитоупорядоченного кристалла очевидно. Так, на рис. 20.3 приведены нейтроно-

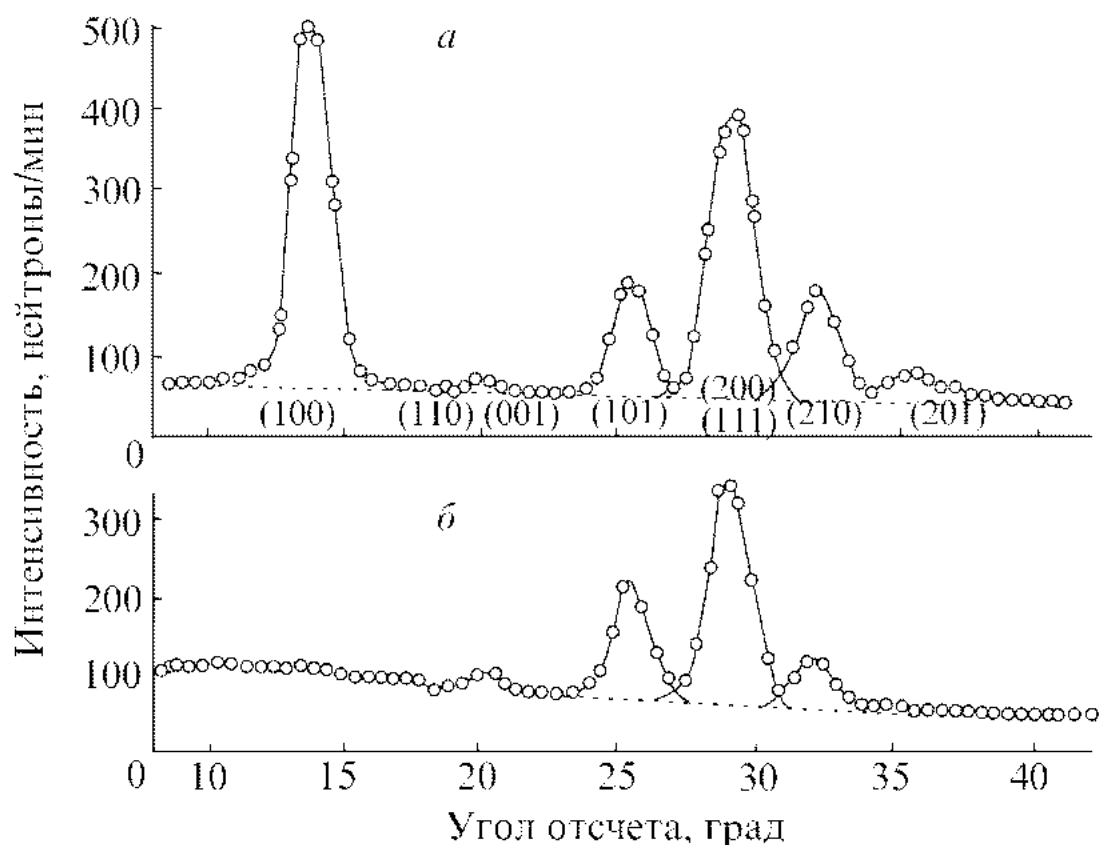


Рис. 20.1. Нейтронограммы для  $\text{MnF}_2$ : а) антиферромагнитном (23 К) и б) в парамагнитном (295 К) состояниях

граммы, полученные при исследовании структуры  $\text{MnO}$  [240]. Нейтронограмма рис. 20.3, б снята при комнатной температуре, когда  $\text{MnO}$  находится в парамагнитном состоянии, а нейтронограмма рис. 20.3, а

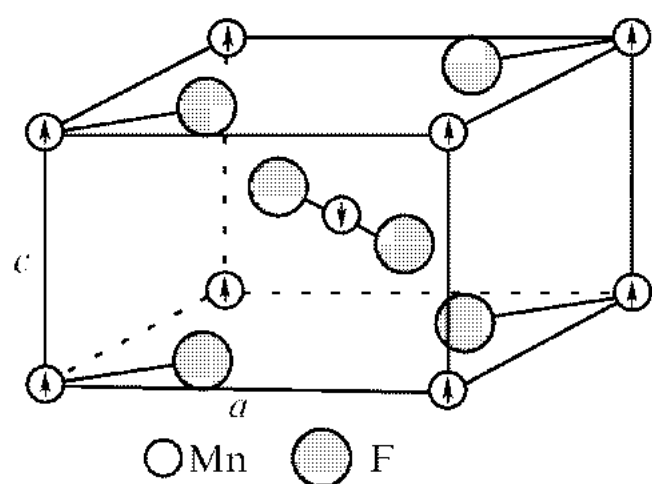


Рис. 20.2. Кристаллографическая и магнитная структуры  $\text{MnF}_2$  в антиферромагнитном состоянии

при  $T = 80$  К, когда вещество находится в антиферромагнитном состоянии. На этой нейтронограмме появился ряд дополнительных пиков, обусловленных когерентным магнитным рассеянием. Для объяснения картины магнитного рассеяния необходимо предположить, что магнитная ячейка имеет удвоенный по сравнению с химической период.

Нейтронографический метод позволяет определять не только период магнитной структуры, но и ориентацию магнитных момен-

тов подрешёток. Для решения этого вопроса необходимо с большой точностью изучить относительную интенсивность магнитных пиков. Оказалось, что направление спинов у антиферромагнетиков, обладающих одинаковой (в смысле чередования направлений магнитных моментов ионов) магнитной структурой, может быть различным. Направ-

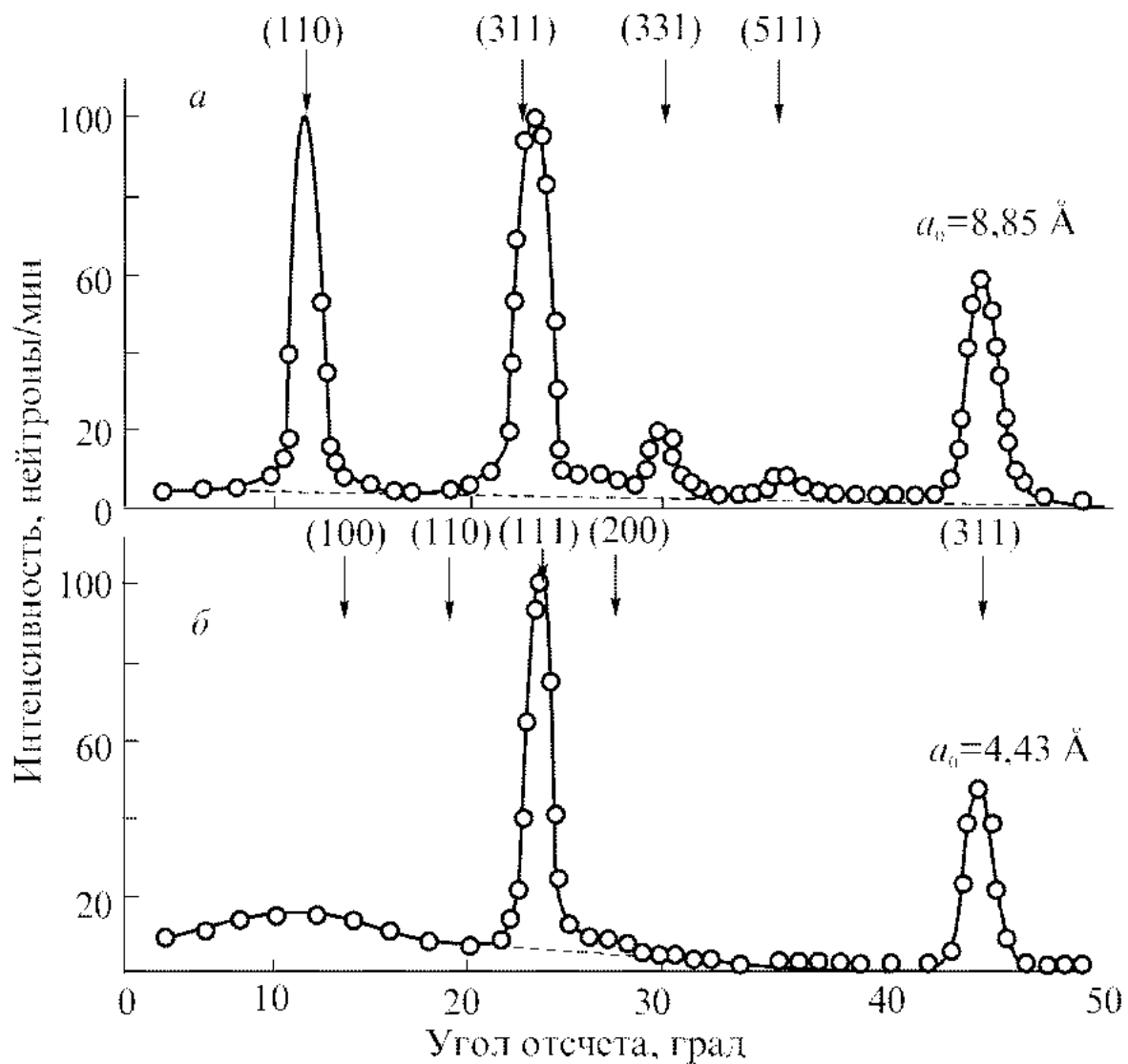


Рис. 20.3. Нейтронограммы для  $\text{MnO}$ : *а*) в антиферромагнитном (80 К) и *б*) парамагнитном (292 К) состояниях

ление спинов в окислах следующее [233]:

у  $\text{MnO}$   $\mathbf{M}_i \parallel [111]$ ;

у  $\text{FeO}$   $\mathbf{M}_i \perp [111]$ ;

у  $\text{CoO}$   $\mathbf{M}_i \parallel [\bar{1}1\bar{7}]$ ;

у  $\text{NiO}$   $\mathbf{M}_i \parallel [11\bar{1}]$ ;

у фторидов у  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  [193]  $\mathbf{M}_i$  параллельны тетрагональной оси  $C_4$ , а у  $\text{NiF}_2$   $\mathbf{M}_i \perp C_4$  [89]; у карбонатов переходных элементов ориентации спинов также различны.

Мы рассмотрели результаты нейтронографического исследования наиболее простых магнитных структур. Распространение нейтронографического метода на большое число веществ показало, что у антиферромагнетиков реализуются столь сложные и многообразные магнитные структуры, что они раньше не предугадывались даже теоретически. Теоретическое же изучение магнитных структур началось задолго до появления нейтронографических исследований: сразу же после того,

как Гейзенбергом и Френкелем была выяснена обменная природа сил, ответственных за упорядочение спинов в кристалле.

Минимуму обменной энергии соответствует параллельное расположение спинов (ферромагнетизм), если обменный интеграл между ближайшими соседями положителен (рис. 20.4, а). Однако если он

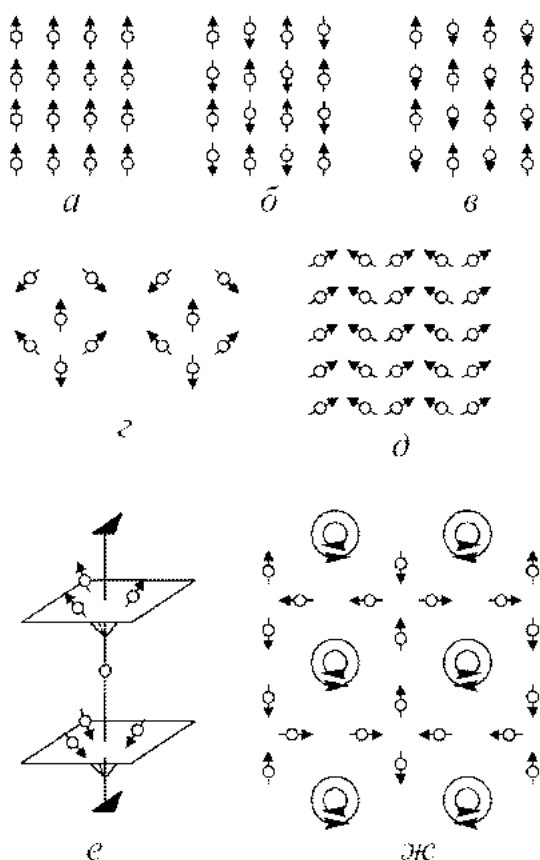


Рис. 20.4. Типы магнитных структур: а) ферромагнитная; б) антиферромагнитная; в) ферримагнитная; г) треугольная; д) слабоферромагнитная; е) зонтичная; ж) многоосная (круговые токи обозначают стрелки, перпендикулярные к плоскости страницы)

отрицателен, то минимуму энергии соответствует антипараллельная ориентация спинов ближайших соседей. Если имеет место антипараллельность, а полный результирующий момент равен нулю, возникает антиферромагнитная структура (рис. 20.4, б). Эти два типа магнитного упорядочения — ферромагнитный и антиферромагнитный — долгое время оставались единственно известными. Новый тип магнитного упорядочения был теоретически предсказан Неелем [217] для объяснения свойств ферритов со структурой шпинели и назван им ферримагнетизмом (рис. 20.4, в). Для трёх упомянутых структур характерно то, что все магнитные моменты в кристалле направлены вдоль одной оси параллельно или антипараллельно друг другу. Такие структуры называются коллинеарными. Яффе и Киттель [252] на примере ферритов-шпинелей впервые теоретически показали, что возможны неколлинеарные структуры. Подобная структура возникает, если учесть не только сильное антиферромагнитное взаимодействие между атомами в тетраэдрических (типа А) и октаэдрических (типа В) узлах, но и достаточно сильное

антиферромагнитное взаимодействие друг с другом атомов в узлах типа В. Магнитные моменты атомов октаэдрических узлов разделяются на две подрешётки с неколлинеарной ориентацией из-за тенденции иметь антипараллельную ориентацию по отношению к обоим своим соседям — как в узлах А, так и в узлах В. В результате устанавливается треугольная конфигурация (рис. 20.4, г). Экспериментальные исследования в дальнейшем обнаружили компланарные многоугольные структуры, в которых магнитные моменты направлены вдоль нескольких кристаллографических осей, а также зонтичные структуры, в которых некопланарные магнитные моменты ориентированы веером (рис. 20.4, е).

Неколлинеарные структуры имеют слабые ферромагнетики ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ). Они обладают небольшим спонтанным магнитным моментом ( $10^{-2} \div 10^{-5}$  CGSM на атом), обусловленным поворотом на малый угол друг относительно друга магнитных моментов подрешёток [103]. Дзялошинский показал, что такое «сгибание» моментов подрешёток обусловлено анизотропными взаимодействиями атомов в кристалле при его определённой симметрии [115].

В рассмотренных случаях магнитная структура может быть описана с помощью магнитной элементарной ячейки, периодическим повторением которой получается весь магнитный кристалл. Магнитная ячейка не обязательно совпадает с кристаллохимической: она может в целое число раз быть больше неё. Магнитные атомы, связанные трансляциями на расстояния, кратные периоду магнитной решётки, имеют параллельную ориентацию спинов. Совокупность атомов с одинаковой ориентацией спинов называют магнитной подрешёткой. Число подрешёток не превышает числа магнитных атомов в элементарной ячейке.

Среди магнетиков, однако, обнаружены такие, которые трудно описать элементарной магнитной ячейкой, но в которых всё-таки имеется определённый закон распределения магнитных моментов. Это винтовые или геликоидальные структуры (рис. 20.5). Для них характерно направление в кристалле, вдоль которого ориентация спина при переходе от одного атома к другому меняется на постоянный угол  $\Theta$  по правилу винта, в то время как трансляция на период кристаллической решётки вдоль других направлений оставляет направление спина прежним. Спиральной магнитной структурой обладают при низких температурах многие редкоземельные металлы. Помимо редкоземельных металлов, такие структуры были обнаружены в сплаве  $\text{MnAu}_2$ , двуокиси марганца ( $\text{MnO}_2$ ), соединении  $\text{MnI}_2$  и т.д. Если ось  $z$  принять за ось винта, то аналитически спиральная структура задаётся следующим образом:

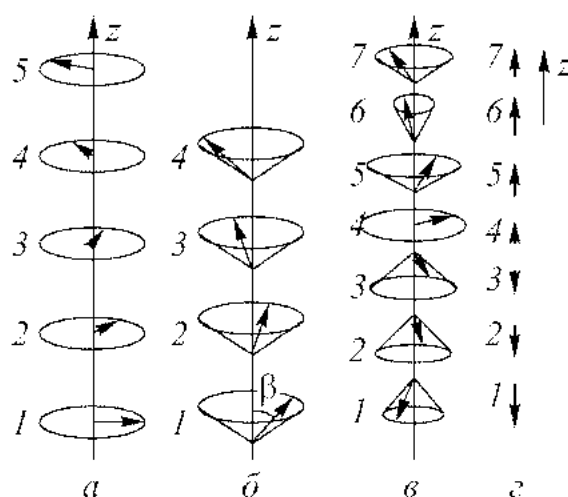


Рис. 20.5. Геликоидальные магнитные структуры: а) простая спираль (SS); б) ферромагнитная спираль (FS); в) сложная спираль (CS); г) статическая продольная спиновая волна (LSW)

$$S_j^z = 0; \quad S_j^x = S \cos \Theta_j; \quad S_j^y = S \sin \Theta_j,$$

где  $S_j^{x,y,z}$  — проекция спина атома  $j$ -го узла;  $\Theta_j$  — угол, составляемый спином  $j$ -го атома со спином, находящимся в начале координат. Описанную структуру называют простой спиралью (SS). Известна также

коническая (или ферромагнитная) спираль. Она отличается от SS тем, что все её спины имеют постоянную ненулевую проекцию на ось винта. Если эта проекция зависит от номера атома  $j$ , то возникает сложная спираль (CS). Наконец, частный случай CS, когда перпендикулярные к оси геликоида компоненты спинов ориентированы хаотически или равны нулю, а составляющая вдоль оси  $z$  меняется гармонически, называют продольной статической спиновой волной (LSW).

В чём же причина возникновения спиральных структур? В ряде работ [189, 190, 216] обсуждались причины возникновения простейшей спиральной структуры — антиферромагнитного геликоида. Большинство авторов объясняет возникновение геликоида конфигурацией конкуренцией положительного обменного взаимодействия между ближайшими атомными соседями ( $A_1$ ) и отрицательного обменного взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими ( $A_2$ ). Под влиянием взаимодействия  $A_1$  магнитные моменты атомов, расположенных в слое, параллельном базисной плоскости, упорядочиваются ферромагнитно. Однако благодаря сосуществованию положительного ( $A_1$ ) и отрицательного ( $A_2$ ) обменных взаимодействий магнитные моменты в соседних плоскостях поворачиваются на угол  $\Theta$  — возникает геликоидальная антиферромагнитная структура.

Несложно показать, что для устойчивости геликоидальной структуры необходимо выполнение следующего условия:  $A_1/A_2 \leq 4$ , где  $A_1$  — обменный интеграл, описывающий взаимодействие между атомами, лежащими в соседних базисных плоскостях, а  $A_2$  — обменный интеграл, описывающий взаимодействие между атомами, лежащими в слоях, следующих за соседними. Действительно, запишем энергию обменного взаимодействия, отнесённую к одному атому:

$$W_{\text{об}} = -S^2(A_1 \cos \Theta + A_2 \cos 2\Theta),$$

где  $S$  — спин атома;  $\Theta$  — угол между магнитными моментами ближайших соседних слоёв. Если устойчивость магнитной структуры определяется лишь конкуренцией обменных взаимодействий  $A_1$  и  $A_2$ , то равновесное значение  $\Theta$  определяется условием

$$\frac{\partial W_{\text{об}}}{\partial \Theta} = 0,$$

из которого следует  $A_1 \sin \Theta + 2A_2 \sin 2\Theta = 0$ . Отсюда для равновесного угла геликоида  $\Theta_0$  получаем  $\cos \Theta_0 = -A_1/(4A_2)$ , или  $A_1/A_2 \leq 4$ . При  $A_2 < A_1/4$  взаимодействие с соседями, следующими за ближайшими, оказывается недостаточным для образования антиферромагнитной спирали и  $\Theta_0 = 0$ , т.е. в этом случае реализуется ферромагнитное упорядочение.

Каплан показал [205], что в том случае, когда между атомами действуют только силы обменного типа, основным состоянием для плотно упакованной гексагональной решётки должно быть упорядочение типа «антиферромагнитный геликоид». Для объяснения существования бо-

лее сложных спиральных структур достаточно предположить, что кроме обменных сил есть силы магнитной анизотропии, намного меньшие, чем силы обменного взаимодействия. Своим происхождением энергия анизотропии может быть обязана спин–орбитальному взаимодействию и электростатическому взаимодействию между локальными магнитными электронами и остальным кристаллом (как в теории кристаллического поля Ван Флека). Интересная особенность такого рассмотрения состоит в том, что энергии магнитной анизотропии приходится конкурировать не с полной обменной энергией, а с существенно меньшей величиной. Так, для объяснения геликоидальной ферромагнитной структуры в эрбии оказалось достаточным предположить, что энергия анизотропии составляет 10 % от обменной энергии.

Несмотря на эти обнадеживающие результаты и хорошее согласие некоторых экспериментальных данных с существующими теориями геликоидальных структур, причины образования геликоидальной магнитной структуры и её сложного поведения при изменении внешних условий (температуры, магнитного поля) пока нельзя считать окончательно выясненными.

Часто считают, что шаг винта в спиральных структурах несоизмерен с периодом кристаллической решётки. Иными словами, полагают, что угол между соседними спинами в геликоидальных структурах может быть любым, в том числе не кратным  $2\pi n$ . Это означало бы, что геликоидальные структуры не имеют элементарной магнитной ячейки и не могут быть описаны с помощью магнитных подрешёток, так как их число должно быть неограниченным. Однако исследования Дзялошинского [115, 116] приводят к противоположному выводу. В них показано, что существует несколько типов магнитных структур, различающихся по механизму образования и по своим физическим свойствам, в частности по зависимости их периода от температуры. К первому типу относятся структуры, у которых волновой вектор  $k = 2\pi/a_M$  занимает исключительные высокосимметричные положения в обратной решётке парамагнитной фазы. Период таких магнитных структур всегда строго равен одному, двум, трём или четырём периодам атомной решётки.

Вторую группу составляют длиннопериодные геликоидальные сверхструктуры. В первом приближении их структура (грубая) совпадает с одной из структур первого типа. В следующем приближении на грубую структуру накладываются длиннопериодные биения. Дзялошинский показал, что период магнитной структуры всегда кратен периоду парамагнитной фазы. Поэтому изменение  $k = 2\pi/a_M$  происходит путём перескоков от одной высокосимметричной точки обратной решётки парамагнитной фазы к другой. Однако фактически энергии перескоков крайне малы, и в первом приближении можно считать, что изменение  $k$  (а следовательно, и периода геликоидальной структуры  $a_M$ ) происходит плавно при варьировании температуры.

## § 20.2. Магнитная симметрия

Полная классификация магнитных структур может быть произведена с помощью теории магнитной симметрии подобно тому, как кристаллические структуры классифицируют на основе кристаллографической симметрии.

Важнейшими преобразованиями симметрии кристалла как пространственной периодической структуры являются повороты, отражения, трансляции и их комбинации друг с другом ( $A$ -операции). Трансляционная периодичность ограничивает число возможных поворотных преобразований: возможны повороты на  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $60^\circ$ , т.е. оси второго, третьего, четвёртого и шестого порядка. Ограниченный перечень элементов симметрии кристалла и ограниченная возможность их комбинирования позволяют перечислить все возможные совокупности операций симметрии, которыми может обладать кристалл (так называемые группы). Различают точечные группы (кристаллографические классы) и пространственные (Федоровские группы). Первые содержат пересекающиеся в одной точке элементы симметрии и характеризуют макросимметрию кристалла; они выведены анализом возможных комбинаций элементов симметрии без трансляций; всего их 32. Вторые могут содержать непересекающиеся элементы симметрии и характеризуют микросимметрию кристалла; их общее число — 230.

Для описания симметрии магнитных кристаллов Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц [44] ввели операцию симметрии  $R$ , меняющую направление магнитного момента на обратное. Эта операция эквивалентна изменению знака времени. Введение дополнительной операции связано с тем, что полная симметрия кристаллов определяется не только распределением средней плотности заряда  $\rho(x, y, z)$ , но и распределением средней плотности тока  $\mathbf{j}(x, y, z)$  или средней плотности магнитного момента  $\mathbf{m}(x, y, z)$ .

Точечная группа магнитной симметрии (магнитный класс) определяется совокупностью преобразований  $A$  и их комбинаций с операцией  $R$ . Включение трансляций  $\tau$  и комбинаций  $\tau R$  образует магнитные пространственные группы. Полное число магнитных пространственных групп — 1651, магнитных классов — 122. Тавгер В.А. и Зайцев В.М. [158], а до них Шубников А.И. [83], рассматривавший симметрию многогранников с окрашенными гранями, которая родственна магнитной симметрии, показали, что из 122 магнитных классов 32 содержат элемент  $R$  сам по себе. Кристаллы этих классов — диа- и парамагнетики. В самом деле, если  $R$  — элемент симметрии кристалла, то  $R\mathbf{m} = \mathbf{m}$ , а по определению  $R\mathbf{m} = -\mathbf{m}$ ; следовательно  $\mathbf{m} = 0$ . Ещё 32 класса не содержат  $R$  вовсе — ни самого по себе, ни в комбинациях с  $A$ . Этими классами могут обладать антиферромагнетики с удвоенной магнитной ячейкой, если их пространственная группа содержит комбинацию трансляции с элементом  $R$ . Из оставшихся 58



классов 27 описывают антиферромагнетики, а 31 допускает ферромагнетизм.

Знание магнитной симметрии позволяет предсказать важные свойства магнитоупорядоченных кристаллов, например существование слабого ферромагнетизма у антиферромагнетиков. В этой связи интересно рассмотреть в качестве примера возможные магнитные классы при ромбоэдрической симметрии кристаллографической структуры. Этот пример примечателен тем, что он непосредственно относится к карбонатам переходных металлов, некоторые из которых обладают слабым ферромагнетизмом [115]. Интересно сравнить элементы возможных классов магнитной симметрии с элементами симметрии кристаллографического класса. Кристаллографический класс карбонатов —  $D_{3d}$ . Его элементами симметрии являются  $2C_3$  ( $C_3$  — вертикальная ось 3-го порядка),  $3U_2$  ( $U_2$  — горизонтальная ось 2-го порядка),  $I$  ( $I$  — операция центра инверсии),  $2S_6$  ( $S_6$  — зеркально-поворотная ось 6-го порядка),  $3\sigma_d$  ( $\sigma_d$  — вертикальная плоскость симметрии).

В антиферромагнитном состоянии без удвоения элементарной ячейки возможны три магнитные структуры карбонатов, две из которых изображены на рис. 20.6. В первой (такой структурой обладает  $\text{FeCO}_3$ ; рис. 20.6, б) магнитные моменты подрешёток направлены по  $C_3$ -оси. Она описывается магнитным классом с элементами симметрии  $2C_3$ ,  $3U_2$ ,  $I$ ,  $2S_6$ ,  $3\sigma_d$ .

Во второй структуре ( $\text{MnCO}_3$ , например) моменты расположены в базисной плоскости и направлены вдоль одной из плоскостей  $\sigma_d$ , а элементами симметрии магнитного класса являются  $U_2$ ,  $I$ ,  $\sigma_d$ . В третьей моменты направлены вдоль одной из осей  $U_2$ ; элементами симметрии этого магнитного класса являются  $U_2R$ ,  $I$ ,  $\sigma_dR$ .

Таким образом, рассмотренный пример показывает, что магнитная симметрия кристалла резко меняется от одного только изменения направления магнитных моментов.

В заключение отметим, что теория шубниковских (пространственных) групп не применима к геликоидальным структурам, если считать угол  $\Theta$  в них не кратным  $2\pi n$ . Рассмотрим простую спираль. В этой структуре спин 2 (см. рис. 20.5, а) получается из спина 1 посредством трансляции  $\tau$  на период химической ячейки вдоль оси  $z$  с одновременным поворотом  $C^z(\Theta)$  вокруг этой оси на угол  $\Theta$ . Следовательно, одной из операций геликоидальной структуры является операция

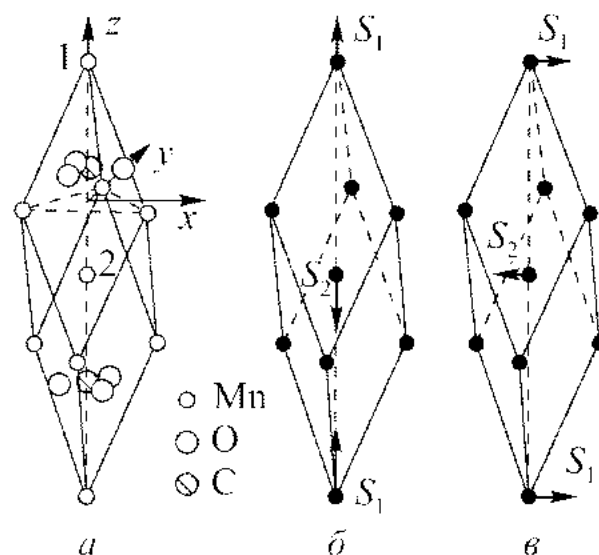


Рис. 20.6. Кристаллографическая (а) и магнитные структуры карбонатов железа и марганца (б), кобальта и никеля (в)

$C^z(\Theta)\tau$ . Однако если угол  $\Theta$  не кратен  $2\pi n$ , то в группах магнитной симметрии такой операции не содержится, поскольку они построены из кристаллографических групп и добавочного элемента  $R$ , а среди кристаллографических операций есть повороты лишь на определённые углы: 180, 120, 90 и 60°.

### § 20.3. Теоретические методы отыскания магнитных структур

Зная кристаллографическую симметрию, можно предсказать, какие магнитные структуры возможны в данном кристалле при переходе его в магнитоупорядоченное состояние посредством фазового перехода второго рода. Однако какая из возможных магнитных структур реализуется, сказать нельзя. В настоящее время имеются лишь методы частичного и приближённого решения этой задачи.

*Микроскопический метод* заключается в нахождении конфигурации спинов, минимизирующей энергию кристалла, записанную в приближении какой-либо модели (модельный гамильтониан). Указанный метод развит для анализа гейзенберговского гамильтониана, так как в этом случае известно выражение гамильтониана через операторы спинов атомов  $\mathbf{S}_i$ . Он позволяет найти соотношения между интегралами обменного взаимодействия различных ближайших соседей. Эти соотношения и определяют условия существования конкретной магнитной структуры.

*Феноменологический метод* позволяет учесть обменные и анизотропные взаимодействия спинов. Условия существования определённой магнитной структуры выражаются в виде соотношений между характерными параметрами обменного и анизотропного взаимодействия. Феноменологический метод основан на инвариантном разложении магнитной энергии по степеням проекций спина. При этом часто удобно рассматривать магнитный кристалл как сплошную среду, характеризующую в каждой точке набором средних значений плотности магнитного момента подрешёток  $\mathbf{M}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $n$  — число подрешёток). В основном состоянии магнетика намагниченности  $\mathbf{M}_i$  распределены однородно, т. е.  $\mathbf{M}_i = \mathbf{M}_{i0}$ , где  $\mathbf{M}_{i0}$  — вектор, постоянный по величине и направлению во всём объёме образца. Нарушение однородности намагниченности  $\mathbf{M}_i$  увеличивает энергию магнитного кристалла. Предполагается, что возможны только такие колебания векторов  $\mathbf{M}_i$ , при которых их модули остаются постоянными, т. е.  $\mathbf{M}_i^2 = \mathbf{M}_{i0}^2$ . Таким образом, нарушение однородности происходит лишь в результате разориентации магнитных моментов в отдельных точках.

Энергия (или соответствующий ей оператор — гамильтониан) магнитного кристалла должна быть инвариантна относительно всех операций симметрии кристаллохимической структуры и относительно операции инверсии времени  $R$  самой по себе. Это означает, что разложение

гамильтониана должно проводиться только по чётным степеням  $M_i$ . Далее, равновесная магнитная структура определяется минимизацией энергии кристалла по переменным  $M_i$  при дополнительных условиях  $\mathbf{M}_i^2 = \mathbf{M}_{i0}^2$ .

Гамильтониан, естественно, должен содержать изотропную и анизотропную части. Простейший изотропный инвариант для кристалла

$$\sum_{i,i'} A_{ii'} \mathbf{M}_i \mathbf{M}_{i'}.$$

Он представляет собой обменную энергию. Величины  $A_{ii'}$  имеют смысл обменных интегралов между атомами из подрешёток  $i$  и  $i'$ .

Конкретный вид анизотропных членов определяется симметрией кристалла. Они на несколько порядков меньше обменных членов, поскольку обменные силы — электростатического происхождения, а анизотропные — магнитного, релятивистского (спин-спиновые, квадрупольные, спин-орбитальные). Роль обменных и анизотропных сил в формировании магнитной структуры кристалла различна. Первые устанавливают взаимную ориентацию подрешёток друг относительно друга, а вторые ориентируют подрешётки относительно кристаллографических осей. В кристаллах определённой симметрии анизотропные силы могут также изменить взаимную ориентацию подрешёток и вызвать появление слабого ферромагнетизма.

Проиллюстрируем возможности феноменологического метода на примере одноосных антиферромагнетиков, которые подробно изучались Е.А. Туровым [76]. Рассмотрим одноосный (ромбоэдрический, тетрагональный, гексагональный) кристалл с двумя эквивалентными подрешётками с магнитными моментами  $M_1$  и  $M_2$ . Удобно ввести следующие безразмерные векторы:

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2}{M_0}; \quad \mathbf{l} = \frac{\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2}{M_0}, \quad (20.1)$$

где  $M_0$  — намагниченность насыщения кристалла. Условия  $\mathbf{M}_i^2 = \mathbf{M}_{i0}^2$  можно теперь записать как

$$\mathbf{M}_1^2 = \mathbf{M}_2^2 = \left(\frac{M_0}{2}\right)^2, \quad (20.2)$$

откуда следует, что

$$\mathbf{m}^2 + \mathbf{l}^2 = 1; \quad (\mathbf{m}\mathbf{l}) = 0. \quad (20.3)$$

Векторы  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{l}$  называют векторами ферромагнетизма и антиферромагнетизма соответственно.

Пусть главная ось симметрии кристалла — ось  $z$ . Тогда гамильтониан, инвариантный относительно операций симметрии, можно записать с точностью до членов второго порядка по намагниченностям подрешёток в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} A \mathbf{m}^2 + \frac{1}{2} a m_z^2 + \frac{1}{2} b l_z^2 + \dots \quad (20.4)$$

Первый член (20.4) учитывает изотропное обменное взаимодействие, остальные — осевую магнитную анизотропию. В данном случае предполагается, что симметрия кристалла не допускает инвариантных членов в форме  $D_{\alpha\beta}m_\alpha l_\beta$ . Легко видеть, что при гамильтониане (20.4) основное состояние антиферромагнитно ( $\mathbf{m} = 0, l = 1$ ), если  $A > 0$ . Это соответствует отрицательному обменному интегралу между подрешётками.

Ориентация магнитных подрешёток, определяемая направлением вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{l}$ , параллельна оси  $z$  кристалла, если  $b < 0$ , и перпендикулярна к ней, если  $b > 0$ . Таким образом, знак констант  $A$  и  $b$  полностью определяет магнитную структуру одноосного антиферромагнетика.

## § 20.4. Влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру кристалла

Исследуем влияние внешнего магнитного поля на магнитную структуру кристалла, как это сделано в [76], на примере одноосного антиферромагнетика. Для этого гамильтониан (20.4) нужно дополнить членом  $\mathbf{m}\mathbf{h}$ , характеризующим энергию взаимодействия с внешним магнитным полем ( $\mathbf{h} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}_0$ ;  $\mathbf{H}$  — внешнее поле).

Рассмотрим отдельно случаи  $b < 0$  и  $b > 0$ .

I. Пусть  $b < 0$ . В этом случае векторы  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{l}$  лежат в одной плоскости с внешним магнитным полем  $\mathbf{h}$ . Для определённости пусть этой плоскостью будет плоскость  $yz$ . Обозначая угол между  $\mathbf{l}$  и осью  $z$  через  $\Theta$  (рис. 20.7) и учитывая условия (20.3), можно гамильтониан антиферромагнитного одноосного кристалла во внешнем магнитном поле записать в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} A \mathbf{m}^2 + \frac{1}{2} a m^2 \sin^2 \Theta + \frac{1}{2} b (1 - m^2) \cos^2 \Theta - m (h_y \cos \Theta + h_z \sin \Theta) + \dots \quad (20.5)$$

Исследуем отдельно поведение антиферромагнетика во внешнем поле  $\mathbf{h} \parallel z$  и  $\mathbf{h} \perp z$ .

A. Пусть  $\mathbf{h} \parallel z$ ,  $h = (0, 0, h_z)$ .

Перепишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} b + \frac{1}{2} (A - b) m^2 - \frac{1}{2} b u^2 + \frac{1}{2} (a + b) m^2 u^2 - h m u, \quad (20.6)$$

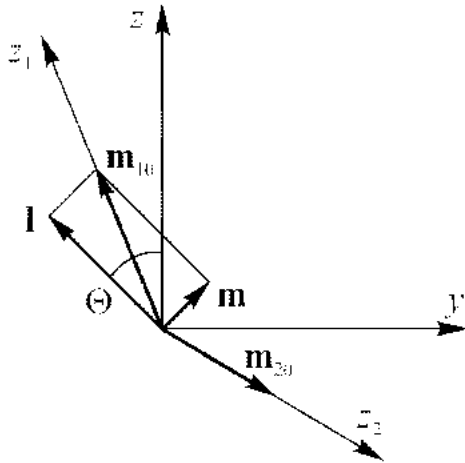


Рис. 20.7. Взаимная ориентация векторов ферро- и антиферромагнетизма;  $m_{i0} = 2M_{i0}/M_0$  ( $i = 1, 2$ )

где  $u = \sin \Theta$  и  $m$  — независимые переменные, изменяющиеся в пределах  $0 \leq m$ ;  $u \leq 1$ . Введём для удобства некоторые характерные поля:

$$h_{\parallel} = \sqrt{(A-b)|b|}; \quad h_{\perp} = h_{\parallel} \frac{A+a}{A-b}; \quad h'_E = A+a. \quad (20.7)$$

Теперь нужно найти значения  $m$  и  $l$ , при которых достигаются наименьшие значения  $\mathcal{H}$  в зависимости от  $h$ . Поведение антиферромагнетика оказывается различным при  $a+b > 0$  и  $a+b < 0$ .

1. Если  $a+b > 0$ , то  $h_{\perp} \geq h_{\parallel}$ . Минимизация гамильтониана даёт следующие соотношения для равновесных значений  $m$  и  $u = \sin \Theta$ , намагниченности в направлении поля  $M_z = M_0 m u$  и восприимчивости  $\chi = \partial M_z / \partial H$  в зависимости от величины  $h$  при  $T = 0$  К. В области  $0 \leq h \leq h_{\parallel}$

$$u = 0; \quad m = 0; \quad M_z = 0; \quad \chi_{\parallel} = 0. \quad (20.8)$$

В области  $h_{\parallel} \leq h \leq h_{\perp}$

$$u^2 = \frac{h - h_{\parallel}}{h_{\perp} - h_{\parallel}}; \quad m = \left( \frac{h_{\perp}}{h'_E} \right)^2 u; \quad M_z = M_0 \frac{(H - H_{\parallel}) H_{\perp}}{(H_{\perp} - H_{\parallel}) H'_E}; \quad \chi_0 = \frac{M_0^2}{a+b}. \quad (20.9)$$

В области  $h_{\perp} \leq h \leq h'_E$

$$u = 1; \quad m = \frac{h}{h'_E}; \quad M_z = M_0 \frac{H}{H'_E}; \quad \chi_{\perp}^z = \frac{M_0}{H'_E} = \frac{M_0^2}{A+a}. \quad (20.10)$$

При  $h \geq h'_E$

$$l = 0, \quad m = 1, \quad M_z = M_0.$$

Полная кривая намагниченности одноосного антиферромагнетика представлена на рис. 20.8, а. Теперь выясняется физический смысл  $h_{\parallel}$ ,  $h_{\perp}$  и  $h'_E$ . Величина  $h_{\parallel}$  определяет то поле, ниже которого устойчиво состояние с вектором антиферромагнетизма  $\mathbf{l}$ , параллельным оси кристалла  $z$  и полю  $\mathbf{h}$  (обозначим его  $\parallel/z$ ). Выше  $h_{\perp}$  устойчиво состояние с  $\mathbf{l} \perp \mathbf{h}$  (обозначим его  $\perp/z$ ), даже если  $\mathbf{h}$  направлено вдоль  $z$ . Выше  $h'_E$  наступает насыщение антиферромагнетика. Величина  $h'_E$  в основном определяется обменными силами, так что  $H'_E = h'_E / M_0 \cong 10^6$  Э. Порядок величин  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  определяется средним геометрическим между  $H_E$  и полем анизотропии  $H_a = |b| / M_0$ ;  $H_{\parallel} \sim H_{\perp} \sim 10^5$  Э.

2. Если  $a+b < 0$ , то  $h_{\perp} < h_{\parallel}$ . В этом случае области устойчивости состояний  $z/\parallel$  и  $z/\perp$  перекрываются, так как состояние  $z/\parallel$

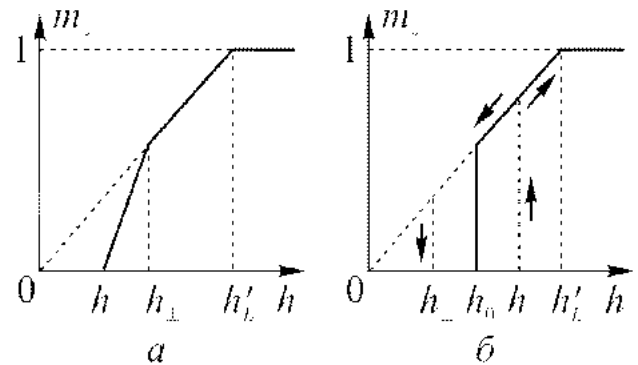


Рис. 20.8. Кривые намагничивания одноосного антиферромагнетика во внешнем магнитном поле, параллельном оси антиферромагнетизма: а)  $a+b > 0$ ; б)  $a+b < 0$

устойчиво до  $h_{\parallel}$ , а состояние  $z/\perp$  — начиная с  $h = h_{\perp}$ . Поэтому в интервале  $h_{\perp} \leq h \leq h_{\parallel}$  возможны метастабильные состояния. При поле  $h_{\pi} \leq \sqrt{h_{\parallel} h_{\perp}}$  энергии в состояниях  $z/\parallel$  и  $z/\perp$  равны друг другу. Значит, если система проходит только через термодинамически равновесные состояния, то осуществляются состояния

$$z/\parallel \quad \text{при } 0 < h < h_{\pi}, \quad z/\perp \quad \text{при } h_{\pi} \leq h \leq h'_E.$$

При  $h > h'_E$  антиферромагнетик насыщается вдоль оси  $z$ . В этом случае при пороговом значении поля  $h_{\pi}$  происходят скачкообразное изменение направления оси антиферромагнетика и скачок намагниченности. Существование метастабильных состояний обуславливает гистерезис. Переходная область должна быть узкой, поскольку

$$\frac{h_{\perp} - h_{\parallel}}{h_{\pi}} \sim \frac{a + b}{A}.$$

Б. Пусть теперь  $h \perp z$ ;  $h = (0, h_y, 0)$ . В этом случае минимизация даёт два возможных состояния в зависимости от величины  $h$ :

$$\begin{aligned} h \leq h''_E = A - b; \quad m_y = \frac{h}{A - b}; \quad \mathbf{l} \parallel z; \\ h \geq h''_E; \quad m_y = 1. \end{aligned} \quad (20.11)$$

Последнее решение соответствует насыщению антиферромагнетика.

2. Пусть  $b > 0$ . В этом случае  $\mathbf{l}$  всегда лежит в базисной плоскости перпендикулярно к  $\mathbf{h}$ . Магнитный момент направлен вдоль  $\mathbf{h}$ , а величина его, получаемая минимизацией энергии, равна

$$m = \frac{h}{A + a \cos^2 \psi}, \quad (20.12)$$

где  $\psi$  — угол между  $\mathbf{h}$  и  $\mathbf{z}$ .

Таким образом, разобранный пример показывает, что измерения намагниченности в достаточно сильном магнитном поле позволяют определить знаки констант анизотропии  $a$  и  $b$ , и следовательно, ориентацию вектора антиферромагнетизма относительно главной оси кристалла.

## § 20.5. Экспериментальное исследование опрокидывания магнитных подрешёток

Теоретическое рассмотрение показывает, что если спины в антиферромагнитном кристалле направлены вдоль главной кристаллографической оси, то прикладывая внешнее магнитное поле вдоль этого направления и увеличивая напряжённость поля, можно наблюдать скачок магнитного момента  $\mathbf{m}$ , обусловленный опрокидыванием магнитных подрешёток. Обнаружение такого эффекта однозначно доказывает, что в исследуемом антиферромагнетике константа анизотропии  $b < 0$  и  $\mathbf{l} \parallel z$  при  $\mathbf{h} = 0$ .

Такой эффект был впервые предсказан Неелем [216] на основании теории молекулярного поля и наблюдался в  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [200] и в  $\text{MnF}_2$  [203].

В  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обменные силы не очень велики, так как низка температура Нееля ( $T_N = 4,3$  К). Поэтому невелико и поле опрокидывания. Можно ожидать, что опрокидывание магнитных подрешёток реализуется в магнитных полях, достижимых с помощью обычного лабораторного электромагнита. В  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  намагниченность подрешёток направлена по оси  $a$ , поэтому когда  $\mathbf{h} \parallel a$ , измеряется восприимчивость  $\chi_{\parallel}$ , которая очень мала и много меньше  $\chi_{\perp}$ , измеренной вдоль оси  $c$ . Однако при достижении поля  $H > 6$  кЭ намагниченность вдоль  $a$  скачком увеличивается, после чего восприимчивость по обеим осям,  $a$  и  $c$ , оказывается примерно одинаковой. Таким образом, при  $H > 6$  кЭ всегда измеряется  $\chi_{\perp}$ , т.е. намагниченность подрешёток всегда устанавливается перпендикулярно к полю.

Во фториде марганца ( $\text{MnF}_2$ ) обменные силы велики ( $T_N = 68$  К). Поэтому поле опрокидывания магнитных подрешёток можно получить

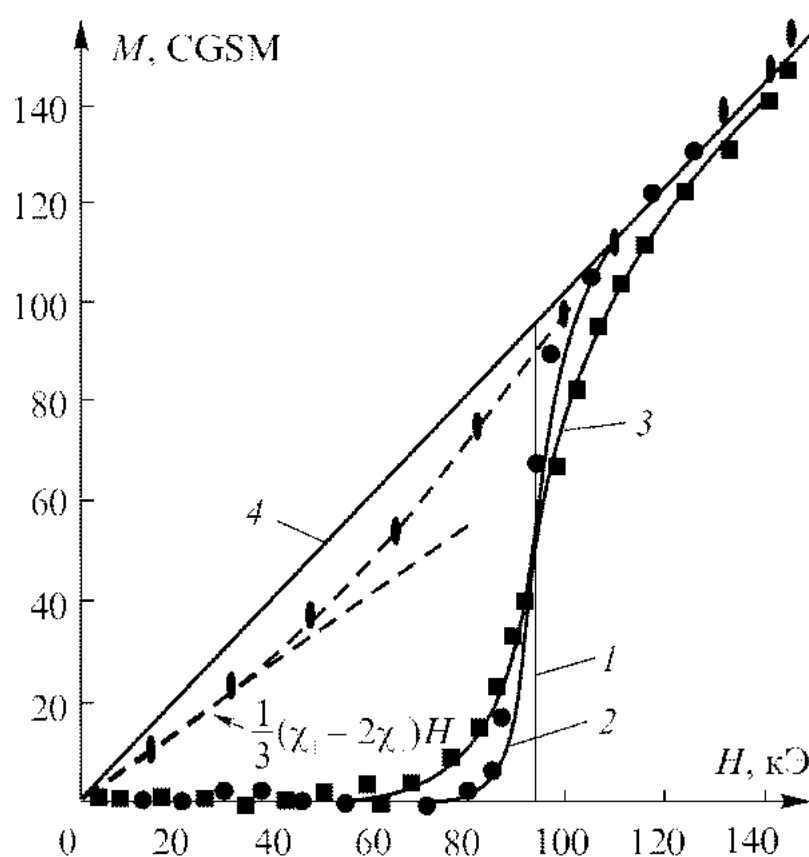


Рис. 20.9. Зависимость намагниченности от напряжённости внешнего магнитного поля, ориентированного вдоль оси  $c$ ,  $\vartheta = 0^\circ$  (1), и отклонённого от неё на  $\vartheta = 2,5^\circ$  (2);  $7,5^\circ$  (3);  $90^\circ$  (4);  $T_N = 4,2$  К

с помощью импульсной техники. Развита Джекобсом индукционная методика измерения восприимчивости в импульсных магнитных полях заключается в улавливании изменений магнитного момента с помощью пробной катушки [203]. Последняя состоит из двух эквивалентных секций, обмотки которых соединены так, что без исследуемого образца

наводка, создаваемая импульсным магнитным полем, компенсируется. Раскомпенсация возникает за счёт магнитной восприимчивости образца, помещаемого в одну из секций пробной катушки.

Результаты измерения магнитного момента фторида марганца, проведённого при ориентации поля вдоль тетрагональной оси  $c_4$  ( $\Theta = 0^\circ$ ) и при небольшом отклонении от этой оси ( $\Theta \approx 2,5$  и  $7,5^\circ$ ), а также при  $\mathbf{h} \perp c_4$ , приведены на рис. 20.9. Чётко выраженный скачок намагниченности  $m_z$  свидетельствует о том, что в одноосном антиферромагнетике  $\text{MnF}_2$  константа анизотропии  $b < 0$  и спины магнитных подрешёток в малых магнитных полях ориентированы вдоль главной кристаллографической оси:  $\mathbf{l} \parallel c_4$ .



# ДИНАМИКА МАГНИТНОЙ РЕШЁТКИ. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

## § 21.1. Общие представления о спиновых волнах

Обменное взаимодействие электронов в ферромагнетике приводит к возникновению спонтанной намагниченности, которая растёт с понижением температуры и достигает своего максимального значения при температуре, равной нулю. С другой стороны, всякая макроскопическая система в состоянии термодинамического равновесия при температуре, равной нулю, должна находиться в стационарном состоянии с минимальной энергией.

Таким образом, основное состояние ферромагнетика характеризуется максимальной намагниченностью.

При температуре, отличной от нуля, на макроскопические характеристики (намагниченность, теплоёмкость и другие) влияет не только основное, но и возбуждённые состояния. Если температура достаточно низка по сравнению с энергией обмена, играют роль возбуждённые состояния с энергией, близкой к энергии основного состояния<sup>1)</sup>. Выясним теперь, как можно классифицировать стационарные состояния магнитной системы ферромагнетика.

Поскольку обменное взаимодействие изотропно, оно сохраняет полный спиновый момент (механический и магнитный) ферромагнетика. При наличии магнитной анизотропии и внешнего магнитного поля, приложенного вдоль избранной оси (оси анизотропии), полный спин как вектор уже не сохраняется, но сохраняется его проекция на ось анизотропии. Это позволяет выбрать в качестве одного из квантовых чисел при классификации стационарных состояний собственное значение проекции полного спина системы на избранную ось ( $z$ ).

Основное состояние ферромагнетика — это состояние с максимальным значением  $z$ -проекции спина. Ближайшие к основному возбуждённые состояния соответствуют значению  $z$ -проекции спина на единицу меньшему, чем в основном состоянии. Иначе говоря, в этих состо-

---

<sup>1)</sup> Речь идёт о ферромагнетике, находящемся в состоянии теплового равновесия. При нестационарном воздействии роль играют также и сильно возбуждённые состояния.

яниях  $z$ -проекция спина в одном узле кристаллической решётки на единицу меньше максимальной, а в остальных узлах — максимальная. Число таких состояний равно числу магнитных атомов в решётке. Действительно, в отсутствие зависящего от спинов взаимодействия между атомами уменьшение на единицу  $z$ -проекции спина в любом узле изменяет энергию системы на одну и ту же величину. Это значит, что уровень энергии, соответствующий минимальному возбуждению,  $N$ -кратно вырожден (где  $N$  — число узлов). Обменное взаимодействие снимает вырождение, уровень энергии размывается в полосу<sup>1)</sup>, но число состояний, естественно, остаётся прежним. Ввиду трансляционной симметрии решётки состояние с одним повернутым спином описывается волновой функцией, представляющей собой плоскую волну, волновой вектор которой нумерует состояние. Такие волны были впервые рассмотрены Ф. Блохом и называются спиновыми волнами. Итак, с точки зрения квантовой механики спиновая волна — это волновая функция состояния с минимальным отклонением проекции спина на избранное направление. С наглядной классической точки зрения спиновую волну можно представлять как спин, отклонённый от своего равновесного положения и распространяющийся по решётке.

## § 21.2. Полуклассическая теория спиновых волн в ферромагнетике

Энергетический спектр ферромагнетика вблизи основного состояния (спектр спиновых волн) может быть получен с помощью классических уравнений движения для спинов магнитных атомов.

Рассмотрим сначала ферродиелектрик, для которого магнитная часть энергии имеет вид

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{r}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{\mathbf{r}} - b \sum_{\mathbf{q}} (S_{\mathbf{q}}^z)^2 - 2\mu H \sum_{\mathbf{q}} (S_{\mathbf{q}}^z)^2. \quad (21.1)$$

Здесь первое слагаемое описывает обменное взаимодействие;  $J$  — положительный обменный интеграл между ближайшими соседями. Второе слагаемое — энергия анизотропии;  $b$  — константа анизотропии, которую мы будем считать положительной. Третье слагаемое — зеемановская энергия взаимодействия спиновой системы с внешним магнитным полем  $H$ ;  $\mu$  — магнетон Бора;  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{r}$  — векторные номера узлов кристаллической решётки. Ось  $z$  совпадает с направлением поля  $H$ .

При классическом рассмотрении операторы спинов в гамильтониане (21.1) заменяются числами, а уравнения движения получаются с помощью равенства

$$\frac{\partial \mathbf{S}_{\mathbf{q}}}{\partial t} = \{\mathbf{S}_{\mathbf{q}} \mathcal{H}\}, \quad (21.2)$$

где  $\{\mathbf{S}_{\mathbf{q}} \mathcal{H}\}$  — классическая скобка Пуассона.

<sup>1)</sup> В пределе при  $N \rightarrow \infty$ .

Поскольку спин является механическим моментом ( $\mathbf{m}_q = \hbar \mathbf{S}_q$ ), мы можем воспользоваться, как и для орбитального момента, известными из классической механики выражениями для скобок Пуассона и записать

$$\{m_q^x, m_q^y\} = m_q^z, \quad \text{или} \quad \{S_q^x, S_q^y\} = \frac{1}{\hbar} S_q^z. \quad (21.3)$$

Два другие равенства получаются из (21.3) циклической перестановкой координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Скобки Пуассона для компонент спинов, относящиеся к разным узлам решётки, равны нулю.

Постоянная Планка входит в равенство (21.3), поскольку спин  $\mathbf{S}$  измеряется в единицах  $\hbar$ . Это никак не связано с квантовым рассмотрением, и в дальнейшем присутствие постоянной  $\hbar$  играет чисто формальную роль.

С помощью (21.2) и (21.3) получаем следующее уравнение:

$$\hbar \frac{\partial \mathbf{S}_q}{\partial t} = 2J \sum_p \mathbf{S}_q \mathbf{S}_{q+p} + 2b \mathbf{S}_q (\mathbf{S}_q \mathbf{n}) \mathbf{n} + 2\mu H \mathbf{S}_q \mathbf{n},$$

где  $\mathbf{p}$  — вектор, соединяющий  $q$ -й узел с его ближайшими соседями;  $\mathbf{n}$  — единичный вектор вдоль оси  $z$ .

Последнее уравнение можно представить в виде

$$\frac{\partial \mathbf{S}_q}{\partial t} = \gamma [\mathbf{S}_q \mathbf{H}_{q \text{ эф}}]; \quad \gamma = \frac{2\mu}{\hbar}, \quad (21.4)$$

где

$$\mathbf{H}_{\text{эф}} = H \mathbf{n} + \frac{1}{\mu} J \sum_p \mathbf{S}_{q+p} + \frac{b}{\mu} (\mathbf{S}_q \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (21.5)$$

есть эффективное магнитное поле, действующее на спин  $\mathbf{S}_q$ . Помимо истинного внешнего поля  $\mathbf{H}$ , оно содержит слагаемые, учитывающие обменное взаимодействие и магнитную анизотропию.

Свободный магнитный момент, находящийся в постоянном внешнем поле, прецессирует вокруг направления поля, причём частота прецессии  $\omega_0 = \gamma H$ . Поскольку эффективное поле (21.5) учитывает обменное взаимодействие с ближайшими к данному спину соседями, прецессия спина перестаёт быть локализованной в узле решётки и должна распространяться от узла к узлу в виде волны, которую естественно назвать спиновой волной.

Таким образом, с классической точки зрения спиновая волна в ферромагнетике — это волна неоднородной прецессии магнитных моментов атомов, обусловленная обменным взаимодействием спинов.

В гамильтониане (21.1) мы не учли энергию магнитного дипольного взаимодействия атомов решётки, а также межузельную анизотропию. Эти взаимодействия также приводят к неоднородной прецессии, однако ввиду их малости по сравнению с обменным взаимодействием ими можно пренебречь.

Нетрудно заметить, что уравнения (21.4) представляют собой нелинейную систему, общее решение которой, за исключением специаль-

ных случаев, не найдено. Если, однако, ограничиться рассмотрением прецессии при малых отклонениях спинов от положения равновесия, то общее решение может быть легко найдено. Квантовым аналогом малых отклонений от положения равновесия являются квантовые состояния, близкие к основному, которое соответствует классическому положению равновесия. Это положение может быть найдено из уравнения (21.4), если потребовать обращения в нуль производных  $\partial \mathbf{S}_q / \partial t$ . Тогда  $[\mathbf{S}_q \mathbf{H}_{\text{эф}}] = 0$ . Последнее условие удовлетворяется при любом  $\mathbf{q}$ , если положить  $\mathbf{S}_q = \mathbf{S}_0$  при всех  $\mathbf{q}$ , причём вектор  $\mathbf{S}_0$  направлен вдоль внешнего поля  $\mathbf{H}$ . Такой результат также следует и из физических соображений. Действительно, изотропное обменное взаимодействие с положительным обменным интегралом ориентирует спины параллельно друг другу, но не выделяет какого-либо направления в пространстве. Благодаря энергии анизотропии спины устанавливаются вдоль избранной оси (оси анизотропии), а внешнее поле выделяет одно из двух направлений вдоль этой оси.

При малых отклонениях спинов от положения равновесия уравнения (21.4) можно линеаризовать. Представим для этого спин в виде суммы:

$$\mathbf{S}_q = \mathbf{S}_0 + \boldsymbol{\sigma}_q; \quad |\boldsymbol{\sigma}_q| \ll |\mathbf{S}_0| = S, \quad (21.6)$$

где  $S$  — величина спина отдельного атома. Подставляя (21.6) в уравнения (21.4) и ограничиваясь в правой части членами, линейными по  $\boldsymbol{\sigma}_q$ , получим

$$\frac{d\boldsymbol{\sigma}_q}{dt} = \gamma \left[ \mathbf{S}_0, J \frac{1}{\mu} \sum_{\mathbf{p}} \boldsymbol{\sigma}_{q+\mathbf{p}} \right] + \gamma \left[ \boldsymbol{\sigma}_q, \mathbf{H} + \frac{zJ}{\mu} \mathbf{S}_0 + \frac{b}{\mu} \mathbf{S}_0 \right], \quad (21.7)$$

где  $z$  — число ближайших к  $\mathbf{q}$ -му узлу соседей. Члены нулевого порядка по  $\boldsymbol{\sigma}_q$  выпадают в силу выбора основного состояния (положения равновесия).

Система уравнений (21.7) является линейной и может быть решена с помощью преобразования Фурье:

$$\boldsymbol{\sigma}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}}; \quad \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \boldsymbol{\sigma}_q e^{-i\mathbf{k}\mathbf{q}}. \quad (21.8)$$

Здесь  $N$  — число атомов в решётке, а волновой вектор  $\mathbf{k}$  изменяется в пределах зоны Бриллюэна.

Подставляя разложение (21.8) в (21.7), получим уравнение для компонент Фурье ( $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}}$ ):

$$\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}}}{\partial t} = \gamma [\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}}, \mathbf{S}_0] \left( \frac{H}{S} + \frac{zJ}{\mu} - \frac{J}{\mu} \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}} + \frac{b}{\mu} \right),$$

или в проекциях на координатные оси

$$\dot{\sigma}_{\mathbf{k}}^x = \gamma \left\{ J \frac{S}{\mu} \left( z - \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}} \right) + H + \frac{bS}{\mu} \right\} \sigma_{\mathbf{k}}^y;$$

$$\dot{\sigma}_{\mathbf{k}}^y = -\gamma \left\{ J \frac{S}{\mu} \left( z - \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}} \right) + H + \frac{bS}{\mu} \right\} \sigma_{\mathbf{k}}^x.$$

Отсюда, подставляя

$$\sigma_{\mathbf{k}} = \sigma_{\mathbf{k}}^0 e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t},$$

находим

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = 2JS \left( z - \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}} \right) + 2bS + 2\mu H. \quad (21.9)$$

Полученное выражение для  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  даёт связь между частотой и волновым вектором спиновой волны, т.е. волны неоднородной прецессии магнитных моментов атомов ферромагнетика. С другой стороны, если рассматривать  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  как энергию элементарного возбуждения (квазичастицы), то (21.9) представляет собой закон дисперсии для таких элементарных возбуждений. Закон дисперсии (21.9) совпадает с энергией блоховской спиновой волны, т.е. квантового состояния с одним «перевернутым» спином системы с гамильтонианом (21.1), в котором спины являются операторами. Такое совпадение классического и точного квантового результатов является следствием совпадения классического основного состояния, когда все спины ориентированы вдоль поля, и квантового, когда проекции всех спинов на направление поля одинаковы и равны своим максимальным значениям.

### § 21.3. Спиновые волны в антиферромагнетике

Описанный в предыдущем параграфе полуклассический метод позволяет найти энергетический спектр спиновых волн для более сложных магнитных структур, прежде всего антиферромагнетика.

С классической точки зрения антиферромагнетик представляет собой магнитную систему, состоящую из нескольких магнитных подрешёток. В основном состоянии каждая из подрешёток намагничена до насыщения, а суммарная намагниченность антиферромагнетика равна нулю.

Рассмотрим простейший антиферромагнетик, состоящий из двух магнитных подрешёток, между которыми имеется обменное взаимодействие. Гамильтониан такого антиферромагнетика с учётом энергии анизотропии и зеемановской энергии взаимодействия с внешним постоянным и однородным магнитным полем, направленным вдоль оси анизотропии, имеет вид

$$\mathcal{H} = 2J \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{r}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}1} \mathbf{S}_{\mathbf{r}2} - b \sum_{\mathbf{q}} \left[ (S_{\mathbf{q}1}^z)^2 + (S_{\mathbf{q}2}^z)^2 \right] - 2\mu H \sum_{\mathbf{q}} (S_{\mathbf{q}1}^z + S_{\mathbf{q}2}^z). \quad (21.10)$$

Обозначения в (21.10) совпадают с соответствующими обозначениями в гамильтониане (21.1); индексы 1 и 2 — отвечают магнитным подре-

шёткам;  $J$  — положительный обменный интеграл<sup>1)</sup>. Так же как для ферромагнетика, здесь получаются уравнения движения для спинов каждой из подрешёток:

$$\frac{d\mathbf{S}_{q1}}{dt} = \gamma [\mathbf{S}_{q1} H_{q1}^{\text{эф}}]; \quad \frac{d\mathbf{S}_{q2}}{dt} = \gamma [\mathbf{S}_{q2} \mathbf{H}_{q2}^{\text{эф}}], \quad (21.11)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{q1}^{\text{эф}} &= -\frac{j}{\mu} \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}+\mathbf{p},2} + \frac{b}{\mu} (\mathbf{S}_{q1} \mathbf{n}) \mathbf{n} + \mathbf{H} \mathbf{n}; \\ \mathbf{H}_{q2}^{\text{эф}} &= -\frac{j}{\mu} \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}+\mathbf{p},1} + \frac{b}{\mu} (\mathbf{S}_{q2} \mathbf{n}) \mathbf{n} + \mathbf{H} \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (21.12)$$

Дальнейшая линейаризация уравнений (21.12) и нахождение энергетического спектра спиновых волн связаны, как и ранее, с нахождением основного состояния (положения равновесия спинов). В случае ферромагнетика с положительным обменным взаимодействием это состояние легко находилось непосредственно из физических соображений. Для антиферромагнетика процесс несколько сложнее ввиду того, что отрицательное обменное взаимодействие стремится ориентировать спины подрешёток антипараллельно, в то время как зеемановское взаимодействие с магнитным полем стремится установить их вдоль поля. Энергия анизотропии не меняется при замене  $S^z$  на  $-S^z$ . Наличие таких конкурирующих факторов свидетельствует о том, что при достаточно слабом внешнем поле должна сохраняться антипараллельная ориентация спинов подрешёток<sup>2)</sup>. При некотором значении поля, которое определяется обменным взаимодействием и магнитной анизотропией, эта ориентация нарушится, и спины подрешёток установятся под углом к оси анизотропии. Покажем, что приведённые рассуждения подтверждаются вычислениями.

Прежде всего предположим, что спины в пределах каждой из подрешёток в положении равновесия ориентированы одинаково. Обозначим через  $\vartheta_1$ ,  $\varphi_1$  и  $\vartheta_2$ ,  $\varphi_2$  полярные углы спинов соответственно первой и второй подрешёток (ось  $z$  — полярная). Тогда, как следует из выражения (21.10), энергия основного состояния равна

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= 2jS^2N \{ \cos \vartheta_2 \cos \vartheta_1 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) \} - \\ &\quad - bS^2N (\cos^2 \vartheta_1 + \cos^2 \vartheta_2) - 2\mu HS (\cos \vartheta_1 + \cos \vartheta_2). \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> В гамильтониане (21.10), в отличие от (21.1), перед энергией обменного взаимодействия между подрешётками стоит знак плюс. Коэффициент 2 вводится для удобства.

<sup>2)</sup> Отклонение от антипараллельной ориентации при сколь угодно слабом поле энергетически не выгодно из-за увеличения энергии анизотропии.

Из условий экстремума,

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \vartheta_1} = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \vartheta_2} = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \varphi_1} = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \varphi_2} = 0,$$

находим следующие два решения:

1)  $\vartheta_1 = 0$ ;  $\vartheta_2 = \pi$  (или наоборот);

2)  $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$ ;  $\varphi_1 = \varphi_2 \pm \pi$ ;  $\cos \vartheta = \frac{\mu H}{S(2jz - b)}$  (где  $z$  — конфигурационное число).

Сравнивая значения энергий для обоих решений, находим, что при  $H < H_n$  реализуется первое решение, а при  $H > H_n$  — второе, причём  $H_n = S\sqrt{b(2zj - b)}$ . Этот результат подтверждает приведённые выше физические соображения и совпадает с результатом феноменологического расчёта, описанного в гл. 20.

Соответственно различному характеру основного состояния при полях, меньших и больших поля  $H_n$ , закон дисперсии спиновых волн в этих двух областях полей имеет различный вид.

Рассмотрим сначала случай  $H < H_n$ . Будем для определённости считать, что  $\vartheta_1 = 0$ , а  $\vartheta_2 = \pi$ , т.е. что спины первой подрешётки направлены по полю, а спины второй подрешётки — против поля. Полагая в уравнениях (21.11)  $\mathbf{S}_{\mathbf{q}_1} = \mathbf{S}_0 + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_1}$ ,  $\mathbf{S}_{\mathbf{q}_2} = -\mathbf{S}_0 + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_2}$  и линеаризуя эти уравнения по  $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_1}$  и  $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_2}$ , получим

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_1} &= -\gamma \left[ \mathbf{S}_0, \frac{j}{\mu} \sum_{\mathbf{p}} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}+\mathbf{p},2} \right] + \gamma \left[ \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_1}, \mathbf{H} + \frac{zj}{\mu} \mathbf{S}_0 + \frac{b}{\mu} \mathbf{S}_0 \right]; \\ \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_2} &= \gamma \left[ \mathbf{S}_0, \frac{j}{\mu} \sum_{\mathbf{p}} \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}+\mathbf{p},1} \right] + \gamma \left[ \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q}_2}, \mathbf{H} - \frac{zj}{\mu} \mathbf{S}_0 - \frac{b}{\mu} \mathbf{S}_0 \right]. \end{aligned} \quad (21.13)$$

Переходя в (21.13) к компонентам Фурье ( $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}_1}$  и  $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{k}_2}$ ), получим (при данном  $\mathbf{k}$ ) систему из четырёх уравнений, из которой найдём закон дисперсии для двух ветвей спектра <sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}_1} &= \hbar \omega_{\mathbf{k}_1} = \sqrt{(2zjS + 2bS)^2 - 4j^2 S^2 \sum_{\mathbf{p}} (e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}})^2} + 2\mu H; \\ \varepsilon_{\mathbf{k}_2} &= \hbar \omega_{\mathbf{k}_2} = \sqrt{(2zjS + 2bS)^2 - 4j^2 S^2 \sum_{\mathbf{p}} (e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}})^2} - 2\mu H. \end{aligned} \quad (21.14)$$

Явное выражение для суммы  $\sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}}$  определяется симметрией кристаллической решётки. Так, например, в случае простой кубической

<sup>1)</sup> Мы оставляем только положительные решения биквадратного дисперсионного уравнения.

решётки

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}} = 2(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z),$$

где  $a$  — постоянная решётки. Из выражений (21.14) видно, что минимальное значение каждой из энергий,  $\hbar\omega_{\mathbf{k}_1}$  и  $\hbar\omega_{\mathbf{k}_2}$ , достигается при  $\mathbf{k} = 0$ . При этом

$$\varepsilon_{0\ 1,2} = \hbar\omega_{0\ 1,2} = 2S\sqrt{2zjb + b^2} \pm 2\mu H.$$

## § 21.4. Спектр спиновых волн в области малых квазиимпульсов

До сих пор мы стремились изложить методы расчёта спектра спиновых волн для всего диапазона значений квазиимпульсов в пределах зоны Бриллюэна — от её центра до границы. При этом пришлось ограничиться простейшими частными случаями и модельными соображениями, например учитывать обменное взаимодействие лишь между ближайшими соседями. Часто, однако, необходимы расчёты спектра спиновых волн для более сложных магнитоупорядоченных структур и без каких-либо модельных ограничений. Такие расчёты возможны для области малых квазиимпульсов, где длины спиновых волн существенно больше периода кристаллической структуры. В этом случае применима макроскопическая (или феноменологическая) теория, впервые построенная для ферромагнетиков Е.М. Лифшицем [133] и для антиферромагнетиков М.И. Кагановым и В.М. Цукерником [124] и подробно изложенная в ряде обзоров и монографий [3, 12, 34, 77, 90]. Как отмечалось в предыдущей главе, феноменологическая теория рассматривает кристалл как непрерывную среду. Магнитоупорядоченное состояние описывается заданием в каждой точке кристалла вектора  $\mathbf{M}_i(\mathbf{r}, t)$  плотности магнитных моментов подрешёток.

**А. Феноменологическая теория спиновых волн в ферромагнетике.** Поскольку в ферромагнетике одна подрешётка, индекс  $i$  при  $\mathbf{M}$  будем опускать.

В отсутствие внешнего магнитного поля энергия ферромагнетика является некоторым функционалом от самого магнитного момента и его градиентов:

$$W = \int_v \omega \left( \mathbf{M}; \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x_i} \right) dr, \quad (21.15)$$

где  $x_i = (x, y, z)$  и интегрирование ведётся по всему объёму кристалла. Плотность энергии  $\omega(\mathbf{M}, \partial \mathbf{M} / \partial x_i)$  можно представить в виде разложения в ряд по степеням компонент вектора  $\mathbf{m}$  и его пространственных производных  $\partial \mathbf{M} / \partial x_i$ . Затем можно ограничиться несколькими первыми членами ряда, так как коэффициенты при более высоких степенях  $\mathbf{M}$  и  $\partial \mathbf{M} / \partial x_i$  обычно значительно меньше коэффициентов при первых членах.



В разложение обязательно должны входить такие комбинации величин  $\mathbf{M}$  и  $\partial\mathbf{M}/\partial x_i$ , которые инвариантны относительно преобразований, переводящих кристаллическую структуру кристалла саму в себя (элементов симметрии кристалла). Для простоты ограничимся рассмотрением одноосного ферромагнетика, когда в кристалле есть избранная ось симметрии высокого порядка. Тогда плотность энергии ферромагнетика можно представить в виде, удовлетворяющем указанным выше требованиям:

$$\omega\left(\mathbf{M}, \frac{\partial\mathbf{M}}{\partial x_i}\right) = \frac{1}{2}AM^2 - \frac{1}{2}\beta(\mathbf{Mn})^2 + \frac{1}{2}\alpha\left(\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial x_i}\right)^2 \dots \quad (21.16)$$

Здесь член  $AM^2/2$  описывает в основном энергию обменного взаимодействия при однородной намагниченности кристалла. Второй член в выражении (21.16), называемый энергией магнитной анизотропии кристалла, описывает в основном спин-орбитальное взаимодействие;  $\mathbf{n}$  — единичный вектор, направленный вдоль оси симметрии кристалла. Легко заметить, что любой поворот вокруг направления оси  $\mathbf{n}$  не изменяет выражения для полной энергии  $W$ . Наконец, третий член разложения описывает обменное взаимодействие, возникающее при неоднородном распределении намагниченности по объёму кристалла. Разложение (21.16) справедливо, когда характерный размер магнитных неоднородностей, возникающих в кристалле, значительно больше периода кристаллической решётки:  $\lambda \gg a$ , или  $\alpha k^2 \ll A$ , где  $k$  — квазиимпульс спиновой волны,  $\lambda$  — её длина,  $a$  — период кристаллической структуры. Кроме того, в выражение (21.16) нужно добавить плотность энергии магнитного момента во внешнем магнитном поле —  $\mathbf{MH}$ . При этом, однако, необходимо помнить, что поле  $\mathbf{H}$  внутри кристалла не равно полю  $\mathbf{H}_0$  вне кристалла на бесконечности. Эти поля отличаются на величину  $-4\pi N\mathbf{M}$ , где  $N$  — размагничивающий фактор кристалла, определяемый размерами и формой образца. Вместе с тем, если поле не слишком велико и кристалл представляет собой вытянутый вдоль намагниченности образца цилиндр, то  $N \ll 1$ , и следовательно,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$ . Для простоты остановимся именно на такой ситуации. Благодаря сильному обменному взаимодействию между спинами отдельных атомов ферромагнетика его магнитный момент в области температур, значительно меньших температуры Кюри, с большой степенью точности можно рассматривать «жёстким». Иначе говоря, как уже отмечалось в гл. 20, имеем

$$|\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)|^2 = M_0^2 = \text{const}. \quad (21.17)$$

Найдём основное состояние ферромагнетика. Другими словами, определим такое распределение величины  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$  вдоль кристалла, при котором энергия кристалла минимальна. Минимум функционала определяется приравниванием вариации  $\delta W$  нулю, что даёт следующее

уравнение:

$$\int dr \left\{ A\mathbf{M} - \alpha \frac{\partial^2 \mathbf{M}}{\partial x_i^2} - \beta \mathbf{n}(\mathbf{M}\mathbf{n}) - \mathbf{H} \right\} \delta \mathbf{M} = 0. \quad (21.18)$$

Из выражения (21.17) находим, что  $\mathbf{M} \delta \mathbf{M} = 0$ , и следовательно,  $\delta \mathbf{M} \perp \mathbf{M}$ , а из выражения (21.18) получаем, что вектор  $\delta \mathbf{M}$  перпендикулярен вектору

$$\mathbf{H}_{\text{эф}} = -\frac{\delta W}{\delta \mathbf{M}} = \alpha \frac{\partial^2 \mathbf{M}}{\partial x_i^2} + \beta \mathbf{n}(\mathbf{M}\mathbf{n}) - A\mathbf{M} + \mathbf{H}. \quad (21.19)$$

Следовательно, вектор  $\mathbf{M}$  параллелен  $\mathbf{H}_{\text{эф}}$ , т. е.  $\mathbf{H}_{\text{эф}}$  играет роль некоторого эффективного магнитного поля, вдоль которого выстраивается «жёсткий» магнитный момент. Теперь можно записать

$$\mathbf{H}_{\text{эф}} = \mathbf{H} - A\mathbf{M} + \alpha \frac{\partial^2 \mathbf{M}}{\partial x_i^2} + \beta \mathbf{n}(\mathbf{M}\mathbf{n}) = c\mathbf{M}, \quad (21.20)$$

где  $c$  — произвольно.

Решения уравнения (21.20) определяют равновесные распределения вектора плотности магнитного момента  $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ . Если константа неоднородного обменного взаимодействия  $\alpha > 0$ , то решение уравнения (21.20) соответствует однородному распределению плотности магнитного момента вдоль всего кристалла. Например, при внешнем поле, равном нулю или направленном вдоль оси  $\mathbf{n}$ , которую мы выбираем параллельной оси  $z$ , имеем

$$\mathbf{M} = (0, 0, M_0) \quad \text{при} \quad \beta > 0.$$

Заметим, что подавляющее число ферромагнетиков обладает однородной намагниченностью, и следовательно,  $\alpha > 0$ . Кроме того, у кристаллов с размагничивающим фактором  $N \sim 1$  учёт размагничивающих полей приводит к возникновению в кристалле неоднородных распределений магнитного момента (даже при  $\alpha > 0$ ), связанных с возникновением доменной структуры.

Перейдём к исследованию колебаний плотности магнитного момента ферромагнетика. Для этого необходимо иметь уравнение, определяющее изменение плотности магнитного момента со временем. Жёсткий свободный момент  $\mathbf{M}$  прецессирует вокруг направления магнитного поля  $\mathbf{H}$  согласно уравнению

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M}\mathbf{H}_0], \quad \text{где} \quad \gamma = \frac{2\mu}{\hbar}.$$

В нашем случае роль магнитного поля играет  $\mathbf{H}_{\text{эф}}$ , т. е. жёсткий магнитный момент ферромагнетика прецессирует вокруг направления поля  $\mathbf{H}_{\text{эф}}$ , или

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M}\mathbf{H}_{\text{эф}}]. \quad (21.21)$$

Интересуясь в дальнейшем малыми колебаниями плотности магнитного момента и магнитного поля около их равновесных значений  $\mathbf{M}_0$  и  $\mathbf{H}_0$ , положим

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t); \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(\mathbf{r}, t),$$

где  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{h}$  — малые величины.

Однако при вычислении величины  $\mathbf{H}_{\text{эф}} = -\delta\omega/\delta\mathbf{M}$  к полной энергии кристалла нужно прибавить энергию магнитодипольного взаимодействия <sup>1)</sup>

$$-\frac{1}{2} \int \mathbf{M} \mathbf{h} dv.$$

Здесь поле  $\mathbf{h}$  связано с магнитным моментом ферромагнетика уравнениями магнитостатики:

$$\text{rot } \mathbf{h} = 0; \quad \text{div}(\mathbf{h} + 4\pi\mathbf{M}) = 0. \quad (21.22)$$

Ограничившись в уравнении (21.21) только линейными по  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{h}$  членами и воспользовавшись соотношением, следующим из (21.22):

$$\frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{M}} = -\frac{1}{4\pi},$$

получим линеаризованное уравнение движения магнитного момента:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial t} = \gamma \mathbf{M}_0 \left[ \mathbf{h} + \alpha \Delta \boldsymbol{\mu} - \beta \mathbf{n}(\boldsymbol{\mu} \mathbf{n}) - \frac{\mathbf{M}_0 \mathbf{H}_0}{M_0^2} \boldsymbol{\mu} - \beta \frac{(\mathbf{M}_0 \mathbf{n})^2}{M_0^2} \boldsymbol{\mu} \right]. \quad (21.21')$$

Уравнения магнитостатики перепишутся в виде

$$\nabla \mathbf{h}(\mathbf{r}, t) = 0; \quad \nabla \mathbf{h} = -4\pi \nabla \boldsymbol{\mu}. \quad (21.22')$$

Перейдём теперь в уравнении (21.21') к компонентам Фурье величин  $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{h}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) = \int \boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k} d\omega,$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{h}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k} d\omega.$$

Тогда уравнение (21.21') приводится к следующему виду:

$$-i\omega \boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega) = \gamma \mathbf{M}_0 \left[ \mathbf{h}(\mathbf{k}, \omega) - \alpha k^2 \boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega) - \beta \mathbf{n}(\mathbf{n} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega)) - \frac{1}{M_0^2} \left( \mathbf{M}_0 \mathbf{H}_0 + \beta (\mathbf{M}_0 \mathbf{n})^2 \right) \boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega) \right]; \quad (21.23)$$

<sup>1)</sup> Выражение, выписанное в тексте, есть лишь часть энергии магнитодипольного взаимодействия. Однако оставшаяся часть приводит только к перепределиванию константы магнитной анизотропии  $\beta$ .

его можно переписать как

$$\mu_i(\mathbf{k}, \omega) = \chi_{ij}(\mathbf{k}, \omega) h_j(\mathbf{k}, \omega), \quad (21.24)$$

где

$$\chi_{ij} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix};$$

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \gamma \frac{\Omega M_0}{\Omega^2 - \omega^2};$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = \gamma \frac{i\omega M_0}{\Omega^2 - \omega^2};$$

$$\chi_{zx} = \chi_{zy} = \chi_{zz} = 0.$$

Набор величин  $\chi_{ij}$  образует тензор высокочастотной восприимчивости.

Найдём закон дисперсии спиновых волн в ферромагнетиках, т.е. зависимость их энергии от квазиимпульса. Переходя в уравнениях (21.22') к компонентам Фурье величин  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{h}$ , получим для  $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega)$  и  $\mathbf{h}(\mathbf{k}, \omega)$  следующие уравнения:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{h}(\mathbf{k}, \omega) = 0, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{h}(\mathbf{k}, \omega) = -4\pi \mathbf{k} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega). \quad (21.25)$$

Из первого уравнения следует, что  $\mathbf{h}(\mathbf{k}, \omega)$  параллельно волновому вектору  $\mathbf{k}$ :

$$\mu(\mathbf{k}, \omega) = -ik\varphi(\mathbf{k}, \omega); \quad (21.26)$$

следовательно, из (21.24) получаем

$$\mu_i(\mathbf{k}, \omega) = \chi_{ij} \mathbf{k}_j \varphi(\mathbf{k}, \omega). \quad (21.26')$$

Подставляя (21.26) и (21.26') во второе уравнение (21.25), находим

$$k^2 + 4\pi k_i k_j \chi_{ij}(\mathbf{k}, \omega) = 0. \quad (21.27)$$

Используя выражения для компонент тензора высокочастотной восприимчивости  $\chi_{ij}$ , из дисперсионного уравнения (21.27) получим

$$1 + \frac{4\pi\gamma M_0\Omega}{\Omega^2 - \omega^2} \sin^2 \Theta = 0,$$

или

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\Omega^2 + 4\pi\gamma M_0\Omega \sin^2 \Theta}, \quad (21.28)$$

где  $\Theta$  — азимутальный угол волнового вектора  $\mathbf{k}$ . В области волновых векторов  $A \gg \alpha k^2 \gg \beta$  это выражение приобретает очень простой вид:

$$\omega(\mathbf{k}) = \gamma M_0 \alpha k^2. \quad (21.29)$$

Таким образом, с помощью единого феноменологического подхода определяются основные состояния ферромагнетика, вычисляются дисперсия тензора высокочастотной восприимчивости и спектр спиновых волн. Существует много более сложных вопросов, на которые даёт от-

вет феноменологический подход. Например, изучение ферромагнетиков с более сложной кристаллической структурой, существование и характер фазовых переходов в магнитоупорядоченной фазе, теплоёмкость и теплопроводность ферромагнетиков, однородный и неоднородный ферромагнитные резонансы, рассеяние нейтронов и света в ферромагнетиках. Есть, однако, много важных и принципиальных вопросов, на которые может дать ответ только микроскопический подход (природа, величина и характер температурной зависимости различных магнитных параметров кристалла, поведение вблизи точки Кюри и многие другие).

Следовательно, при изучении физических свойств магнитоупорядоченных кристаллов для более полного их понимания важны оба подхода.

**Б. Феноменологическая теория спиновых волн в антиферромагнетике.** В отличие от ферромагнетика, основное состояние которого описывается моделью Гайзенберга изотропного обменного взаимодействия, для антиферромагнетика в настоящее время нет квантовомеханической модели. В антиферромагнетике при обмене двух соседних спинов нарушается строгое упорядоченное чередование спинов. Таким образом, сам характер обменного взаимодействия должен был бы приводить к неустойчивости строгого распределения спинов по двум подрешёткам. Вопрос об основном состоянии антиферромагнетика с микроскопической точки зрения остаётся нерешённым.

Однако несмотря на отсутствие удовлетворительной микроскопической модели антиферромагнетиков, феноменологическая теория приводит к результатам, хорошо согласующимся с экспериментальными данными об их тепловых и магнитных свойствах.

Рассмотрим простейший двухподрешёточный антиферромагнетик. Феноменологическая теория предполагает, что антиферромагнетик представляет собой две магнитные подрешётки, каждая из которых характеризуется своим вектором плотности магнитного момента ( $\mathbf{M}_1(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{M}_2(\mathbf{r}, t)$ , где индекс указывает номер подрешётки). В отсутствие внешнего магнитного поля в основном состоянии антиферромагнетика векторы плотности магнитных моментов его подрешёток, одинаковые по абсолютной величине, имеют противоположные направления.

Как и в случае ферромагнетика, энергию антиферромагнетика можно разложить в ряд по степеням векторов  $\mathbf{M}_1(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{M}_2(\mathbf{r}, t)$  и, в общем случае, их пространственных производных. Полная энергия состоит из энергии однородного и неоднородного обменного взаимодействия, энергии магнитной анизотропии и энергии магнетика во внешнем магнитном поле. Обменная энергия должна быть инвариантна относительно пространственных вращений векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ , а энергия магнитной анизотропии должна содержать такие произведения компонент векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ , которые инвариантны относительно преобразований симметрии кристалла. Рассмотрим простейшую модель

антиферромагнетика с одноосной симметрией. В этом случае энергию антиферромагнетика можно представить в виде

$$W = \int_V d\mathbf{r} \left\{ \frac{\alpha_{11}}{2} [(\nabla \mathbf{M}_1)^2 + (\nabla \mathbf{M}_2)^2] + \alpha_{12} (\nabla \mathbf{M}_1 \nabla \mathbf{M}_2) + \delta \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \beta_1 [(\mathbf{M}_1 \mathbf{n})^2 + (\mathbf{M}_2 \mathbf{n})^2] - \beta_2 (\mathbf{M}_1 \mathbf{n})(\mathbf{M}_2 \mathbf{n}) - (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) \mathbf{H} \right\}. \quad (21.30)$$

Первый член в (21.30) описывает энергию неоднородного обменного взаимодействия внутри каждой из подрешёток, второй — энергию неоднородного обменного взаимодействия между подрешётками, третий — энергию однородного обменного взаимодействия, четвёртый и пятый — энергию магнитной анизотропии кристалла (знаки выбраны для удобства), и наконец, последний член описывает энергию взаимодействия с внешним магнитным полем, которое в дальнейшем будем считать направленным вдоль избранной оси кристалла  $\mathbf{n}$ . Интегрирование ведётся по всему объёму кристалла. Прежде всего необходимо найти равновесные ориентации жёстких магнитных моментов антиферромагнетика  $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2| = \mathbf{M}_0$ . Многочисленные экспериментальные данные говорят о том, что в большинстве антиферромагнетиков в основном состоянии реализуются однородные распределения магнитных моментов. Исходя из этого, можно считать, что равновесные состояния соответствуют минимуму только однородной части полной энергии антиферромагнетика. Подобная задача решалась в § 20.3 и 20.4. Для антиферромагнетиков с анизотропией типа «лёгкая ось» ( $b < 0$ ; в обозначениях (21.30) это соответствует случаю  $\beta_1 - \beta_2 > 0$ ) состоянию с наименьшей энергией отвечают антипараллельная ориентация магнитных моментов подрешёток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  и направление их вдоль оси кристалла. При достижении внешним магнитным полем, ориентированным вдоль оси кристалла  $z$ , значения  $H_{\pi} = \sqrt{A|b|} \mathbf{M}_0$  (в обозначениях (21.30)  $H_{\pi} = \sqrt{2\delta(\beta_1 - \beta_2)} \mathbf{M}_0$ ) происходит фазовый переход — магнитные моменты подрешёток опрокидываются в базисную плоскость. Кроме того, в новом состоянии ( $H > H_{\pi}$ ) магнитные моменты подрешёток не строго антипараллельны, а образуют между собой угол, близкий к  $\pi$ .

Рассмотрим малые колебания магнитных моментов подрешёток около их равновесных значений. Как и в случае ферромагнетиков, для изучения спиновых волн в антиферромагнетиках необходимо иметь уравнения движения магнитных моментов. Рассуждения, аналогичные приведённым в случае ферромагнетиков, приводят к уравнениям

$$\frac{\partial \mathbf{M}_1}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M}_1 \mathbf{H}_{\text{эф},1}], \quad \frac{\partial \mathbf{M}_2}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M}_2 \mathbf{H}_{\text{эф},2}], \quad (21.31)$$

где  $\mathbf{H}_{\text{эф},1}$  и  $\mathbf{H}_{\text{эф},2}$  — эффективные магнитные поля, действующие на моменты  $\mathbf{M}_1(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{M}_2(\mathbf{r}, t)$ :

$$\begin{aligned} H_{\text{эф},1,2} &= -\frac{\delta W}{\delta \mathbf{M}_{1,2}} = \\ &= \alpha_{11} \Delta \mathbf{M}_{1,2} + \alpha_{1,2} \mathbf{M}_{2,1} - \delta \mathbf{M}_{2,1} + \beta_1 \mathbf{n}(\mathbf{M}_{1,2} \mathbf{n}) + \beta_2 \mathbf{n}(\mathbf{M}_{2,1} \mathbf{n}) + \mathbf{H}. \end{aligned}$$

В качестве примера рассмотрим колебания магнитных моментов для кристалла с анизотропией типа «лёгкая ось» и основного состояния, в котором намагниченности подрешёток  $\mathbf{M}_i$  ориентированы вдоль кристаллографической оси. Полагая в уравнениях движения магнитных моментов (21.31)

$$\mathbf{M}_{1,2} = \mathbf{M}_{(1,2)0} + \mu_{1,2}(\mathbf{r}, t); \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(\mathbf{r}, t)$$

и производя линеаризацию, получим следующую систему линейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_1}{\partial t} &= \gamma \left\{ \mathbf{M}_{1,0} \left[ \mathbf{h} - \left( \delta + \frac{\mathbf{H}_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 \right) \boldsymbol{\mu}_1 - \delta \boldsymbol{\mu}_2 + \alpha_{11} \Delta \boldsymbol{\mu}_1 + \alpha_{12} \Delta \boldsymbol{\mu}_2 \right] \right\}, \\ \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_2}{\partial t} &= \gamma \left\{ \mathbf{M}_{2,0} \left[ \mathbf{h} - \left( \delta - \frac{\mathbf{H}_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 \right) \boldsymbol{\mu}_2 - \delta \boldsymbol{\mu}_1 + \alpha_{11} \Delta \boldsymbol{\mu}_2 + \alpha_{12} \Delta \boldsymbol{\mu}_1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (21.32)$$

Переходя в (21.32) к компонентам Фурье величин  $\boldsymbol{\mu}_1$ ,  $\boldsymbol{\mu}_2$  и  $\mathbf{h}$ , получим следующую систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \gamma M_0 (\delta + \alpha_{12} k^2) \mu_{2y}(\mathbf{k}, \omega) + \gamma M_0 \left( \delta + \frac{H_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 + \alpha_{11} k^2 \right) \times \\ \times \mu_{1y}(\mathbf{k}, \omega) + i\omega \mu_{1x}(\mathbf{k}, \omega) = \gamma M_0 h_y(\mathbf{k}, \omega); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma M_0 (\delta + \alpha_{12} k^2) \mu_{2x}(\mathbf{k}, \omega) + \gamma M_0 \left( \delta + \frac{H_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 + \alpha_{11} k^2 \right) \times \\ \times \mu_{1x}(\mathbf{k}, \omega) - i\omega \mu_{1y}(\mathbf{k}, \omega) = \gamma M_0 h_x(\mathbf{k}, \omega); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma M_0 (\delta + \alpha_{12} k^2) \mu_{1y}(\mathbf{k}, \omega) - i\omega \mu_{2x}(\mathbf{k}, \omega) + \\ + \gamma M_0 \left( \delta + \frac{H_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 + \alpha_{11} k^2 \right) \times \\ \times \mu_{2y}(\mathbf{k}, \omega) - i\omega \mu_{2x}(\mathbf{k}, \omega) = \gamma M_0 h_y(\mathbf{k}, \omega); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma M_0 (\delta + \alpha_{12} k^2) \mu_{1x}(\mathbf{k}, \omega) + \gamma M_0 \left( \delta + \frac{H_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 + \alpha_{11} k^2 \right) \times \\ \times \mu_{2x}(\mathbf{k}, \omega) + i\omega \mu_{2y}(\mathbf{k}, \omega) = \gamma M_0 h_x(\mathbf{k}, \omega). \end{aligned} \quad (21.32')$$

Детерминант системы (21.32') имеет вид

$$\Delta = \begin{vmatrix} iw & \Omega_1 & 0 & \Omega_2 \\ \Omega_1 & -i\omega & \Omega_2 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & -i\omega & \Omega_1 \\ \Omega_2 & 0 & \Omega_1 & i\omega \end{vmatrix},$$

где

$$\Omega_1 = \gamma M_0 \left( \delta + \frac{H_0}{M_0} + \beta_1 - \beta_2 + \alpha_{11} k^2 \right); \quad \Omega_2 = \gamma M_0 + \alpha_{11} k^2.$$

Как обычно, решениями системы уравнений являются

$$\begin{aligned} \mu_{1x}(k, \omega) &= \frac{\Delta_{1x}}{\Delta}; & \mu_{2x}(k, \omega) &= \frac{\Delta_{2x}}{\Delta}; \\ \mu_{1y}(k, \omega) &= \frac{\Delta_{1y}}{\Delta}; & \mu_{2y}(k, \omega) &= \frac{\Delta_{2y}}{\Delta}; \end{aligned}$$

где  $\Delta_{1x}$  — определитель, полученный из  $\Delta$  заменой коэффициентов при  $\mu_{1x}$  на свободные члены этих же уравнений.

Раскрывая определители  $\Delta_{1x}$ ,  $\Delta_{1y}$ ,  $\Delta_{2x}$ ,  $\Delta_{2y}$ , получим следующие решения системы (21.32'):

$$\begin{aligned} \mu_{1x}(\omega, k) &= (\omega^2 - \Omega_1^2 + \Omega_2^2)^{-1} [-i\omega h_y + (\Omega_2 - \Omega_1) h_x]; \\ \mu_{2x}(\omega, k) &= (\omega^2 - \Omega_1^2 + \Omega_2^2)^{-1} [i\omega h_y + (\Omega_2 - \Omega_1) h_x]; \\ \mu_{1y}(\omega, k) &= (\omega^2 - \Omega_1^2 + \Omega_2^2)^{-1} [i\omega h_x + (\Omega_2 - \Omega_1) h_y]; \\ \mu_{2y}(\omega, k) &= (\omega^2 - \Omega_1^2 + \Omega_2^2)^{-1} [-i\omega h_x + (\Omega_2 - \Omega_1) h_y]. \end{aligned}$$

Выразим суммарный переменный магнитный момент антиферромагнетика через компоненту Фурье переменного магнитного поля  $\mathbf{h}(\omega, \mathbf{k})$ :

$$\mu_i(\mathbf{k}, \omega) = \mu_{1i}(\mathbf{k}, \omega) + \mu_{2i}(\mathbf{k}, \omega) = \chi_{ij}(\mathbf{k}, \omega) h_j(\mathbf{k}, \omega).$$

Здесь тензор высокочастотной магнитной восприимчивости имеет следующие компоненты [90]:

$$\begin{aligned} \chi_{xx} = \chi_{yy} &= \frac{1}{2\delta} \left[ \frac{\Omega_+ (\Omega_+ - \gamma H_0)}{\Omega_+^2 - \omega^2} + \frac{\Omega_- (\Omega_- + \gamma H_0)}{\Omega_-^2 - \omega^2} \right]; \\ \chi_{xy} = -\chi_{yx} &= \frac{i\omega}{\delta} \left( \frac{\Omega_+ - \gamma H_0}{\Omega_+^2 - \omega^2} - \frac{\Omega_- + \gamma H_0}{\Omega_-^2 - \omega^2} \right), \\ \chi_{zz} = \chi_{zx} = \chi_{zy} = \chi_{xz} = \chi_{yz} &= 0, \end{aligned}$$

где

$$\Omega_{\pm} = \sqrt{2\delta \left( \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{\gamma} - H_0 \right)} \pm \gamma H_0.$$



Подставляем  $\chi_{ij}$  в общее дисперсионное уравнение (21.27), которое определяет спектр спиновых волн в магнитостатическом приближении для магнетиков.

Однако в случае антиферромагнетика компоненты тензора  $\chi_{ij}$  пропорциональны малому параметру  $\delta^{-1}$ , и поэтому второй член в уравнении (21.27) будет сравним по величине с первым тогда, когда  $\chi_{ij} \sim 1$ . В этом случае частоты спиновых волн с большой точностью  $\left(\sim \frac{\gamma}{\delta} M_0\right)$  должны определяться полюсами тензора  $\chi_{ij}$ :

$$\omega_{s_1} = \Omega_{\pm} = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + 2\delta(\beta_1 - \beta_2) \pm \gamma H_0}. \quad (21.33)$$

Таким образом, в антиферромагнетике, в отличие от ферромагнетиков, имеются две ветви спиновых волн. Заметим, что в области не очень малых волновых векторов  $\left(k^2 \gg \frac{\beta_1 - \beta_2}{\alpha_{11} - \alpha_{12}}\right)$  получается линейный закон дисперсии:

$$\omega_{1,2}^s(k) = \gamma H_0 \sqrt{2(\alpha_{11} - \alpha_{12})\delta} k \pm \gamma H_0. \quad (21.33')$$

В случае ориентации внешнего поля вдоль оси анизотропии антиферромагнетика, но при  $H_0 > H_{\pi}$ , аналогичный расчёт приводит к следующему результату:

$$\omega_1^s(k) = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + \left(\frac{H_{\pi}}{H_0}\right)^2 + \left(\frac{H_0}{M_0}\right)^2}; \quad (21.34)$$

$$\omega_2^s(k) = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + \left(\frac{H_{\pi}}{H_0}\right)^2}.$$

Для антиферромагнетика же с анизотропией типа «лёгкая плоскость» при аналогичных расчётах [12, 76] спектра спиновых волн при  $\mathbf{H}_0 \parallel z$  получаем следующие формулы:

$$\omega_1^s(k) = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + \left(\frac{H_{\pi}}{H_0}\right)^2 + \left(\frac{H_0}{M_0}\right)^2}; \quad (21.35)$$

$$\omega_2^s(k) = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + \left[1 - \left(\frac{H_0}{H_E}\right)^2\right]}.$$

При  $\mathbf{H}_0 \perp z$  имеем

$$\omega_1^s(k) = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + \left(\frac{H_0}{M_0}\right)^2}; \quad (21.36)$$

$$\omega_2^s(k) = \gamma M_0 \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12})k^2 + \left(\frac{H_{\pi}}{M_0}\right)^2}.$$

## § 21.5. Экспериментальная проверка теории спиновых волн.

### Термодинамические свойства антиферромагнетиков

При нагреве магнитоупорядоченного кристалла в первую очередь возбуждаются самые низкие состояния спин-волнового спектра, поэтому для определения термодинамического потенциала спиновых волн достаточно знать закон дисперсии для малых  $k$ . Снова ограничиваясь рассмотрением одноосных антиферромагнетиков при определении термодинамического потенциала, воспользуемся законами (21.33)–(21.36) дисперсии для области  $k^2 \ll \delta/\alpha$ . Записывая термодинамический потенциал Бозе-газа спиновых волн в виде

$$\Omega_m = k_B T \sum_{j,k} \left( 1 - e^{-\frac{\varepsilon_{jk}}{k_B T}} \right), \quad (21.37)$$

с помощью известных термодинамических соотношений

$$C_m = -T \frac{\partial^2 \Omega_m}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{j,k} \varepsilon_{jk} \bar{n}_{jk}, \quad (21.38)$$

$$\Delta\chi = \chi(T) - \chi(0) = -\frac{\partial^2 \Omega_m}{\partial H^2} = -\sum_{j,k} \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon_{j,k}}{\partial H^2} \bar{n}_{j,k} - \left( \frac{\partial \varepsilon_{j,k}}{\partial H} \right)^2 \frac{\partial \bar{n}_{j,k}}{\partial \varepsilon_{j,k}} \right] \quad (21.39)$$

можно вычислить магнитную (спин-волновую) часть теплоёмкости и температурно-зависимую часть магнитной восприимчивости. В формулах (21.38) и (21.39)

$$\bar{n}_{jk} = \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon_{j,k}}{k_B T} - 1 \right) \right]^{-1}$$

есть среднее число спиновых волн сорта  $j$  ( $j$ -й ветви) в состоянии с волновым вектором  $k$ ,  $\varepsilon_{jk} = \hbar \omega_j(k)$ . Расчёт  $C_m$  и  $\Delta\chi$  для одноосных антиферромагнетиков с анизотропией типа «лёгкая ось» и «лёгкая плоскость» проведён Е.А. Туровым [76].

Рассмотрим антиферромагнетик с анизотропией типа «лёгкая плоскость». В этом случае даже при отсутствии внешнего поля две ветви спектра спиновых волн оказываются невырожденными. Одна из них начинается с минимальной энергии  $\varepsilon_{01} = \gamma H_{\text{п}}$ . Иначе говоря, эта ветвь обладает участком запрещённых энергий — щелью. Вторая ветвь — бесщелевая ( $\varepsilon_{02} = 0$ ).

Для каждой ветви спектра спиновых волн приходится рассматривать две предельные области температур:

1)  $k_B T \ll \varepsilon_{j0} = \gamma H_{\text{п}}$  — область, в которой энергия теплового движения мала по сравнению с минимальной энергией данной ветви спектра спиновых волн;

2)  $k_B T \gg \varepsilon_{j0}$  — область, в которой тепловая энергия существенно больше энергетической щели для соответствующей ветви, но, конечно, меньше обменной энергии ( $\sim k_B T_N$ ).

В первой, низкотемпературной области соответствующая ветвь спиновых волн даёт вклад в  $\Delta\chi$  и  $C_m$ , уменьшающийся по экспоненциальному закону при охлаждении кристалла. Будем считать его приближённо равным нулю, хотя в действительности это означает, что он экспоненциально мал. Во втором предельном случае  $\Delta\chi(T)$  и  $C_m(T)$  могут быть разложены в ряд по степеням  $T$ . Ниже приведены результаты при сохранении лишь первого члена этого степенного ряда.

Для всех возможных состояний одноосного антиферромагнетика результаты расчёта  $C_m$  и  $\Delta\chi$  сводятся к следующему.

1. Антиферромагнетик с анизотропией типа «лёгкая ось» ( $b < 0$ ).

А.  $\mathbf{H} \parallel z$ -оси,  $H < H_n$ ;

а)  $\gamma H_n \ll k_B T$ ,

$$C_m = \alpha T^3, \quad \Delta\chi = \lambda T^2; \quad (21.40)$$

б)  $\gamma H_n \gg k_B T \gg \gamma(H_n - H)$ ,

$$C_m = \alpha T^{3/2}, \quad \Delta\chi = \text{const} \left( \frac{H_n}{H_n - H} \right)^{1/2} T; \quad (21.41)$$

в)  $\gamma(H_n - H) \gg k_B T$ ,

$$C_m \approx 0, \quad \Delta\chi \approx 0. \quad (21.42)$$

Б.  $\mathbf{H} \parallel z$ -оси,  $H > H_n$ ;

а)  $\gamma\sqrt{H_n^2 + H^2} \ll k_B T$ ,

$$C_m = \alpha T^3, \quad \Delta\chi = -\frac{1}{4} \lambda T^2; \quad (21.43)$$

б)  $\gamma H_n \ll k_B T \ll \gamma(H_n^2 + H^2)$ ,

$$C_m = \frac{1}{2} \alpha T^3, \quad \Delta\chi = \frac{\pi^2}{10} \lambda T^2 \left( \frac{k_B T}{\gamma H_E} \right)^2. \quad (21.44)$$

В.  $\mathbf{H} \perp z$ -оси;

а)  $\gamma\sqrt{H_n^2 + H^2} \ll k_B T$ ,

$$C_m = \alpha T^3, \quad \Delta\chi = -\frac{1}{4} \lambda T^2; \quad (21.45)$$

б)  $\gamma H_n \ll k_B T^2 \ll \gamma(H_n^2 + H^2)$ ,

$$C_m = \frac{1}{2} \alpha_1 T^3, \quad \Delta\chi = \frac{\pi^2}{10} \lambda T^2 \left( \frac{k_B T}{\gamma H_E} \right)^2; \quad (21.46)$$

в)  $k_B T \ll \gamma H_n$ ,

$$C_m \approx 0, \quad \Delta\chi \approx 0. \quad (21.47)$$

2. Антиферромагнетик с анизотропией типа «лёгкая ось» ( $b > 0$ ).

А.  $\mathbf{H} \parallel z$ -оси;

а)  $\gamma\sqrt{H_{\Pi}^2 + H^2} \ll k_B T$ ,

$$C_m = \alpha T^3, \quad \Delta\chi = -\frac{1}{4} \lambda T^2; \quad (21.48)$$

б)  $\gamma\sqrt{H_{\Pi}^2 + H^2} \gg k_B T$ ,

$$C_m = \frac{1}{2} \alpha T^3, \quad \Delta\chi = \frac{\pi^2}{10} \lambda T^2 \left( \frac{k_B T}{\gamma H_E} \right)^2. \quad (21.49)$$

Б.  $\mathbf{H} \perp z$ -оси;

а)  $k_B T \gg \gamma H, \gamma H_{\Pi}$ ,

$$C_m = \alpha T^3, \quad \Delta\chi = -\frac{1}{4} \lambda T^2; \quad (21.50)$$

б)  $\gamma H \ll k_B T \ll \gamma H_{\Pi}$ ,

$$C_m = \frac{1}{2} \alpha T^3, \quad \Delta\chi = -\frac{1}{4} \lambda T^2; \quad (21.51)$$

в)  $\gamma H \gg k_B T \gg \gamma H_{\Pi}$ ,

$$C_m = \frac{1}{2} \alpha T^3, \quad \Delta\chi = \frac{\pi^2}{10} \lambda T^2 \left( \frac{k_B T}{\gamma H_E} \right)^2. \quad (21.52)$$

Константы, входящие в формулы (21.40)–(21.52), находятся следующим образом:

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{15d^3} \Theta_N^{-3}; \quad \alpha_1 = \frac{15\zeta(5/2)}{4(2\pi)^{3/2}d^3} \Theta_N^{-3} (\gamma H_{\Pi})^{3/2};$$

$$\lambda = \frac{1}{3} \gamma^2 (d\Theta_N)^{-3}; \quad \Theta_N = d^{-1} \sqrt{2\delta(\alpha_{11} - \alpha_{12}) \gamma M_0},$$

где  $\zeta$  — дзета-функция Римана, определяемая как

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z};$$

$d$  — период кристаллической решётки;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $H_E$  — эффективное поле обменного взаимодействия.

Сопоставление формул (21.40)–(21.52) с экспериментальными результатами и представляет собой проверку следствий теории спиновых волн. В частности, можно определить, две или одна из ветвей спин-волнового спектра возбуждены при определённой температуре.

Однако экспериментальная проверка многих из формул (21.40)–(21.52) представляет серьёзные трудности. Основная из них связана со значительной величиной энергетической щели  $\varepsilon_0 = \gamma H_{\Pi}$ . С другой стороны, температура, при которой тепловая энергия сравнивается с энергетической щелью и существенно ниже которой должна наблю-

даться экспоненциальная зависимость теплоёмкости  $C_m(T)$  и магнитной восприимчивости  $\Delta\chi(T)$ , невелика — чаще всего  $10 \div 20$  К. В результате оказывается, что температурная область  $2 \div 4$  К слишком узка для проверки справедливости экспоненциального закона. Кроме того, следует иметь в виду, что  $\chi_\perp$ , судя по формулам (21.40)–(21.52), в области  $0 \div 5$  К меняется весьма незначительно ( $\sim 10^{-2}\%$ ), поэтому для разумного сопоставления требуются весьма прецизионные измерения. Что касается  $\chi_\parallel$ , которая меняется при изменении температуры весьма значительно, то следует иметь в виду её малую величину при низких температурах. Вследствие наличия диамагнетизма и всегда возможных парамагнитных примесей малые значения  $\chi_\parallel$  не могут быть измерены с точностью, достаточной для проверки следствий теории спиновых волн.

Экспоненциальный закон при  $T \ll \gamma H_\parallel / k_B$  можно было бы проверить, измерив температурную зависимость теплоёмкости. Для этого необходимо, чтобы несмотря на экспоненциальное убывание, спин-волновой вклад в теплоёмкость был сравним или заметно больше фононного вклада. Последнее возможно, если  $T_N \ll T_D$  ( $T_D$  — дебаевская температура). Однако вследствие малой теплоёмкости достаточно прецизионных измерений, необходимых для проверки экспоненциального закона, ещё нет. Можно попытаться провести проверку формул (21.40)–(21.52), обратившись к экспериментальному изучению магнитной восприимчивости и теплоёмкости в температурной области  $T \gg \gamma H_\parallel / k_B$ . Щель  $\varepsilon_0 = \gamma H_\parallel$  в спин-волновом спектре антиферромагнетиков обычно велика ( $20 \div 40\%$  обменной энергии, приближённо равной  $k_B T_N$ ). Поэтому сопоставление результатов измерений в температурной области  $T \gg \gamma H_\parallel / k_B$  с предсказаниями теории спиновых волн нельзя считать корректным, так как при столь высокой температуре вряд ли можно говорить об идеальном Бозе-газе спиновых волн. Дайсон [184] показал, что для ферромагнетиков применение теории спиновых волн ограничено областью  $T \sim 0,1 T_N$ .

Наиболее простой путь, позволяющий обойти отмеченные трудности, был предложен А.С. Боровиком-Романовым [12]. Он исследовал тепловые и магнитные свойства антиферромагнетиков с анизотропией типа «лёгкая плоскость» ( $b > 0$ ). Как отмечалось выше, в спин-волновом спектре таких антиферромагнетиков должно присутствовать две ветви, из которых одна — бесщелевая. При низких температурах ( $T \ll \gamma H_\parallel / k_B$ ) вклад в магнитную часть теплоёмкости вносит лишь бесщелевая ветвь спиновых волн, и теплоёмкость  $C_m$  оказывается равной  $\alpha T^3/2$ . При достижении же температурной области  $T \gg \gamma H_\parallel / k_B$  возбуждается и вторая ветвь спиновых волн, и коэффициент пропорциональности между магнитной частью теплоёмкости  $C_m$  и  $T$  должен удвоиться (см. (21.50)). Именно такую особенность спин-волновой части теплоёмкости антиферромагнитных карбонатов марганца и кобальта наблюдали А.С. Боровик-Романов и И.Н. Калинкина [104]. В результате им впервые удалось экспериментально доказать наличие двух

ветвей в спин-волновом спектре антиферромагнетиков. Кроме того, симметрия одноосных антиферромагнетиков типа карбонатов переходных металлов, как отмечалось в § 20.2, разрешает слабую неколлинеарность магнитных моментов подрешёток, приводящую к появлению слабого ферромагнетизма подобных кристаллов. Как показал И.Е. Дзялошинский, слабый ферромагнетизм описывается введением в гамильтониан (20.4) членов, пропорциональных  $m_\alpha l_\beta$  ( $\alpha, \beta = x, y$ ). С учётом этих членов в рамках феноменологической теории спиновых волн могут быть получены формулы для температурной зависимости слабого ферромагнитного момента. Экспериментальная проверка этих формул также показала хорошее согласие с выводами теории. Согласно [76], можно отметить ряд следствий теории спиновых волн для одноосных скомпенсированных антиферромагнетиков без слабого ферромагнетизма, ещё не получивших подтверждения из-за недостаточного количества экспериментальных данных. С этой точки зрения весьма важными были бы измерения спин-волновой части теплоёмкости как функции напряжённости внешнего магнитного поля. Например, при опрокидывании магнитных подрешёток антиферромагнетика вместо исчезающе малого экспоненциального вклада в спин-волновую теплоёмкость появляется вклад, пропорциональный  $T^3$ . Последнее может сопровождаться значительным магнетокалорическим эффектом.

Из сравнения формулы (21.40) с (21.45) и (21.43) следует простое соотношение между температурно-зависимыми частями продольной ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{l}$ ) и поперечной ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{l}$ ) магнитной восприимчивости:

$$\Delta\chi_\perp \approx -\frac{1}{4} \Delta\chi_\parallel. \quad (21.53)$$

Хотя соотношение (21.55) специально не проверялось, существующие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что оно не выполняется. Это прежде всего связано с тем, что предсказываемая теорией квадратичная температурная зависимость магнитной восприимчивости в случае  $\chi_\perp$  чаще всего не имеет места. Следует отметить, что неточности расчётного порядка, допущенные при выводе формул (21.40)–(21.52), не могут существенно изменить соотношения (21.53), и причины нарушения его остаются неясными.

## § 21.6. Неупругое рассеяние нейтронов в магнитоупорядоченных кристаллах

Нейтрон, не обладающий электрическим зарядом, может проникнуть глубоко в кристалл. Упруго сталкиваясь с ядрами кристалла, нейтроны упруго рассеиваются. Поскольку де-бройлевская длина волны нейтронов порядка межатомного расстояния в кристалле ( $\lambda_n \sim a$ ), картина упругого рассеяния носит интерференционный характер, по которому, как отмечалось в гл. 20, судят о кристаллической и магнитной структуре. Однако нейтрон может рассеяться в кристалле и неупруго,

возбудив или поглотив квант колебания кристаллической решётки — фонон. Квазиимпульс фонона, участвующего в неупругом рассеянии, может принимать значения от  $\kappa = 0$  до  $\kappa = \pi/a$  (граница зоны Бриллюэна), поскольку нейтрон обладает значительным импульсом. Законы сохранения при неупругом рассеянии записываются в следующем виде:

$$E - E_1 = \pm \varepsilon(\kappa), \quad \mathbf{p} - \mathbf{p}_1 + \boldsymbol{\tau} = \pm \boldsymbol{\kappa}, \quad (21.54)$$

где учтена периодичность квазиимпульса  $\boldsymbol{\kappa}$ ;  $\boldsymbol{\tau}$  — период этой периодичности в  $\mathbf{k}$ -пространстве. В (21.54) использованы следующие обозначения:  $E$ ,  $E_1$  — энергия нейтрона, падающего на кристалл и неупруго рассеянного им;  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{p}_1$  — импульс падающего и рассеянного нейтрона;  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — энергия участвующего в неупругом рассеянии фонона.

Подставляя второе соотношение (21.54) в первое и учитывая периодичность  $\varepsilon(\mathbf{k})$  на отрезке  $\boldsymbol{\tau}$ , получаем уравнение

$$\frac{\hbar}{2m} (p - p_1)^2 = \pm \varepsilon(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1), \quad (21.55)$$

описывающее некоторую поверхность в пространстве обратной решётки. Её называют поверхностью рассеяния. Верхний знак (плюс) в (21.55) соответствует испусканию фонона, нижний (минус) — поглощению.

Только при условии, что конец вектора  $\mathbf{p}_1$  лежит на поверхности рассеяния (21.55), одновременно выполняются закон сохранения энергии и закон сохранения импульсов. Соответствующие значения  $\mathbf{p}_1$  определяют значения энергии нейтронов, которые могут неупруго рассеяться в заданном направлении  $\mathbf{p}_1$ , и только этим значениям энергии соответствуют пики в энергетическом распределении интенсивности (числа) рассеянных нейтронов. Получаемые экспериментально пики энергетического распределения рассеянных в заданном направлении нейтронов используются для восстановления закона дисперсии фононов.

Для экспериментального изучения энергетического распределения интенсивности нейтронов применяются так называемые нейтронные спектрографы. Большинство из них основано на дифракционном разложении энергетического спектра нейтронов по углам. В качестве дифракционной решётки используются достаточно большие и совершенные кристаллы. Не останавливаясь на описании всех экспериментальных методов изучения неупругого рассеяния нейтронов (они достаточно подробно проанализированы, например, в книге Ю.А. Изюмова и Р.П. Озерова [34]), рассмотрим лишь один из них, позволяющий восстанавливать закон дисперсии участвующих в рассеянии квазичастиц кристалла при заданном направлении  $\mathbf{k}$ . В этом варианте эксперимента энергия падающих и рассеянных нейтронов не меняется, так что  $\Delta E = E - E_1 = \text{const.}$

Угол падения пучка нейтронов на рассеивающую плоскость кристалла  $\varphi$  и угол между падающим и рассеянным пучком нейтронов  $\psi$  меняются таким образом, чтобы конец вектора  $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_1$  продвигался вдоль выбранного направления волнового вектора участвующих в рассеянии квазичастиц. Геометрическая картина в импульсном пространстве, иллюстрирующая неупругое рассеяние в схеме рассматриваемого эксперимента, представлена на рис. 21.1. Пересечение рассеивающей

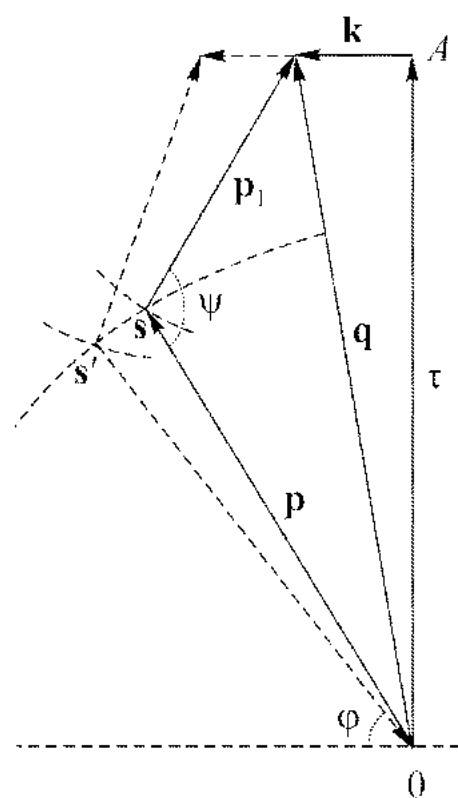


Рис. 21.1. Геометрическая схема неупругого рассеяния нейтронов при методе фиксированной разности энергий падающего и рассеянного нейтронов ( $\Delta E = \text{const}$ )

кристаллографической плоскости с плоскостью листа обозначено пунктиром;  $\tau$  — вектор обратной кристаллографической решётки, определяющий ориентацию рассеивающей плоскости кристалла.

Эксперимент сводится к измерению интенсивности рассеянных нейтронов как функции длины векторов  $\mathbf{k}$ . Когда конец вектора  $\mathbf{k}$  попадает на поверхность рассеяния, удовлетворяются соотношения (21.54) и на кривых интенсивности появляются пики. Получающееся значение  $\mathbf{k}$  сопоставляют с заданным значением энергии квазичастицы  $\hbar\omega = \Delta E$ . Далее изменяют  $\Delta E$  и повторяют весь цикл измерений. Таким образом удаётся восстановить закон дисперсии во всём диапазоне  $\mathbf{k}$  (от 0 до  $\pi/a$ ) и изучить его анизотропию, задаваясь различными направлениями  $\mathbf{k}$ .

Часто удобнее использовать сравнительно медленные, низкоэнергетичные нейтроны. В этом случае исключается возможность неупругого рассеяния нейтронов с рождением в кристалле фононов и возможны лишь процессы с отбором (поглощением) фононов нейтроном. Тогда, ограничившись рассмотрением однофононных процессов, которые только и могут давать пики в энергетическом спектре рассеянных нейтронов, можно записать

$$\mathbf{q} = -\mathbf{k} + \boldsymbol{\tau},$$

и, учитывая периодичность энергии квазичастиц с периодом  $\boldsymbol{\tau}$ , имеем

$$\frac{1}{2m} k^2 = \varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}). \quad (21.56)$$

Закон дисперсии акустических и оптических фононов кристалла для одномерного случая схематически иллюстрируется рисунком 21.2. Чёрными точками отмечены возможные решения уравнения (21.56), т. е. те фононы оптической и акустической ветвей, которые могут участвовать



в неупругом рассеянии. Если импульс нейтрона мал, то фононы могут лишь поглощаться.

Таким образом, из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов можно определить законы дисперсии для акустических и оптических ветвей фононного спектра. Вместе с тем, благодаря наличию у нейтрона магнитного момента, он взаимодействует с электронными магнитными моментами, образующими магнитную структуру магнитоупорядоченного кристалла. Это магнитное взаимодействие приводит к упругому и к неупругому рассеянию нейтронов<sup>1)</sup>. Второе с помощью экспериментов, принципиально не отличающихся от описанного выше для

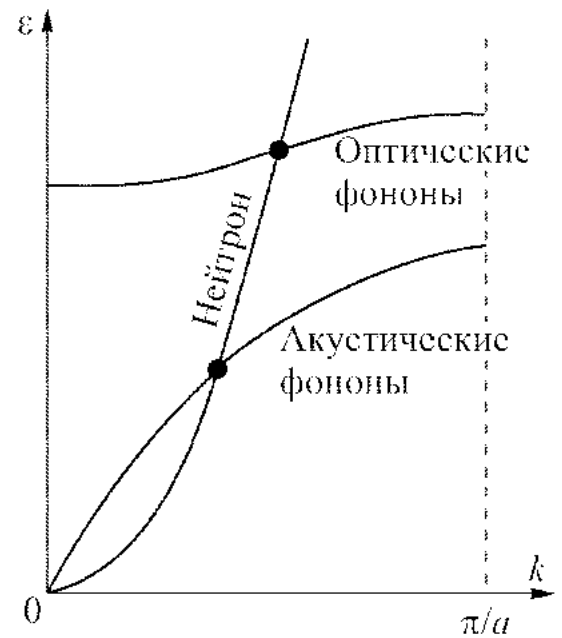


Рис. 21.2. Схематическое изображение дисперсионного закона и зависимости энергий нейтронов от волнового числа

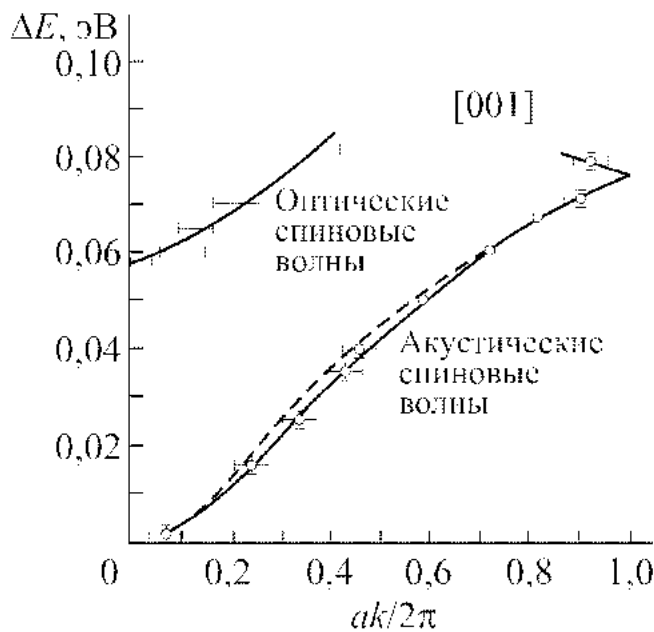


Рис. 21.3. Спин-волновой спектр магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) при  $T = 24^\circ\text{C}$

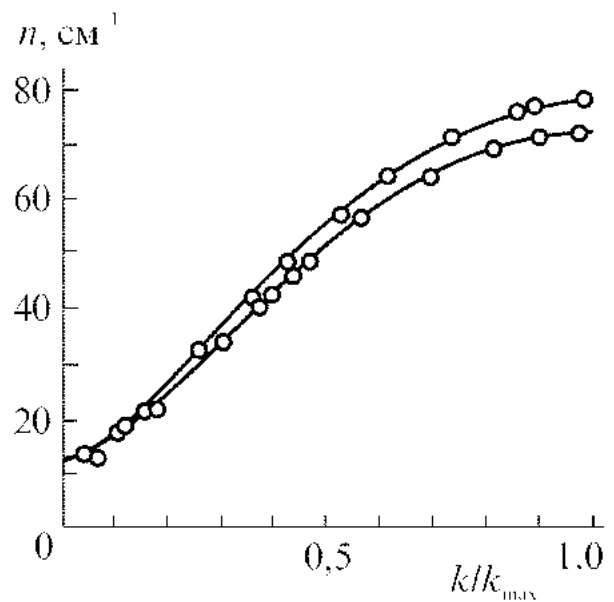


Рис. 21.4. Спектр спиновых волн  $\text{MnF}_2$ , восстановленный с помощью изучения неупругого рассеяния нейтронов

<sup>1)</sup> Энергия магнитного взаимодействия нейтрона и электронного магнитного момента записывается в виде  $W = -\mu_e \mathbf{H}_n$ , где  $\mu_e$  — магнитный момент незаполненной электронной оболочки иона кристалла, а  $\mathbf{H}_n$  — магнитное поле нейтрона. Можно показать, что  $W$  состоит из двух частей — дипольного и контактного взаимодействия:

$$W_{\text{дип}} = \frac{(\mu_e \mu_n)}{r^3} - \frac{3(\mu_n \mathbf{r})(\mu_e \mathbf{r})}{r^5}, \quad W_{\text{кон}} = -\frac{8\pi}{3} (\mu_e \mu_n) \delta(\mathbf{r}).$$

случая восстановления фононного спектра, используется для восстановления законов дисперсии спиновых волн. Интенсивность магнитного рассеяния нейтронов (упругого и неупругого) сравнима с интенсивностью рассеяния на ядрах и без особого труда может быть отделена от него с помощью анализа температурной зависимости или влияния внешнего магнитного поля. На рисунках 21.3, 21.4 представлены дисперсионные кривые для спиновых волн в магнетите и в фториде марганца. На рис. 21.3 различными значками отмечены данные, полученные для разных экспериментальных вариантов метода неупругого рассеяния нейтронов. Рисунок 21.4 демонстрирует зависимость спин-волнового спектра от направления квазиимпульса  $\mathbf{k}$  в тетрагональном антиферромагнетике  $\text{MnF}_2$ .

# АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ СО СВЕТОМ

## § 22.1. Антиферромагнитный резонанс — метод определения энергетической щели в спин-волновом спектре антиферромагнетика

Первое возбуждённое энергетическое состояние антиферромагнетика соответствует самой низкой энергии в спектре спиновых волн. Иными словами, самое низкое возбуждённое состояние соответствует спиновой волне с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ . Это означает, что в таком состоянии все спины антиферромагнитного кристалла прецессируют с одинаковыми фазой и амплитудой. Поэтому, если антиферромагнитный кристалл поместить в однородное радиочастотное поле с частотой  $\omega$ , то при условии  $\hbar\omega = \varepsilon_{k=0}$  должно возникнуть резонансное поглощение. Указанное явление аналогично электронному парамагнитному резонансу (ЭПР). В последнем случае энергетическая щель создаётся зеемановским расщеплением вырожденного электронного уровня.

Так же, как ЭПР, антиферромагнитный резонанс (АФМР) обычно изучают в постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}$ , от величины и направления которого зависит спектр спиновых волн. Для определения частоты АФМР важно поведение пороговой частоты спиновых волн в зависимости от  $\mathbf{H}$ . Эту зависимость нетрудно получить, положив в формулах предыдущей главы  $k = 0$ . Соответствующие результаты представлены на рис. 22.1 (заимствованном из книги Е. А. Турова [76]) не только для случая  $\mathbf{H} \parallel z$  при отрицательном знаке анизотропии ( $b < 0$ ), но и для  $\mathbf{H} \perp z$  и при  $b > 0$ . Кроме того, на рисунке приведены зависимости магнитного момента антиферромагнитного кристалла от напряжённости внешнего поля и указана ориентация магнитного вектора высокочастотного электромагнитного поля, при которой возможно возбуждение антиферромагнитного резонанса на данной частоте:

$$\omega_1 \text{ при } \mathbf{h}_\omega \perp \mathbf{H}; \quad \omega_2 \text{ при } \mathbf{h}_\omega \parallel \mathbf{H}.$$

Последние условия (правила отбора) определены благодаря установлению тех квантовых переходов с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , вероятности кото-

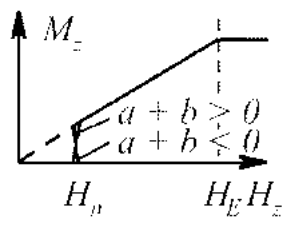
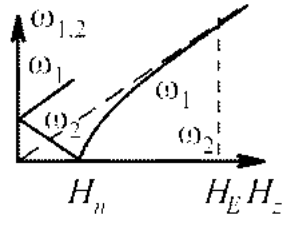
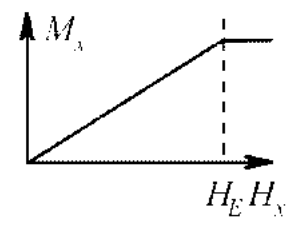
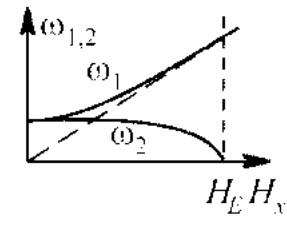
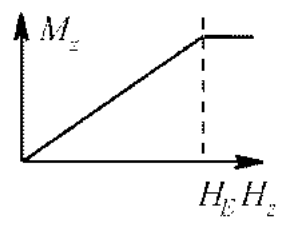
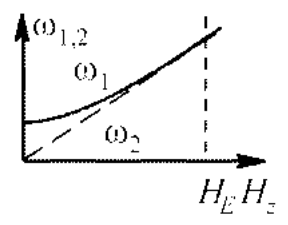
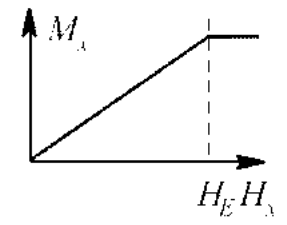
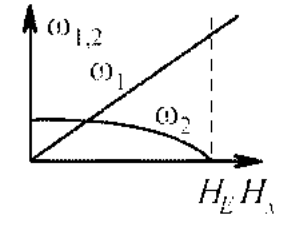
$b < 0$		$b > 0$	
$H \parallel z$	$H \perp z$	$H \parallel z$	$H \perp z$
  $H < H_n$ $\omega_1 = \gamma(H_n + H)$ $\omega_2 = \gamma(H_n - H)$ $H > H_n$ $\omega_1 = \gamma\sqrt{H^2 - H_n^2}$ $\omega_2 = 0$	  $\omega_1 = \gamma\sqrt{H^2 + H_n^2}$ $\omega_2 = \gamma H_n \sqrt{1 - \frac{H^2}{H_E^2}}$	  $\omega_1 = \gamma\sqrt{H^2 + H_n^2}$ $\omega_2 = 0$	  $\omega_1 = \gamma H \sqrt{1 + \frac{H}{H_E}}$ $\omega_2 = \gamma H_n \sqrt{1 - \frac{H^2}{H_E^2}}$

Рис. 22.1. Поведение намагниченности и частот однородной прецессии (АФМР) одноосного двухподрешётчного антиферромагнетика во внешнем магнитном поле

рых под влиянием взаимодействия антиферромагнетика с однородным высокочастотным полем  $\mathbf{h}_\omega$ ,

$$\Phi_\omega = -M_0 \mathbf{h}_\omega \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

отличны от нуля.

**А. Теория антиферромагнитного резонанса.** Для того чтобы более наглядно представить себе природу и геометрию возбуждения АФМР, рассмотрим, следуя [207, 215], квазиклассическую теорию в рамках модели молекулярного поля.

Ограничимся рассмотрением одноосного антиферромагнетика. Запишем уравнения движения для каждой магнитной подрешётки:

$$\frac{d\mathbf{M}_i}{dt} = \gamma_i [\mathbf{M}_i \mathbf{H}_{\text{эф}}^i]. \quad (22.1)$$

Здесь  $\gamma_i = g_i \frac{e}{mc}$ ;  $\mathbf{H}_{\text{эф}}^i$  — молекулярное эффективное поле, действующее на  $i$ -ю подрешётку:

$$\mathbf{H}_{\text{эф}}^i = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_E + \mathbf{H}_a + \mathbf{H}_\omega, \quad (22.2)$$

где  $\mathbf{H}_0$  — внешнее статическое поле;  $\mathbf{H}_\omega$  — магнитный вектор высокочастотного поля;  $\mathbf{H}_E$  — обменное поле;  $\mathbf{H}_a$  — поле магнитной анизотропии. Пусть ось лёгкого намагничивания направлена вдоль

главной кристаллографической оси ( $b < 0, \mathbf{1} \parallel z$ ). Для малых колебаний  $M_{ix}, M_{iy} \ll M_{iz}$ . Тогда можно записать

$$M_{iz} = \sqrt{M_i^2 - M_{ix}^2 - M_{iy}^2} \approx M_0. \quad (22.3)$$

Если внешнее магнитное поле отсутствует, то

$$|\mathbf{H}_{1a}| = |\mathbf{H}_{2a}| = |\mathbf{H}_a| \quad \text{и} \quad |\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2|.$$

При малых амплитудах колебаний  $\mathbf{M}_i$ , или при сравнительно небольших мощностях высокочастотного поля, возбуждающего резонанс, уравнения (22.1) можно линеаризовать, т.е. пренебречь произведениями  $M_{ix}$  и  $M_{iy}$  и их квадратами. Упрощая, предположим, что  $|\mathbf{H}_{ia}| = H_a$  и при наличии внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$ .

Рассмотрим частные случаи.

1. Пусть  $\mathbf{H}_0 \parallel z$  (напряжённость  $\mathbf{H}_0$  меньше поля опрокидывания магнитных подрешёток  $H_n$ ). Решения уравнения (22.1) — амплитуды малых колебаний  $M_{ix}$  и  $M_{iy}$  — следует искать в виде, содержащем множитель  $\exp(j\omega t)$ , где  $j = \sqrt{-1}$ . Тогда векторное уравнение (22.1) переписывается в виде системы скалярных уравнений:

$$\begin{cases} j\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)M_{1x} = (H_0 + H_a - \eta M_{2z} + H_{\omega z})M_{1y} - (H_{\omega y} - \eta M_{2y})M_{1z}; \\ j\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)M_{1y} = -(H_0 + H_a - \eta M_{2z} + H_{\omega z})M_{1x} - (H_{\omega x} - \eta M_{2x})M_{1z}; \\ j\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)M_{2x} = (H_0 - H_a - \eta M_{1z} + H_{\omega z})M_{2y} - (H_{\omega y} - \eta M_{1y})M_{2z}; \\ j\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)M_{2y} = -(H_0 + H_a - \eta M_{1z} + H_{\omega z})M_{2x} - (H_{\omega x} - \eta M_{1x})M_{2z}. \end{cases} \quad (22.4)$$

Здесь  $\eta$  — константа обменного взаимодействия:

$$\mathbf{H}_{1E} = -\eta \mathbf{M}_2; \quad \mathbf{H}_{2E} = -\eta \mathbf{M}_1.$$

Уравнения для  $z$ -компонент, аналогичные (22.4), включают члены второго порядка по  $M_{ix}$  и  $M_{iy}$ , которыми мы пренебрегаем. Это означает, что  $M_{iz}$  приближённо является константой ( $\approx M_0$ ). Значения  $\omega$  будем искать, учитывая малую мощность высокочастотного поля и полагая  $H_{\omega} = 0$ . Каждой частоте  $\omega$  должно соответствовать гармоническое колебание  $M_i$ , называемое нормальной модой.

Произведём следующую замену переменных:

$$M_i^{\pm} = M_{ix} \pm jM_{iy}, \quad (22.5)$$

где  $\mathbf{M}^{\pm}$  соответствуют поперечным гармоническим колебаниям, поляризованным по кругу: знак плюс отвечает нормальной моде с правой круговой поляризацией, минус — с левой.

Подставляя (22.5) в уравнения (22.4), получаем

$$\begin{cases} \left(\frac{\omega^+}{\gamma}\right) M_1^+ = -(H_0 + H_a - \eta M_{2z}) M_1^+ - (\eta M_{1z}) M_2^+; \\ \left(\frac{\omega^+}{\gamma}\right) M_2^+ = -(\eta M_{2z}) M_1^+ - (H_0 - H_a - \eta M_{1z}) M_2^+. \end{cases} \quad (22.6)$$

Аналогичные уравнения для  $\omega^-$  получаются заменой верхнего индекса плюс на минус.

Приравняв определитель системы уравнений (22.6) нулю, получаем уравнения для частоты  $\omega^+$  (аналогично для  $\omega^-$ ). Решая их, находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma} \omega_l^\pm &= \mp \left\{ \sqrt{(2H_E H_a + H_a^2) + \left(\frac{\alpha}{2} H_0\right)^2} - H_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \right\}; \\ \frac{1}{\gamma} \omega_h^\pm &= \pm \left\{ \sqrt{(2H_E H_a + H_a^2) + \left(\frac{\alpha}{2} H_0\right)^2} + H_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (22.7)$$

Здесь  $\chi_{\parallel} = \frac{H_0}{M_{1z} + M_{2z}}$  (т.е. предполагается, что восприимчивость антиферромагнетика вдоль лёгкой оси отлична от нуля; это справедливо при ненулевой температуре); восприимчивость антиферромагнетика  $\chi_{\perp}$ , измеряемая перпендикулярно к лёгкой оси, равна  $1/\eta$ <sup>1)</sup>;

<sup>1)</sup> Действительно, если внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0$  приложено перпендикулярно к оси антиферромагнетизма, то магнитные моменты подрешёток отклоняются на некоторый угол  $\varphi$ , равновесное значение которого определяется приравниванием вращающих моментов, созданных эффективным полем, нулю. В частности, для 1-й подрешётки имеем

$$|\mathbf{M}_1 \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{1E} + \mathbf{H}_{1A})| = M_1 H_0 \cos \varphi - \eta M_1^2 \sin 2\varphi - b \sin \varphi \cos \varphi = 0. \quad (1)$$

Здесь  $b$  — константа анизотропии:

$$H_{iaz} = \frac{b}{M_0} \cos \varphi.$$

Тогда

$$M_1 H_0 \cos \varphi - 2\eta M_1^2 \sin \varphi \cos \varphi - b \sin \varphi \cos \varphi = 0. \quad (2)$$

Помня, что

$$\chi_{\perp} = 2 \frac{M_1}{H_0} \sin \varphi,$$

уравнение (2) можно переписать в виде

$$\chi_{\perp} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{b}{\eta} M_1^2\right) = \frac{1}{\eta}, \quad (3)$$

но поскольку  $b \ll \eta$ , с достаточной точностью

$$\chi_{\perp} \approx \frac{1}{\eta}.$$

$\alpha = \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ . Зависимое от температуры обменное поле

$$H_E = \frac{1}{2} \eta (M_{1z} - M_{2z}).$$

При нулевой температуре, когда  $\alpha = 0$ ,  $H_E = \eta M_{1z} = -\eta M_{2z}$ , уравнение (22.7) приобретает вид

$$\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{2H_E H_a + H_a^2} \pm H_0. \quad (22.8)$$

Обычно членом  $H_a^2$  под корнем можно пренебречь. В этом же приближении легко можно получить выражение для частот антиферромагнитного резонанса в поле, ориентированном перпендикулярно к лёгкой оси:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 \cong 2H_E H_a + H_0^2. \quad (22.9)$$

Если же внешнее поле ориентировано вдоль лёгкой оси, но напряжённость его превышает поле опрокидывания магнитных подрешёток антиферромагнетика, то резонансные частоты определяются выражением

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 \cong H_0^2 - 2H_E H_a. \quad (22.10)$$

Каждой из резонансных частот, определяемых уравнениями (22.7), (22.9) и (22.10), можно сопоставить определённую геометрическую картину прецессии моментов (нормальную моду). Приведём результаты обсуждения нормальных мод, проведённого Кеффером и Киттелем [206] для внешнего поля, ориентированного вдоль оси антиферромагнетизма. Картина прецессии для моды, частота которой падает с ростом напряжённости внешнего магнитного поля  $H_0$  ( $\omega_l$  в уравнении (22.7)), показана на рис. 22.2, а. Оба вектора,  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$ , прецессируют против часовой стрелки. Внешнее поле уменьшает их вращательный момент. Прецессия по часовой стрелке характерна для моды  $\omega_h$ , когда  $H_0$  увеличивает частоту прецессии (рис. 22.2, б). При  $H_0 = 0$  величины  $\omega_h$  и  $\omega_l$  вырождаются.

В случае антиферромагнитного резонанса для опрокинутой магнитной структуры геометрическая картина иллюстрируется рис. 22.2, в: суммарная намагниченность обеих подрешёток, возникающая вдоль  $\mathbf{H}_0$  после их опрокидывания, прецессирует вокруг оси  $z$  в том же направлении, что и при ферромагнитном резонансе у ферромагнетиков.

Поскольку АФМР представляет собой однородную прецессию магнитных моментов подрешёток ( $k = 0$ ), для расчёта его частот можно применить и несколько иной метод, основанный на использовании выражения для плотности магнитной энергии, учитывающего лишь однородные члены:

$$\Phi = \frac{1}{2} A \mathbf{m}^2 + \frac{1}{2} a m_z^2 + \frac{1}{2} b l_z^2 - \mathbf{m} \mathbf{h}, \quad (22.11)$$

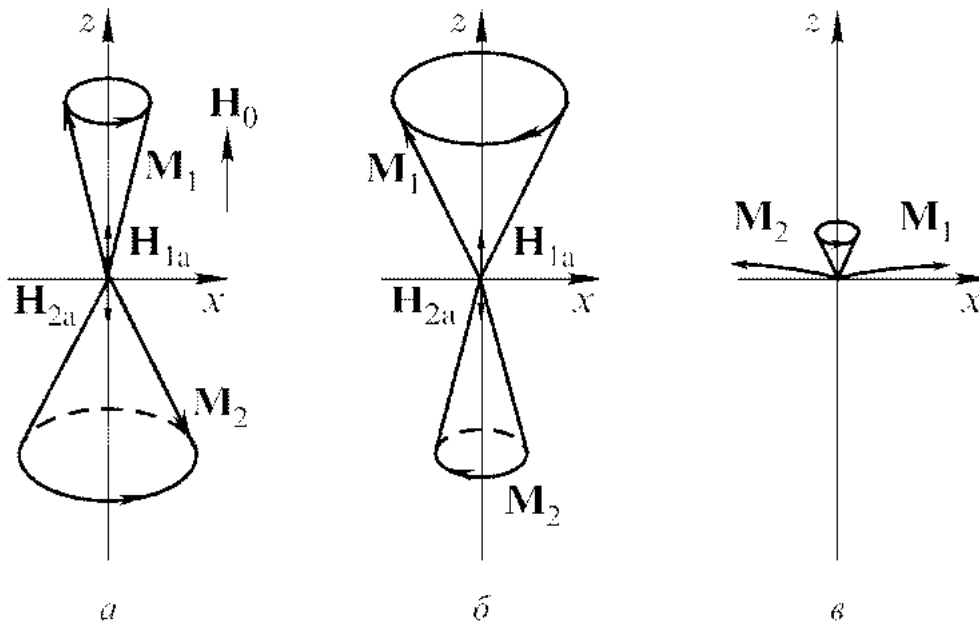


Рис. 22.2. Прецессия магнитных моментов подрешёток одноосного антиферромагнетика при возбуждении различных мод АФМР

где в качестве независимых переменных использованы не магнитные моменты подрешёток  $\mathbf{M}_i$ , а их комбинации: вектор ферромагнетизма

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2}{M_0}$$

и вектор антиферромагнетизма

$$\mathbf{l} = \frac{\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2}{M_0}.$$

Тогда уравнение Ландау–Лифшица

$$\dot{\mathbf{M}}_i = \gamma [\mathbf{M}_i \mathbf{H}_{\text{эф}}^i]$$

для новых переменных переписывается как

$$\frac{1}{\gamma} \dot{\mathbf{m}} = [\mathbf{m} \mathbf{H}_m] + [\mathbf{l} \mathbf{H}_l], \quad \frac{1}{\gamma} \dot{\mathbf{l}} = [\mathbf{m} \mathbf{H}_l] + [\mathbf{l} \mathbf{H}_m], \quad (22.12)$$

а условие сохранения модуля магнитных моментов подрешёток приобретает вид

$$\mathbf{m}^2 + \mathbf{l}^2 = 1; \quad (\mathbf{m} \mathbf{l}) = 0. \quad (22.13)$$

Значения эффективных полей, входящих в выражения (22.12), определяются следующим образом:

$$\mathbf{H}_m = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{m}}; \quad \mathbf{H}_l = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{l}}. \quad (22.14)$$

Решения уравнений (22.12) при дополнительных условиях (22.13) находятся в виде гармонических колебаний малой амплитуды:

$$\begin{aligned} \mathbf{m} &= \mathbf{m}_0 + \boldsymbol{\mu} \exp(j\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}); \\ \mathbf{l} &= \mathbf{l}_0 + \boldsymbol{\lambda} \exp(j\omega t + \mathbf{k} \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (22.15)$$



Здесь  $\mathbf{m}_0$  и  $\mathbf{l}_0$  — равновесные значения векторов ферро- и антиферромагнетизма соответственно. Поскольку амплитуды колебаний малы,  $\mu \ll m_0$ ,  $\lambda \ll l_0$ . Это обстоятельство учитывается при линеаризации уравнений (22.12); квадратами  $\mu$ ,  $\lambda$  и их произведениями пренебрегается. Так как мы ищем решение, соответствующее антиферромагнитному резонансу — однородной прецессии, в решениях (22.15) следует положить  $k = 0$ .

Рассмотрим подробно частный случай двухподрешёточного антиферромагнетика ( $A > 0$ ) с анизотропией типа «лёгкая ось» ( $b < 0$ , т.е.  $\mathbf{l}_0 \parallel z$ ). Пусть (для упрощения)  $a = 0$  и внешнее магнитное поле ориентировано строго по  $z$ -оси, а по напряжённости меньше поля опрокидывания магнитных подрешёток. Тогда прецессия, очевидно, совершается вокруг  $z$ -оси и  $z$ -компоненты векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{l}$  являются константами.

Учитывая сказанное выше, можно записать

$$\begin{aligned} l_{0z} &= l; \quad l_{0x} = l_{0y} = 0; \quad m_{0x} = m_{0y} = m_{0z} = 0; \\ \mathbf{h} &= (0, 0, h_z); \quad h_z < h_{\Pi}; \\ H_{mx} &= -Am_x; \quad H_{my} = -Am_y; \quad H_{mz} = -Am_z + h; \\ H_{lx} &= H_{ly} = 0; \quad H_{lz} = -bl_z. \end{aligned}$$

Тогда уравнения (22.12) перепишутся следующим образом:

$$\begin{cases} j\frac{\omega}{\gamma}\mu_x - h\mu_y + b\lambda_y = 0; \\ j\frac{\omega}{\gamma}\mu_y + h\mu_x - b\lambda_x = 0; \\ j\frac{\omega}{\gamma}\lambda_x - (A-b)\mu_y - h\lambda_y = 0; \\ j\frac{\omega}{\gamma}\lambda_y + (A-b)\mu_x + h\lambda_x = 0. \end{cases}$$

Приравнивая определитель этой системы нулю, находим вековое уравнение для частот антиферромагнитного резонанса, решения которого получаются в виде

$$\omega_{1,2} = \gamma \left( \sqrt{A|b|} \pm h \right). \quad (22.16)$$

Не останавливаясь подробно на рассмотрении других частных случаев, суммируем для них лишь результаты (см. рис. 22.1).

**Б. Экспериментальные исследования антиферромагнитного резонанса.** Методика этого исследования принципиально ничем не отличается от методики изучения электронного парамагнитного резонанса (§ 17.6), если внешним магнитным полем удаётся сместить резонансную частоту в область, доступную для радиоспектроскопии. Однако частоты антиферромагнитного резонанса анизотропных антиферромагнетиков обычно попадают в субмиллиметровую область. Это означает, что для смещения частоты в область, доступную радиоспектроско-

пии — сантиметровой или миллиметровой диапазон длин волн — необходимы очень сильные магнитные поля напряжённостью  $10^5$  Э и более. Такие поля получаются в соленоидах со сверхпроводящей обмоткой или в обычных соленоидах, но в течение короткого промежутка времени. В последнем случае без особого труда могут быть получены поля напряжённостью до 300 кЭ при длительности импульса порядка  $10^{-2}$  с, если соленоид охлаждён жидким гелием или водородом. Следует, однако, иметь в виду, что понизить частоту внешним магнитным полем можно лишь у одной, низкочастотной  $\omega_1$ -моды антиферромагнитного резонанса. Таким образом, рассматриваемым методом не всегда можно восстановить всю картину антиферромагнитного резонанса. Кроме того, применять при использовании импульсных магнитных полей методы регистрации, повышающие чувствительность радиоспектроскопов, становится трудно <sup>1)</sup>.

В последнее время при исследовании антиферромагнитного резонанса всё чаще применяется оптическая методика. Это объясняется тем, что частоты антиферромагнитного резонанса анизотропных антиферромагнетиков, по крайней мере высокочастотных  $\omega_n$ -мод, часто попадают в так называемую длинноволновую инфракрасную область спектра, охватывающую диапазон длин волн от 1 мм до 100 мкм. Схема одной из простейших установок, применяемых для изучения антиферромагнитного резонанса в указанной спектральной области [148], приведена на рис. 22.3. Излучение источника *1* (глобар <sup>2)</sup> или ртутная лампа) проектируется на входную щель *5* монохроматора с помощью эшелетта *2* <sup>3)</sup>, осуществляющего одновременно предварительную фильтрацию излучения, и сферического зеркала *3*.

Входная щель *5* раскрывается синхронно с выходной щелью *9*. Перед входной щелью устанавливается селективный модулятор *4*, представляющий собой пластинку из кристалла NaCl (или LiF, или CsI — в зависимости от рабочей спектральной области). Колебание этой пластины с помощью специального вибратора модулирует интенсивность излучения в рабочем длинноволновом диапазоне, а так как она прозрачна в коротковолновой области, не модулирует остального излучения.

Усиление сигнала детектора происходит лишь на частоте модуляции; тем самым достигается значительная фильтрация полезного сигнала от мешающего коротковолнового излучения. Входная щель

---

<sup>1)</sup> Радиоспектроскоп для работы с импульсными магнитными полями достаточно подробно описан в работе [156].

<sup>2)</sup> Глобар — стержень из спрессованного порошкообразного карборунда — употребляется в качестве источника инфракрасного излучения. Разогрев глобара до рабочей температуры (1200 °С) производится током.

<sup>3)</sup> Эшелетт — особая плоская дифракционная решётка, способная концентрировать большую часть энергии в определённом порядке спектра. Эффект достигается тем, что штрихам решётки придают треугольную форму.

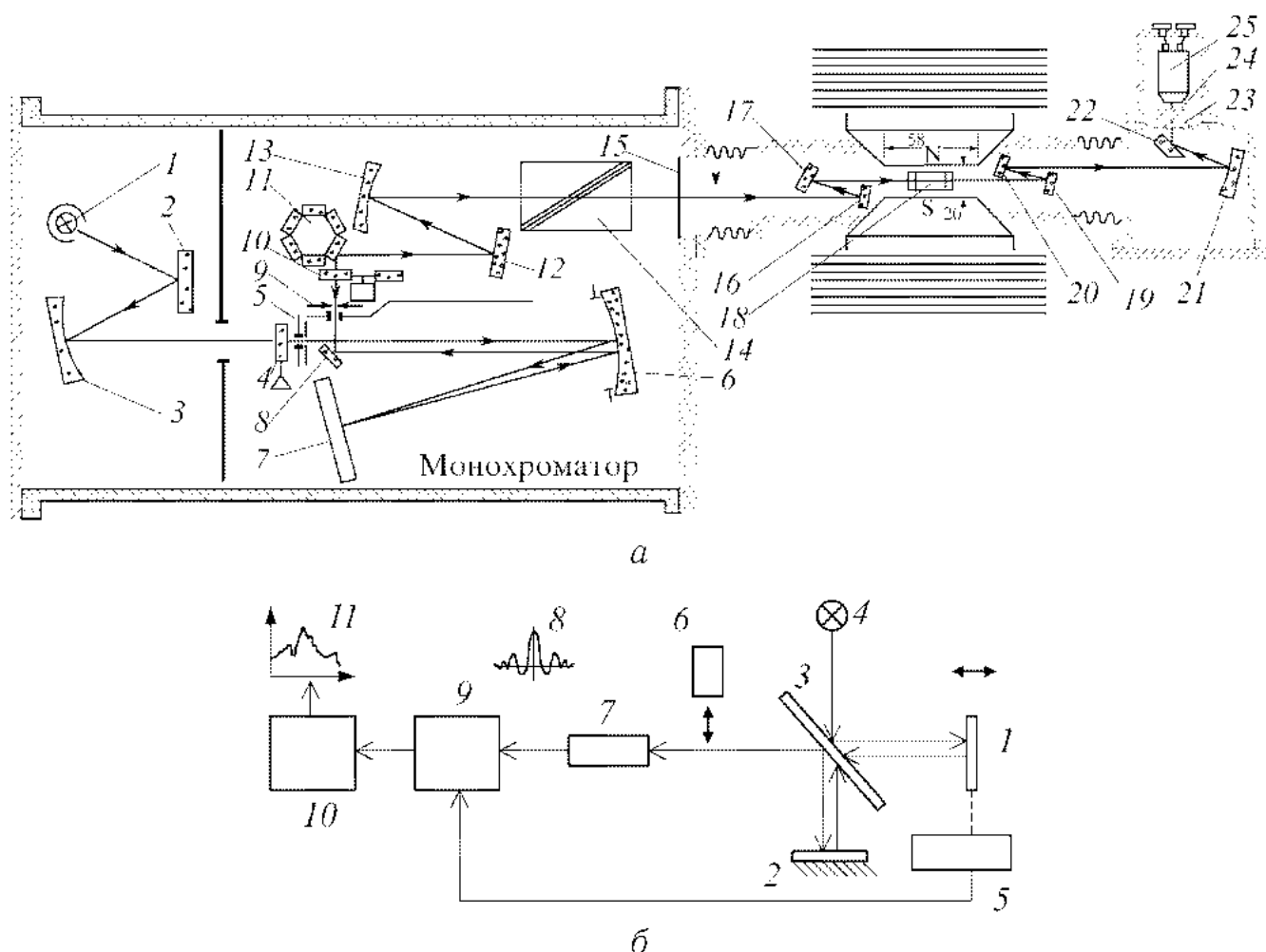


Рис. 22.3. Схема дифракционного спектрометра для исследования спектра кристаллов в длинноволновой инфракрасной области (а): 1 — источник излучения; 2 — эшелетт; 3 — сферическое зеркало; 4 — селективный модулятор; 5 — входная щель; 6, 13, 16, 17, 20–22 — зеркала; 7 — диспергирующий эшелетт; 8, 19, 24 — плоские фильтры; 9 — выходная щель; 10 — шаговый мотор; 11 — блок фильтров; 12 — фильтр-эшелетт; 14 — поляризатор излучения; 15, 23 — окна; 18 — криостат; 25 — детектор излучения. Схема спектрометра Фурье (б): 1 — подвижное зеркало; 2 — неподвижное зеркало; 3 — светоделитель; 4 — источник излучения; 5 — растровая система; 6 — ячейка с образцом; 7 — приёмник излучения; 8 — интерферограмма; 9 — аналогово-цифровой преобразователь; 10 — вычислитель; 11 — спектр

расположена в фокальной плоскости сферического зеркала 6, которое направляет параллельный пучок на диспергирующий эшелетт 7; 10 — шаговый мотор, на оси которого укреплены кристаллические пластины солей (NaCl, LiF, CsI) для проверки мешающей коротковолновой радиации. Наличие этого устройства существенно облегчает работу прибора, поскольку позволяет определить интенсивность мешающей коротковолновой радиации в установке без нарушения вакуума. Необходимость вакуумирования установки очевидна вследствие поглощения длинноволнового инфракрасного излучения атмосферой. К определению коротковолновой радиации необходимо прибегать при работе с сильно поглощающими длинноволновое инфракрасное излучение образцами, которые могут и не поглощать коротковолновую радиацию, а следовательно, создавать ложные полосы пропускания. Блок

фильтров *11* содержит кристаллы остаточных лучей, матированные зеркала, а также плоское зеркало для настройки оптической схемы по видимому свету; *12* — фильтр-эшелетт, *14* — поляризатор излучения, состоящий из тонких полиэтиленовых плёнок, установленных под углом Брюстера относительно проходящего почти параллельного пучка. Зеркала *13*, *16*, *17* фокусируют излучение на образец, что даёт возможность исследовать образцы небольших размеров ( $\sim 5$  мм) без ограничения световых пучков. Охлаждается образец в криостате *18*, который располагается между полюсами электромагнита. Зеркала *10*, *20*, *21*, *22* собирают излучение на приёмную площадку детектора, удалённого на расстояние около метра от магнита во избежание влияния магнитного поля на работу детектора; *15* и *23* — окна из полиэтиленовой или майларовой плёнки. Окно *15* даёт возможность разгерметизации части установки при смене фильтров, эшелетта и т. п. Окно *23* разделяет вакуумную камеру и приёмник, который обычно должен находиться при атмосферном давлении (например, оптико-акустический приёмник). Вакуумное уплотнение магнитной приставки осуществляется полюсами магнита и резиновыми кольцами. Это даёт возможность сократить зазор между полюсами магнита (до 20 мм), а следовательно, увеличить напряжённость магнитного поля. Сверху в магнитную приставку вводится криостат для работы с жидким гелием, конструкция которого схематически показана на рис. 22.4. «Палец» — нижняя зауженная часть криостата с прозрачными полиэтиленовыми (или майларовыми) окнами — располагается на оптической оси установки между полюсами магнита. Вакуумное уплотнение между криостатом и приставкой обеспечивается резиновым кольцом и прижимным фланцем.

Следующим шагом в развитии исследований инфракрасных спектров магнитоупорядоченных кристаллов стало применение метода фурье-спектроскопии.

Преимущества фурье-спектрометров по сравнению с дифракционными приборами фактически вытекают из двух основных составляющих, известных как «выигрыши» Фелжета и Жакино.

«Выигрыш» Фелжета заключается в следующем. В интерферометре за каждый малый интервал времени сканирования регистрируется информация сразу обо всём спектральном диапазоне, в то время как в обычном дифракционном спектрометре за то же время — информация только об узком спектральном интервале, который выделяется выходной щелью прибора. Существование «выигрыша» Фелжета, или мультиплекс-фактора, приводит к тому, что фурье-спектрометр, в отличие от дифракционного прибора, имеет величину отношения сигнала к шуму тем больше, чем выше его спектральное разрешение:

$$\frac{(S/N)_{\Phi}}{(S/N)_{\Delta}} = \sqrt{M},$$

где  $\sqrt{M}$  — число спектральных элементов.

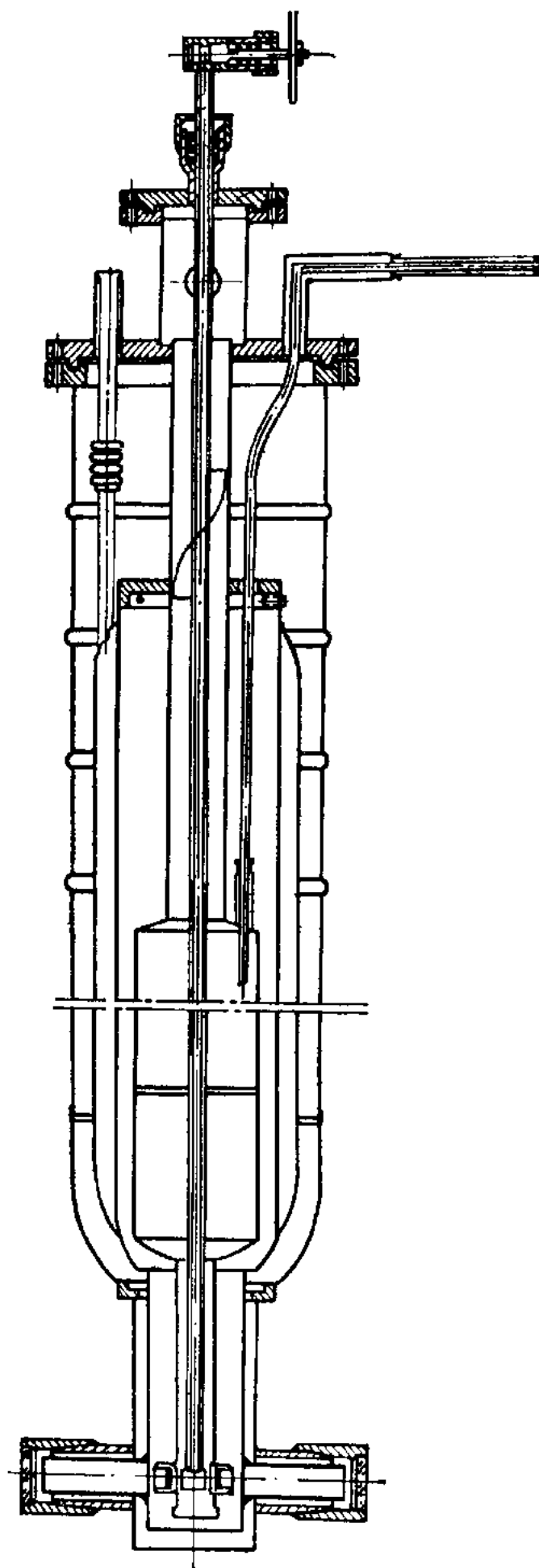


Рис. 22.4. Схема криостата для магнитооптических исследований кристаллов (в частности, для исследования АФМР)

«Выигрыш» Жакино, или преимущество в геометрическом факторе (геометрической светосиле), состоит в способности интерферометра пропускать большее количество энергии по сравнению с дифракционным прибором при равных их разрешающих способностях. При сравнении геометрических факторов дифракционного прибора и интерферометра предполагается, что энергия, проходящая сквозь прибор, пропорциональна геометрическому фактору источников освещения и их яркостям. Если площади и фокусные расстояния коллиматоров, а также их разрешающие силы равны, величина отношения геометрических факторов интерферометра и дифракционного прибора составляет

$$\frac{E_{\Phi}}{E_{\Delta}} \approx 2\pi \frac{F}{l},$$

где  $E_{\Phi}$  — геометрический фактор фурье-спектрометра;  $E_{\Delta}$  — геометрический фактор дифракционного прибора;  $F$  — фокусное расстояние коллиматора;  $l$  — высота щели.

В дифракционных спектрометрах величина  $F/l$  обычно не превышает 30. Это означает, что через интерферометр можно пропустить почти в 200 раз больше энергии, чем через дифракционный спектрометр. Перечислим преимущества фурье-спектрометров.

1. Высокая разрешающая способность.
2. Высокая точность определения волновых чисел.
3. Упрощение проблемы устранения рассеянного или паразитного света.
4. Быстрота сканирования, которая повышает вероятность успешного завершения эксперимента.
5. Возможность исследования широкой спектральной области за малое время одного скана.

Общая схема получения спектров была показана на рис. 22.3, а. Излучение от источника широкополосного инфракрасного излучения попадает на светоделитель. После отражения от двух зеркал оно направляется на приёмник, преобразующий его в электрический сигнал. Если одно из зеркал этой системы, являющейся интерферометром Майкельсона, перемещать вдоль оптической оси интерферометра, то в точке приёма интенсивность излучения будет меняться вследствие интерференции двух пучков от подвижного и неподвижного зеркал. Максимальным суммарный сигнал будет при одинаковых расстояниях от зеркал до светоделителя, поскольку в этом случае все спектральные составляющие излучения приходят в точку приёма синфазно. Зависимость  $I(\delta)$ , где  $\delta$  — разница расстояний от зеркал до светоделителя (оптическая разность хода), называется интерферограммой. Интерферограмма содержит в себе информацию о спектральном составе излучения. Чтобы получить эту информацию, интерферограмму преобразуют при помощи аналогово-цифрового преобразователя в цифровую форму в моменты, определяемые растровой системой, контролирующей перемещение подвижного зеркала. Фурье-преобразо-

вание зарегистрированной интерферограммы даёт спектр излучения. Сравнивая спектры источника излучения и излучения, прошедшего через измерительную ячейку, можно получить спектр исследуемого образца.

В состав экспериментальной установки входят оптико-механическая часть с криогенной измерительной ячейкой, а также электронная система управления и обработки данных. В оптико-механической части установки происходит преобразование инфракрасного излучения в электрический сигнал. Криогенная измерительная ячейка обеспечивает необходимые температуру образца и напряжённость внешнего магнитного поля, прикладываемого к образцу. Электронная система управления обработки данных позволяет получать информацию о спектральном составе исследуемого излучения и обеспечивает управление всеми узлами спектрометра.

В качестве примера рассмотрим результаты исследования спектральных характеристик магнетика  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Бариевый гексаферрит является очень сложным кристаллом с 64 ионами в элементарной ячейке, положения которых можно разделить на три группы из 11 позиций с различной симметрией. Поскольку позиция каждого иона характеризуется тремя степенями свободы, динамическая матрица гексаферрита будет содержать  $192 \times 192$  элемента. Вычисление соответствующего фононного спектра является, очевидно, трудной задачей. Поэтому характеристика столь сложных кристаллов обычно проводится в рамках упрощённой модели, к примеру в терминах модели внешних мод. Указанный подход требует выделения (идентификации) в кристалле так называемой молекулярной ячейки, которая затем используется как базовый ионный комплекс. Определить эффективные параметры такого комплекса позволяет изучение инфракрасных спектров кристалла.

Рассмотрим измерения спектров отражения  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в спектральном диапазоне  $50 \div 500 \text{ см}^{-1}$ , которые были выполнены в температурном интервале  $15 \div 300 \text{ К}$ . На рис. 22.5, б показана температурная зависимость фононных спектров  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученная после обработки спектров отражения с помощью процедуры Крамерса–Кронига. В спектральном диапазоне  $50 \div 500 \text{ см}^{-1}$  наблюдалось 8 фононных мод.

При охлаждении кристалла возбуждения на частотах  $91,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $173,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $241,1 \text{ см}^{-1}$  и  $324,2 \text{ см}^{-1}$  испытывают сдвиг на величину  $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$  в область более высоких частот. Линии на частотах  $282,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $291,3 \text{ см}^{-1}$  и  $357,1 \text{ см}^{-1}$  претерпевают больший сдвиг (на величину  $4 \div 6 \text{ см}^{-1}$ ). При этом линии на частотах  $282,7 \text{ см}^{-1}$ ,  $291,3 \text{ см}^{-1}$  разрешаются между собой. В то же время линия на частоте  $419,4 \text{ см}^{-1}$  незначительно сдвигается в область низких частот. Полученные результаты позволяют судить об энергиях взаимодействия в кристаллах бариевого гексаферрита, что необходимо для анализа динамики его магнитной структуры.

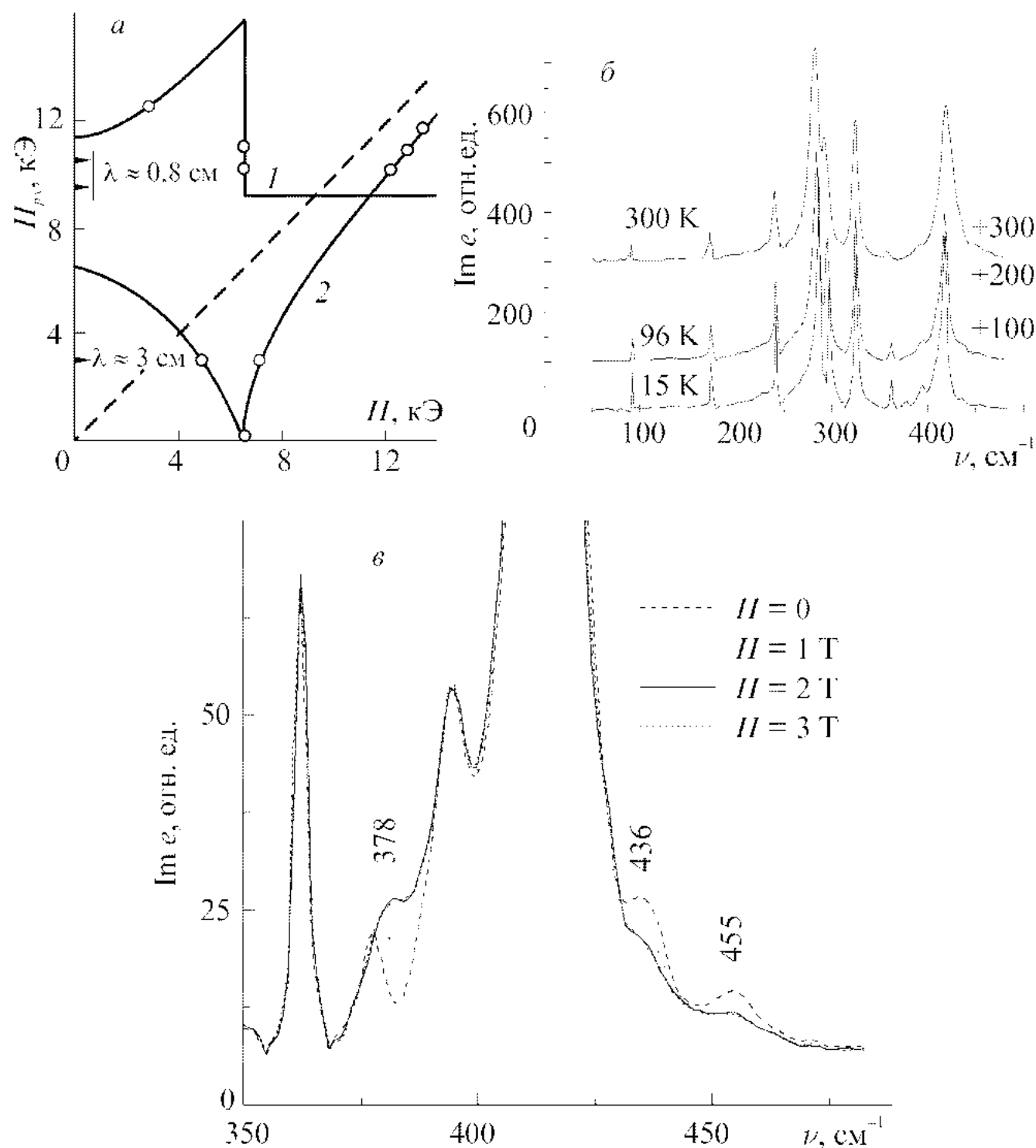


Рис. 22.5. Зависимость частоты АФМР ( $H_{px} = \omega/\gamma_\alpha$ ) от напряжённости магнитного поля, приложенного вдоль оси  $a$  в ромбическом кристалле  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 1)  $H_{px} = H_a$  и 2)  $H_{px} = \sqrt{H^2 - H_c}$  (а). Фононные спектры  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  при различных температурах (б). Влияние внешнего магнитного поля на инфракрасный спектр  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  при  $T = 15$  K (в)

Монокристаллический  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  является 24-подрешёточным ферромагнетиком. Особенности его высокочастотных свойств, обусловленные многоподрешётчатостью, представляют большой интерес для понимания механизмов магнитного упорядочения.

Магнитной компонентой электромагнитного поля могут возбуждаться моды симметрии  $A_g$  и  $E_{2g}$ . При этом одна из мод,  $E_{2g}$ , является акустической, т.е. соответствует ферромагнитному резонансу в обменно-колинеарном приближении. Динамическая восприимчивость



для мод с симметрией  $A_g$  имеет вид

$$\chi_{zz}^{(k)}(\omega) = \frac{(3/\nu_0) \{8g\mu_B S(d_1 + d_2)\}^2}{K_{f_1k} + K_{f_2k} + \frac{g\mu_B H}{4S}} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{A_g}^2},$$

где  $K$  — константы, описывающие взаимодействие между ионами в соответствующих позициях;  $S$  — равновесное значение спина;  $d$  — коэффициенты в разложении релятивистской части гамильтониана.

Последнее соотношение является базовым для анализа магнитных возбуждений в кристалле.

Экспериментальные результаты исследования влияния внешнего магнитного поля на спектры  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в диапазоне  $50 \div 500 \text{ см}^{-1}$  при температуре образца  $15 \text{ К}$  и в интервале магнитных полей  $0 \div 3 \text{ Т}$  демонстрируют отсутствие влияния внешнего магнитного поля на основные спектральные компоненты (рис. 22.5, в). В то же время было обнаружено специфическое воздействие внешнего поля на ряд слабых спектральных компонент, заключающееся в подавлении интенсивности и сдвиге линий на частотах  $378 \text{ см}^{-1}$ ,  $436 \text{ см}^{-1}$  и  $455 \text{ см}^{-1}$ . Эти линии могут быть сопоставлены фонон-магнонным возбуждениям, связанным со сложной многоподрешёточной магнитной структурой кристалла и наличием обменных мод магнитного резонанса.

Антиферромагнитный резонанс впервые, по-видимому, наблюдался Уббинком, Поулисом, ван ден Ханделем, Герритценом и Гортером на монокристалле  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [227]. Благодаря низкой температуре магнитного упорядочения этого вещества ( $T_N = 4,32 \text{ К}$ ) эффективное поле обменного взаимодействия, а соответственно, и поле опрокидывания магнитных подрешёток оказываются сравнительно небольшими ( $H_{\text{ex}} \simeq 6 \div 8 \text{ кЭ}$ ). Поэтому при использовании внешних магнитных полей напряжённостью до  $15 \text{ кЭ}$  можно наблюдать антиферромагнитный резонанс на частотах  $\omega = 9,4 \cdot 10^{10}$  и  $32 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$ . Результаты исследования зависимости частоты антиферромагнитного резонанса  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  от напряжённости внешнего поля представлены на рис. 22.5, а. Наблюдаемая картина заметно отличается от расчёта, проведённого в разделе А данного параграфа. Последнее объясняется тем, что ромбический кристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — двуосный антиферромагнетик, а расчёт был приведён для одноосного антиферромагнетика (тетрагональной, ромбоэдрической или гексанальной симметрии). В случае двуосного антиферромагнетика расчёт частот антиферромагнитного резонанса [152] хотя и более громоздок, но не представляет принципиальных трудностей.

Для сопоставления с приведённым выше расчётом обратимся к результатам экспериментального исследования антиферромагнитного резонанса в типичном одноосном двухподрешёточном антиферромагнетике — тетрагональном фториде марганца. Этот кристалл обладает сравнительно высокой температурой Нееля ( $T_N = 68 \text{ К}$ ), и следовательно, высокой напряжённостью эффективного поля обменного взаимо-

действия  $H_E$ . Теоретическая оценка поля магнитной анизотропии  $H_a$ , исходящая только из магнитодипольной её природы, тоже даёт значительную ( $\sim 10^4$  Э) величину. Таким образом, как и вообще для большинства одноосных антиферромагнетиков, наблюдение антиферромагнитного резонанса в  $\text{MnF}_2$  возможно лишь с использованием очень сильных магнитных полей ( $H \simeq H_H$ ) или очень высоких частот электромагнитного излучения в миллиметровой или даже длинноволновой инфракрасной области.

Впервые антиферромагнитный резонанс во фториде марганца наблюдали Джонсон и Нетеркот [204], используя частоты  $(96 \div 247) \times 10^9$  Гц. Они располагали сравнительно слабыми магнитными полями и не имели возможности заметно изменять частоту резонанса магнитным полем. Поэтому резонансная частота подгонялась под частоту генератора с помощью изменения температуры. Фонер провёл измерения антиферромагнитного резонанса  $\text{MnF}_2$  [195], используя частоты от 35 до 70 кГц и сильные импульсные магнитные поля, в температурной области от  $T_N$  до 4,2 К. Его данные для температурной зависимости

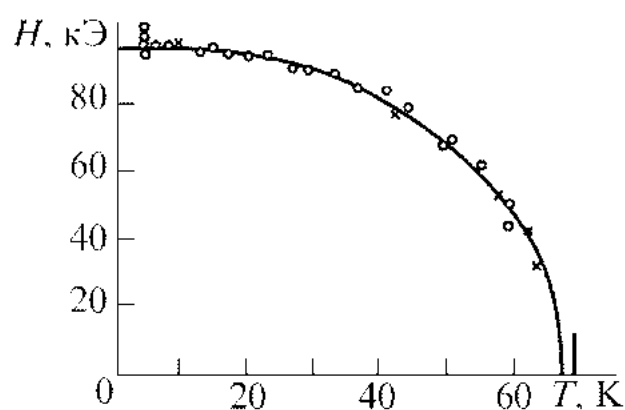


Рис. 22.6. Температурная зависимость поля, в котором наблюдается АФМР  $\text{MnF}_2$  (при экстраполяции к нулевой частоте) [195]

частоты антиферромагнитного резонанса (вернее, поля  $H_H$ ) приведены на рис. 22.6. Они прекрасно согласуются с результатами определения поля опрокидывания магнитных подрешёток по данным Джекобса [203] для намагниченности  $\text{MnF}_2$  в импульсных магнитных полях (см. гл. 20) и дают значения (отнесённые к нулевой температуре) для обменного поля  $H_E = 550$  кЭ и для поля магнитной анизотропии  $H_a = 8,7$  кЭ. Для других антиферромагнетиков со значительной темпе-

ратурой Нееля и большей, чем у фторида марганца, энергией магнитной анизотропии антиферромагнитный резонанс исследовался средствами длинноволновой инфракрасной техники:  $\text{FeF}_2$  [222],  $\text{NiF}_2$  [230],  $\text{CoF}_2$  [231],  $\text{NiO}$  [208],  $\text{CoWO}_4$  [119].

## § 22.2. Поглощение света в антиферромагнетиках.

### Исследование спин-волнового спектра вблизи границы зоны Бриллюэна

Мы убедились, что экспериментальное изучение антиферромагнитного резонанса и термодинамических свойств магнитоупорядоченных кристаллов даёт информацию об особенностях спин-волнового спектра для состояний с малым квазиимпульсом  $k$ .

Применить результаты исследования термодинамических свойств к изучению более широкой области спин-волнового спектра трудно, поскольку для того, чтобы возбудить спиновые волны со значительным  $|\mathbf{k}|$ , кристалл придётся нагреть до столь высоких температур  $\left(\frac{1}{k_s} \gamma H_{\text{п}} = T_{\text{аК}} \ll T < T_{\text{Н}}\right)$ , что при них становится некорректным спин-волновое приближение. Что же касается антиферромагнитного резонанса, то в силу соблюдения законов сохранения энергии и импульса с его помощью можно возбудить только спиновую волну с  $k_s = 0$ . Действительно, поглощаемый при резонансе фотон, даже если речь идёт о кристаллах со значительной энергией магнитной анизотропии и обменного взаимодействия, соответствует электромагнитному излучению с длиной волны  $10 \div 100$  мкм (а чаще  $1 \div 10$  мм). Такая длина волны существенно больше периода магнитной структуры ( $\lambda_{\text{ф}} \gg a_{\text{м}}$ ), и следовательно, соответствующий волновой вектор фотона очень мал ( $q_{\text{фот}} \simeq 0$ ). Поэтому поглотившись кристаллом, фотон может возбудить спиновую волну лишь с очень малым квазиимпульсом ( $\mathbf{k} = \mathbf{q}_{\text{фот}} \simeq 0$ ).

Возможен, однако, процесс поглощения электромагнитного излучения, при котором одновременно рождается несколько квазичастиц, каждая со своим квазиимпульсом, существенно отличным от нуля, но таким, чтобы суммарный квазиимпульс был равен нулю. Подобный нерезонансный механизм поглощения для спиновых волн рассматривался неоднократно.

Остановимся лишь на тех механизмах поглощения электромагнитного излучения с участием коротковолновых спиновых волн, которые уже нашли экспериментальное подтверждение. Последовательно рассмотрим возможные механизмы поглощения электромагнитного излучения антиферромагнитным кристаллом с участием магнонов, реализующиеся в конкретных областях спектра: поглощение в дальней инфракрасной области спектра с участием двух магнонов; поглощение в ближней инфракрасной области спектра с участием оптического фонона и спиновых волн; поглощение в видимой и более коротковолновой области спектра с участием электронного возбуждения (экситона) и спиновой волны.

**А. Двухмагнонное поглощение.** При исследовании спектра поглощения антиферромагнитных фторидов группы железа —  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  — в дальней инфракрасной области спектра были обнаружены электрически-дипольные полосы поглощения на частотах 154, 110 и  $120 \text{ см}^{-1}$  соответственно [170, 201]. Особые свойства этих полос прежде всего свидетельствуют о том, что они присущи лишь магнитоупорядоченным кристаллам. Отметим наиболее характерные черты этого поглощения, детально исследованные для антиферромагнетиков с анизотропией типа «лёгкая ось» —  $\text{FeF}_2$  и  $\text{MnF}_2$ .

1. Резкая анизотропия интенсивности поглощения. Поглощение наиболее сильно при ориентации электрического вектора световой

волны  $\mathbf{E}_\omega$  вдоль главной кристаллографической оси тетрагональных фторидов.

2. Интенсивность полосы возрастает при понижении температуры кристалла и сравнима с интенсивностью антиферромагнитного резонанса. При повышении температуры интенсивность электрически-дипольной полосы уменьшается. Так же как и линия антиферромагнитного резонанса, электрически-дипольная полоса исчезает при достижении температуры Нееля и разупорядочении магнитной структуры кристалла.

3. Частота электрически-дипольной полосы изменяется при варьировании температуры менее резко, чем частота линии антиферромагнитного резонанса.

4. В отличие от линии антиферромагнитного резонанса, рассматриваемая полоса не реагирует на включение достаточно сильного ( $H \simeq 50$  кЭ) магнитного поля независимо от того, как оно ориентировано относительно кристаллографических осей.

Аналогичное поглощение было обнаружено [232] у одноосных антиферромагнетиков  $\text{NiF}_2$  и  $\text{MnCO}_3$  с анизотропией типа «лёгкая плоскость» и для двуосного антиферромагнетика  $\text{CoWO}_4$  [119]. В этих антиферромагнетиках рассматриваемое поглощение обладает рядом дополнительных особенностей.

Явная связь обнаруженного поглощения в длинноволновом инфракрасном диапазоне с магнитным упорядочением кристалла позволяет предположить, что оно обусловлено возбуждением спиновых волн. То обстоятельство, что частоты максимумов рассматриваемого поглощения существенно превышают частоты антиферромагнитного резонанса, свидетельствует о значительной энергии возбуждённых спиновых волн, близкой к максимально возможному значению энергии в спин-волновом спектре. Но в таком случае и квазиимпульс возбуждаемой спиновой волны должен быть большим, близким к значению его на границе зоны Бриллюэна:  $k_{s,\text{max}} = \pi/|\mathbf{a}|$ , где  $\mathbf{a}$  — период магнитной структуры кристалла. Однако хотя длина волны инфракрасного излучения короче, чем длины волн излучения, возбуждающего антиферромагнитный резонанс, она, безусловно, остаётся на много порядков больше периода кристаллической структуры:  $\lambda_{\text{фот}} \gg a$ . Поэтому импульс фотона и в рассматриваемой области спектра очень мал, практически равен нулю. В таком случае, каким же образом при поглощении длинноволнового инфракрасного излучения возбуждаются спиновые волны с квазиимпульсом, существенно отличным от нуля? В силу соблюдения закона сохранения импульса это возможно лишь при одновременном рождении двух спиновых волн с квазиимпульсами, равными по модулю, но противоположными по знаку, так что их сумма равна нулю, вернее, импульсу поглощаемого фотона:

$$\mathbf{k}'_s + \mathbf{k}''_s = \mathbf{q}_{\text{фот}} \simeq 0. \quad (22.17)$$

Закон сохранения энергии в этом случае также выполняется:

$$\hbar\omega'_s + \hbar\omega''_s = \hbar\omega_{\text{фот.}} \quad (22.18)$$

Таким образом, поглощение в длинноволновой инфракрасной области спектра связывается с механизмом одновременного рождения двух спиновых волн (двухмагнонное поглощение). Чтобы понять особенности рассматриваемого двухмагнонного поглощения, наблюдаемые экспериментально и отмеченные выше, прежде всего обсудим зависимости вероятности одновременного возбуждения двух спиновых волн одним фотоном от значения их квазиимпульсов. В предельном случае максимального квазиимпульса —  $|\mathbf{k}'_s| = |\mathbf{k}''_s| = \pi/|\mathbf{a}|$  — двухмагнонный переход означает одновременное возбуждение двух соседних ионов. Поскольку речь идёт о ближайших соседях в антиферромагнетике, они должны принадлежать двум различным магнитным подрешёткам.

Общая теория двойных оптических переходов в твёрдых телах, при которых один фотон одновременно возбуждает два иона или две молекулы в кристалле, была построена Декстером [182]. Он показал, что электрически-дипольные переходы становятся возможными, если в поглощении одновременно участвуют два иона, взаимодействующие между собой, даже если для каждого из них в отдельности оптический переход разрешён лишь в магнитодипольном приближении. Описываемый механизм двухмагнонного поглощения можно рассматривать как частный случай теории Декстера. Тогда возбуждение двух спиновых волн с максимально возможными квазиимпульсами  $k_{s,\text{max}} = \pi/|\mathbf{a}|$  соответствует такому переходу, разрешённому благодаря взаимодействию двух ближайших ионов  $i$  и  $j$ , при котором ион  $i$  изменяет значение спиновой проекции на ось  $z$  на  $\Delta S_i^z = -1$ , в то время как соседний ион  $j$  изменяет компоненту спина на  $\Delta S_j^z = +1$ . Таким образом, суммарный спин сохраняется, а переход разрешается в электрически-дипольном приближении. Возбуждение двух спиновых волн с меньшими  $\mathbf{k}_s$  соответствует одновременному изменению компоненты спина на  $-1$  и  $+1$  у пары более удалённых друг от друга ионов, и следовательно, вероятность такого процесса уменьшается при уменьшении квазиимпульса  $\mathbf{k}_s$ , независимо от механизма взаимодействия между ионами, индуцирующего двойной переход. Конкретные механизмы взаимодействия, индуцирующие двухмагнонное поглощение, предлагались Халлеем и Сильверой [201], а также Танабе, Мория и Сугано [241]. Исходя из кулоновского взаимодействия между ионами, Халлей и Сильвера показали, что двухмагнонный переход может возникать благодаря взаимодействию электрически-дипольного момента иона  $i$  с электрически-квадрупольным моментом  $j$ , индуцированным спин-орбитальным взаимодействием, когда возбуждается высокочастотная спиновая волна с  $\mathbf{k}_s \neq 0$ . Следует отметить, что ион  $\text{Mn}^{2+}$  не обладает орбитальным моментом в основном  ${}^6S_{5/2}$ -состоянии, в отличие от иона  $\text{Fe}^{2+}$ , основное

состояние которого —  ${}^5D$ . Поэтому интенсивность двухмагнетонного поглощения в антиферромагнитном фториде железа должна была бы значительно превосходить интенсивность такого же поглощения во фториде марганца.

Однако экспериментальные исследования показали, что в обоих антиферромагнетиках интенсивность двухмагнетонного поглощения одного порядка. Указанное несоответствие исключается, если привлечь механизм, предложенный Танабе, Мория и Сугано. В данном случае двухмагнетонный переход индуцируется благодаря косвенному обменному взаимодействию между ионами. Интенсивность поглощения в  $\text{MnF}_2$ , как показали подробные вычисления, должна быть всего в 4 раза слабее, чем в  $\text{FeF}_2$ . Это хорошо согласуется с экспериментом и говорит в пользу механизма Танабе, Мория и Сугано. Вместе с тем зависимость вероятности одновременного возбуждения двух спиновых волн от модуля их квазиимпульсов оказывается одинаковой в обоих механизмах:

$$W(k) = C \sum_{\delta_{\mathbf{k}} > 0} |\sin(k\delta_{\mathbf{k}})|^2, \quad (22.19)$$

где  $\delta_{\mathbf{k}}$  — проекция расстояния между ближайшими ионами на направление распространения спиновой волны. Во фторидах, если речь идёт о распространении вдоль тетрагональной  $z$ -оси,  $\delta_{\mathbf{k}} = a/2$ , где  $a$  — период магнитной структуры. Константа  $C$  зависит от конкретного механизма индуцирования двухмагнетонного поглощения (ХС [201] или ТМС [241]).

Считая, что коэффициент поглощения <sup>1)</sup> в области полосы двухмагнетонного поглощения определяется вероятностью одновременного возбуждения двух спиновых волн с равными, но противоположно направленными квазиимпульсами, числом спин-волновых состояний в интервале  $dk_s$  и необходимостью выполнения законов сохранения (22.18) и (22.19) при оптическом переходе, можно записать

$$\begin{aligned} \alpha(\omega_{\text{фот}}) &= \int \int W(\mathbf{k}_s) \delta(\mathbf{k}'_s + \mathbf{k}''_s) \delta(\hbar\omega'_s + \hbar\omega''_s - \hbar\omega_{\text{фот}}) d\mathbf{k}'_s d\mathbf{k}''_s = \\ &= \int W(\mathbf{k}_s) \delta(2\hbar\omega'_s - \hbar\omega_{\text{фот}}) d\mathbf{k}'_s. \end{aligned} \quad (22.20)$$

Введя полярные координаты  $d\mathbf{k}_s = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi k_s^2 dk_s$ , переходя к интегрированию по энергии и заменив  $dk_s$  на

$$\left(\frac{d\omega_s}{dk_s}\right)^{-1} d\omega_s,$$

<sup>1)</sup> Коэффициент поглощения определяется как толщина образца, проходя через которую свет ослабляется в  $e$  раз:  $I = I_0 e^{-\alpha d}$ . Здесь  $\alpha$  — коэффициент поглощения (в  $\text{см}^{-1}$ );  $d$  — толщина образца;  $I$  и  $I_0$  — интенсивность прошедшего и падающего на кристалл света.

окончательно получим

$$\alpha(\omega_{\text{фот}}) = 4\pi C k_s^2 \left( \frac{d\omega_s}{dk_s} \right)^{-1} \sum_{\delta_{\mathbf{k}} > 0} |\sin(k\delta_{\mathbf{k}})|^2, \quad (22.21)$$

а в частном случае антиферромагнитных фторидов

$$\alpha(\omega_{\text{фот}}) = 16\pi C k_s^2 \left( \frac{d\omega_s}{dk_s} \right)^{-1} \sin^2 \left( \frac{a}{2} k_s \right). \quad (22.22)$$

Константа  $C$  по-прежнему определяется конкретным механизмом индуцирования двойного перехода.

В случае антиферромагнитных фторидов закон дисперсии спиновых волн известен. Он восстановлен с помощью экспериментального изучения неупругого рассеяния нейтронов и хорошо описывается выражением, полученным при учёте взаимодействия со спинами лишь ближайших соседей:

$$\omega_s = \gamma H_E \sqrt{\left( 1 + \frac{H_a}{H_E} \right)^2 - \eta_k}, \quad (22.23)$$

где  $\eta_k = \frac{1}{z} \sum \exp(ik\delta_{\mathbf{k}})$ , а  $z$  — число ближайших соседей;  $H_a$  и  $H_E$  — поля магнитной анизотропии и обменного взаимодействия соответственно. Вывод (22.23) аналогичен расчёту (21.14).

Учитывая (22.23), с помощью (22.22) можно получить спектральное распределение коэффициента поглощения в области двухмаглонной полосы. При частоте фотона, равной удвоенной максимальной частоте спиновой волны:

$$\omega = 2\gamma(H_E + H_a), \quad (22.24)$$

коэффициент поглощения обращается в бесконечность. Последнее обусловлено тем, что мы не учли релаксационные процессы, ограничивающие время жизни спиновых волн с  $\mathbf{k}_s \neq 0$ . При учёте этого обстоятельства двухмаглонные переходы образуют асимметричную полосу с развитым длинноволновым крылом, отражающим распределение плотности состояний в спин-волновом спектре, и круто обрывающимся коротковолновым крылом (см. рис. 22.7). Спектральное положение максимума полосы двухмаглонного поглощения определяется выражением (22.24).

Экспериментальное исследование двухмаглонного поглощения проводится с помощью установок, аналогичных описанной в § 22.1 (см. рис. 22.3): частоты двухмаглонного поглощения чаще всего попадают в длинноволновую инфракрасную область. На рис. 22.8 представлены результаты экспериментального определения зависимости частот максимумов двухмаглонного поглощения антиферромагнитных солей марганца от температур их магнитного упорядочения (температур Нееля). Поскольку частота максимума двухмаглонного поглощения определяется в основном обменной энергией, естественно ожидать её

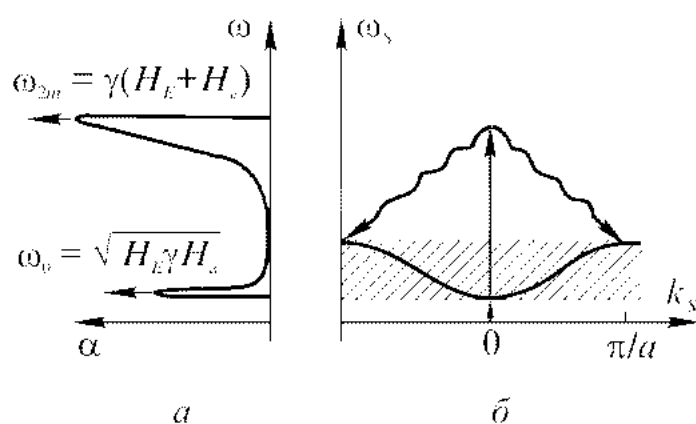


Рис. 22.7. Спектральное распределение коэффициента поглощения в области антиферромагнитного резонанса  $\omega_0$  и двухмагнетонного поглощения  $\omega_{2m}$  (а) и схема, иллюстрирующая соответствующие оптические переходы в спин-волновом спектре (б)

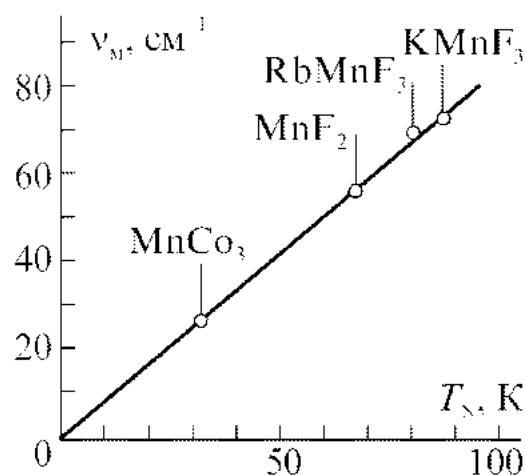


Рис. 22.8. Зависимость максимальной энергии спиновых волн (на границе зоны Бриллюэна) в антиферромагнитных соединениях марганца от температуры их магнитного упорядочения

прямо пропорциональной зависимости от  $T_N$ . Это обстоятельство хорошо подтверждается для антиферромагнитных соединений марганца. Для антиферромагнитных соединений кобальта такая зависимость, по-видимому, тоже имеет место, хотя экспериментальных данных пока ещё мало. В случае кобальта следует, однако, учесть, что энергия магнитной анизотропии в его антиферромагнитных соединениях очень велика ( $\gamma H_A$  может достигать 30%  $\gamma H_E$ ) вследствие сильной спин-орбитальной связи. Так как энергия магнитной анизотропии, в отличие от обменной энергии, никак не связана с температурой Нееля, зависимость частоты двухмагнетонного поглощения соединений кобальта от  $T_N$  не столь определённа, как для антиферромагнитных соединений марганца.

Нечувствительность экспериментально наблюдавшихся полос двухмагнетонного поглощения к внешнему магнитному полю, отмечавшаяся выше, объясняется тем, что в рассматриваемом процессе два магнونا возникают на противоположных подрешётках. Поэтому внешнее поле, ориентированное вдоль оси упорядочения, увеличивает частоту магнона в одной подрешётке и уменьшает в другой, а следовательно, частота максимума полосы двухмагнетонного поглощения остаётся неизменной. Таким образом, двухмагнетонное поглощение позволяет исследовать распределение плотности состояний в спин-волновом спектре вблизи границы зоны Бриллюэна, однако с его помощью нельзя изучить зависимость спин-волнового спектра от внешнего магнитного поля.

**Б. Фонон-магнетонное поглощение.** В инфракрасных спектрах поглощения некоторых антиферромагнитных кристаллов (NiO, KNiF<sub>3</sub>) наблюдались полосы, которые, как и рассмотренные двухмагнетонные полосы поглощения в длинноволновой инфракрасной области, при-



сущи лишь магнитоупорядоченному состоянию. Частоты этих полос ( $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) существенно выше, чем частоты двухмагнонных полос ( $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ ). Они сильно зависят от температуры, сдвигаясь в длинноволновую сторону при нагреве кристалла. Ширина рассматриваемых инфракрасных полос поглощения увеличивается при повышении температуры так, что вблизи  $T_N$  полосы полностью сливаются с фоном.

Объяснение рассматриваемого поглощения исходит из предположения о том, что в некоторых АФМ-кристаллах (NiO и KNiF<sub>3</sub>, например) каждая пара магнитных ионов обладает центром симметрии, и поэтому обменный механизм, предложенный Танабе, Мория, Сугано, не может привести к возникновению индуцированных магноном электрически-дипольных переходов. Однако такие переходы могут индуцироваться при одновременном возбуждении центрально-несимметричного колебания решётки (оптический фонон) и двух магнонов. Частота максимума комбинированной фонон-магнонной полосы, естественно, определяется выражением

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{\text{оп. фон}} + 2\hbar\omega_{\text{маг}}. \quad (22.25)$$

Фонон-магнонное поглощение не позволяет исследовать влияние магнитного поля на спин-волновой спектр, так как в этом процессе тоже участвуют два магнона из противоположных магнитных подрешёток.

**В. Магнонные полосы-спутники в оптическом спектре.** Поглощение света магнитоупорядоченными кристаллами в видимой и более коротковолновой областях обусловлено электронными переходами между энергетическими уровнями незаполненных оболочек ионов группы железа или редкоземельной группы, входящих в стехиометрический состав кристалла. В силу периодического расположения ионов в кристалле электронные возбуждения подобно спиновым волнам и фононам имеют волновой характер. Такие волны электронного возбуждения называют экситонами. Принято различать два типа экситонов — сильно и слабо связанные. Они названы именами исследователей, вперые предсказавших их существование и ряд особенностей: экситонами Френкеля и экситонами Мотта соответственно. Экситоны обоих типов следует рассматривать как связанные состояния электрона и дырки. Однако в случае экситона Френкеля вероятность обнаружить электрон и дырку у одного и того же атома кристалла велика, а у экситона Мотта электрон и дырка могут быть разнесены на очень большие расстояния (экситоны большого радиуса) — 500 Å и более. Экситоны Мотта были обнаружены и исследованы в ряде полупроводниковых кристаллов Е.Ф. Гроссом с сотрудниками [111, 112]. Экситоны Френкеля экспериментально обнаружены в ряде молекулярных кристаллов ароматических органических соединений И.В. Обреимовым и А.Ф. Прихотько с сотрудниками [105, 150], а теоретически — А.С. Давыдовым и его учениками [27, 153].

В случае магнитных кристаллов речь идёт, несомненно, об экситонах Френкеля, так как электронный переход происходит в пределах  $3d$ - или  $4f$ -оболочки, а следовательно, и дырка, и электрон остаются в пределах одного атома. Хотя экситон и не участвует в переносе заряда в силу своей нейтральности, он представляет собой подвижное электронное возбуждение, обладающее квазиимпульсом  $\mathbf{k}_\varepsilon$  и энергией  $\hbar\omega_\varepsilon$ . Приблизённо можно считать, что энергия экситона состоит из энергии его образования  $E_0$  (расстояние между различными  $3d$ - или  $4f$ -уровнями иона) и кинетической энергии  $\mathbf{k}_\varepsilon^2/(2m^*)$  (где  $m^*$  — эффективная масса экситона):

$$\hbar\omega_\varepsilon = E_0 + \frac{\mathbf{k}_\varepsilon^2}{2m^*}. \quad (22.26)$$

Поскольку вероятность переходов внутри  $3d$ - или  $4f$ -оболочек невелика, ширина соответствующих экситонных зон оказывается малой (т.е. велики эффективные массы  $m^*$ ). Это подтверждается экспериментально с помощью анализа формы экситонных полос и деталей их расщепления [30]. Форма экситонных полос и их ширина определяются в случае магнитоупорядоченных кристаллов экситон–магнонным взаимодействием (рассеянием экситонов на спиновых волнах). Однако это же взаимодействие может индуцировать двойные переходы, когда один фотон, поглощаясь в кристалле, рождает одновременно экситон и спиновую волну. В отличие от чисто экситонных магнитодипольных полос, комбинированные экситон–магнонные полосы разрешаются в электрически-дипольном приближении подобно двухмагнонным процессам. Спектральное распределение экситон–магнонного поглощения также можно найти подобно спектральному распределению коэффициента поглощения, обусловленного двухмагнонными процессами. Законы сохранения в рассматриваемом случае, когда фотон, поглощаясь в магнитоупорядоченном кристалле, одновременно рождает две квазичастицы разного сорта (экситон и спиновую волну), записываются следующим образом:

$$\hbar\omega_{\text{фот}} = \hbar\omega_\varepsilon + \hbar\omega_s = E_0 + \frac{\mathbf{k}_\varepsilon^2}{2m^*} + \hbar\omega_s; \quad (22.27)$$

$$\mathbf{q}_{\text{фот}} \simeq 0 = \mathbf{k}_\varepsilon + \mathbf{k}_s.$$

Считая, что вероятность одновременного рождения экситона и магнона определяется так же, как вероятность одновременного рождения двух спиновых волн, можно записать выражение для спектрального распределения экситон–магнонного поглощения:

$$\alpha(\omega_{\text{фот}}) = \int \int W(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}_\varepsilon + \mathbf{k}_s) \delta(\hbar\omega_{\text{фот}} - \hbar\omega_\varepsilon - \hbar\omega_s) d\mathbf{k}_s d\mathbf{k}_\varepsilon. \quad (22.28)$$

Поскольку эффективная масса экситонов в рассматриваемых кристаллах очень велика ( $m^* \gg 1$ ), их кинетической энергией можно пренебречь и считать  $\hbar\omega_\varepsilon = E_0$ . В таком случае вычисления, аналогичные проведённым для двухмагнонного механизма поглощения, приводят

к появлению магنونного спутника в оптическом спектре поглощения магнитоупорядоченного кристалла, отстоящего в спектре от чисто экситонной линии поглощения на величину энергии спиновой волны, соответствующей границе зоны Бриллюэна:  $\hbar\omega_s = \gamma(h_a + h_E)$ . Форма полосы экситон–магنونного поглощения при достаточно низких температурах должна быть асимметричной — с развитым длинноволновым крылом и резким обрывом с коротковолновой стороны. Схематическое спектральное распределение в области экситон–магنونного поглощения и чисто экситонной линии показано на рис. 22.9. На этом же рисунке приведена схема экситон–магنونного перехода, иллюстрирующая соблюдение законов сохранения энергии и импульса.

Экспериментально дополнительные линии в оптических спектрах поглощения, интерпретированные как спин–волновые спутники, впервые обнаружили Г.С. Кринчик и другие [132], изучавшие поглощение света в редкоземельных ферритах-гранатах. Однако наиболее полно экситон–магنونные переходы изучены в антиферромагнитных диэлектрических кристаллах соединений ионов группы железа. Более подробную информацию об экситон–магنونном поглощении можно найти в обзорах [30, 237]. Характерно, что магنونные спутники отделены от чисто электронного перехода интервалом  $\Delta\omega \cong \gamma h_E \cong k_B T_N$  и существуют лишь при  $T < T_N$ ; многие из них характеризуются длинноволновой асимметрией, сильно поляризованы и обусловлены электрически-дипольными переходами. Все перечисленные особенности вытекают из изложенного выше.

Наблюдающиеся экспериментально особенности структуры экситон–магنونных и двухмагنونных полос поглощения не вытекают из приведённого рассмотрения. Это относится и к различию анизотропии поглощения, обусловленного этими двумя процессами. Дополнительные особенности могут быть поняты с учётом соображений симметрии, разрешающих для процессов с участием разных экситонов (в том числе и магнов) переходы лишь в определённые точки на границе зоны Бриллюэна [211].

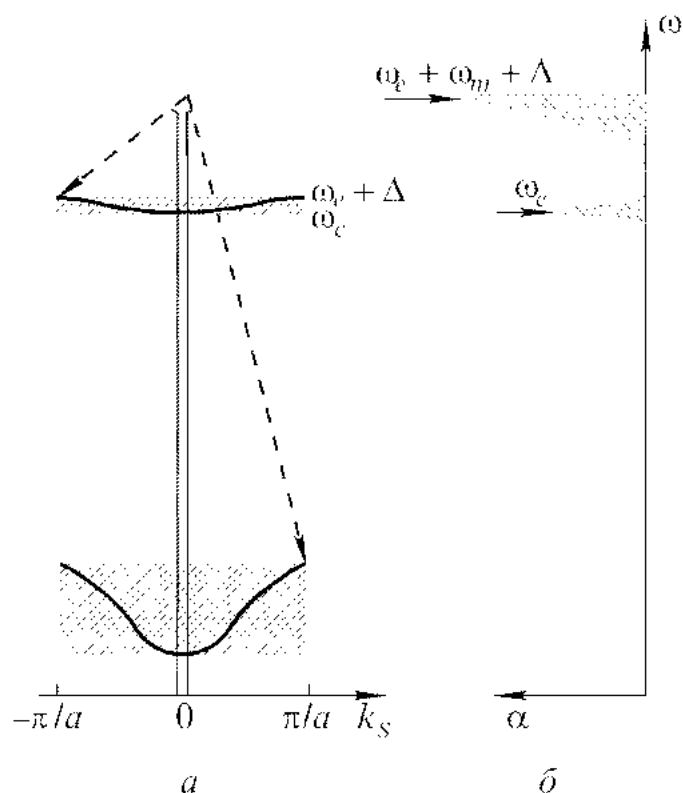


Рис. 22.9. Спектральное распределение коэффициента поглощения света (а) и схема, иллюстрирующая оптический переход, при котором одновременно рождаются экситон и спиновая волна (б)

Рассмотрим подробнее поведение экситон–магнонных полос во внешнем магнитном поле. Если речь идёт об антиферромагнитных кристаллах, то механизмом индуцирования двойных переходов скорее всего является обменный механизм, предложенный Танабе, Мория, Сугано [241]. В таком случае, как уже отмечалось в п. А настоящего параграфа, при двойном переходе в разных подрешётках рождаются квазичастицы с противоположно направленными импульсами. В отличие от двухмагнонного поглощения, экситон–магнонный переход может реагировать на включение внешнего поля даже вдоль лёгкой оси антиферромагнетика, так как влияние поля на экситонный и спин–волновой спектры не эквивалентно. И хотя экситон и спиновая волна находятся на разных подрешётках, зеемановские изменения их частот не обязательно компенсируют друг друга. На рис. 22.10, заимствованном из

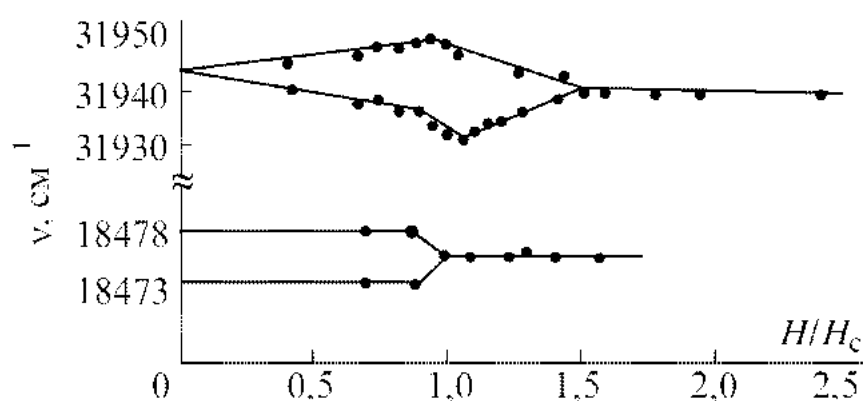


Рис. 22.10. Зееман-эффект на экситон–магнонных полосах поглощения в  $\text{MnF}_2$

работы [121], иллюстрируется случай практически полной компенсации расщепления спин–волновой ветви во внешнем поле зеемановским расщеплением экситонной линии и случай отсутствия такой компенсации. Ясно, что зная зеемановское расщепление экситонной линии и экситон–магнонной полосы, можно извлечь информацию о поведении спин–волновой ветви спектра вблизи границы зоны Бриллюэна во внешнем магнитном поле.

Для экспериментального исследования эффекта Зеемана на экситон–магнонных полосах необходимы сильные магнитные поля, напряжённостью 100 кЭ и более. Они нужны как для увеличения эффекта, чтобы его можно было разрешить, так и с принципиальной точки зрения: наибольший интерес представляет изучение варьирования спин–волнового спектра при изменении магнитной структуры кристалла, например при опрокидывании магнитных подрешёток. У антиферромагнетиков с заметной магнитной анизотропией напряжённость магнитных полей, необходимая для изменения магнитной структуры, достигает  $10^5$  Э. Такие поля могут быть получены с помощью импульсной техники. Методика исследования эффекта Зеемана (или Пашен-Бака) была впервые предложена П.Л. Капицей, П.Г. Стрелковым и Э.Я. Лауэрманном [127]. Один из современных вариантов [120] установки для магнитооптических исследований кристаллов в импульсных магнитных

полях схематически изображён на рис. 22.11. Работа установки основана на идее фотографирования спектра кристалла с помощью коротких вспышек света ( $\sim 10^{-5}$  с), синхронизированных с более длительными ( $\sim 10^{-3}$  с) импульсами магнитного поля. Импульсное магнитное поле

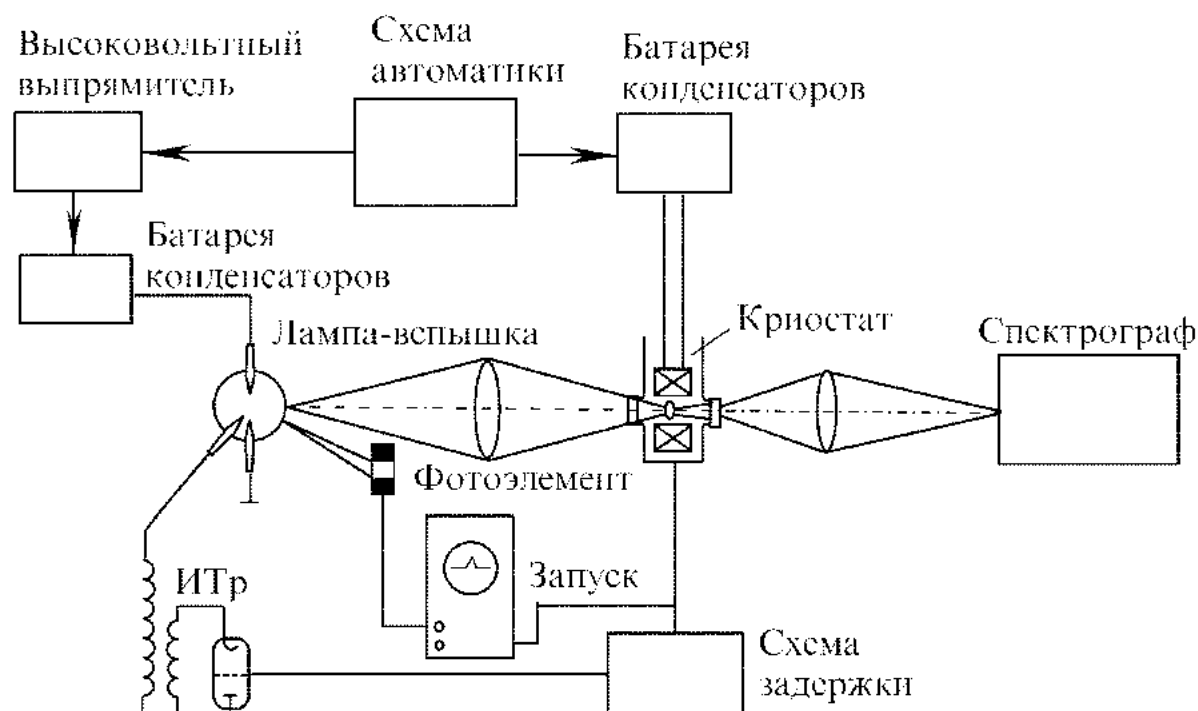


Рис. 22.11. Схема установки для наблюдения эффекта Зеемана в антиферромагнитных кристаллах в импульсных магнитных полях

создаётся с помощью разряда батареи конденсаторов через малогабаритный соленоид, охлаждаемый до температуры жидкого гелия или водорода. Исследуемый образец помещается в центре соленоида. Для охлаждения соленоида и образца используется металлический криостат с прозрачными окнами. С помощью схемы задержки, тиратрона и импульсного трансформатора в момент достижения максимума магнитного поля на поджигающий электрод лампы-вспышки подаётся импульс, который инициирует разряд высоковольтной батареи конденсаторов через лампу, создающую кратковременную мощную вспышку света. Последний, пройдя через исследуемый кристалл, разлагается в спектр дифракционным спектрографом высокой разрешающей способности. Спектр регистрируется посредством фотографирования на фотоплёнку. Если одной вспышки недостаточно, то процесс повторяется многократно, чтобы увеличить суммарную экспозицию. Для этого необходимо контролировать синхронизацию магнитного и светового импульсов. Последнее осуществляется следующим образом. С помощью фотоэлемента и осциллографа наблюдается фотоимпульс. Второй луч осциллографа позволяет наблюдать импульс магнитного поля и тем самым контролировать синхронизацию обоих импульсов. Описанным методом эффект Зеемана был исследован в ряде антиферромагнитных кристаллов.

### § 22.3. Рассеяние света в магнитоупорядоченных кристаллах

Как мы уже убедились (см. гл. 20), изучение неупругого рассеяния нейтронов даёт наиболее полную информацию о законе дисперсии квазичастиц в кристалле, в частности о законе дисперсии спиновых волн. Аналогичное исследование возможно при использовании других нейтральных частиц — фотонов. Отличие состоит в том, что фотон обладает малым импульсом по сравнению с импульсом даже медленно-го нейтрона. Это обстоятельство, с одной стороны, ограничивает возможности метода рассеяния света (фотонов) в смысле изучения закона дисперсии квазичастиц областью, близкой к центру зоны Бриллюэна (малые  $\mathbf{k}$ ). Действительно, согласно законам сохранения

$$\hbar\omega_{\text{фот}} - \hbar\omega'_{\text{фот}} = \pm\hbar\omega_{\mathbf{k}}; \quad \mathbf{q} - \mathbf{q}' = \pm\mathbf{k}, \quad (22.29)$$

где  $\hbar\omega_{\text{фот}}$ ,  $\hbar\omega'_{\text{фот}}$ ,  $\pm\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  — энергии падающего и рассеянного фотонов, а также участвующей в процессе рассеяния квазичастицы соответственно;  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{q}'$ ,  $\pm\mathbf{k}$  — волновые векторы падающего и рассеянного фотонов и участвующей в рассеянии квазичастицы. Волновой вектор (квазиимпульс) спиновой волны (или фонона), участвующей в рассеянии, может изменяться от нуля до максимальной величины, равной  $2|\mathbf{q}|$ . Поскольку длина волны света велика по сравнению с периодом кристаллической решётки ( $\lambda_{\text{фот}} \gg a$ ), величина  $|\mathbf{q}|$  мала и область спектра квазичастиц, доступная для исследований с помощью рассеяния света, ограничена малыми  $\mathbf{k}$ .

С другой стороны, точность исследования этой ограниченной области кривой дисперсии при использовании рассеяния света возрастает по сравнению с методом неупругого рассеяния нейтронов. При неупругом рассеянии с участием квазичастицы, обладающей малым квазиимпульсом  $\mathbf{k}$ , нейтроны рассеиваются на очень малый угол, так как импульс нейтрона велик. Если же речь идёт о рассеянии фотона, то вследствие малости его собственного импульса при неупругом процессе с участием квазичастицы даже с малым квазиимпульсом  $\mathbf{k}$  происходит рассеяние фотона на значительный угол, что делает измерения более прецизионными.

Следовательно, метод рассеяния света, применяемый при изучении ограниченной области кривой дисперсии, даёт более точные измерения. Поэтому рассматриваемый метод широко используется при изучении характеристик спектра различных элементарных возбуждений кристалла. Такими возбуждениями могут быть акустические и оптические фононы, электронные возбуждения (низкочастотные экситоны), а в случае магнитоупорядоченных кристаллов — спиновые волны.

Рассеяние света на акустических фононах кристалла (явление Бриллюэна–Мандельштама) в силу линейности их закона дисперсии

вблизи  $k = 0$  даёт возможность определять скорость звука в кристалле, а это позволяет вычислить упругие постоянные кристалла. Рассеяние света на оптических фонах (эффект Рамана) позволяет прецизионно определять предельные частоты  $\omega_k$  оптических ветвей фононного спектра кристалла [79].

Впервые рассеяние света на спиновых волнах в магнитоупорядоченных кристаллах теоретически рассмотрели Ф.Г. Басс и М.И. Каганов [94]. Для оценки интенсивности рассеяния они учли прямое взаимодействие магнитного вектора световой волны со спиновой системой магнитоупорядоченного диэлектрического кристалла и получили следующее выражение для коэффициента экстинкции:

$$\eta \cong \frac{\omega}{c} \left( \gamma \frac{M}{\omega} \right)^2 \left( \frac{a}{\lambda} \right)^3 \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_0}{k_B T}, \quad (22.30)$$

где  $\eta$  — коэффициент экстинкции, т.е. отношение числа фотонов, рассеянных в единице объёма по всем направлениям в течение единицы времени, к полному числу падающих на кристалл фотонов;  $\gamma = e\hbar/(mc)$  — гиромагнитное отношение;  $\omega$  и  $\lambda$  — частота и длина волны падающего на кристалл света;  $\omega_0$  — частота однородной прецессии намагниченности кристалла (частота ферро- или антиферромагнитного резонанса).

В дальнейшем предлагался ряд других механизмов взаимодействия света со спиновой системой магнитоупорядоченного кристалла, приводящих к рассеянию света на спиновых волнах.

Эллиот и Лоудон [182] рассмотрели взаимодействие электрического вектора световой волны со спиновой системой с помощью спин-орбитальной связи, а Шен и Бломберген [238] построили квантовомеханическую теорию этого механизма рассеяния. Коэффициент экстинкции в данном случае описывается следующим выражением:

$$\eta \cong \frac{\omega}{c} \left( \frac{E_{so}}{E_{cr}} \right)^2 \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_0}{k_B T}, \quad (22.31)$$

где обозначения те же, что и в (22.30), а  $E_{so}$  и  $E_{cr}$  — энергия спин-орбитального взаимодействия и энергия штарковского взаимодействия с электростатическим полем соседних ионов ( $E_{cr}$  — расщепление уровней в кристаллическом поле).

Ахизер И.А. и Болотин Ю.А. [147] оценили интенсивность рассеяния света в магнитоупорядоченных кристаллах на колебаниях плотности кристалла, сопровождающих спиновую волну (колебания намагниченности) за счёт магнитострикции. Соответствующий коэффициент экстинкции определяется выражением

$$\eta \cong \frac{\omega}{c} \left( \xi \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)^2 \left( \frac{a}{\lambda} \right)^3 \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_0}{k_B T}. \quad (22.32)$$

Здесь  $\xi$  — константа магнитоупругой связи;  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная кристалла;  $\rho$  — его плотность.

Попытаемся оценить коэффициенты экстинкции для различных механизмов рассеяния света. В оптическом диапазоне

$$\frac{\omega}{c} \cong 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad \frac{a}{\lambda} \sim 10^{-3}; \quad \left(\gamma \frac{M}{\omega}\right)^2 \sim 10^{-5} \div 10^{-4};$$

$$\left(\frac{E_{\text{so}}}{E_{\text{cr}}}\right)^2 \sim 10^{-5} \div 10^{-3}; \quad \left(\xi \frac{d\varepsilon}{d\varrho}\right)^2 \sim 10^{-6} \div 10^{-4}.$$

Отсюда коэффициент экстинкции  $\eta$  находится в интервале  $10^{-11} \div 10^{-8}$ , т.е. интенсивность рассеяния света на спиновых волнах (при любом из рассмотренных механизмов) на несколько порядков слабее, чем рассеяние на фононах.

Поэтому экспериментальное наблюдение магнитного рассеяния света представляет собой весьма сложную задачу. Оно стало возможным лишь после создания оптических квантовых генераторов (лазеров) — мощных источников монохроматического излучения оптического диапазона. Как показали приведённые выше оценки, относительный вклад

любого из рассмотренных механизмов рассеяния света на спиновых волнах одинаков по порядку величины. Для каждого конкретного магнитоупорядоченного кристалла преобладает тот или иной из этих механизмов.

Первое экспериментальное наблюдение рассеяния света на спиновых волнах в магнитоупорядоченных кристаллах было выполнено Флеори и другими в 1966 г. [194].

Схема эксперимента приведена на рис. 22.13. Источником монохроматического света служил газовый аргоновый лазер с мощностью излучения на длине волны  $\lambda = 4800 \text{ Å}$  около 80 мВт. Спектральный состав рассеянного света анализировался с помощью двойного дифракционного монохроматора. Интенсивность рассеянного света регистрировалась фотоумножителем, шумы которого были снижены за счёт охлаждения до температуры жидкого азота.

На рис. 22.12 приведён спектр рамановского рассеяния света на спиновых волнах в антиферромагнитном кристалле фторида железа ( $\text{FeF}_2$ ). Наиболее

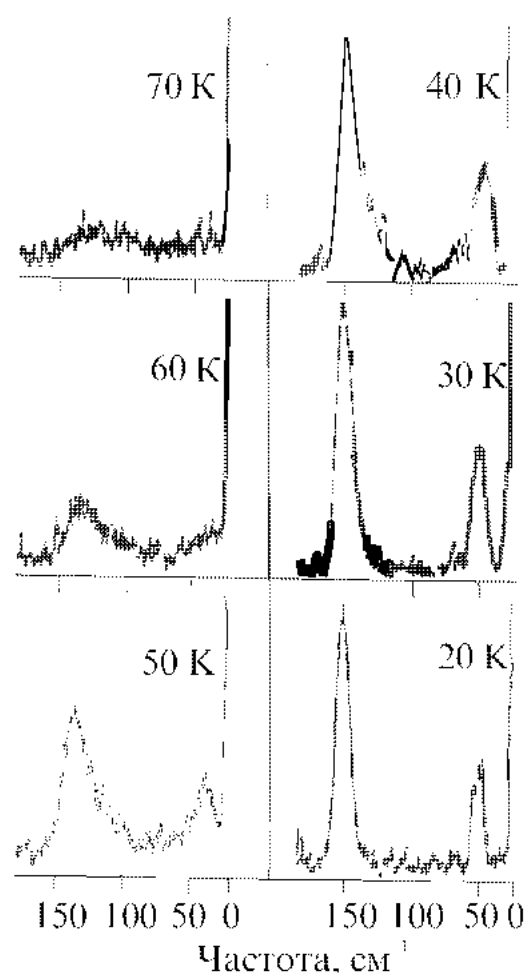


Рис. 22.12. Спектр рамановского рассеяния света на спиновых волнах в антиферромагнитном  $\text{FeF}_2$

удивительным результатом является наличие, помимо пика, соответствующего возбуждению спиновой волны с  $k = 0$  и частотой,



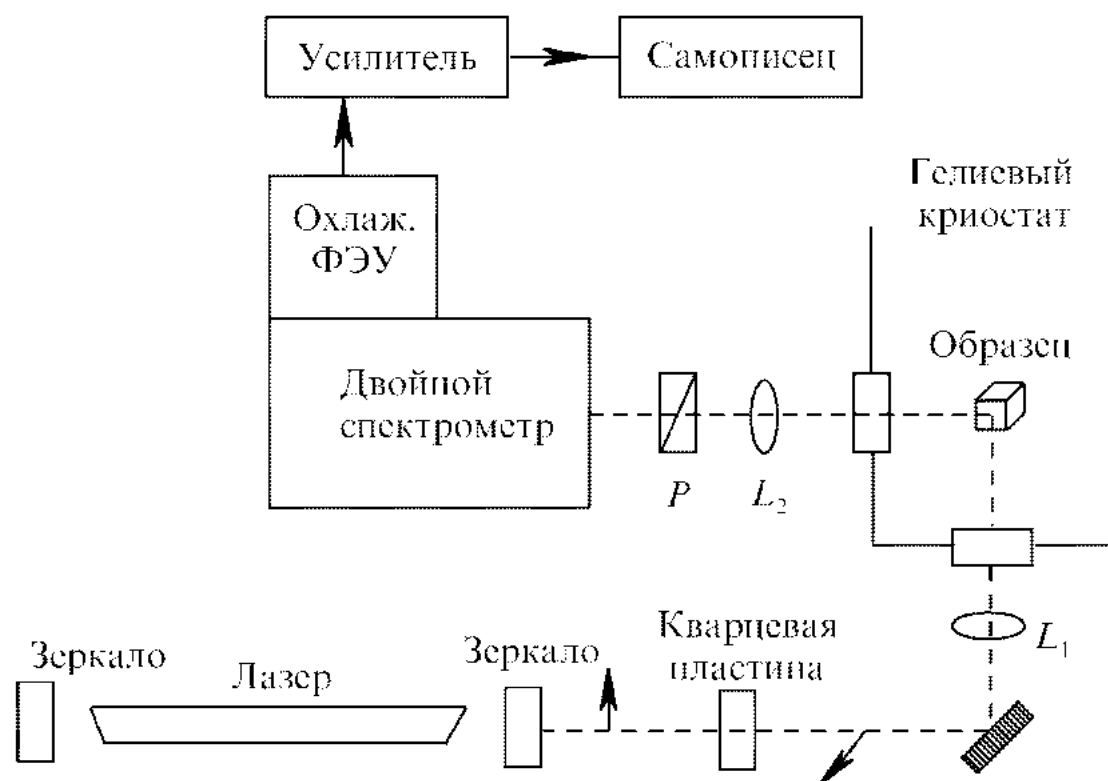


Рис. 22.13. Рамановское (комбинационное) рассеяние света на спиновых волнах в антиферромагнетиках. Схема эксперимента

равной частоте однородной прецессии (определяемой с помощью антиферромагнитного резонанса), дополнительного пика значительной интенсивности, сдвинутого в шкале частот относительно частоты первичного света ( $\lambda = 4800 \text{ \AA}$ ) на величину удвоенного значения энергии спиновой волны на границе зоны Бриллюэна. В случае кристалла фторида марганца ( $\text{MnF}_2$ ) вследствие малого значения щели в спектре спиновых волн ( $\omega_{k=0} = 8,6 \text{ см}^{-1}$ ) одномагنونный пик наблюдать не удаётся, так как он сливается с фоном на крыле несмещённой линии лазера ( $4800 \text{ \AA}$ ). Двухмагنونное рассеяние имеет интенсивность того же порядка, что и у  $\text{FeF}_2$ .

Рассмотренные механизмы рассеяния света спиновыми волнами лишь в более высоких порядках теории возмущения могут дать заметную интенсивность двухмагنونного рассеяния. Следовательно, в рамках упомянутых механизмов двухмагنونное рассеяние должно быть значительно менее интенсивным, чем одномагنونное, чего не наблюдается экспериментально. Для объяснения двухмагنونного рассеяния Лоудон [211], Мория [200] и В. Львов [125] независимо друг от друга предложили обменный механизм. Суть последнего заключается в модуляции поляризуемости кристалла спиновыми волнами вследствие обменного взаимодействия между его магнитными ионами. Коэффициент экстинкции для двухмагنونного рассеяния в рамках этого механизма описывается выражением

$$\eta \cong \frac{\omega}{c} \left( \frac{E_{\text{ex}}}{E_{\text{cr}}} \right)^2 \left( \frac{a}{\lambda} \right)^3 \text{cth} \frac{\hbar \omega_0}{k_B T}, \quad (22.33)$$

где  $E_{\text{ex}}$  — энергия обменного взаимодействия.

Поскольку энергия  $E_{\text{ex}}$  обменного взаимодействия имеет тот же порядок величины, что и энергия спин-орбитального взаимодействия, интенсивность двухмагнонного рассеяния оказывается одного порядка с одномагнонным.

Тем не менее одно- и двухмагнонное рассеяние на несколько порядков слабее рассеяния на фононах, и его экспериментальное изучение представляет большую сложность. До настоящего времени рассеяние на спиновых волнах наблюдалось в кристаллах  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  и  $\text{RbMnF}_3$ . Во всех этих случаях отмечалось рамановское рассеяние, дающее информацию о предельных частотах в центре ( $k = 0$ ) и на краю ( $k = \pi/a$ ) зоны Бриллюэна.

Рассеяние света на акустических бесщелевых ветвях спиновых волн, к которому, в первую очередь, относятся упомянутые выше теории (см. формулы (22.30)–(22.32)) долгое время исследовать не удавалось. Это рассеяние аналогично эффекту Бриллюэна–Мандельштама, т.е. рассеянию света на акустических фононах.

Волна, либо звуковая (акустический фонон), либо спиновая (магнон), с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и частотой  $\omega$ , распространяющаяся в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , вызывает модуляцию  $\epsilon$ , на которой может рассеиваться излучение. Падающее излучение с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и частотой  $\omega_i$  рассеивается в такое состояние  $\mathbf{k}^s$ ,  $\omega_s$ , для которого соблюдаются соотношения

$$\begin{aligned}\mathbf{q}^s - \mathbf{q}^i &= \pm \mathbf{k}; \\ \hbar\omega_s - \hbar\omega^i &= \pm \hbar\omega.\end{aligned}$$

Поскольку скорость  $v$  и для звуковой, и для спиновой волн намного меньше скорости света, с хорошей точностью можно полагать  $|\mathbf{q}^s| = |\mathbf{q}^i|$ , и следовательно,  $2|\mathbf{q}^s| \sin(\varphi/2) = |\mathbf{k}|$ , где  $\varphi$  — угол между  $\mathbf{q}^s$  и  $\mathbf{q}^i$  (так называемый угол рассеяния). Таким образом, меняя угол рассеяния, можно изменять величину квазиимпульса участвующей в рассеянии квазичастицы (фонона или магнона), но в небольших пределах — от 0 до  $2|\mathbf{q}^s|$ . Поскольку  $\mathbf{q}$  мал, для подобных исследований доступна лишь область, близкая к центру зоны Бриллюэна. Частоты участвующих в рассеянии квазичастиц тоже малы. Поэтому исследование эффекта Бриллюэна–Мандельштама требует применения методов спектроскопии высокого разрешения. Обычно подобные установки (рис. 22.14) используют интерферометр Фабри–Перо.

Ещё большую трудность для исследования рассеяния света на акустических спиновых волнах доставляет малая интенсивность рассеяния. Эту трудность, однако, можно обойти, если изучать рассеяние не на тепловых спиновых волнах, число которых определяется термодинамически равновесным распределением заселённости по энергетическим состояниям системы, а на спиновых волнах, генерируемых искусственно. Например, с помощью достаточно интенсив-

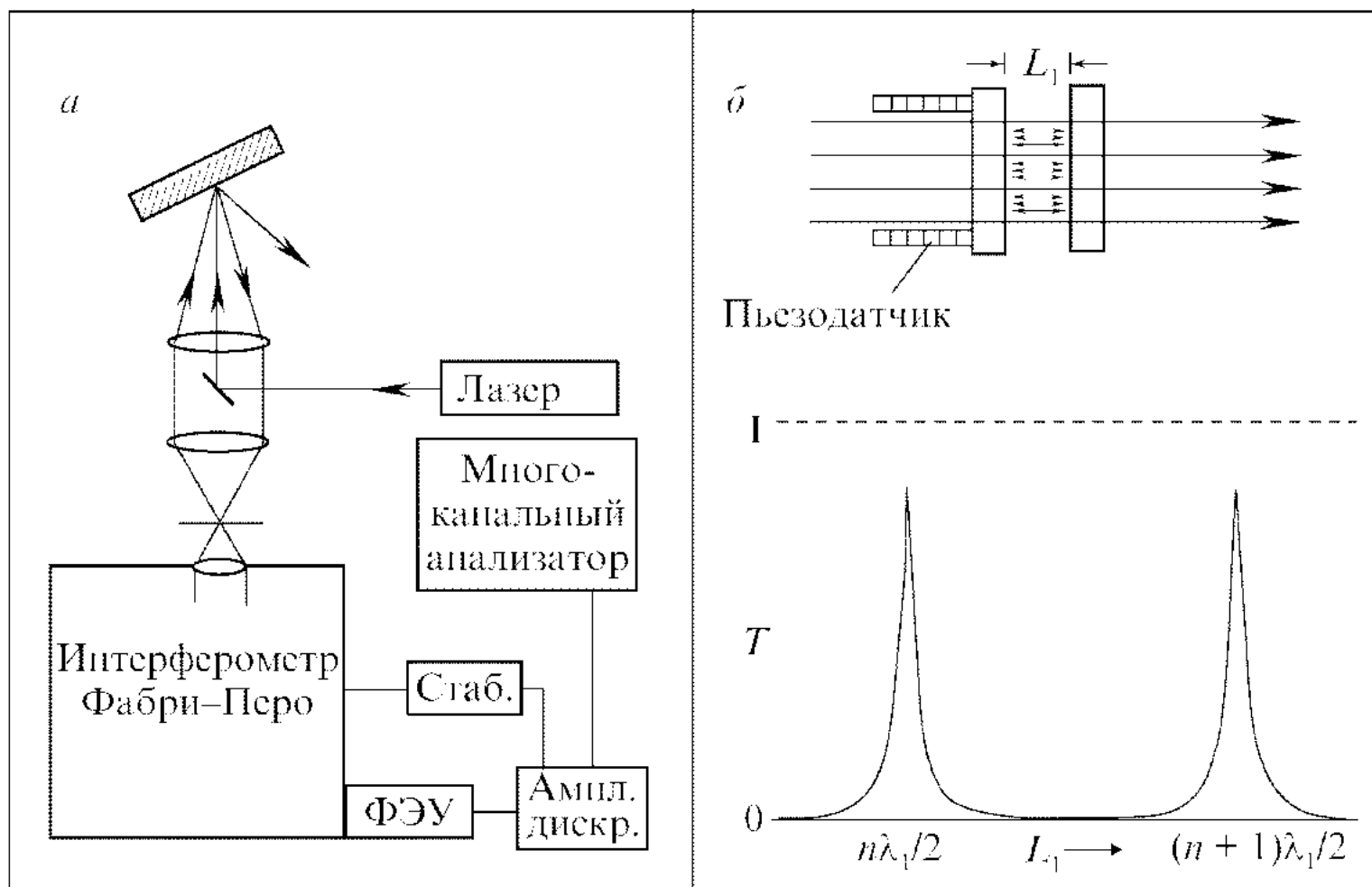


Рис. 22.14. Экспериментальная установка для наблюдения бриллюэновского рассеяния под углом  $180^\circ$  с помощью спектрометра Фабри–Перо (а); прохождение монохроматического излучения через сканируемый интерферометр Фабри–Перо (б)

ного высокочастотного радиоизлучения можно возбуждать спиновые волны с заданным  $\mathbf{k}$  и с заданной энергией  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ . Число таких когерентных волн может намного превышать число равновесных спиновых волн, соответственно и коэффициент экстинкции для рассеяния света может быть повышен на 3–4 порядка [124]. Соответствующие эксперименты на антиферромагнетиках со слабым ферромагнетизмом были проведены А.С. Боровиком-Романовым и Н.М. Крейнс [180].

# МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТАТИЧЕСКОГО И НИЗКОЧАСТОТНОГО РЕЖИМА ЭКСПЛУАТАЦИИ

## § 23.1. Введение

Магнитные материалы получают всё более и более широкое применение в технике [32, 50]. Ферромагнетики являются основой современных генераторов и электромоторов, трансформаторов в весьма широком диапазоне частот, многих типов репродукторов и телефонов, приборов, служащих для целей автоматики, счётных и запоминающих машин, электромагнитов и дросселей, постоянных магнитов и т. д. Для каждого из перечисленных приборов и машин требуются специальные ферромагнитные материалы со специфическими магнитными, а часто, и электрическими характеристиками.

Например, для электрических генераторов, электромоторов и трансформаторов требуются материалы с высокой магнитной проницаемостью в интервале индукций  $B = 10\,000 \div 17\,000$  Гс, с малой величиной коэрцитивной силы и большим удельным электрическим сопротивлением, чтобы так называемые ваттные потери в переменных полях (потери на гистерезис и на токи Фуко) были бы малы. Для приборов высокой частоты, применяемых в радиотехнике, требуются материалы с большой начальной проницаемостью, очень малой коэрцитивной силой, с большой скоростью перемагничивания и очень большим электрическим сопротивлением. Желательно, чтобы в электрическом отношении это были полупроводники. Для постоянных магнитов требуются высокая коэрцитивная сила, большая остаточная индукция и т. д.

Теория технического намагничивания показывает пути изготовления магнитных материалов с нужными характеристиками, а современная техника имеет возможность в значительной степени удовлетворить этим требованиям.

Так, нам известно, что у материалов с большой магнитной восприимчивостью процесс намагничивания должен идти в основном за счёт процесса смещения границ между доменами. Величина смещения границы, а следовательно, и намагничивание при данном намагничивающем поле будут тем большими, чем меньше градиент энергии граничного слоя в направлении его перемещения —  $d\gamma/dx$  (см. § 13.3).

Величина градиента энергии, как уже говорилось в § 14.2, зависит от наличия в ферромагнетике неоднородных механических напряжений

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} \sim \lambda_s \delta \frac{\partial \tau}{\partial x} \quad (23.1)$$

и от присутствия посторонних включений, в результате чего изменяется величина граничной поверхности при перемещении, а следовательно, и энергия этой границы:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} \sim \frac{\gamma}{s} \frac{\partial s}{\partial x}. \quad (23.2)$$

Сама же величина граничной энергии пропорциональна корню квадратному из константы магнитной анизотропии:

$$\gamma \sim CK_1^{1/2}. \quad (23.3)$$

Учитывая приведённые сведения, сделаем относительно изготовления материалов с большой магнитной проницаемостью следующие выводы.

1. В этом случае необходимо по возможности удалить все внутренние механические напряжения, чтобы в уравнении (23.1)  $\partial \tau / \partial x \rightarrow 0$  (обычно это достигается соответствующей термообработкой), и удалить все посторонние включения, чтобы в уравнении (23.3)  $\partial s / \partial x \rightarrow 0$ . Тогда градиент граничной энергии  $\partial \gamma / \partial x$  будет мал, а следовательно, магнитная проницаемость велика. Последнее становится возможным даже у материалов со сравнительно большой константой  $K_1$  энергии магнитной анизотропии, например у железа с  $K_1 = 4 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>.

2. Аналогичный результат может быть достигнут приготовлением сплава или соединения с величинами энергии магнитной анизотропии и магнитострикции, близкими к нулю ( $K_1 \sim 0$ ,  $\lambda \sim 0$ ); тогда, учитывая уравнения (23.3), (23.2) и (23.1), получим малую величину градиента граничной энергии. При этом большая величина магнитной восприимчивости получится даже и при не очень чистом материале, т.е. при  $\partial \tau / \partial x$  и  $\partial s / \partial x$ , отличных от нуля.

Удовлетворение одновременно всех указанных условий, т.е.  $\partial \tau / \partial x \sim 0$ ;  $\partial s / \partial x \sim 0$ ;  $K_1 \sim 0$ , с очевидностью может дать материал с особенно высокой магнитной проницаемостью.

При использовании всех видов ферромагнетиков весьма важное значение имеет временная стабильность их магнитных свойств. У ферромагнетиков со временем могут изменяться все магнитные характеристики: проницаемость, коэрцитивная сила, форма петли гистерезиса. Подобное изменение называется магнитным старением. Старение является результатом физико-химических процессов, таких как распад нестойких химических соединений, перераспределение в решётке посторонних включений, уменьшение внутренних напряжений. На рис. 23.1 кривая 1 показывает, как при естественном старении изменяется со временем начальная проницаемость ферромагнетика.

Подобное старение может продолжаться очень долго, даже месяцы. Для ускорения процесса старения его вызывают искусственным путём, выдерживая ферромагнетик при высокой температуре («искусственное старение»; кривая 2 на рис. 23.1).

Все магнитные материалы принято делить на две большие группы.

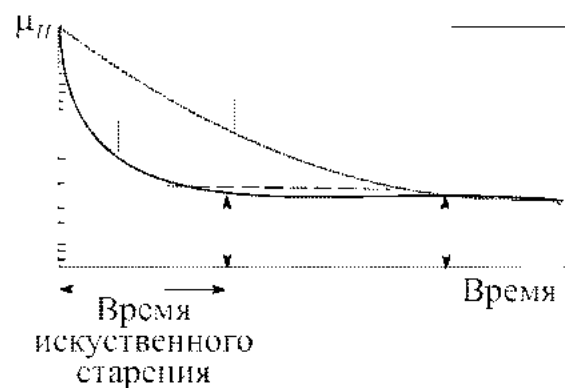


Рис. 23.1. Изменение начальной проницаемости ферромагнетика со временем при комнатной (1) и при повышенной (2) температуре;  $t_{\text{стар}}$  — время искусственного старения

1. Мягкие магнитные материалы, к которым относятся ферромагнетики с малой коэрцитивной силой (не более  $3 \div 10$  Э) и высокой проницаемостью в слабых и средних полях.

2. Жёсткие магнитные материалы, к которым относятся ферромагнетики с большой коэрцитивной силой (более 40 Э).

Названия эти установились с тех времён, когда к группе мягких магнитных материалов относились металлы с малой механической твёрдостью, а к жёстким — с большой механической твёрдостью.

В настоящее время имеются также применяемые в высокочастотной технике материалы с большим омическим сопротивлением и большой начальной проницаемостью, терромагнитные материалы и т. д., которые тоже можно условно отнести к группе мягких магнитных материалов. Их мы рассмотрим отдельно.

## § 23.2. Железо — мягкий магнитный материал

Железо — самое распространённое ферромагнитное вещество. Естественно стремление возможно шире использовать его как магнитный материал. Его константа анизотропии приблизительно равна  $10^5$  эрг/см<sup>3</sup>. Если получить железо без посторонних примесей, не деформированное и с величиной зёрен, каждое из которых значительно превышает размер одного домена, то переходный слой между доменами сможет перемещаться без больших затруднений, поскольку в образце не будет существовать высоких потенциальных барьеров (см. § 14.2, 13.3 и 23.1). В образце из такого железа намагничивание происходит легко, а коэрцитивная сила мала. К сожалению, получить железо, свободное от примесей, практически невозможно. Наиболее часто встречающиеся примеси, такие как углерод, кислород, сера, фосфор и другие, находятся в железе как в растворённом состоянии, так и в виде соединений с ним. И в том, и в другом случае значительно повышается потенциальный барьер для перемещения переходных слоёв, что уменьшает намагниченность при малых полях и увеличивает коэрцитивную силу, т. е. ухудшает общие магнитные свойства железа.

Зависимость магнитных свойств армко-железа (которое изготавливается плавлением в мартене) от чистоты хорошо иллюстрируется кривыми намагничивания на рис. 7.1. Кривая намагничивания образца, содержащего 99,99% чистого железа, при малых полях идёт существенно круче кривой намагничивания образца, содержащего 99,904% чистого железа. В качестве чистого технического иногда применяется карбонильное железо, которое получается при переводе железа в газовую фазу  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и обратном выделении в виде порошка.

Существует много способов изготовления достаточно чистого железа. Внутренние напряжения обычно снимаются соответствующим отжигом. В табл. 23.1 приводятся характеристики некоторых сортов чистого и особо чистого железа. Так, поликристаллическое железо, полученное плавлением в вакууме, имеет максимальную магнитную проницаемость  $\mu_{\text{max}} = 280\,000$  Гс/Э; монокристаллическое железо, также полученное плавлением в вакууме, характеризуется максимальной магнитной проницаемостью  $\mu_{\text{max}} = 1\,430\,000$  Гс/Э в направлении лёгкого намагничивания. Эти характеристики очень хороши для мягких магнитных материалов и достигаются тщательной очисткой от примесей плавлением в вакууме (см. рис. 23.2) и снятием механических напряжений отжигом (см. рис. 23.1). Однако производство особо чистого железа слишком сложно и дорого. Поэтому для широких практических целей используется только технически чистое железо. Оно применяется в основном для изготовления сердечников электромагнитов постоянного тока.

### § 23.3. Электротехническая железо-кремнистая сталь

В электротехнике требуются ферромагнитные материалы с большим удельным сопротивлением и большой магнитной проницаемостью в диапазоне индукций  $10\,000 \div 17\,000$  Гс. В качестве такого материала широко применяется железо-кремнистая сталь с содержанием  $0,5 \div 4\%$  кремния. Кремний как легирующий элемент обладает рядом благоприятных свойств. Введённый в сталь, он способствует её обезуглероживанию, переводя углерод из вредной для магнитных свойств формы цементита в маловредный графит. При отжиге кремний способствует росту крупных зёрен, также улучшающему магнитные свойства образца. Переходя в твёрдый раствор, он вызывает резкое увеличение электрического сопротивления, что приводит к понижению потерь на вихревые токи. Снижению этих потерь способствует также изготовление электротехнической стали в виде листов толщиной  $0,5 \div 0,35$  мм и меньше. Введение кремния в железо приводит к уменьшению площади петли гистерезиса. Например, при содержании кремния  $4\%$  потери на гистерезис уменьшаются в несколько раз (рис. 23.2). При этом максимальная индукция уменьшается с  $21\,500$  Гс для чистого железа до  $19\,700$  Гс. В электротехнике кремнистая сталь обычно используется при максимальной индукции не выше  $15\,000$  Гс; эта индукция

Таблица 23.1

Наименование железа	Состав, %	$\mu_0$	$\mu_{\max}$	$H_c, \text{Э}$	$\rho, \frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$W, \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3}$	$4\pi I_s, \text{Э}$
Армко	C ~ 0,1 S ~ 0,025 P ~ 0,005 Mn ~ 0,0017	50 ÷ 1000	5000	0,8 ÷ 1,5	0,112	600	
Электролитическое	C ~ 0,005 ÷ 0,01 S ~ 0,002 ÷ 0,005 P ~ 0,002 ÷ 0,005	500	26 000	0,36			
Карбонильное		2000 ÷ 3000	20 000 ÷ 21 000	0,08			21 700
Плавленное в вакууме (Чиофи; 1932 г.)	C ~ 0,005 S ~ 0,004 P ~ 0,0012	14 000	280 000			190	
Плавленный в вакууме монокристалл (Чиофи, Вильямс, Бозорт; 1937 г.)			1,43 · 10 <sup>6</sup>	0,15			



достигается при полях меньших, чем у чистого железа. К сожалению, у кремнистой стали повышена твёрдость и хрупкость.

Увеличение содержания кремния в стали уменьшает величину магнитострикции и константу анизотропии  $K_1$ . У стали с 6,8% кремния константа магнитной анизотропии  $K_1$  в три раза меньше, чем у чистого железа, а величина магнитострикции практически равна нулю. Вследствие этого монокристалл такого сплава, полученный плавлением в вакууме, имеет рекордно большую максимальную магнитную проницаемость в направлении лёгкого намагничивания  $\mu_{\max} = 3,8 \cdot 10^6$  Гс/Э. В табл. 23.2 приведены некоторые свойства кремнистой электротехнической стали, применяемой для изготовления электрических машин и трансформаторов.

Кремнистая сталь, так же как и железо, обладает резко выраженной магнитной анизотропией (см. рис. 10.4). Направление лёгкого намагничивания в ней — [100], а самого трудного — [111]. С целью повышения качества электротехнической стали промышленность выпускает текстурированную сталь (ХПВ), т.е. листовую сталь, имеющую определённую ориентацию кристаллографических осей зёрен. Достигается это холодной прокаткой железо-кремнистой стали, при

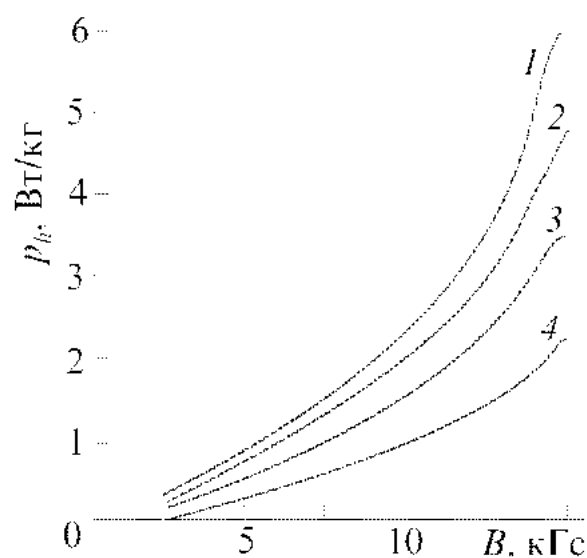


Рис. 23.2. Зависимость мощности потерь на гистерезис в сплавах с содержанием кремния 0,5% (1); 1% (2); 2,5% (3); 4% (4) от индукции  $B$

Таблица 23.2

Содержание Si, %	Марка по ГОСТу	$\mu_0$	$\mu_{\max}$	$4\pi I_s$ , Э	$H_c$ , Э	$\rho$ , $\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	$W$ при $10^4$ Гс, Вт	Толщина, мм
1	Э1				0,61	0,25	$2,85 \div 3,6$	0,5
2	Э2				0,55	0,40	2,6	0,5
3	Э2				$0,4 \div 0,5$	0,52	$2,0 \div 2,3$	0,5
							$1,6 \div 2,0$	0,35
4	Э4	450	8000	19500	0,2	0,62	$1,2 \div 1,6$	0,35

которой толщина листа уменьшается на 70% (обжатие на 70%). Затем сталь отжигается при 950 °С, причём она рекристаллизуется (кристаллы растут), что существенно для магнитных свойств мягких магнитных материалов. В листах кремнистой стали (3,5% Si), прошедшей подобную обработку, зёрна в основном ориентируются так, что плоскости типа (110) располагаются в плоскости прокатки, а направления

типа  $[100]$  — вдоль направления прокатки (рис. 23.3). Такая сталь обладает кристаллографической и магнитной текстурой, поэтому вдоль направления прокатки кривая намагничивания идёт значительно круче,

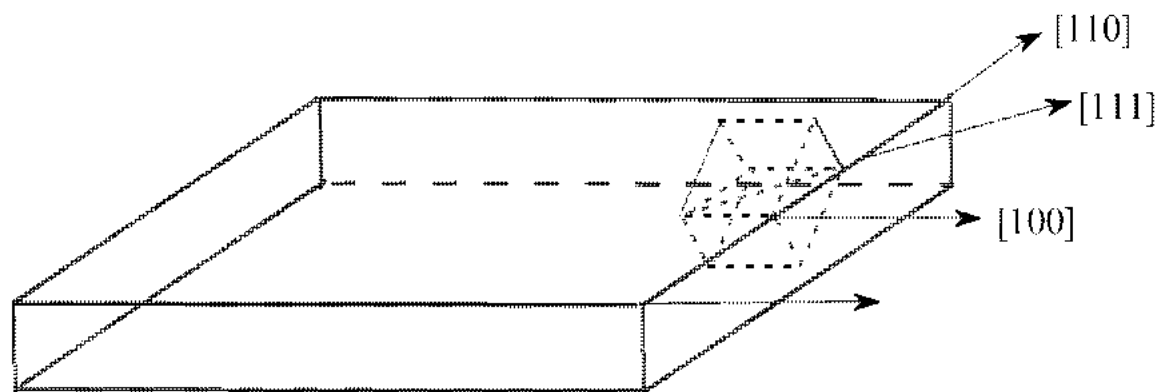


Рис. 23.3. Преимущественная ориентация зёрен в холоднокатаной кремнистой стали

чем в направлении, перпендикулярном прокатке (рис. 23.4). Последнее объясняется тем, что намагничивание вдоль направления прокатки идёт в основном только за счёт процесса смещения границ. Вращение магнитных моментов, затрудняющее намагничивание, отсутствует. На рис. 23.5 приведены сравнительные кривые намагничивания в слабых полях стали ХПВ и обычной кремнистой стали. В результате штамповки нужных изделий из листов стали, которая сопровождается

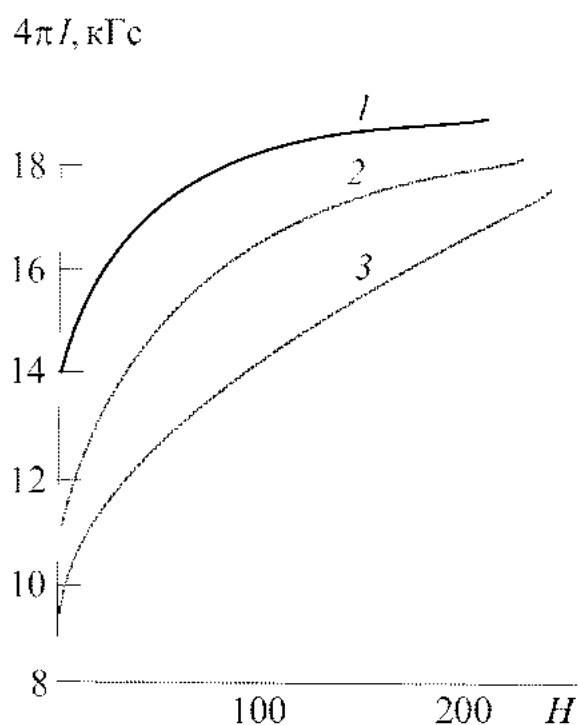


Рис. 23.4. Кривые намагничивания холоднокатаной кремнистой стали (3% Si) в направлении прокатки (1), перпендикулярно к направлению прокатки (2) и под углом  $45^\circ 42'$  к нему (3)

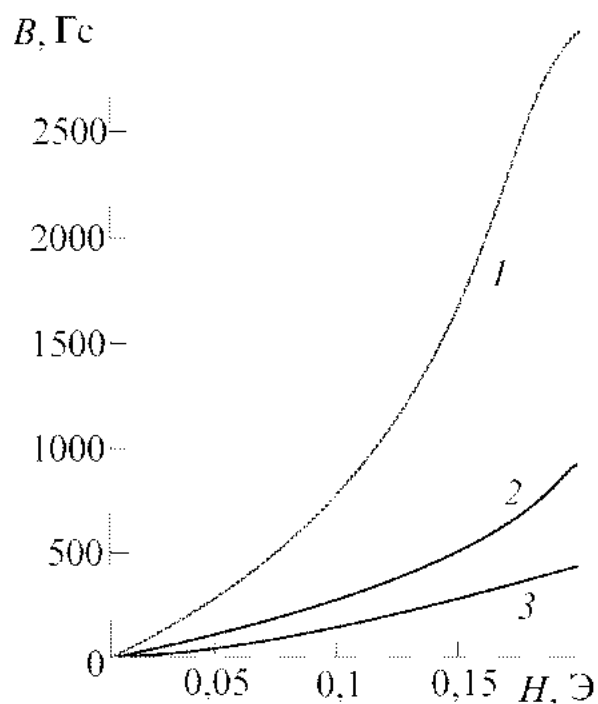


Рис. 23.5. Кривые намагничивания в слабых полях стали ХВП (1), стали Э4 (2) и стали Э3 (3)

большими деформациями, магнитные свойства резко ухудшаются. Поэтому после штамповки пластины должны подвергаться термической обработке, обычно в интервале  $700 \div 1000^\circ\text{C}$ , в течение нескольких часов <sup>1)</sup>.

## § 23.4. Железоникелевые сплавы

В ряде случаев для приборов, работающих как на постоянном, так и на переменном токах, требуются материалы с большими начальной и максимальной проницаемостями в очень малых магнитных полях, часто порядка десятых долей эрстеда. Для этих целей пригодны некоторые сплавы железа с никелем, называемые пермаллоями. Их магнитные характеристики существенно зависят от состава сплава. На рис. 23.6 приведена кривая зависимости индукции насыщения железоникелевого сплава от процентного содержания в нём никеля. В сплаве с 30% Ni при комнатной температуре магнитное насыщение весьма незначительно. Для этого же сплава очень низка температура Кюри (рис. 23.7).

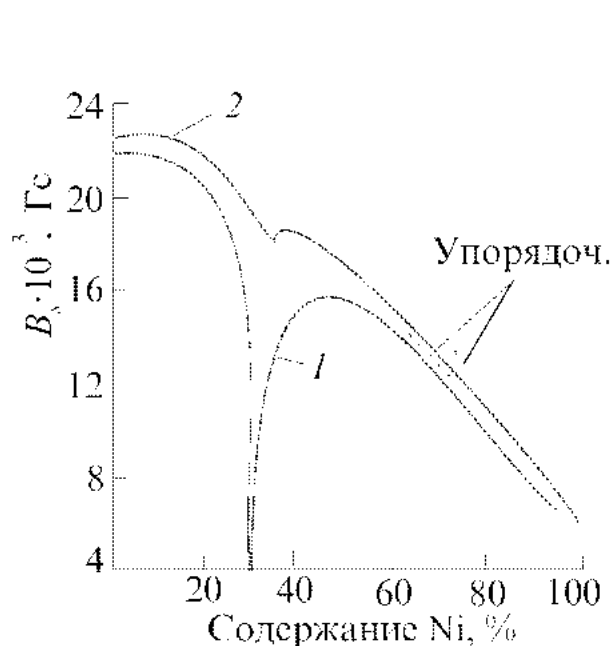


Рис. 23.6. Зависимость индукции насыщения железоникелевого сплава от состава при  $20^\circ\text{C}$  (1) и при  $0\text{ K}$  (2)

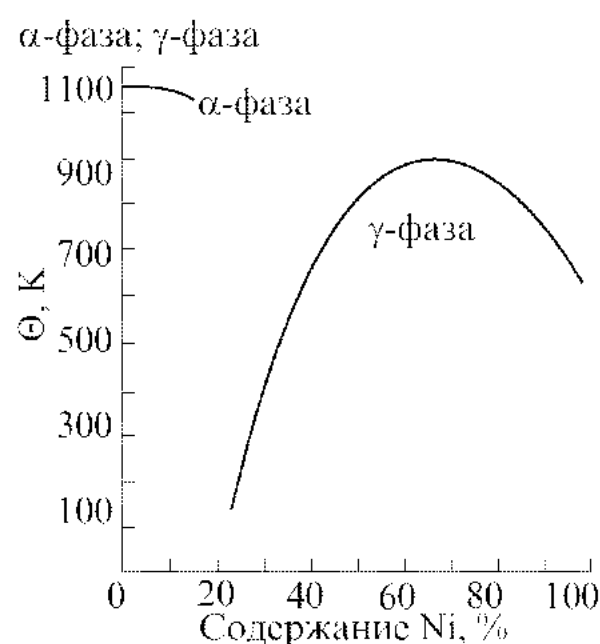


Рис. 23.7. Точка Кюри железоникелевых сплавов

На рисунках 23.8 и 23.9 приведены зависимости  $\mu_0$  и  $\mu_{\text{max}}$  от состава сплавов и их термообработки. Кривые 1 отражают свойства сплавов, прошедших так называемую пермаллойную обработку, заключающуюся в следующем: образцы сначала выдерживаются в течение часа при  $900 \div 950^\circ\text{C}$ , после чего охлаждаются со скоростью менее  $100^\circ$  в час.

<sup>1)</sup> В лабораторных условиях на монокристалле Fe-Si (6,8% Si) в направлении лёгкого намагничивания после отжига в магнитном поле получена наибольшая максимальная магнитная проницаемость  $\mu_{\text{max}} = 3,8 \cdot 10^6$  [198].

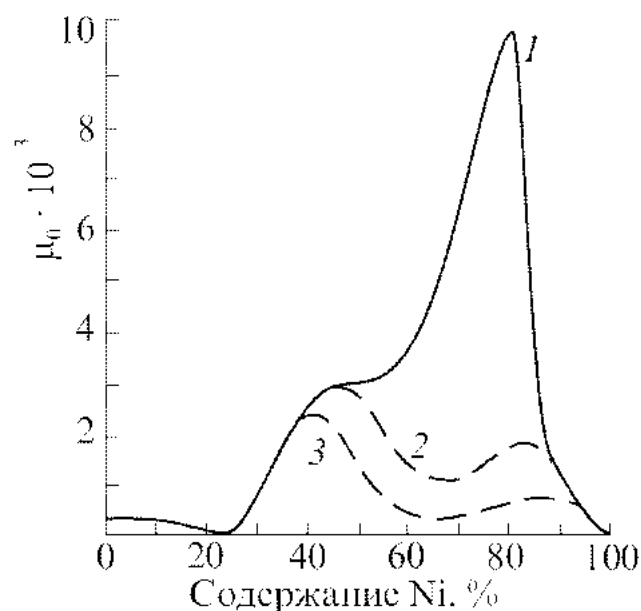


Рис. 23.8. Влияние термообработки на начальную проницаемость железоникелевых сплавов: пермаллойная обработка (1); охлаждение вместе с печью (2); низкотемпературный длительный отжиг при 450 °C (3)

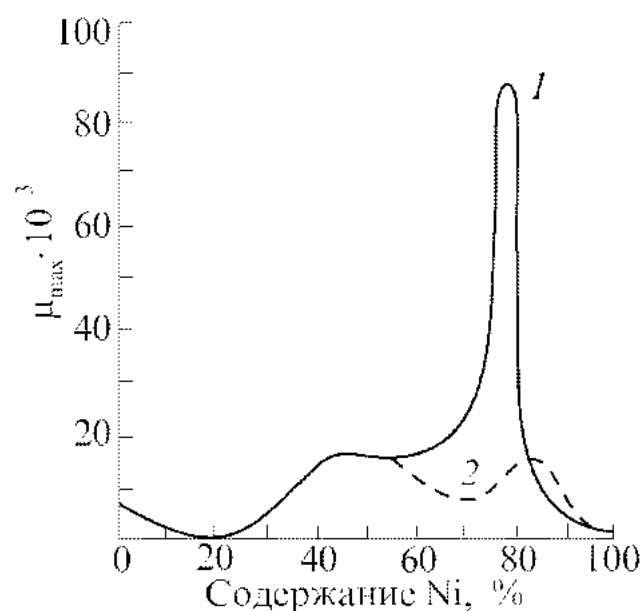


Рис. 23.9. Влияние термообработки на максимальную магнитную проницаемость железоникелевых сплавов: пермаллойная обработка (1); охлаждение в печи (2)

Затем они повторно нагреваются до 600 °C и охлаждаются в воздухе со скоростью  $30 \div 80^\circ$  в секунду. Кривые, обозначенные цифрой 2, описывают характеристики сплавов, образцы которых охлаждались в печи со скоростью менее  $100^\circ$  в час. Как видно из рисунков, наиболее благоприятными характеристиками обладает сплав с 78% Ni (он называется «пермаллой 78»; цифра указывает процентное содержание никеля). Магнитные свойства пермаллоя 78 можно объяснить, по-видимому, тем, что этот сплав имеет очень малые константы магнитной анизотропии и магнитострикции. Величина константы анизотропии уменьшается при приближении содержания никеля в сплаве к 70%, при этом  $K_1$  меняет знак, проходя через нулевое значение (см. рис. 10.16). Следует обратить внимание на то, что константы анизотропии у железа и у никеля имеют разные знаки (см. § 10.4). В сплаве примерно с таким же содержанием никеля величина магнитострикции равна нулю (см. рис. 11.8). При этих условиях (см. § 13.3) весь процесс намагничивания, как смещением границы, так и вращением, происходит с малой затратой энергии.

В § 23.2 сообщалось, что при особо тщательной очистке железа от примесей можно получить в нём большие максимальную и начальную магнитные проницаемости ( $\mu_{\max}$  и  $\mu_0$ ). Однако подобная очистка весьма трудоёмка и дорога. В сплаве никеля с железом оказалось возможным получить большие  $\mu_0$  и  $\mu_{\max}$  при меньших требованиях к чистоте сплава, благодаря значительно меньшей, чем у железа, энергии анизотропии (см. § 23.1). В железе константа анизотропии  $K_1$  примерно равна  $4 \cdot 10^5$ , а в сплавах железо–никель (от 40% до 80% Ni)

величина  $K_1$  принимает значения от нуля до  $10^3$ . Столь низкое значение энергии анизотропии облегчает намагничивание как за счёт процесса смещения границ, так и за счёт процесса вращения вектора намагничивания.

Максимальная магнитная проницаемость достигает особенно больших значений, если подвергать сплав так называемому термомагнитному отжигу, т.е. охлаждению в магнитном поле образца, нагретого предварительно выше точки Кюри. Из рис. 23.10 видно, что при таком отжиге наибольшую максимальную магнитную проницаемость приобретает сплав с 66% Ni (пермаллой 66). Она составляет 275 000 Гс/Э вместо 90 000 Гс/Э для пермаллоя 78, прошедшего пермаллоиную обработку. На этом же рисунке пунктирная линия изображает точки Кюри для сплавов с различным содержанием никеля. Следует обратить внимание на то, что у пермаллоя 66 точка Кюри выше, чем у других железоникелевых сплавов.

Термомагнитная обработка создаёт магнитную текстуру не только в железоникелевых сплавах (пермаллоях), но и в кремнистом железе (трансформаторная сталь) [149] и в других сплавах и соединениях. Термомагнитная обработка пермаллоя 66 приводит к уменьшению величины магнитострикции [143], что, в свою очередь, сказывается на увеличении магнитной проницаемости.

Бозорт объясняет влияние отжига в магнитном поле на увеличение магнитной восприимчивости пермаллоя 66 следующим образом. При охлаждении пермаллоя ниже точки Кюри появляется спонтанная магнитострикция (см. гл. 10). Внутри каждого зерна эта магнитострикция будет направлена по всем четырём направлениям лёгкого намагничивания. Намагничивание подобного материала при комнатной температуре сопровождается магнитострикцией, направление которой определяется внешним полем. Намагничивание затрудняется переориентацией направления магнитострикции. У пермаллоя 66 точка Кюри высока (около 600 °С). При этой температуре пластичность ещё настолько велика, что при медленном охлаждении пермаллоя ниже точки Кюри в магнитном поле все домены ориентируются в одном направлении, чему также способствуют большая положительная магнитострикция

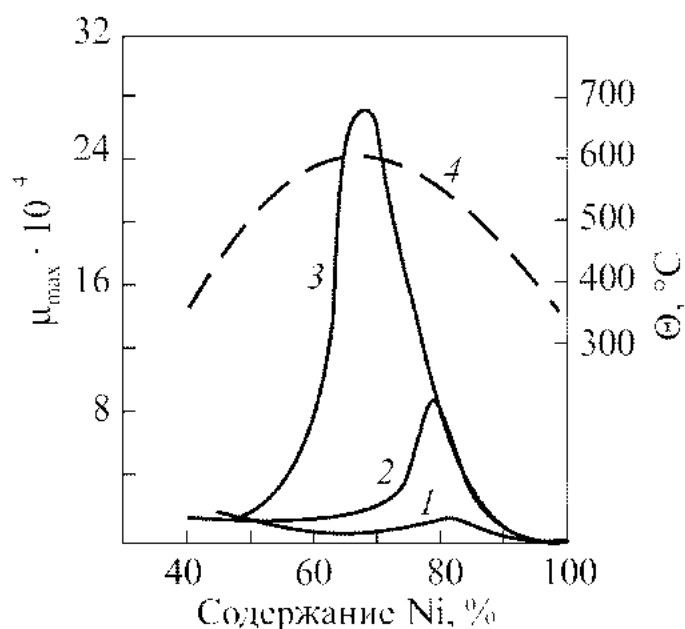


Рис. 23.10. Зависимость максимальной проницаемости железоникелевых сплавов от обработки: охлаждение в печи (1); пермаллоиная обработка (2); обработка в магнитном поле (3); точки Кюри (4)

и малая энергия анизотропии такого сплава. Это приводит к магнитной текстуре материала, что и обуславливает резкое возрастание магнитной восприимчивости в направлении, в котором при охлаждении прикладывалось поле.

Рассмотренная теория не всегда может объяснить влияние термомагнитного отжига на улучшение магнитных свойств ферромагнетика. Как показано в работах Шура [109] и других, отжиг в магнитном поле в некоторых случаях вызывает появление сверхструктуры.

Большое количество положительных опытов с термомагнитной обработкой хорошо объясняет теория направленного упорядочения Нееля [62]. Для ознакомления с ней рассмотрим плоскую модель ферромагнетика, состоящего из атомов двух различных элементов, причём оба они могут быть ферромагнитными, но с различными магнитными моментами и точками Кюри. Ферромагнитными могут быть и атомы только одного элемента. Для простоты допустим, что количества атомов каждого элемента одинаковы. При неупорядоченном состоянии (рис. 23.11, а) примерно половина осей пар одноимённых атомов рас-

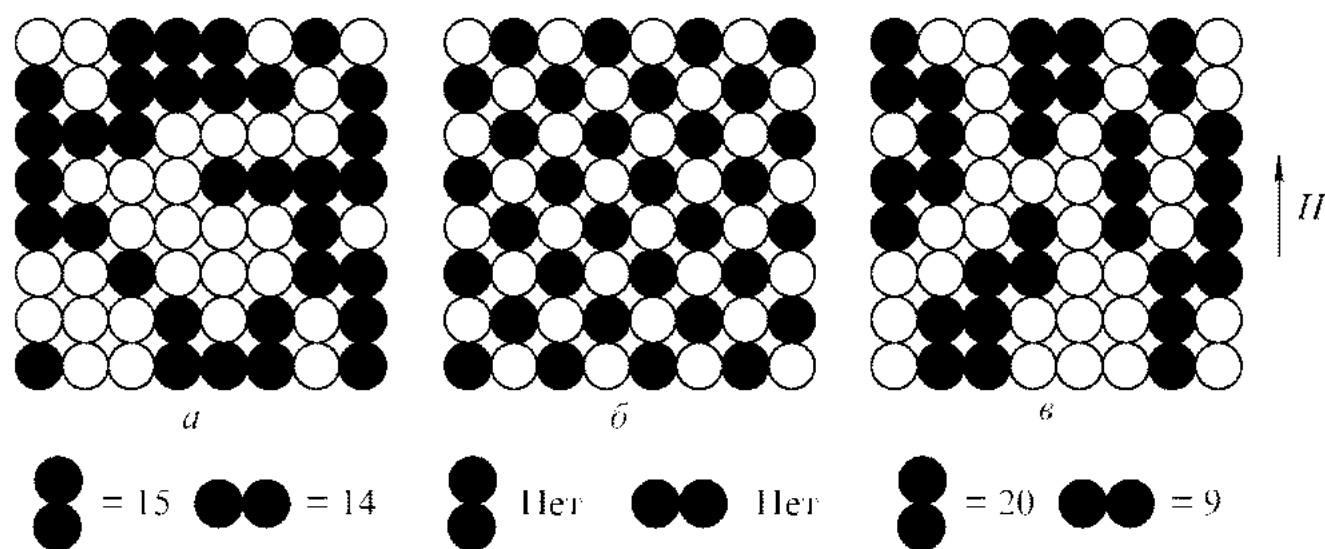


Рис. 23.11. Возможное расположение атомов в бинарном сплаве из белых (50%) и чёрных (50%) атомов: а) неупорядоченный твёрдый раствор; б) идеально упорядоченный раствор; в) направленное упорядочение

положена «горизонтально» и столько же «вертикально». В идеально упорядоченной системе «пары» вообще отсутствуют (рис. 23.11, б).

Если пары одинаковых атомов обладают магнитными моментами, то при помещении рассматриваемой системы в магнитное поле при температуре ниже точки Кюри, но достаточно высокой для того, чтобы могла идти интенсивная диффузия атомов, пары одинаковых атомов стремятся ориентироваться в направлении поля, поскольку это ведёт к уменьшению магнитной энергии (рис. 23.11, в). При понижении температуры настолько, что диффузия уже не может происходить со сколько-нибудь заметной скоростью, пары одинаковых атомов замораживаются на своих местах и создают в веществе одноосную анизотропию (индуцированную анизотропию).

Энергия индуцированной магнитной анизотропии для кристаллов кубической анизотропии характеризуется формулой [70]

$$W_{\text{и}} = -F \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 \right) - \\ - G \left( \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 \right), \quad (23.4)$$

где  $F$  и  $G$  — константы наведённой магнитной анизотропии;  $\alpha_i$  — направляющие косинусы углов между вектором намагниченности  $\mathbf{I}$  и кристаллографическими осями;  $\beta_i$  — направляющие косинусы углов между направлением магнитного поля  $\mathbf{H}$ , приложенного при отжиге, и кристаллографическими осями.

Следовательно, для суммарной магнитной энергии монокристаллического ферромагнетика, отожжённого в магнитном поле, имеем

$$W_T = W_{\text{а}} + W_{\text{и}},$$

$$W_T = K_1 \sum_{i,j=1}^3 \alpha_i^2 \alpha_j^2 + K_2 \prod_{i=1}^3 \alpha_i^2 - F \sum_{i=1}^3 \alpha_i^2 \beta_i^2 - G \sum_{i,j=1}^3 \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j. \quad (23.5)$$

Для поликристаллического образца, отожжённого в магнитном поле, суммарная магнитная энергия

$$W_T = A - \frac{1}{10} (4F - 3G) \cos^2 \Theta, \quad (23.6)$$

где  $\Theta$  — угол между направлением вектора намагниченности и направлением магнитного поля  $\mathbf{H}$ , приложенного во время отжига. Пренебрегая константой  $A$ , не зависящей от направления, и вводя обозначение  $K_{\text{и}} = (4F - 3G)/10$ , запишем уравнение (23.6) в виде

$$W_T = -K_{\text{и}} \cos^2 \Theta, \quad (23.7)$$

где  $K_{\text{и}}$  — константа магнитной наведённой анизотропии поликристаллического образца.

Магнитно-текстурированный материал можно получить не только термомагнитной, но и термомеханической обработкой (по предложению Шура и его сотрудников [169]). Заключается эта обработка в том, что ферромагнетики медленно охлаждаются от температуры выше точки Кюри под односторонним напряжением. Направление лёгкого намагничивания совпадает с направлением линии растяжения (для материалов с положительной магнитострикцией).

Пермаллой 78 обладает большой начальной магнитной восприимчивостью и малой коэрцитивной силой ( $H_c < 0,05$  Э) благодаря тому, что при таком содержании никеля и железа в сплаве значения констант анизотропии и магнитострикции близки к нулю. Естественно, что если бы константы анизотропии и магнитострикции одновременно равнялись нулю, начальная магнитная проницаемость сплава была бы ещё больше. Однако в двойных сплавах такое благоприятное сочетание

не найдено. Оно обнаружено в тройных сплавах, в которых число возможных сочетаний величин констант анизотропии и магнитоstriction значительно больше. Например, большой магнитной проницаемостью и малой коэрцитивной силой обладает сплав, содержащий 78 % Ni, 3,8 % Mo (остальное — железо) и носящий название Mo-пермаллой. Его максимальная магнитная проницаемость  $\mu_m = 120\,000$  Гс/Э, коэрцитивная сила  $H_c = 0,04$  Э. У супермаллоя (79 % Ni и 5 % Mo)  $\mu_{\max} = 900\,000$  Гс/Э,  $H_c = 0,004$  Э. Из других сплавов обращает на себя внимание железо-кремний-алюминиевый сплав (альсифер) с 85 % Fe, 9 % Si и 5 % Al, у которого  $\mu_{\max} = 120\,000$  Гс/Э,  $H_c = 0,05$  Э. В отличие от железоникелевых сплавов, альсифер не ковок, хрупок и твёрд. Поэтому детали из него могут быть изготовлены только фасонной отливкой. Преимуществом альсифера является его дешевизна. В табл. 23.3 приведены основные свойства некоторых мягких магнитных материалов. Материалы, подвергнутые термомагнитной и термомеханической обработке, часто обладают прямоугольной петлёй гистерезиса типа приведённой на рис. 14.3 для деформированного сплава FeNi. Пермалловые тонкие плёнки толщиной порядка  $1000 \text{ \AA}$ , полученные испарением в вакууме в магнитном поле на горячую подложку при температуре около  $300^\circ\text{C}$ , оказываются магнитно-текстурированными и имеют прямоугольную петлю гистерезиса. Они применяются в качестве запоминающих и информационно-логических устройств в электронно-вычислительных машинах. Магнитные свойства ферромагнитных плёнок, полученных испарением в вакууме, существенно зависят от толщины и условий их получения [75, 147].

## § 23.5. Мягкие магнитные материалы с особыми магнитными свойствами

1. *Ферромагнетики с постоянной магнитной проницаемостью.* Радиотехника и телефония требуют магнитных материалов с постоянной проницаемостью при малых намагничивающих полях. К таким материалам относится сплав железо–никель–кобальт (30 % Fe, 25 % Co и 45 % Ni), называемый перминваром. Он обладает постоянной магнитной проницаемостью ( $\mu \sim 400 \div 600$ ) и безгистерезисной кривой намагничивания вплоть до 2 Э намагничивающего поля. При больших полях появляется петля гистерезиса. Как видно из рис. 23.12, при намагничивании от 2 до 3,5 Э возникает петля гистерезиса, но коэрцитивная сила и остаточная индукция остаются равными нулю. Только при намагничивании в поле более 4 Э (рис. 23.12) появляется остаточная индукция,  $B_r \neq 0$ , и коэрцитивная сила  $H_c \neq 0$ . Петля гистерезиса сужается в середине (перетянутая петля гистерезиса).

Отсутствие гистерезиса в малых полях указывает на то, что доминирующую роль при намагничивании перминвара играет обратимый процесс вращения.



Таблица 23.3

Название	Химический состав						Начальная проницае- мость ( $\mu_0$ )	Максималь- ная прони- цаемость ( $\mu_{\max}$ )	Намагни- ченность насыщения ( $4\pi I_s$ ), Э	Коэрци- тивная сила ( $H_c$ ), Э	Удельное сопротивление ( $\rho$ ), $\frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$
	Ni	Fe	Mn	Cr	Cu	Mo					
Пермаллой 78,5	78,5	21,5					10 000	105 000	10 700	0,05	0,16
Мо-пермаллой	78,5	17,7				3,8	20 000	75 000	8 500	0,05	0,55
Cr-пермаллой	78,5	17,7		3,8			12 000	62 000	8 000	0,05	0,65
Муметалл	76	15,2	0,8	2	6		30 000	100 000	8 500	0,03	0,42
Суперпермаллой	79	15	0,5			5	100 000	800 000	8 000	0,004	0,60
Пермаллой 45	45	55					2 000	23 000	16 000		0,45

Постоянной проницаемостью обладает также сплав никель–железо–медь ( $40 \div 45\% \text{ Ni}$ ,  $45 \div 50\% \text{ Fe}$  и  $5 \div 15\% \text{ Cu}$ ), называемый изоперм. Его постоянная проницаемость  $\mu$  меньше, чем у перминвара, и составляет 50 Гс/Э, а интервал полей с постоянной проницаемостью больше, чем у перминвара, и достигает 100 Э.

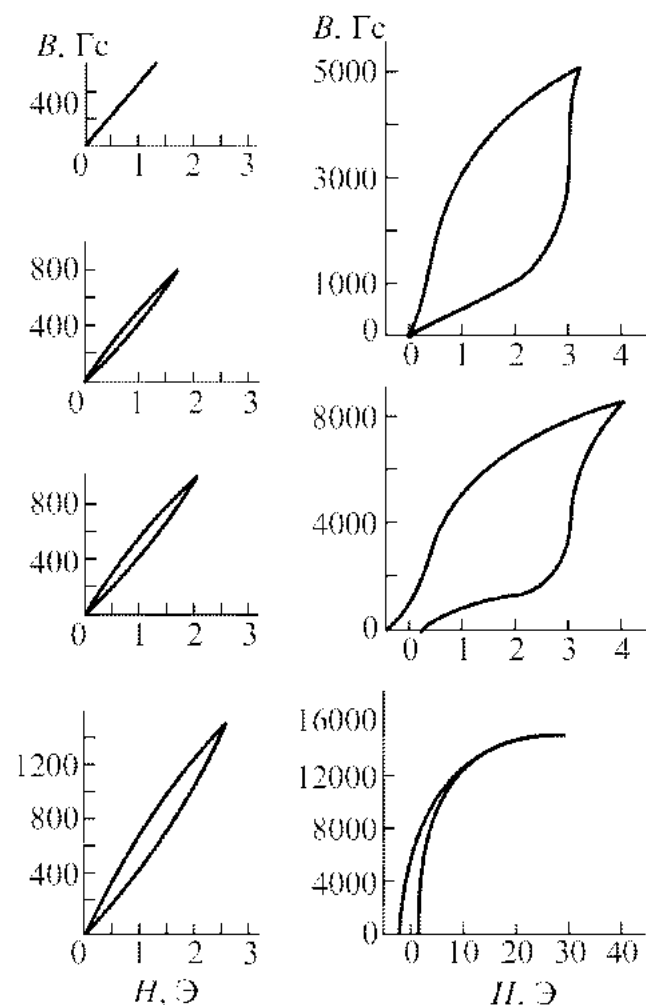


Рис. 23.12. Петли гистерезиса перминвара (30% Fe, 45% Ni и 25% Co) для различных амплитуд внешнего магнитного поля

магнитные поля. Для этих целей хорошо подходит ферромагнетик, имеющий большую индукцию при сравнительно небольших полях. Такой ферромагнетик полезно ставить в качестве полюсных наконечников в электромагнитах. Обычно полюсные наконечники сужают у воздушного зазора для того, чтобы усилить напряжённость магнитного поля. Для уменьшения рассеяния магнитного потока в месте сужения надо, чтобы магнитная проницаемость наконечника была большей, чем в основном магнитопроводе. Это достигается применением сплава (50% Co, 1,7% V, остальное — железо), называемого пермендюрором. Его насыщение индукции равняется 24 000 Гс, т.е. больше, чем у железа ( $B_m = 22\,000$  Гс). Существенно, что уже при полях  $5 \div 40$  Э в пермендюре достигается индукция, далеко превосходящая индукции всех других материалов (см. рис. 23.13, на котором приведены кривые намагничивания различных ферромагнетиков).

3. *Терромагнитные сплавы — ферромагнетики с высокой температурной зависимостью намагниченности.* Индукция постоянных

Материалы с постоянной магнитной проницаемостью получают также путём измельчения некоторых ферромагнетиков (железа, пермаллоя, магнетита и т.п.) до частиц очень небольшого размера, изолированных друг от друга неферромагнитной средой, в которую они запрессовываются. В этом случае постоянная проницаемость достигается большим размагничивающим фактором отдельных частиц.

2. *Ферромагнетики с большой величиной интенсивности насыщения.* В некоторых случаях, например для осциллографов, магнитоэлектрических приборов, микрофонов и т.п., требуется такой ферромагнитный материал, который создавал бы в зазорах магнитопроводов мощные

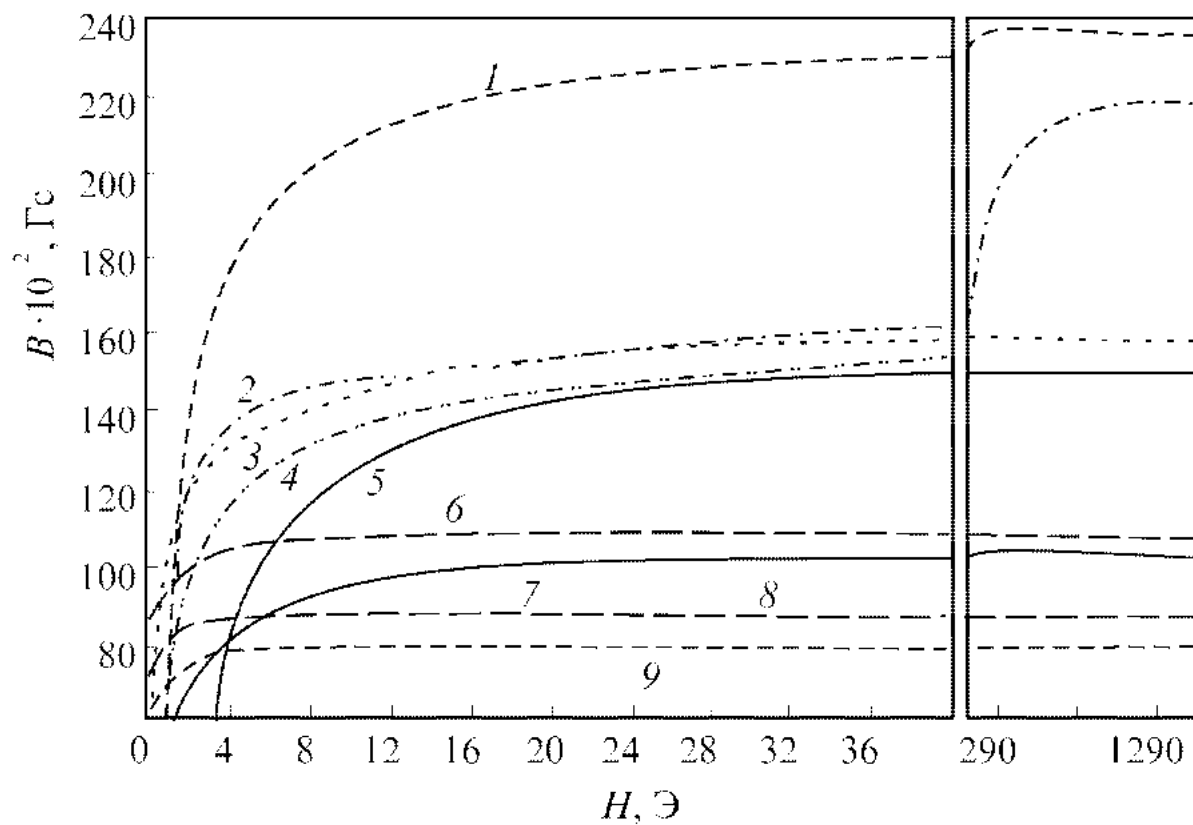


Рис. 23.13. Кривые намагничивания мягких магнитных материалов: пермендюра (1); армко-железа (2); пермаллоя 45 (3); перминвара (4); пермаллоя 78 (5); Мо-перминвара (с 7 % Мо) (6); Мо-пермаллоя (7); Cr-пермаллоя (8)

магнитов в электрических счётчиках, электроизмерительных и других приборах изменяется при повышении температуры, что искажает показания этих приборов. Для компенсации температурной погрешности постоянный магнит шунтируется термомагнитным сплавом, в котором в заданном интервале температур намагниченность резко зависит от температуры. Перераспределением магнитного потока между постоянным магнитом и шунтом при нужных температурах стабилизируют магнитный поток в зазоре постоянного магнита. Обычно это диапазон температур от  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ . Для шунта подбирается материал, точка Кюри которого находится вблизи  $100^{\circ}\text{C}$ , так как именно вблизи этой температуры интенсивность намагничивания при больших намагничивающих полях резко падает (см. рис. 7.5).

Хорошими термомагнитными сплавами являются сплавы никеля с медью. Зависимость их точки Кюри от содержания меди приведена на рис. 23.14. Как видно из рисунка, наиболее подходящим является сплав никеля с  $30 \div 40\%$  Cu (кальмаллой). На рис. 23.15 приведена температурная зависимость индукции кальмаллоя в поле 100 Э. Для указанной цели подходит также сплав железо-никель-хром (35 % Fe,  $8 \div 13\%$  Ni, остальное — Cr).

4. *Сплавы с высокой магнитострикцией.* Часто требуются ферромагнетики с большой величиной магнитострикции. Основным материалом для магнитострикционных генераторов является никель, обладающий высокой отрицательной магнитострикцией ( $35 \cdot 10^{-6}$ ). Поскольку

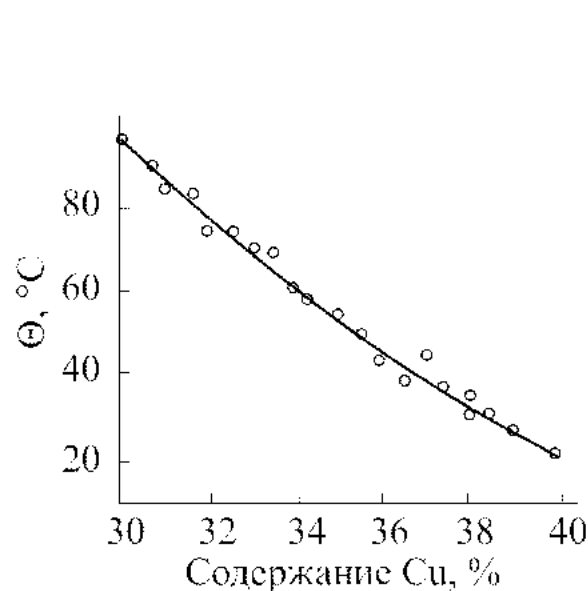


Рис. 23.14. Точки Кюри в сплавах Ni-Cu

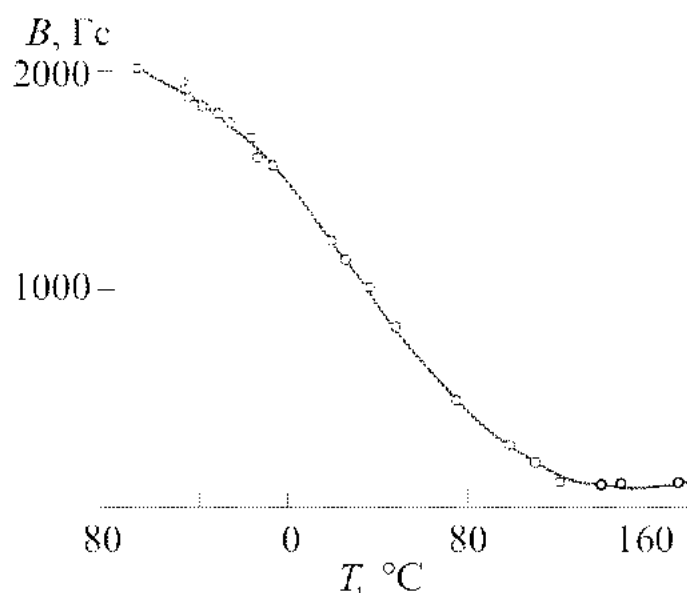


Рис. 23.15. Температурная зависимость индукции насыщения калмалоя в поле 100 Э

при этом никель работает в поле высокой частоты, для уменьшения индукционных токов его приготавливают в виде тонких листов (до 0,1 мм и тоньше). Сплав Fe и 14% Al имеет бо́льшую, чем никель, положительную магнитострикцию (рис. 23.16) и в 12 раз большее электросопротивление, что весьма существенно.

Рекордно большой магнитострикцией обладает кобальтовый феррит ( $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), однако она достигается при очень больших намагничивающих полях.

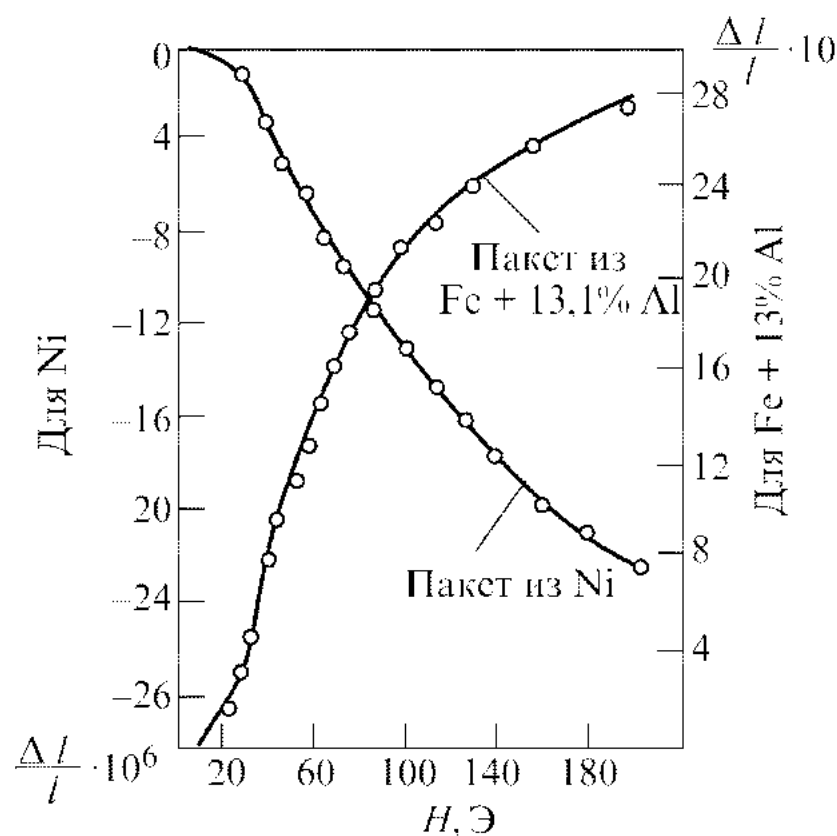


Рис. 23.16. Кривые магнитострикции Ni и сплава Fe с 13% Al

Магнитострикция часто используется для получения мощных механических колебаний звуковой или ультразвуковой частоты. На ферромагнетик накладывается переменное магнитное поле, частота которого совпадает с собственной механической частотой образца. Как известно, все твёрдые тела обладают собственной механической частотой колебания, зависящей от упругих свойств — модуля Юнга  $E$ , формы, размеров и плотности вещества  $d$ . Например, для стержня основная частота  $\nu$  собственного колебания  $\nu = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{d}}$ .

Магнитострикционные генераторы используются в приборах для определения глубины моря (эхолот), в качестве механических дробилок твёрдых тел (пород) и т. п.

# ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

## § 24.1. Ферриты

К магнитным материалам, находящимся в динамическом режиме, предъявляются иные требования, чем к находящимся в постоянных и низкочастотных (не более 100 Гц) полях. О последних уже говорилось в гл. 23. Магнитные материалы, находящиеся в высокочастотных цепях, должны обладать большим омическим сопротивлением, чтобы потери на токи Фуко отсутствовали, и большой скоростью установления намагниченности. В данном случае разговор пойдёт о неметаллических оксидных ферромагнетиках, которые получили широкое применение в современной сверхвысокочастотной технике.

Неметаллические ферромагнетики по своей природе обычно являются некомпенсированными антиферромагнетиками-ферримagnетиками. К ним в первую очередь относятся ферриты (см. гл. 9). Для высокочастотной техники ферриты подходят уже потому, что обладают большим электрическим сопротивлением. Их удельное сопротивление  $\rho$  лежит в интервале  $5 \cdot 10^{-3} \div 10^{+10}$  Ом · см. (У металлических ферромагнетиков сопротивление порядка  $10^{-5}$  Ом · см.) По электрическим свойствам ферриты относятся к группе полупроводников. Как их удельное сопротивление, так и магнитные свойства существенно зависят от состава и структуры. Температурная зависимость сопротивления носит полупроводниковый характер:  $\rho = \rho_0 e^{E_p/(kT)}$ , где  $E_p$  — энергия активации (0,1 ÷ 0,6 эВ);  $k$  — постоянная Больцмана. На рис. 24.1 приведены температурные зависимости электрического сопротивления некоторых ферритов [144]. Излом кривых, изображающих температурную зависимость сопротивления, у многих ферритов совпадает с точкой Нееля. Проводимость имеет электронный характер.

Ферриты бывают разных структур. Остановимся на некоторых из них.

1. Кубические ферриты со структурой типа минерала шпинели ( $MgAl_2O_4$ ). Среди них имеются: а) моноферриты, характеризующиеся формулой  $MOFe_2O_3$ , где  $M$  — двухвалентный ион металла (Mn, Mg, Ni, Cu или других); б) смешанные ферриты, состав которых характеризуется формулой  $M'_x M''_{1-x} Fe_2O_4$ , где  $M'$  и  $M''$  — ионы двух разных металлов, а  $x$  принимает значения от 0 до 1. Ферриты со

структурой шпинели как правило имеют три или четыре направления лёгкого намагничивания. Известны случаи, когда магнитная структура одного и того же феррита зависит от температуры. Например, у магнетита (железный феррит:  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) при комнатной температуре имеются четыре направления лёгкого намагничивания, а ниже 110 К — одно. Такой переход сопровождается изменением некоторых физических свойств [143].

2. Ферриты-гранаты, описываемые формулой  $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , где М — трёхвалентный ион редкоземельного элемента. Структура их подобна структуре граната —  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Ферриты-гранаты имеют три-четыре направления лёгкого намагничивания.

3. Гексаферриты, или ферриты с гексагональной кристаллической структурой. Среди гексаферритов различают несколько типов. Основные из них:

тип М, характеризуемый формулой  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} = \text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ;

тип Y —  $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} = 2[\text{BaO} \cdot \text{MO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3]$ ;

тип W —  $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27} = \text{BaO} \cdot \text{M}_2\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)_8$ ;

тип Z —  $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41} = \text{Ba}_3\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{12}$ ,

где М — двухвалентный ион первой переходной группы (железа) или ион Zn либо Mg. Ионы Ba могут быть частично или полностью заменены ионами Ca, Sr, Pb или трёхвалентными ионами типа  $\text{La}^{3+}$ .

Бариевые ферриты типа М (ферроксдюр) имеют структуру магнетоплюмбита —  $\text{PbO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ . Они обладают одним направлением лёгкого намагничивания, совпадающим с гексагональной осью.

Среди ферритов типов Y, W и Z, называемых ферроокспланами, имеются соединения с одним направлением лёгкого намагничивания, совпадающим с гексагональной осью, а также соединения, у которых направление лёгкого намагничивания — плоскость, перпендикулярная гексагональной оси.

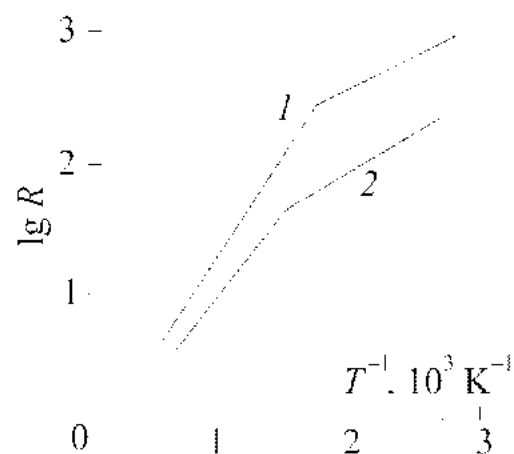
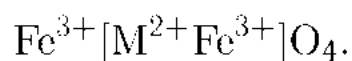


Рис. 24.1. Температурная зависимость электрического сопротивления никелевого (1) и кобальтового (2) ферритов

## § 24.2. Магнитные свойства ферритов

Расположение металлических ионов в феррите типа шпинели ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) можно изобразить, записав его формулу в виде



В квадратные скобки заключены ионы, расположенные в октаэдрических междуузлиях кислорода (тип В; см. § 9.2), вне скобок помещены ионы, находящиеся в тетраэдрических междуузлиях (тип А). Так

как магнитные моменты ионов, находящихся в В- и А-междуузлиях, расположены антипараллельно, суммарный момент в магнетонах Бора, приходящийся на каждую молекулу, можно записать как

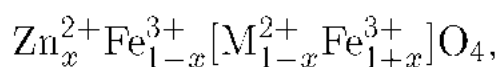
$$m = [m_B^{2+} + m_{Fe}^{3+} - m_{Fe}^{3+}],$$

или

$$m = [m_B^{2+} + 5] - 5 = m_B^{2+},$$

где  $m_B^{2+}$  — магнитный момент иона  $M^{2+}$ , а  $m_{Fe}^{3+} = 5$  — магнитный момент иона железа  $Fe^{3+}$ .

Большой интерес представляют магнитные моменты смешанных ферритов. Любопытная ситуация возникает в случае смешанного цинкового феррита, у которого распределение ионов описывается формулой



где  $x$  принимает значения от 0 до 1. Расчёт по формуле показывает, что благодаря присутствию немагнитных цинковых ионов в тетраэдрической подрешётке магнитный момент  $m$  молекулы рассматриваемого феррита должен возрастать по мере увеличения содержания цинка и достигать десяти магнетонов Бора на молекулу при  $x = 1$ . Действительно,

$$\begin{aligned} m = m_B - m_A &= (1-x)m_B^{2+} + (1+x)m_{Fe}^{3+} - (1-x)m_{Fe}^{3+} = \\ &= 10x + (1-x)m_B^{2+}, \end{aligned}$$

где  $m_B = (1-x)m_B^{2+} + (1+x)m_{Fe}^{3+} = (1-x)m_B^{2+} + 5(1+x)$  — магнитный момент ионов, расположенных в В-междуузлиях, а  $m_A = (1-x)m_{Fe}^{3+} = 5(1-x)$  — магнитный момент ионов, расположенных в А-междуузлиях.

При малых концентрациях цинка этот вывод подтверждается экспериментально. На рис. 24.2 в магнетонах Бора приведены магнитные моменты насыщения при 0 К для ферритов  $Co_{1-x}ZnFe_2O_4$ ,  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  и  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Для больших концентраций цинка наблюдается отклонение от теоретической кривой. Последнее объясняется тем, что между В и В ионами ( $Fe^{3+}$  и  $M^{2+}$ ) действует слабое отрицательное обменное взаимодействие, обычно подавляемое превосходящим по величине отрицательным обменным взаимодействием между ионами подрешёток А и В, в результате которого магнитные моменты подрешёток устанавливаются параллельно друг другу. Когда же в подрешётке А остаётся мало магнитных ионов  $Fe^{3+}$  (из-за увеличения количества ионов  $Zn^{2+}$ ), их магнитный момент не в состоянии ориентировать магнитные моменты ионов подрешётки В, последние устанавливаются взаимно антипараллельно, за счёт чего и уменьшается суммарный магнитный момент смешанных ферритов при содержании  $ZnFe_2O_4$  более 40 % ( $x > 0,4$ ).



Экстраполяционные касательные, проведённые к начальным частям кривых, дают, согласно теории, магнитный момент, равный десяти магнетонам Бора на молекулу для  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 1$ ). Таким образом, в смешанных ферритах можно получить большее намагничивание, чем в простых. С увеличением в ферритах содержания Zn понижается точка Кюри (рис. 24.3), что, по-видимому, связано с уменьшением положительной обменной энергии в подрешётках. Увеличение намагниченности и понижение точки Кюри даёт возможность получать материалы с большой начальной магнитной проницаемостью. Действительно, вблизи точки Кюри начальная восприимчивость резко возрастает (эффект Гопкинсона) (рис. 24.4). Если у простых ферритов начальная проницаемость порядка 10, то у никель-цинкового феррита  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$  можно получить начальную проницаемость более 1000 Гс/Э. В технике такой феррит обычно обозначается как НЦ1000.

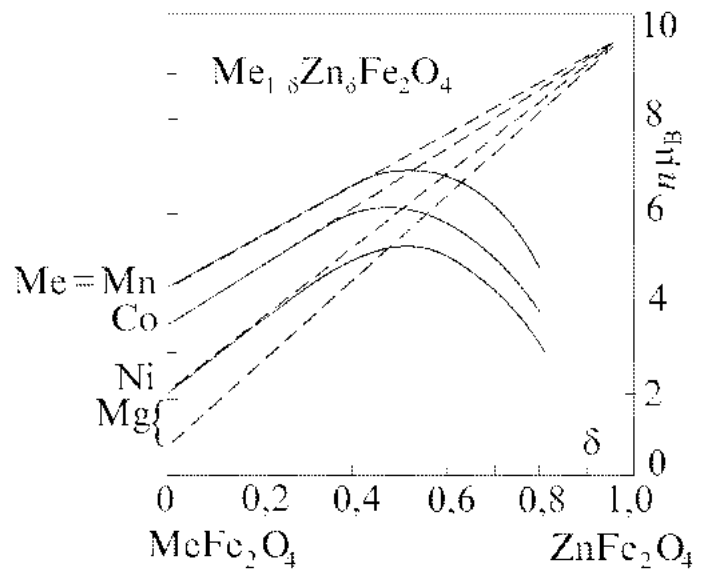


Рис. 24.2. Магнитный момент насыщения при 0 К, выраженный в магнетонах Бора, для ряда твёрдых растворов ферритов

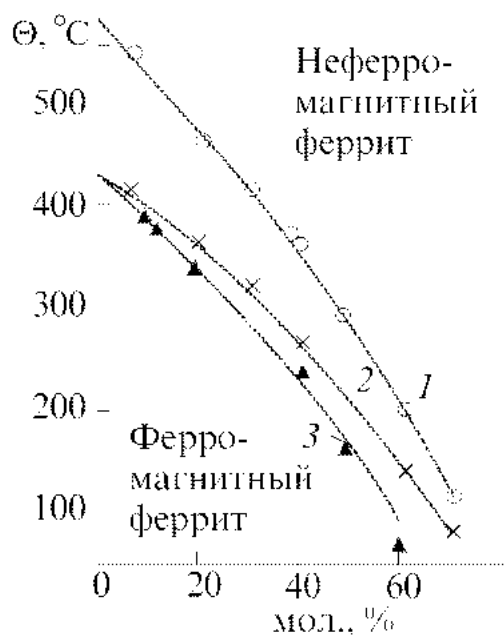


Рис. 24.3. Зависимость точки Кюри  $\Theta$  некоторых растворов ферритов от концентрации антиферромагнитного феррита  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ :  $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1);  $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (2);  $(\text{Cu}, \text{Cd})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (3)

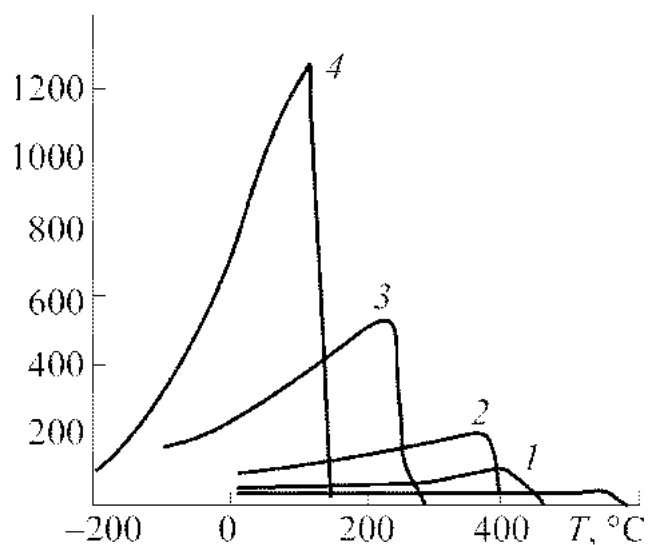


Рис. 24.4. Зависимость начальной магнитной проницаемости от температуры для ряда никель-цинковых ферритов с составом  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  при  $x = 0,2$  (1); 0,36 (2); 0,5 (3) и 0,64 (4)

У марганец-цинковых ферритов также можно получить начальную магнитную проницаемость 1000 Гс/Э, и даже 3000 Гс/Э. Подобные ферриты обозначаются МЦ1000 и МЦ3000 соответственно. К сожалению, магнитная проницаемость указанных ферритов сильно зависит от температуры и магнитного поля. В небольшом интервале температур температурную зависимость проницаемости можно записать как

$$\mu_{t_2} = \mu_{t_1} [1 + \beta(t_2 - t_1)],$$

где  $\mu_{t_1}$  — магнитная проницаемость при температуре  $t_1$ ;  $\mu_{t_2}$  — магнитная проницаемость при температуре  $t_2$ ;  $\beta$  — температурный коэффициент проницаемости.

Один из способов получения температурно-стабильного феррита заключается в том, что к основному цинковому ферриту добавляют небольшое количество крупнозернистого феррита с несколько меньшей точкой Кюри. Если в данном температурном интервале температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости основного феррита положителен и примерно равен по абсолютной величине отрицательному температурному коэффициенту проницаемости добавляемого феррита, то результирующая магнитная проницаемость будет температурно-стабильной.

Увеличить магнитную проницаемость можно, уменьшив величину магнитострикции (см. § 14.2 и § 23.1), что достигается подбором

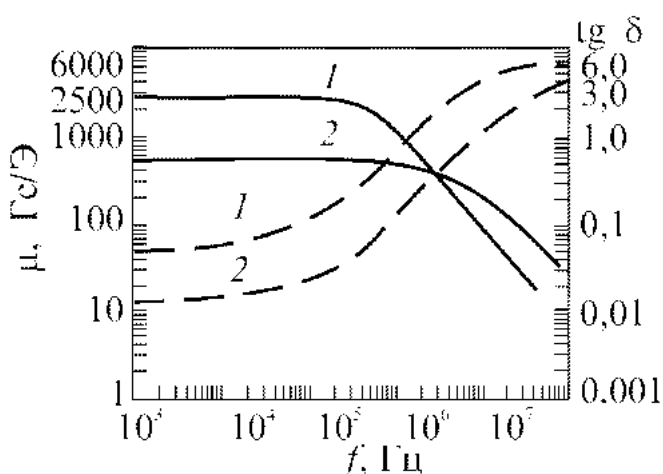


Рис. 24.5. Частотная зависимость магнитной проницаемости (сплошные линии) и тангенса угла потерь (пунктир) феррита, состоящего из 30% никелевого и 70% цинкового ферритов: 1 — содержащего 0,4% FeO; 2 — около 0,1% FeO

смешанных ферритов с компонентами, у которых магнитострикция имеет разные знаки. Так, у магнетита,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , магнитострикция положительна:  $\lambda_s = 40 \cdot 10^{-6}$ , а у большинства других ферритов — отрицательна и меньше по абсолютной величине. Например, у  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$   $\lambda_s = -5 \cdot 10^{-6}$ , а у  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$   $\lambda_s = -26 \cdot 10^{-6}$ . Небольшая прибавка ионов  $\text{Fe}^{2+}$  к простым и смешанным ферритам может привести к уменьшению магнитострикции, а следовательно, к увеличению магнитной проницаемости. Прибавка к никель-цинковому ферриту,  $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , небольшого количества  $\text{Fe}^{2+}$  O

(примерно 0,5%) приводит к увеличению магнитной проницаемости приблизительно в 5 раз. На рис. 24.5 для рассматриваемых ферритов приведены зависимости магнитной проницаемости и тангенса угла потерь от частоты. Как видно из рисунка, одновременно с увеличением

проницаемости примерно в два раза возрастает и тангенс потерь. Выбор того или иного феррита зависит от конкретных предъявляемых к ним требований.

Магнитную проницаемость можно увеличить текстуированием ферромагнитных деталей. Деталь, изготавливаемая из феррита с одноосной магнитной анизотропией, текстуируется следующим образом. Феррит, раздроблённый в мелкий порошок, прессуется в магнитном поле, приложенном в направлении предполагаемой текстуры. При этом все частицы ориентируются своими направлениями лёгкого намагничивания вдоль магнитного поля и в таком положении запрессовываются. Получается деталь с требуемым направлением лёгкого намагничивания.

Магнитная текстура появляется также и при наличии в феррите внутреннего механического напряжения (см. гл. 23). Так, если феррит имеет отрицательную магнитострикцию насыщения, векторы его намагниченности ориентируются вдоль направления сжатия (рис. 24.6).

Ферриты с большой магнитной восприимчивостью можно получить, следуя методу, применявшемуся при изготовлении пермаллоя 78 (см. § 23.4), т.е. приготавливая смешанный феррит из компонент с положительной и отрицательной константами анизотропии. Подходящими для этого являются гексаферриты, которые могут иметь как одно направление лёгкого намагничивания (константа анизотропии  $K_1$  положительна), так и плоскость лёгкого намагничивания (константа анизотропии отрицательна) (см. § 24.1) [100].

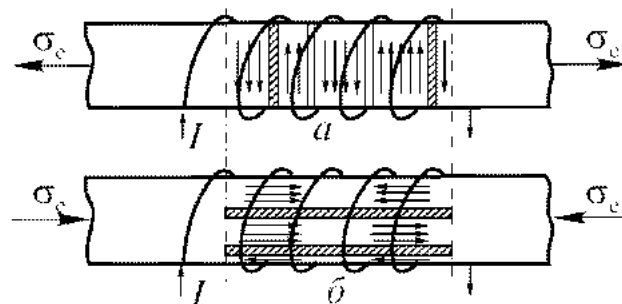


Рис. 24.6. Ориентация векторов намагниченности доменов в ферритовом стержне, имеющем отрицательную константу магнитострикции, под действием: а) одностороннего растягивающего и б) одностороннего сжимающего напряжения

### § 24.3. Некоторые магнито-оптические явления в ферритах

При прохождении плоскополяризованной электромагнитной волны через ферромагнетик вдоль направления его намагниченности плоскость поляризации поворачивается на угол, зависящий от толщины и от степени намагниченности пройденного материала. Этот эффект называется явлением Фарадея. В металлических ферромагнетиках его удаётся наблюдать только в тонких оптически прозрачных плёнках (толщиной  $100 \div 1000 \text{ \AA}$ ) из-за большого поглощения энергии электромагнитной волны токами Фуко. В ферритах поглощение энергии мало благодаря большому омическому сопротивлению, поэтому явление

Фарадея можно наблюдать при прохождении электромагнитной волны через образцы толщиной в несколько сантиметров. Для случая, когда через феррит проходит волна сантиметрового диапазона (частотой  $10^{10}$  Гц), а потери в феррите малы (рабочая частота далека от резонансной, при которой благодаря увеличению магнитной проницаемости потери возрастают), угол вращения плоскости поляризации  $\psi$  хорошо описывается формулой

$$\psi = \frac{4\pi}{c} \sqrt{\varepsilon} \gamma I z,$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная, зависящая от частоты;  $I$  — намагниченность;  $z$  — длина пройденного слоя феррита;  $\gamma$  — гиромагнитное отношение.

Следовательно, угол поворота плоскости поляризации электромагнитной волны при прохождении феррита зависит от степени намагниченности образца, его диэлектрической проницаемости и от пройденного в феррите расстояния. Ориентировочно для типичных ферритов угол вращения плоскости поляризации составляет несколько десятков градусов на 1 см длины. Направление вращения плоскости поляризации зависит не от направления распространения электромагнитной волны, а только от направления намагниченности феррита.

Процесс вращения плоскости поляризации электромагнитных волн в феррите можно описать следующей схемой. При входе в феррит плоскополяризованная волна распадается на две волны, поляризованные по кругу (право- и левовращающуюся). Они распространяются в феррите с различными скоростями, поэтому выходят из гиротропной

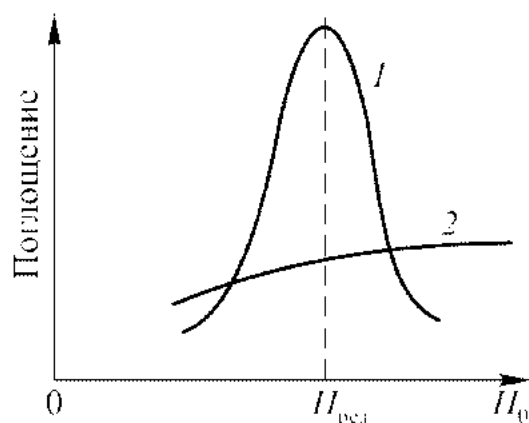


Рис. 24.7. Зависимость поглощения от подмагничивающего поля: правая (1) и левая (2) поляризация

среды с некоторой разностью фаз и, складываясь, дают результирующую плоскость поляризации, повернутую на некоторый угол. В общем случае, когда поглощение этих волн различно, по выходе образуется эллиптически-поляризованная волна. Угол поворота оценивается по её большой полуоси. Внутри феррита поглощение правовращающейся волны сильно зависит от резонансной частоты. Из рис. 24.7 видно, что при резонансном поле поглощение этой волны (кривая 1) достигает максимума, в то время как поглощение левовращающейся волны (кривая 2) монотонно изменяется с изменением напряжённости при-

ложенного поля. Напомним, что согласно классическим представлениям прецессия вектора намагниченности (спиновых моментов) совершается по часовой стрелке, если смотреть вдоль приложенного магнитного поля.

При распространении электромагнитной волны перпендикулярно к направлению намагниченности наблюдается явление двойного лучепреломления (эффект Коттона–Мутона).

Эффекты Фарадея и Коттона–Мутона широко используются в технике сантиметровых волн.

## § 24.4. Некоторые применения высокочастотных ферромагнетиков

Ферриты используются в высокочастотной технике в качестве сердечников катушек индуктивности и трансформаторов, в которых металлы невыгодно применять из-за больших потерь на токи Фуко. Из ферритовых стержней с намотанными на них катушками индуктивности делают магнитные антенны. Ферритовые антенны по своим свойствам близки к рамочным, служащим для направленного приёма на коротких волнах. Ферритовые антенны меньше по габаритам, так как их сердечники, в отличие от рамочных, обладают сравнительно большой магнитной проницаемостью. Ферритовые антенны могут иметь диаметр  $1 \div 2$  см и длину  $20 \div 30$  см.

Очень важное применение получило явление Фарадея. Как уже указывалось в § 24.3, направление вращения плоскости поляризации электромагнитной волны при прохождении феррита зависит от направления намагниченности образца, а не от направления распространения волны. Данное свойство является необратимым. Его используют для построения волноводных вентилях сантиметровых волн, т. е. устройств, которые пропускают волну только в одном направлении. Волноводный вентиль представляет собой два прямоугольных волновода  $A$  и  $C$  (рис. 24.8,  $a$ ), расположенные по обе стороны круглого волновода  $B$ . Сечения прямоугольных волноводов повернуты друг относительно друга на  $45^\circ$ . Внутри круглого волновода расположен феррит. Продольное магнитное поле, намагничивающее феррит, создаётся соленоидом, окружающим круглый волновод. В прямоугольном волноводе при определённых размерах его сечения (например, при короткой стороне прямоугольного сечения, равной половине длины волны) может распространяться только плоскополяризованная волна, у которой вектор электрического поля расположен параллельно короткой стороне прямоугольного волновода. Если такая плоскополяризованная волна распространяется слева направо (рис. 24.8,  $b$ ), т. е. от  $A$  к  $C$ , то при соответствующих размерах феррита, напряжённости и направлении внешнего магнитного

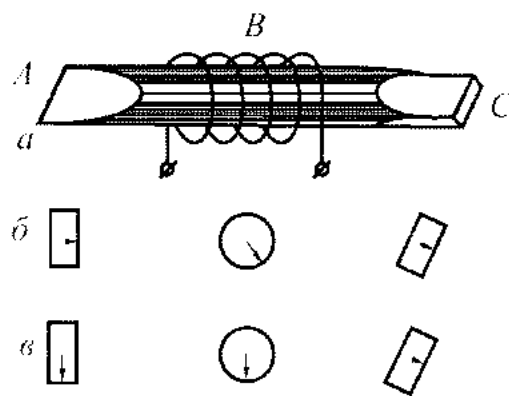


Рис. 24.8. Волноводный вентиль для сантиметровых волн

поля плоскость поляризации поворачивается на  $45^\circ$  по часовой стрелке (стрелки напряжённости электрического поля показаны на рис. 24.8, б) и волна свободно проходит через правую прямоугольную часть волновода *С*. Если та же отражённая или другая плоскополяризованная волна распространяется справа налево (рис. 24.8, в), плоскость её поляризации также поворачивается на  $45^\circ$  по часовой стрелке к направлению намагниченности и выходит из феррита с плоскостью поляризации, повернутой относительно левой прямоугольной части волновода *А* на  $90^\circ$ . Такая волна не может пройти через вентиль, она отразится или будет отведена в сторону специальным устройством.

Вентиль сантиметровых волн можно построить также, используя явление ферромагнитного резонанса. Принцип действия подобного вентиля основан на том, что в волновод вставлен феррит, помещённый в такое внешнее постоянное магнитное поле, что резонансная частота феррита совпадает с частотой проходящей электромагнитной волны. Напомним (§ 24.3), что при прохождении через феррит волны резонансной частоты волна, поляризованная по кругу по часовой стрелке вдоль направления намагниченности феррита, почти полностью поглощается, в то время как поляризованная по кругу против часовой стрелки — свободно проходит. Поэтому если вдоль волновода распространяется волна, поляризованная по кругу, например налево вдоль направления её распространения, то в одном направлении она проходит свободно, а в противоположном — поглощается.

Вентиль первого типа (основанный на эффекте Фарадея) можно использовать в качестве модулятора сантиметровых волн. При включении тока в намагничивающей феррит катушке (рис. 24.8, а) плоскость поляризации поворачивается на  $90^\circ$ , и волна проходит через правую часть волновода. Если намагничивание феррита отсутствует, плоскость поляризации не поворачивается; в результате волна не может пройти через левую часть волновода, а отводится специальным устройством в сторону.

Современное развитие радиоэлектроники, автоматики и телемеханики немыслимо без применения ферритов. Ферриты выполняют важную роль в целом ряде схем: управляющих и коммутаторных, преобразователях частоты и многих других.

Ферриты, обладающие прямоугольной петлёй гистерезиса, получили очень важное применение в электроннорешающих и запоминающих схемах, в бесконтактных реле и т. д.

## § 24.5. Основные типы ферритов, применяемых в технике высоких частот

Соответствующим подбором компонент и технологии можно изготовить смешанные ферриты с самыми разнообразными свойствами, удовлетворяющими предъявляемым к ним требованиям. Остановимся только на некоторых из этих свойств.

1. Никель-цинковые ферриты —  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (НЦ-ферриты). В зависимости от концентрации  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  можно готовить НЦ-ферриты с различными величинами начальной магнитной проницаемости  $\mu_0$ . Наибольшей начальной магнитной проницаемостью обладает НЦ-феррит со значением  $x = 0,3$  ( $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Его начальная проницаемость — 2500, и поэтому он называется НЦ-2500. Чем выше у НЦ-феррита начальная магнитная проницаемость, тем больше у него тангенс угла потерь, тем больше эти характеристики зависят от частоты прикладываемого поля и тем ниже точка Кюри. Так, у НЦ-3000 точка Кюри находится около  $80^\circ\text{C}$ , а у НЦ-100 — около  $340^\circ\text{C}$ . На рис. 24.9 и в табл. 24.1 приведены характеристики различных НЦ-ферритов.

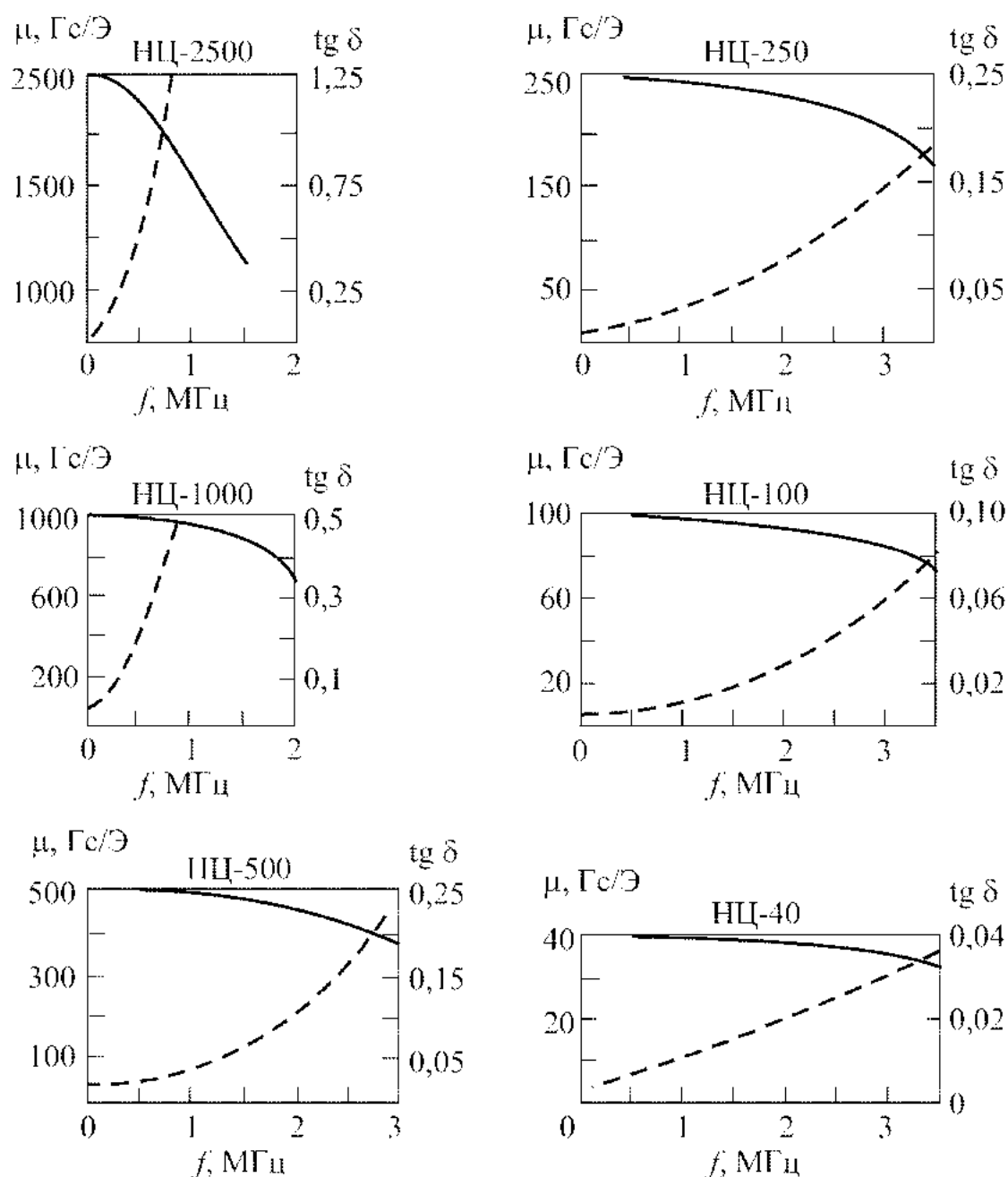


Рис. 24.9. Частотная зависимость начальной магнитной проницаемости (сплошная линия) и тангенса угла потерь (штриховая линия) никель-цинковых ферритов

2. Марганцевые ферриты (МЦ-ферриты). Марганцевые ферриты можно изготавливать с начальной проницаемостью до 6000 Гс/Э, т.е. большей величины, чем у НЦ-ферритов, правда, при этом максимальная проницаемость меньше, чем у последних. Точка Кюри у МЦ-ферритов при равных начальных магнитных проницаемостях выше, чем у НЦ-ферритов. Магнитные свойства МЦ-ферритов чувствительнее к составу, чем НЦ-ферриты.

3. Литий-цинковые ферриты (ЛЦ-ферриты). Литий-цинковые ферриты имеют структуру шпинели с формулой  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  или  $\text{Li}_2\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5$ . Молекула такого феррита представляет собой как бы двойную молекулу магнетита, в которой двухвалентные ионы железа заменены трёхвалентными ионами железа и одновалентными ионами немагнитного лития. Литий-цинковые ферриты так же, как и ферриты на основе двухвалентных металлов, образуют твёрдый раствор с антиферромагнитным цинковым ферритом. Практический интерес представляют ЛЦ-ферриты с начальной проницаемостью от 10 до 100 Гс/Э, поскольку они могут применяться в схемах со значительно более высокими частотами ( $\sim 5 \cdot 10^6$  Гц), чем НЦ-ферриты, благодаря малому тангенсу угла потерь, а именно:  $\text{tg } \delta = 0,005$  при  $10^6$  Гц и  $\text{tg } \delta = 0,05$  при  $30 \cdot 10^6$  Гц. При этих частотах обеспечивается высокая добротность катушек индуктивности. Точка Кюри у ЛЦ-ферритов не ниже  $300^\circ\text{C}$ .

4. Полиферриты. Большим разнообразием свойств отличаются многокомпонентные ферриты, в которых вместо двух компонент (NiO и ZnO или MnO и ZnO) имеется три и более компоненты: CuO, NiO, ZnO или NiO, MgO, ZnO.

5. Ферроокспланы. Ферроокспланы обладают более высокой, чем НЦ-ферриты, начальной магнитной проницаемостью при частотах до 1000 МГц (порядка 18 Гс/Э). На

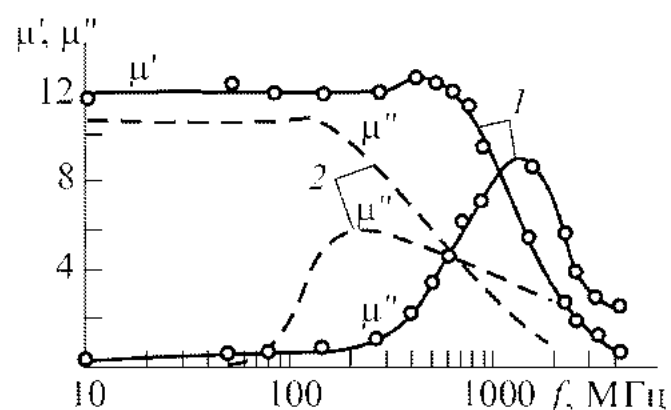


Рис. 24.10. Магнитные спектры поликристаллического образца  $\text{Co}_2\text{Z}$  (1) и шпинели —  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (2)

рис. 24.10 даны сравнительные частотные характеристики магнитной проницаемости феррооксплана ( $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}-(\text{Co}_2\text{Z})$ ) и никелевого феррита ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

Свойства некоторых ферроокспланов приведены в табл. 24.2. Прессованием в сильном магнитном поле мелкого порошка из феррооксплана изготавливают магнитно-текстурированные поликристаллические образцы.

Имеется ещё много типов высокочастотных ферримагнетиков. Например, для сверхвысокочастотной техники ( $10^9 \div 10^{11}$  Гц) применяются:

- а) ферриты-гранаты на основе иттрия —  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ;
- б) ферриты-алюминаты —  $\text{MO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ;
- в) ферриты-хромиты —  $\text{MO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{CrO}_3)_{1-x}$



Таблица 24.1

Обозначение феррита	$\mu_0$ , Гс/Э	$\mu_{\max}$ , Гс/Э	$\Theta$ , °C	$\beta \cdot 10^6$ (0 ÷ 40 °C)	$I_{\max} = 30$ Э		$H_c$ , Э
					$B_{\max}$ , Гс	$B_r$ , Гс	
НЦ-3000	3000 ÷ 4000	8000 ÷ 15000	80	+5000	2500	1500	0,08
НЦ-2500	2200 ÷ 3000	3000 ÷ 4000	90	+3000	2500	1200	0,1
НЦ-1000	800 ÷ 1200	2000 ÷ 3000	130	+5000	2600	1200	0,3
НЦ-400	360 ÷ 400	600 ÷ 770	190	+1000	3000	1000	0,8
НЦ-250	250 ÷ 280	250 ÷ 350	140	+1000	2300	600	1,3
НЦ-100	80 ÷ 120	90 ÷ 130	340	+4000	3800	3000	2,0

Здесь  $\mu_{\max}$  — максимальная магнитная проницаемость;  $\Theta$  — точка Кюри;  $\beta$  — температурный коэффициент проницаемости;  $I_{\max}$  — максимальное прикладываемое поле;  $B_{\max}$  — максимальная индукция;  $B_r$  — остаточная индукция;  $H_c$  — коэрцитивная сила. Знание температурного коэффициента важно для определения температурной стабильности магнитной проницаемости.

Таблица 24.2

Наименование	$\mu_0$ , Гс/Э	$\operatorname{tg} \delta$		$\Theta$ , °С	$\beta \cdot 10^6$	$\rho$ , Ом/см *)
		40 Гц	500 Гц			
Кобальтовый	12	0,024	0,146	210	1800	$0,8 \cdot 10^5$
Никелевый	6	0,014	0,274	350	780	$0,3 \cdot 10^5$
Цинковый	18	0,19	0,92	110	640	$0,4 \cdot 10^2$
Магнийевый	8	0,025	0,358	270	1000	$5 \cdot 10^5$

\* Электрическое сопротивление

и другие. При указанных частотах их диэлектрическая проницаемость находится в интервале  $5 \div 20$ .

Выбор типа феррита определяется требованиями, предъявляемыми к его начальной магнитной проницаемости  $\mu_0$ , тангенсу угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , добротности  $Q$ , электрическому сопротивлению  $\rho$ . Свойства всех рассмотренных материалов зависят не только от состава, но и от технологии их изготовления, температуры отжига и времени выдержки, атмосферы, в которой проводился отжиг, скорости охлаждения и многих других факторов [57].

6. Особый интерес для импульсной техники представляют ферриты с прямоугольной петлёй гистерезиса. В § 23.4 говорилось о том, как изготавливать образцы с прямоугольной петлёй гистерезиса из металлических ферромагнетиков (термомагнитным отжигом или механической деформацией). Степень прямоугольности петли гистерезиса  $P$  оценивается отношением остаточной намагниченности  $I_r$  к максимальной намагниченности  $I_{\max}$ , достигаемой при максимальном намагничивающем поле  $H_{\max}$ :  $P = I_r / I_{\max}$ .

Из металлических ферромагнетиков можно получать образцы с хорошим коэффициентом прямоугольности:  $P = 0,95$ . Однако массивные

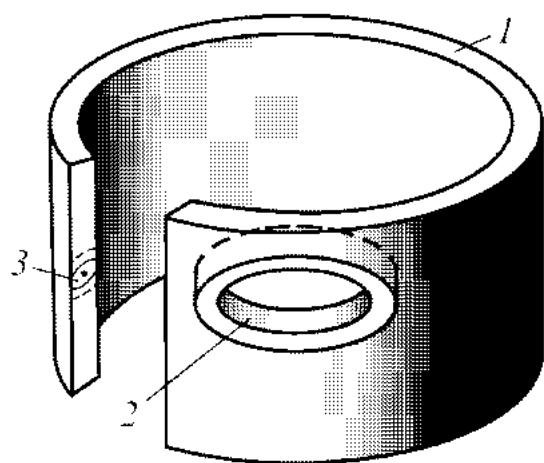


Рис. 24.11. Получение сердечников 2 и 3 из сердечника 1

образцы из таких ферромагнетиков не годятся для случаев быстрого перемагничивания из-за больших потерь на токи Фуко. Хорошие результаты дают тонкие пермаллоевые плёнки толщиной порядка  $1000 \text{ \AA}$  (см. § 23.4). Из некоторых ферритов также можно изготавливать образцы с прямоугольной петлёй гистерезиса (ППГ) искусственным текстурированием. Замечательно то, что магний-марганцевый феррит  $\text{MgO}(\text{MnFe}_2\text{O}_4)_3$  обладает «спонтанной» прямоугольностью петли гистерезиса без всякой специальной

для этого обработки. При этом магний-марганцевые ферриты имеют прямоугольную петлю гистерезиса по всем направлениям, в отличие

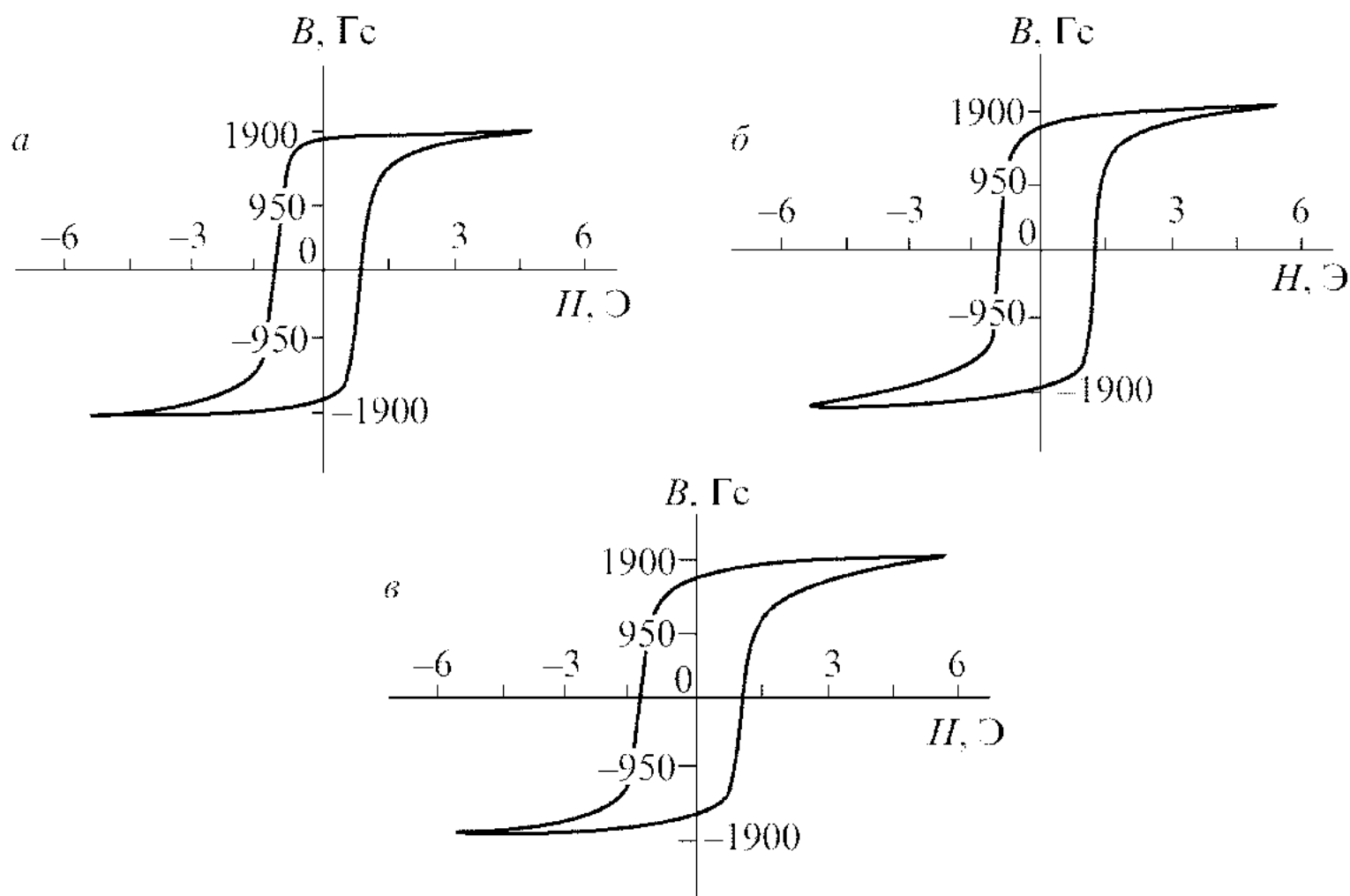


Рис. 24.12. Петли гистерезиса магний-марганцевых ферритовых колец, изображённых на рис. 24.11: а) кольца 1; б) 2; в) 3

от искусственно текстурированных образцов, у которых прямоугольная петля гистерезиса осуществляется только в направлении текстурирования. Указанную особенность магний-марганцевого феррита экспериментально обнаружил М. Корнецкий, получив на осциллографе петли гистерезиса с кольца 1 этого феррита (рис. 24.11) и двух меньших колец 2 и 3, вырезанных из кольца 1 так, что их оси направлены перпендикулярно к оси основного кольца 1. Петли гистерезиса всех трёх колец оказались примерно одинаковой прямоугольности (рис. 24.12). Коэффициент прямоугольности у магний-марганцевых ферритов достигает большой величины и колеблется в пределах  $0,8 \div 0,95$ . Природа рассмотренной спонтанной прямоугольности магний-марганцевых ферритов в настоящее время ещё полностью не выяснена.

## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

## § 25.1. Характеристики постоянных магнитов

Постоянные магниты используются для получения постоянных по величине магнитных полей значительной напряжённости в воздушном зазоре. Они входят в число основных элементов электроизмерительных приборов постоянного тока, телефонных аппаратов, электрических счётчиков, громкоговорителей, магнето и многих других приборов.

Поскольку постоянный магнит всегда имеет воздушный зазор, в нём создаётся некоторое размагничивающее поле  $H_{\square}$ , величина которого зависит от формы и намагничённости образца. Поэтому для его характеристики существенна та часть гистерезисной петли, которая лежит во втором квадранте между остаточной индукцией  $B_r$  и коэрцитивной силой  $H_c$ . Остаточная индукция магнита меньше остаточной индукции материала  $B_r$  (измеренной в замкнутой цепи) и характеризуется величиной  $B_d$ . Она зависит от формы размагничивающей части кривой и размагничивающего фактора  $N$ . Остаточную индукцию магнита  $B_d$  можно найти, учитывая, что истинное поле

$$H_i = H - NI, \quad \text{или} \quad H_i = H - \frac{N}{4\pi} B.$$

Поскольку для постоянного магнита внешнее поле  $H = 0$ , истинное поле  $H_i = -NI$ ; оно же является размагничивающим полем  $H_{\square}$ . Отсюда

$$N = -\frac{H_i}{I},$$

или

$$N' = \frac{N}{4\pi} = -\frac{H_i}{B}.$$

Размагничивающие факторы  $N$  или  $N'$  применяются в соответствии с тем, изображает ли рассматриваемая петля гистерезиса зависимость намагничённости  $I$  от поля  $H$  или магнитной индукции  $B$  от поля  $H$ . Из последней формулы видно, что на графике с размагничивающей частью петли гистерезиса (рис. 25.1) размагничивающий фактор можно изобразить прямой  $AO$ , и следовательно, остаточная индукция магнита определяется точкой пересечения размагничивающей части кривой с прямой  $OA$ .

От постоянного магнита требуется, чтобы он обладал наибольшей величиной остаточной индукции  $B_d$  и чтобы эта индукция существенно не изменялась под влиянием механические ударов, воздействий небольших магнитных полей и т.д., а для этого необходимо, чтобы коэрцитивная сила  $H_c$  материала, из которого сделан магнит, была бы велика.

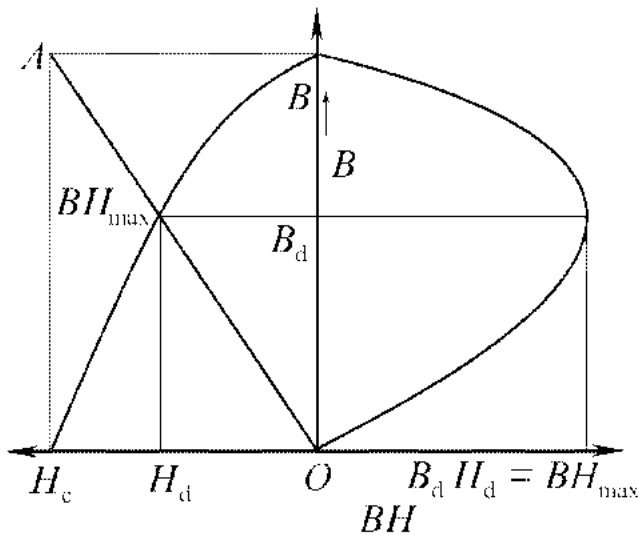


Рис. 25.1. Размагничивание и произведение  $BH$  как функции  $B$

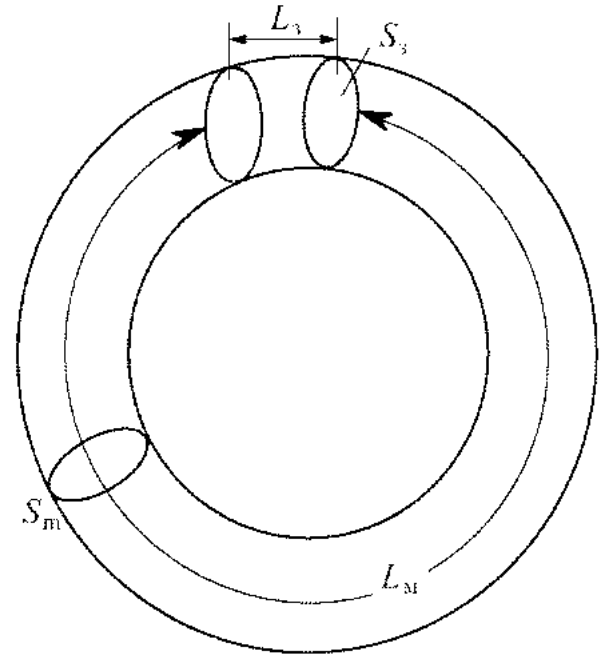


Рис. 25.2. Постоянный магнит кольцевой формы

Исходя из сказанного, качества магнита обычно характеризуют величинами остаточной индукции  $B_r$  и коэрцитивной силы  $H_c$ , или, лучше, максимальной величиной произведения  $(BH)_{\max}$  на кривой размагничивания (знак минус перед произведением  $BH$  опускается). Можно показать, что  $\sqrt{BH}$  пропорционален напряжённости магнитного поля в зазоре магнита  $H_z$ :

$$H_z^2 \sim BH. \quad (25.1)$$

Действительно, рассмотрим постоянный магнит кольцевой формы с зазором (рис. 25.2). Длина магнита —  $L_m$ , длина воздушного зазора —  $L_z$ . Сечение магнита —  $S_m$ , зазора —  $S_z$ . При отсутствии внешнего поля  $\oint H dl = 0$ , или

$$H_m L_m + H_z L_z = 0. \quad (25.2)$$

Пренебрегая потоком рассеяния и учитывая, что магнитная индукция непрерывна, можно записать

$$B S_m = H_z S_z. \quad (25.3)$$

Из (25.2) и (25.3) следует, что

$$H_m L_m B S_m = -H_z^2 L_z S_z; \quad H_m B_m V_m = -H_z^2 V_z, \quad (25.4)$$

где  $V_3$  — объём потока в зазоре;  $V_m$  — объём магнита;  $H_\circ$  — внутреннее размагничивающее поле. Из (25.4) получаем

$$H_3^2 = -H_\circ B \frac{V_m}{V_3}, \quad (25.5)$$

или, принимая во внимание наличие потока рассеяния:

$$H_3^2 = k H_\circ B, \quad (25.6)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности. Разделив (25.6) на  $8\pi$ , находим

$$\frac{M_3^2}{8\pi} = k \frac{HB}{8\pi}. \quad (25.7)$$

Из (25.7) следует, что наибольшее поле  $H_3$  в воздушном зазоре и наибольшая его энергия получаются в случае, когда для данной формы магнита подобран материал, обеспечивающий удовлетворение условия  $BH = (BH)_{\max}$ . На рис. 25.1 приведена кривая размагничивания ферромагнитного материала и произведение  $BH$  как функция магнитной индукции  $B$ . На кривой размагничивания указана точка  $B_d$ , соответствующая  $(BH)_{\max}$ . Поэтому из данного материала наиболее рационально построить магнит такой формы, чтобы его размагничивающий фактор характеризовался прямой  $AO$ .

От постоянного магнита требуется также, чтобы его магнитные характеристики не менялись со временем и при небольших колебаниях температуры. Для этого готовый магнит искусственно старят, подвергая его воздействию переменных температур и магнитных полей [46]. На рис. 25.3 приведены

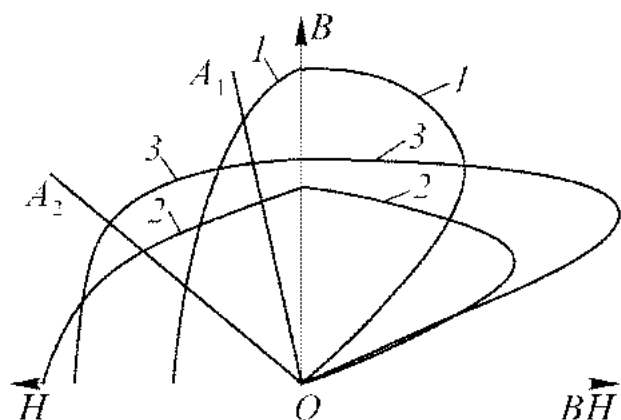


Рис. 25.3. Кривые размагничивания и  $BH(B)$  для трёх различных материалов для постоянных магнитов; прямые  $A_1O$  и  $A_2O$  характеризуют размагничивающие факторы магнитов двух разных геометрических форм

кривые размагничивания трёх различных магнитных материалов и кривые, характеризующие их энергию  $BH/(8\pi)$ . На этом же рисунке показаны две прямые,  $A_1O$  и  $A_2O$ , характеризующие размагничивающие факторы  $N_1$  и  $N_2$  двух форм постоянных магнитов. Для формы магнита, характеризуемой размагничивающим фактором  $N_2$ , подходит материал 3, а для магнита с размагничивающим фактором  $N_1$  — материал 1, если при этом одновременно удовлетворяются и все другие вышеуказанные требования.

## § 25.2. Магнитножесткие сплавы

В гл. 14 было установлено, что большой коэрцитивной силой обладают следующие материалы:

а) многодоменные, у которых перемещение границы затруднено из-за большой величины градиента её энергии. Это вызывается внутренними напряжениями или высокой магнитострикцией (см. (23.1)), посторонними включениями или большой величиной энергии анизотропии —  $K_1$  (см. (23.2), (23.3));

б) состоящие из однодоменных частиц и имеющие большую энергию анизотропии или анизотропию формы.

Анализ, проведённый в гл. 14, показал, что наибольшая коэрцитивная сила присутствует у материалов с однодоменной структурой. Исторически сложилось так, что раньше начали изготавливать постоянные магниты из материалов, удовлетворяющих первым условиям. В настоящее время магниты изготавливаются из сплавов, ферритов и из порошков металлов и ферритов [17, 46].

Остановимся сначала на сплавах.

1. *Углеродистые легированные сплавы.* Углеродистую сталь (с содержанием углерода до 1%), закалённую на мартенсит, начали применять для изготовления постоянных магнитов раньше других материалов. Наличие углерода в стали вызывает искажение решётки, а закалка приводит к измельчению кристалликов цементита. То и другое вместе вызывает внутренние напряжения, которые, увеличивая градиент граничной энергии между доменами, доводят коэрцитивную силу до  $50 \div 60$  Э (вместо 1 Э у чистого железа). Остаточная индукция у 1-процентной углеродистой стали  $B_r \approx 10\,000$  Гс. Закалённая углеродистая сталь со временем стареет, что сопровождается уменьшением коэрцитивной силы, а следовательно, и магнитной энергии. Уже с 1885 года изготавливают легированные стали. Первым легирующим элементом был вольфрам (около 6%). Затем стали добавлять также хром, молибден и, особенно эффективно, кобальт, предложенный для этой цели в 1922 году. Легированные стали обладают значительно лучшими и более устойчивыми характеристиками, чем углеродистая сталь. Закалённая кобальтовая сталь (35 ÷ 40 % Co) имеет коэрцитивную силу  $H_c = 250$  Э и остаточную индукцию  $B_r = 9000 \div 10\,000$  Гс. Увеличение содержания кобальта вызывает рост магнитострикции, что, в свою очередь, увеличивает коэрцитивную силу. Характеристики магнитных материалов из легированных сталей для постоянных магнитов приведены в табл. 25.1.

2. *Сплавы на основе железа, никеля и алюминия.* Железные сплавы с содержанием около 12 % Al и 25 % Ni (называемые альни) были изобретены в 1931 году. Они значительно дешевле кобальтовой стали и обладают большей коэрцитивной силой, которая превышает 500 Э. В настоящее время изготавливаются более сложные по содержанию сплавы этого типа с коэрцитивной силой, достигающей 900 Э. Сплавы,

Таблица 25.1

Марка стали	Химический состав легированной стали, %				
	C	Cr	W	Co	Mo
EX	0,95 ÷ 1,10	1,30 ÷ 1,60	—	—	—
EX3	0,90 ÷ 1,10	2,80 ÷ 3,60	—	—	—
EXB6	0,68 ÷ 0,78	0,30 ÷ 0,50	5,2 ÷ 6,2	—	—
EX5K5	0,90 ÷ 1,05	5,50 ÷ 6,50	—	5,5 ÷ 6,5	—
EX9K15M	0,90 ÷ 1,05	8,0 ÷ 10,00	—	13,5 ÷ 16,5	1,2 ÷ 1,7
35-процентная кобальтовая сталь	0,9	3 ÷ 6	5 ÷ 6	35	—
Магнитные свойства легированной стали					
Марка стали	Напряжённость намагничивающего поля, Э	$B_r$ , кГс	$H_c$ , Э	$(BH)_{\max}$ , эрг/см <sup>3</sup>	$\Theta$ , °C
EX	500	9,0	58	$0,2 \cdot 10^6$	770
EX3	500	9,5	60	$0,28 \cdot 10^6$	745
EXB6	500	10,0	62	$0,3 \cdot 10^6$	760
EX5K5	1000	8,5	100	—	—
EX9K15M	1000	8,0	170	$0,5 \cdot 10^6$	832
35-процентная кобальтовая сталь		9,5	250	$0,95 \cdot 10^6$	890

которые кроме указанных выше элементов содержат кобальт, называются альнико, содержащие кремний — альниси и т.п. Остаточная индукция у этих сплавов колеблется в пределах от 4000 до 7300 Гс. Их недостатком является невозможность механической обработки. Магниты из них следует выплавлять сразу в готовом виде.

Охлаждение сплавов типа альнико от температуры выше точки Кюри в магнитном поле  $1000 \div 4000$  Э делает поликристаллический образец магнитно-анизотропным (магнитно-текстурированным) с одним общим направлением лёгкого намагничивания. При этом остаточная индукция  $B_r$  у сплава увеличивается до 12 300 Гс (табл. 25.2). Размагничивающая часть кривой приближается к прямоугольной форме. Всё это приводит к увеличению магнитной энергии. На рис. 25.4 показаны кривые намагничивания и гистерезиса указанного сплава по измерениям Я.С. Шура.



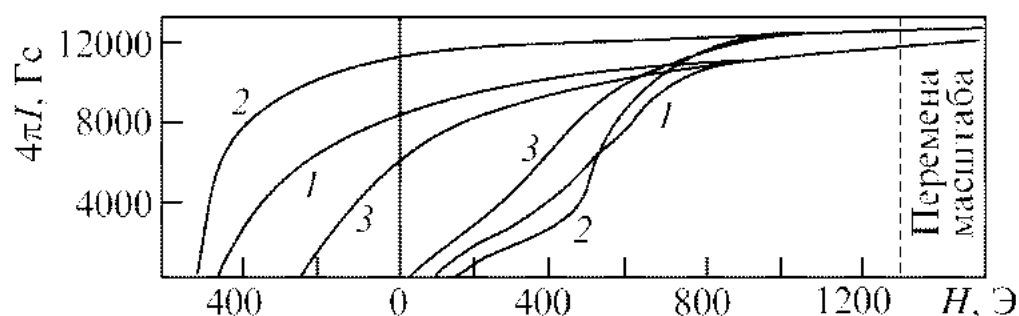


Рис. 25.4. Кривые намагничивания и гистерезиса сплава альнико: 1 — охлаждение без поля; 2 — в продольном магнитном поле; 3 — в поперечном магнитном поле

Ряд проведённых исследований позволяет сделать заключение о том, что структура рассматриваемых сплавов мелкодисперсна. Частицы, по-видимому, представляют собой однодоменные образования. Следовательно, намагничивание идёт за счёт процесса вращения, что и приводит к большим коэрцитивным силам. Изучение микроструктуры сплавов альнико показало, что их частицы имеют форму пластинок или стерженьков диаметром в несколько сот ангстрем и длиной около 1000 Å. В случае обычной термообработки, приводящей к указанному дисперсионному составу, стерженьки эти по своей длине направлены вдоль различных направлений лёгкого намагничивания типа [100] в среднем равномерно по всему образцу (рис. 25.5, а).

Если сплавы альнико охлаждать от температуры выше точки Кюри в магнитном поле, то, как показывает исследование их микроструктуры, «стерженьки» или «пластинки» располагаются параллельно той оси лёгкого намагничивания типа [100], направление которой ближе всего к направлению приложенного поля (рис. 25.5, б). На рис. 25.5, в показана микроструктура в сечении, перпендикулярном полю, приложенному при отжиге.

Таким образом, анизотропия магнитных свойств сплавов типа альнико, прошедших термомагнитную обработку, связана с анизотропией в микроструктуре. Микроструктура, при которой все однодоменные стерженьки ориентированы в одну сторону, и приводит к прямоугольной петле гистерезиса с большой остаточной индукцией и большой коэрцитивной силой (рис. 25.4, кривая 2).

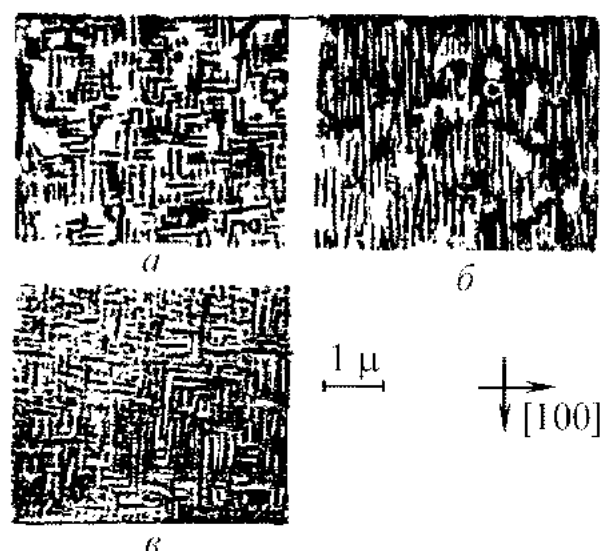


Рис. 25.5. Влияние магнитного поля, приложенного во время охлаждения (от 1300 °С со скоростью 2°/с) на микроструктуру сплава альнико: а) охлаждение без поля; б) охлаждение с полем вдоль оси [100]; в) сечение, нормальное к направлению поля

Таблица 25.2

Марка сплава	Химический состав, % (остальное Fe)				Магнитные свойства			Режим термической обработки
	Ni	Al	Co	Cu	$B_r$ , Гс	$H_c$ , Э	$(BH)_{\max}$ , $10^6$ Гс·Э	
АН-1 (ални 1)	22	11	—	—	7000	250	0,7	Закалка при 1200 °С в кипящей воде
АН-2 (ални 2)	24,5	13	—	3,5	6000	430	0,95	Закалка при 1200 °С в кипящей воде и отпуск при 550 °С
АН-3 (ални 3)	23,5	15,5	—	4	5000	500	0,9	Нормализация при 1100 °С
АНКО-1 (алнико 12)	18	10	12	6	6800	500	1,4	То же при 1250 °С
АНКО-2 (алнико 15)	20	9	15	4	7500	600	1,5	То же при 1300 °С
АНКО-3 (алнико 18)	19	10	18	3	9000	650	2,5	Закалка при 1300 °С в магнитном поле напряжённостью не менее 1500 Э и отпуск при 600 °С
АНКО-4 (алнико 24, магнико)	13,5	9	24	3	12 300	500	3,8	Закалка при 1300 °С в магнитном поле напряжённостью не менее 1500 Э и отпуск при 600 °С

Если проводить намагничивание в поле, перпендикулярном к текстуре, оно пойдёт круче, чем при продольном намагничивании и при хаотическом расположении «стерженьков» (рис. 25.4, кривая 3), так как момент вращения векторов намагничивания  $HI_s \sin \delta$  при данных  $H$  наибольший. Зато при уменьшении намагничивающего поля, и тем более при наложении поля, обратного по направлению, вектор намагничивания легко возвращается в исходное положение, что и приводит к плавному размагничиванию. В табл. 25.2 приведены магнитные свойства некоторых сплавов на основе Fe, Ni и Al.

В настоящее время имеется сплав с 8 % Al, 15 % Ni, 24 % Co, 3 % Cu (остальное железо), который после магнитного текстуирования термоманитным отжигом имеет следующие характеристики:  $B_r = 12\,000$  Гс;  $H_c = 720$  Э;  $(BH)_{\max} = 5,00 \cdot 10^6$  Гс · Э.

Кох и де Фос получили магнитную текстуру, воспользовавшись тем, что у рассматриваемых сплавов направление лёгкого намагничивания совпадает с гексагональной осью. Форму, в которой отливался магнит, они нагревали до очень высокой температуры, а затем, после установки на холодную плиту, заливали металлом. При этом от дна росли хорошо выстроенные в ряд столбчатые кристаллы с направленными вверх гексагональными осями. В результате были изготовлены хорошо магнитно-текстурированные магниты. Так, для сплава с 15 % Ni, 7 % Al, 34 % Co, 4 % Cu, 5 % Ti получены следующие значения:  $B_r = 11\,800$  Гс;  $H_c = 1350$  Э;  $(BH)_{\max} = 11,00 \cdot 10^6$  Гс · Э.

3. *Ковкие сплавы.* Широкое применение получают дисперсионно-твердеющие сплавы: железо–никель–медь, железо–кобальт–ванадий (викалой) и другие. В отличие от сплавов типа альни они поддаются механической обработке, резанию, прокатке и т. д. По магнитным характеристикам они несколько уступают материалам типа альни и альнико, особенно прошедшим термомагнитную обработку (табл. 25.3).

Таблица 25.3

Название сплава	Химический состав	$B_r$ , Гс	$H_c$ , Э	$(BH)_{\max}$ , $10^6$ Гс · Э
Викалой I	52 % Co, 9,5 % V, остальное железо	9000	300	1
Викалой II	52 % Co, 13 % V, остальное железо	9000 ÷ 10 500	370 ÷ 510	2 ÷ 3,5
FeNiCu	20 % Ni, 62 % Cu, остальное железо	3000	445	0,46

4. Очень большой коэрцитивной силой обладают некоторые сплавы, в которых имеются компоненты из драгоценных металлов. Коэрцитивная сила этих сплавов достигает 7000 Э (табл. 25.4).

Таблица 25.4

Название материала	Химический состав	$B_r$ , Гс	$H_c$ , Э	$(BH)_{\max}$ , $10^6$ Гс·Э
Железо-платиновый	78,2 % Pt, 22,2 % Fe	4000 ÷ 6400	1500 ÷ 1800	3
Кобальт-платиновый	76,7 % Pt, 23,3 % Co	3000 ÷ 5000	2600 ÷ 4300	4

### § 25.3. Материалы из порошков и ферритов

1. Из сплавов типа АН (альни), АНКО (альнико) и других, не поддающихся механической обработке, можно изготавливать мелкие магниты прессовкой и спеканием их из мелкого порошка. Магнитные характеристики таких металлокерамических магнитов аналогичны характеристикам плавленных образцов.

2. Постоянные магниты для громкоговорителей, магнето и некоторых приборов изготавливают прессованием железных и железо-кобальтовых порошков (см. § 14.4). Их магнитные свойства оказываются наилучшими вдоль направления, перпендикулярного прессовке. Так как величина магнитной энергии в этих магнитах обусловлена однодоменной структурой частиц и их разобшённостью, на их магнитные характеристики влияют степень прессовки, а следовательно, и плотность. Максимальной магнитной энергией обладают магниты плотностью около  $4 \text{ г/см}^3$ . Магниты из железных порошков имеют

$$B_r = 5500 \div 6000 \text{ Гс},$$

$$H_c = 460 \div 470 \text{ Э},$$

$$(BH)_{\max} = 1,0 \div 1,1 \cdot 10^6 \text{ Г} \cdot \text{Э};$$

у магнитов из смешанного порошка (30 % Co и 70 % Fe)

$$(BH)_{\max} = 1,8 \cdot 10^6 \text{ Гс} \cdot \text{Э}.$$

Особенно хорошими характеристиками обладают магниты, приготовленные из железного порошка с частичками удлинённой формы, с отношением длины к толщине 3 : 8. Эти магниты хрупкие.

3. Методами металлокерамики получают также магниты с большим электрическим сопротивлением, например вектолит, изготавливаемый из смеси 31 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 43 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и 26 % CoO. После термомагнитной обработки он имеет следующие характеристики:  $B_r = 1600 \div 1900$  Гс,  $H_{cB} = 900 \div 1000$  Э,  $(BH)_{\max} = 0,75 \cdot 10^6$  Гс·Э.

4. Широкое применение для изготовления постоянных магнитов получают бариевые ферриты —  $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (ферроксдюр). Благодаря большой константе анизотропии и сравнительно большому критическому размеру однодоменной частицы (см. § 12.6) расчётная величина

коэрцитивной силы для их сферической частицы диаметром 1,3 мкм составляет  $H_{cI} = 2K_1/I_s = 1600$  Э (см. § 14.4).

На практике не удаётся получить столь большую коэрцитивную силу. Для магнита из частиц диаметром 1 мкм максимальная достигнутая величина составляет  $H_{cB} = 4000$  Э<sup>1)</sup>. При больших размерах частиц коэрцитивная сила получается меньшей величины. На рис. 25.6 показана зависимость коэрцитивной силы бариевого феррита от величины частиц.

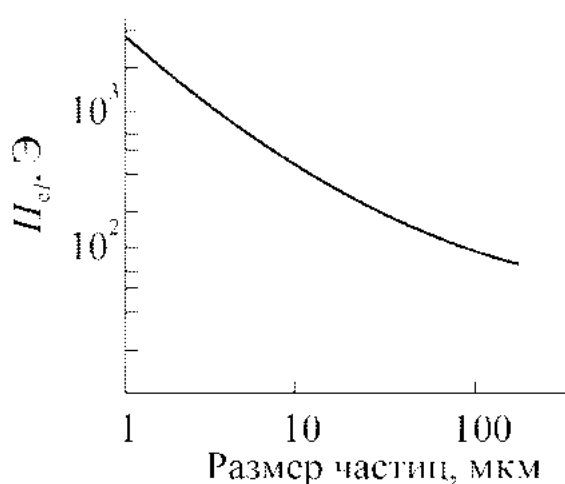


Рис. 25.6. Зависимость коэрцитивной силы бариевых ферритов ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{13}$ ) от размера частиц

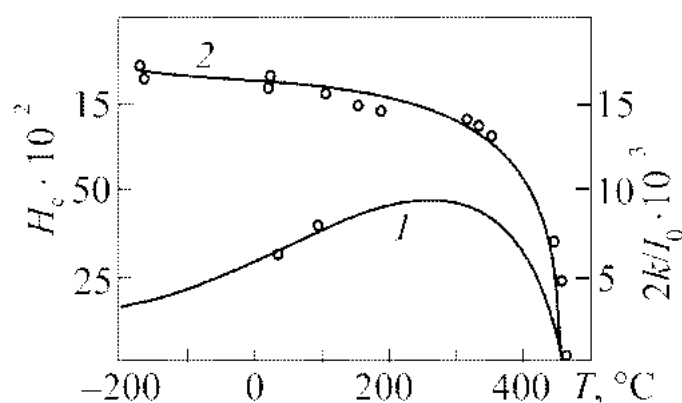


Рис. 25.7. Температурная зависимость наблюдаемой (1) и идеальной (2) коэрцитивной силы бариевых ферритов

Причину несоответствия между расчётной и измеренной величиной коэрцитивной силы следует искать в наличии размагничивающих полей внутри магнитов, полученных прессованием из отдельных частиц, и в наличии границ между доменами в частицах, размеры которых больше 1 мк. По той же причине коэрцитивная сила этих магнитов существенно зависит от температуры. На рис. 25.7 приведены две кривые. Одна показывает температурную зависимость расчётной величины коэрцитивной силы  $2K_1/I_s$ , а вторая — температурную зависимость коэрцитивной силы  $H_{cI}$ , полученную экспериментально.

Так же как и у ранее рассмотренных материалов, лучшие магнитные характеристики получаются у магнитно-текстурированных образцов (прессование в магнитном поле).

Нетекстурированные магниты из бариевого феррита (макроскопически изотропные) сокращённо обозначаются МБИ, а текстурированные (макроскопически анизотропные) — МБА.

<sup>1)</sup> В § 10.1 указывалось, что следует отличать коэрцитивную силу, измеренную по намагниченности  $H_{cB}$  (при  $I = 0$ ), от коэрцитивной силы, измеренной по магнитной индукции  $H_{cI}$  (при  $B = 0$ ). Коэрцитивная сила, измеренная по намагниченности, больше, чем по индукции. Различие особенно велико для материалов с большой коэрцитивной силой.

В табл. 25.5 приведены магнитные свойства некоторых бариевых магнитов, выпускаемых отечественной промышленностью.

Таблица 25.5

Параметр	Изотропные магниты		Анизотропные магниты		
	I	II	III	IV	V
$B_r$ , Гс	1800 ÷ 2000	2100 ÷ 2300	2700 ÷ 2900	2800 ÷ 3000	3500 ÷ 4000
$H_{сВ}$ , Э	1400 ÷ 1600	1700 ÷ 1900	1300 ÷ 1600	1900 ÷ 2200	1800 ÷ 2600
$(BH)_{\max}$ , $10^6$ Гс · Э	0,7 ÷ 0,8	0,9 ÷ 1,1	1,7 ÷ 2,0	1,7 ÷ 2,0	3,0 ÷ 3,7
$\Theta$ , °C	450	450	450	450	

У смешанных ферритов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  можно достичь высоких магнитных свойств для постоянных магнитов [57]. У этих материалов при определённых условиях спекания можно получить  $H_{сВ}$  около 5000 Э и  $(BH)_{\max} \approx 1,5 \cdot 10^6$  Гс · Э.

Зависимости величины  $(BH)_{\max}$  от состава (концентрации  $x$ ) и условий спекания для  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  приведены на рисунках 25.8 и 25.9 соответственно.

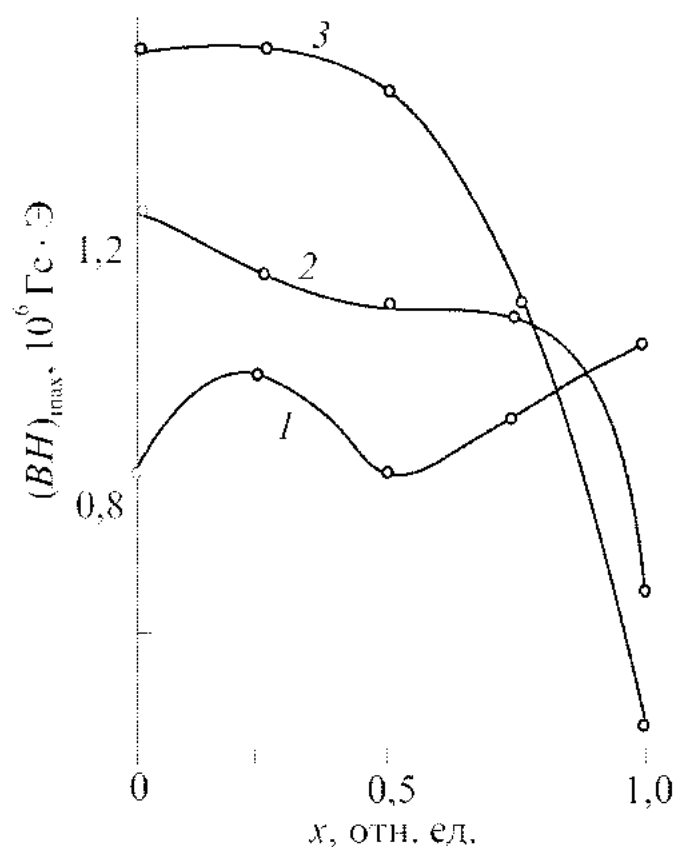


Рис. 25.8. Зависимости величины  $(BH)_{\max}$  от состава изотропных смешанных ферритов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температурах спекания 1100 °C (1); 1200 °C (2); 1230 °C (3)

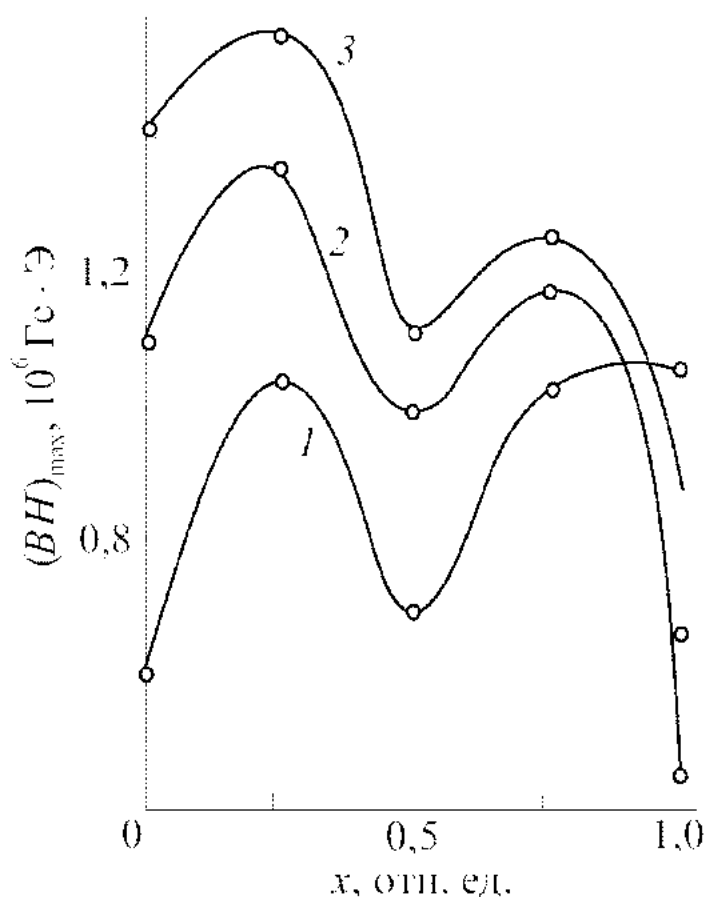


Рис. 25.9. Зависимости величины  $(BH)_{\max}$  от состава изотропных смешанных ферритов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O} \cdot 6\text{F}_2\text{O}_3$  при температурах спекания 1100 °C (1); 1200 °C (2); 1230 °C (3)

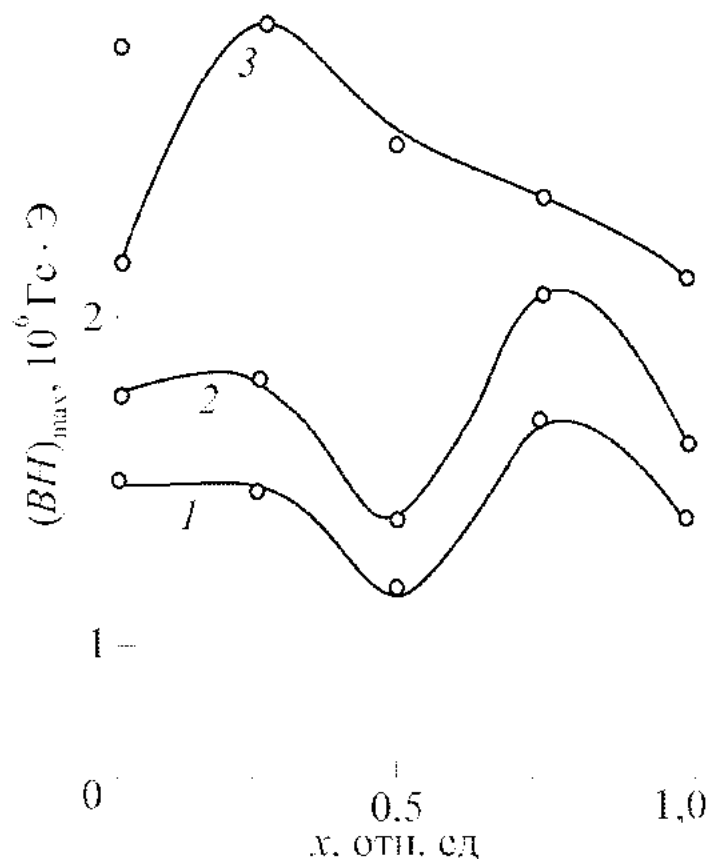


Рис. 25.10. Зависимости величины  $(BH)_{\max}$  от состава для анизотропных смешанных ферритов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O} \cdot 6\text{F}_2\text{O}_3$  для температур спекания 1100 °C (1); 1200 °C (2); 1230 °C (3)

У смешанных ферритов бария и стронция ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) можно получить максимальную магнитную энергию  $(BH)_{\max} \sim 2,9 \cdot 10^6 \text{ Гс} \cdot \text{Э}$  (рис. 25.10).

Бариевые и смешанные ферриты следует намагничивать в полях порядка 20 000 Э.

# ДИНАМИКА МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

## § 26.1. Предельная скорость доменной границы

В гл. 21 мы рассмотрели спиновые волны малой амплитуды. Для их описания можно линеаризовать уравнения Ландау–Лифшица. Линейные уравнения решать значительно проще, чем нелинейные. Для их анализа разработаны методы, позволяющие для любого сложного уравнения или системы уравнений довести решение до конца.

Однако в некоторых задачах отклонения намагниченности от равновесного значения принципиально нельзя считать малыми. В частности, в доменной границе намагниченность разворачивается на  $180^\circ$  и отклонение  $M$  от равновесного направления порядка  $M_0$ . Поэтому даже для исследования неподвижной доменной границы использовались приближённые методы. При анализе движения границы задача становится ещё сложнее. Во многих, даже достаточно простых случаях точное решение задачи о структуре движущейся доменной границы в настоящее время неизвестно.

Вместе с тем теоретическое исследование движения доменных границ очень важно. Знание его закономерностей имеет существенное значение при изучении процессов перемагничивания. Особенно актуально исследование динамики доменов в связи с необходимостью создания современных радиоэлектронных устройств, например схем записи информации на основе движущихся цилиндрических магнитных доменов.

Другими словами, это сложная, но весьма важная и для практики, и для развития теории задача.

Попробуем разобраться в том, как может двигаться доменная граница. Как движется магнон, будучи квазичастицей с энергией  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_0 + \mathbf{p}^2/(2m^*)$  и скоростью  $\mathbf{v} = \partial\varepsilon(\mathbf{p})/\partial\mathbf{p}$ , более или менее понятно. Ясно, что кинематика (т. е. связь импульса, энергии и скорости) магнона в ферромагнетике такая же, как у обычной материальной точки в классической механике Ньютона. В частности, при достаточно большом импульсе скорость магнона может быть весьма большой. Правда, сама формула для дисперсии энергии  $\varepsilon(\mathbf{p})$  получена в длинноволновом приближении; при её выводе считается, что длина спиновой волны  $\lambda$  много больше постоянной решётки  $a$ . Последнее отвечает неравенствам



$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \ll \hbar/a$  и  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m^* \ll \hbar/m^*a \sim \omega_0 x_0^2/a$ . Однако это несущественное ограничение: считая  $\omega_0 \sim (10^{10} \div 10^{11}) \text{ с}^{-1}$ ,  $x_0 \sim 10^{-6} \text{ см}$ ,  $x_0/a \sim 10^2$ , получаем, что скорость магнона может достигать  $10^6 \text{ см/с}$ , или  $10 \text{ км/с}$ .

Для магнонов в антиферромагнетике или слабом ферромагнетике  $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\omega_0^2 + c^2 k^2}$ , или  $\varepsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{\varepsilon_0^2 + c^2 \mathbf{p}^2}$ , где  $\varepsilon_0 = \hbar \omega_0$  — энергия покоя магнона. Эта формула не такая, как в механике Ньютона. Зато она в точности совпадает с зависимостью энергии частицы от её импульса в релятивистской механике, основывающейся на теории относительности А. Эйнштейна. Единственное отличие состоит в том, что в буквы этой формулы вкладывается иной смысл. В теории относительности  $c$  — универсальная константа, равная скорости света в пустоте. Для магнонов константа  $c$  различна для разных магнетиков. Скорость магнона в антиферромагнетике

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{c \mathbf{p}}{\sqrt{m^{*2} c^2 + p^2}}, \quad m^* = \frac{\varepsilon_0}{c^2}, \quad (26.1)$$

также определяется релятивистской формулой. Выразив импульс магнона через его скорость, получим

$$\mathbf{p} = \frac{m^* \mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (26.1')$$

Из формул (26.1), (26.1') ясно, что величина  $c$  является предельной скоростью магнонов в антиферромагнетиках или слабых ферромагнетиках, а её значение велико для магнетиков с большой температурой Нееля. Например, для ортоферритов  $c = 20 \text{ км/с}$ . Таким образом, скорости магнонов в антиферромагнетиках, как и в ферромагнетиках, могут быть весьма большими и достигать десятков километров в секунду.

Что же можно сказать о скорости доменных границ в этих магнетиках? Если не рассматривать изгиба границы или сильного искажения её структуры, то границу в некотором приближении тоже можно рассматривать как частицу. С какой же скоростью может двигаться подобная частица? Этот вопрос очень важен для практики, так как скорость движения доменных границ и доменов определяет скорость перемагничивания ферромагнетиков и быстродействие устройств с цилиндрическими доменами. Однако величина предельной скорости доменной границы в ферромагнетике оказывается много меньшей, чем скорость магнона. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим, как меняется полная намагниченность кристалла вдоль лёгкой оси  $I_z = \int M_z dV$  при перемещении границы. Ясно, что при смещении границы на расстояние  $\Delta x$  объёмы доменов с  $M_z = M_0$  и  $M_z = -M_0$  меняются на величину  $S \Delta x$ . Следовательно, значение  $I_z$  изменяется на величину  $\Delta I_z = 2M_0 S \Delta x$ . Отсюда получаем, что скорость изменения  $I_z$ , т. е.  $dI_z/dt$ ,

определяется формулой

$$\frac{dI_z}{dt} = 2M_0 S v. \quad (26.2)$$

С другой стороны, эту же величину можно независимо найти из уравнений Ландау–Лифшица. Для этого нужно взять  $z$ -проекцию уравнения Ландау–Лифшица и проинтегрировать её по всему кристаллу:

$$\frac{dI_z}{dt} = \int \frac{dM_z}{dt} dv = \gamma \int (M_y H_{\text{эф}}^x - M_x H_{\text{эф}}^y) dV,$$

$$\mathbf{H}_{\text{эф}} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m + \mathbf{H}_a = \mathbf{H}^i + \mathbf{H}_a,$$

где  $\mathbf{H}_0$  — внешнее поле;  $\mathbf{H}_m$  — размагничивающее поле;  $\mathbf{H}_a$  — поле анизотропии. В случае  $\mathbf{M} = \mathbf{M}(x - vt)$ ,  $\Delta M = d^2 \mathbf{M} / dx^2$ ; кроме того, можно произвести интегрирование по  $dydz$ . В итоге имеем

$$\frac{dI_z}{dt} = \gamma S \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \alpha \left( M_y \frac{d^2 M_x}{dx^2} - M_x \frac{d^2 M_y}{dx^2} \right) + \left( M_x \frac{\partial w_a}{\partial M_y} - M_y \frac{\partial w_a}{\partial M_x} \right) \right\} dx.$$

Здесь  $\alpha$  — константа неоднородного обменного взаимодействия;  $w_a$  — энергия магнитной анизотропии. Первое слагаемое в интеграле не приводит к вкладу в  $dI_z/dt$ . Действительно, его можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{d}{dx} \left( M_y \frac{dM_x}{dx} - M_x \frac{dM_y}{dx} \right) \right] dx = \\ & = \left( M_y \frac{dM_x}{dx} - M_x \frac{dM_y}{dx} \right)_{x=+\infty} - \left( M_y \frac{dM_x}{dx} - M_x \frac{dM_y}{dx} \right)_{x=-\infty}. \end{aligned}$$

Поскольку при  $x = \pm\infty$  в границе  $M_x = M_y = 0$ , вклад обменного поля в  $dI_z/dt$  равен нулю и искомая величина определяется только последним слагаемым, возникающим из энергии анизотропии. Перепишем этот интеграл, введя угловые переменные  $\vartheta$  и  $\varphi$ , где  $\vartheta$  — угол между  $\mathbf{M}$  и осью  $z$ , а  $\varphi$  — угол между проекцией  $\mathbf{M}$  на плоскость  $xu$  и  $x$ -осью. Так как

$$\frac{\partial w_a}{\partial \varphi} = \frac{\partial w_a}{\partial M_x} \frac{dM_x}{d\varphi} + \frac{\partial w_a}{\partial M_y} \frac{dM_y}{d\varphi} = -M_y \frac{\partial w_a}{\partial M_x} + M_x \frac{\partial w_a}{\partial M_y},$$

интеграл, входящий в  $dI_z/dt$ , представляется в виде

$$\frac{dI_z}{dt} = -\gamma S \int \frac{\partial w_a}{\partial \varphi} dx. \quad (26.3)$$

Приравнивая значения  $dI_z/dt$  из (26.2) и (26.3), получаем

$$2vM_0 = -\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial w_a}{\partial \varphi} dx. \quad (26.4)$$

Соотношение (26.4) позволяет сделать ряд важных выводов о характере движения доменной границы. Во-первых, очевидно, что в чисто одноосном ферромагнетике с  $w_a = w_a(M_z^2)$  или  $w_a = w_a(\vartheta)$  граница вообще не может двигаться: правая часть (26.4) равна нулю и как следствие  $v = 0$ . Естественно, для движения границы необходим учёт зависимости энергии анизотропии от ориентации намагниченности в базисной плоскости или, что то же самое, учёт энергии магнитного дипольного взаимодействия.

Исследуем движение границы в ромбическом ферромагнетике с энергией вида  $1/2 M_0^2 \sin^2 \vartheta (\beta_1 + \beta_2 \cos^2 \varphi)$ . Из формулы (26.4) следует, что

$$2v = \gamma \beta_2 M_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi dx,$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — константы анизотропии. Оценим интеграл, считая, что угол  $\varphi$  не зависит от координат <sup>1)</sup>. Можно показать, что  $\sin \vartheta = 1/\text{ch}[x/x_0(\varphi)]$ , и используя явный вид  $x_0(\varphi)$ , получить

$$v = \frac{1}{4} \gamma \beta_2 M_0 x_0(\varphi) \sin 2\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(x/x_0)}{\text{ch}^2(x/x_0)} = \frac{\gamma \beta_2 M_0 \sqrt{\alpha} \sin 2\varphi}{2\sqrt{\beta_1 + \beta_2 \cos^2 \varphi}}, \quad (26.5)$$

где  $x_0$  — толщина доменной границы. Соотношение (26.5) определяет связь скорости границы  $v$  и угла  $\varphi$  в границе. Перейдём к его анализу.

Как и следовало ожидать, при  $v = 0$  уравнение (26.5) имеет два решения:  $\varphi = \varphi_B(0) = \pi/2$  и  $\varphi_H(0) = 0$ , отвечающие неподвижным блоховской и неелевской границам. При  $v \neq 0$  значение угла  $\varphi$  меняется:  $\varphi_B(v)$  убывает, а  $\varphi_H(v)$  растёт (рис. 26.1). При увеличении скорости разность между  $\varphi_B$  и  $\varphi_H$  уменьшается. Наконец, существует такое значение скорости, при котором  $\varphi_B = \varphi_H$ . Ему отвечает максимальное значение правой части (26.5) как функции угла  $\varphi$ . Очевидно, что соответствующее значение скорости является предельным для доменной границы, так как при большей скорости уравнение (26.5) не имеет

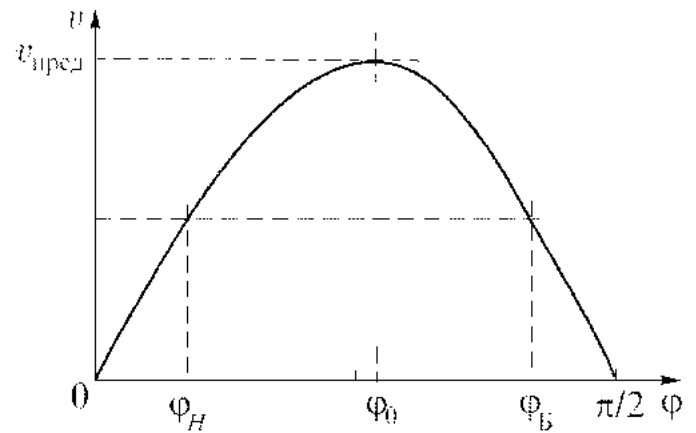


Рис. 26.1. Графическое решение уравнения (26.5)

<sup>1)</sup> Оказывается, что в выбранной модели  $\varphi = \text{const}$  есть точное решение. Кроме того, в магнетиках с малой анизотропией в базисной плоскости угол  $\varphi$  меняется в пространстве медленно по сравнению с  $\vartheta$ , и  $\varphi$  также можно приближённо считать постоянным.

решения. Вычисляя максимум этой функции, получаем, что предельная скорость доменной границы в ромбическом ферромагнетике определяется формулой (26.4) при  $\varphi = \varphi_0(\beta_2/\beta_1) \cos^2 \varphi_0 = \sqrt{1 + \beta_2/\beta_1} - 1$ , т. е.

$$v_{\text{пред}} = \gamma M_0 \sqrt{\alpha \beta_1} \left[ \sqrt{1 + \frac{\beta_2}{\beta_1}} - 1 \right]. \quad (26.6)$$

В одноосном ферромагнетике с учётом дипольной энергии можно пользоваться той же формулой, заменив в ней  $\beta_1$  на  $\beta$ , а  $\beta_2$  на  $4\pi$ ; при этом

$$v_{\text{пред}} = \gamma M_0 \sqrt{\alpha \beta} \left[ \sqrt{1 + \frac{4\pi}{\beta}} - 1 \right] \simeq 2\pi \gamma M_0 \sqrt{\alpha/\beta} \quad \text{при } \beta \gg 4\pi. \quad (26.6')$$

Формула (26.6') для предельной скорости границы в одноосном ферромагнетике впервые была получена Л. Уокером на основе точного решения уравнения Ландау–Лифшица. Поэтому предельная скорость  $v_{\text{пред}}$  границы в ферромагнетике часто называется *уокеровским пределом*. Отметим, что при  $\beta_2/\beta_1 \rightarrow 0$  или  $4\pi/\beta \rightarrow 0$  значение уокеровского предела стремится к нулю.

В любом случае предельная скорость границы  $v_{\text{пред}}$  значительно меньше возможной скорости магнона: значение  $v_{\text{пред}}$  для разных ферромагнетиков порядка  $100 \div 1000$  м/с. Реально в эксперименте наблюдаются ещё меньшие значения предельной скорости. Причина этого будет обсуждаться ниже.

Закономерности движения магнитного домена (плоского или цилиндрического) существенно другие. Действительно, величину предельной скорости границы (26.6) мы получили, оценив скорость изменения  $I_z$  — полной намагниченности вдоль оси  $z$ . Но при перемещении домена без изменения его формы значение  $I_z$  вообще не меняется. Поэтому значение скорости (26.6) не является предельным для уединённого домена. Ограничение скорости свободного движения домена (его предельная скорость) определяется другим механизмом.

Чтобы понять происхождение этой предельной скорости, рассмотрим возможность следующего процесса: движущийся домен самопроизвольно (спонтанно) излучает магнон. Достаточно очевидно, что если подобный процесс разрешён, то свободное движение домена уже невозможно, так как энергия движущегося домена будет непрерывно расходоваться на рождение магнонов и домен будет тормозиться. Поскольку домен является макроскопическим образованием, сильно взаимодействующим с магнонами, процесс торможения и, в конечном итоге, разрушения домена должен происходить весьма интенсивно.

Найдём условия, при которых излучение магнона разрешено законами сохранения энергии и импульса. Обозначим импульс домена через  $P$ , а его энергию — через  $E(P)$ . Энергия и импульс магнона,  $\varepsilon$  и  $p$ , связаны законом дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{p})$ . Интересующий нас процесс может быть описан следующим образом. В начальный момент существует домен с импульсом  $P$  и энергией  $E$ . Этот домен излучает магнон

с импульсом  $p$ , в силу чего его импульс становится равным  $P - p$ . Закон сохранения энергии даёт

$$E(P) = E(P - p) + \varepsilon(p).$$

Поскольку  $p \ll P$ , величину  $E(P - p)$  можно разложить в ряд по  $p$ :

$$E(P - p) \simeq E(P) - p \frac{dE}{dP}.$$

Учитывая выражение для групповой скорости магнона,  $\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$ , находим условие его излучения доменом:

$$v = \frac{\varepsilon(p)}{p} = v_{\text{ф}}(p), \quad (26.7)$$

где величина  $v_{\text{ф}}(p)$  называется фазовой скоростью спиновой волны <sup>1)</sup>.

Используя выражение для дисперсии энергии магнона, при  $H_0 = 0$  имеем

$$v_{\text{ф}}(p) = \frac{\hbar \omega_0}{p} + \frac{1}{h} \omega_0 x_0^2 p,$$

откуда следует, что величина фазовой скорости возрастает при  $p \rightarrow 0$  и  $p \rightarrow \infty$ . Приравняв  $\partial v_{\text{ф}} / \partial p$  к нулю, получаем, что зависимость  $v_{\text{ф}}(p)$  имеет минимум при  $p = h/x_0$ . Значение  $v_{\text{ф}}$  при  $p = h/x_0$ , т. е. минимальное значение фазовой скорости магнона, с учётом закона дисперсии энергии определяется формулой

$$v_{\text{ф min}} = 2\omega_0 x_0. \quad (26.8)$$

Величина (26.8) играет роль предельной скорости движения уединённого домена. Сравнивая значение  $v_{\text{ф min}}$  с предельной скоростью границы  $v_{\text{пред}}$ , убеждаемся, что при  $\beta_2 \ll \beta_1$  или  $4\pi \ll \beta$  они могут сильно отличаться. Предельная скорость домена в этом случае гораздо больше предельной скорости границы:

$$\frac{v_{\text{ф min}}}{v_{\text{пред}}} \simeq \frac{4\beta_1}{\beta_2} \quad \text{или} \quad \frac{\beta}{\pi}.$$

Указанные закономерности, и прежде всего различие предельных скоростей движения доменной границы и уединённого домена очень хорошо демонстрируют сложность задачи о движении доменов в ферромагнетиках.

В антиферромагнетиках и слабых ферромагнетиках дело обстоит совершенно по-другому. Анализ показывает, что в этих магнетиках «релятивистские» закономерности справедливы не только для магно-

<sup>1)</sup> Отметим, что фазовая скорость спиновой волны отличается от скорости магнона, равной  $\partial \varepsilon / \partial p$ , или  $\partial \omega / \partial k$ . В теории волн доказывается, что величина  $v_{\text{груп}}(p) = \partial \omega / \partial k$ , называемая групповой скоростью, определяет скорость передачи энергии и импульса волны. Именно поэтому величина групповой скорости имеет смысл скорости кванта поля — магнона.

нов, но и для любых спиновых волн, в том числе существенно нелинейных уединённых волн, описывающих домены и доменные границы. В частности, для любой уединённой волны связь импульса и скорости описывается формулой (26.1), в которой  $\varepsilon_0$  — энергия неподвижной волны (границы или домена). Отсюда следует, что предельная скорость любой доменной границы или домена совпадает с  $c$ . Эти обстоятельства сильно упрощают теоретический анализ динамики доменных границ в слабых ферромагнетиках и антиферромагнетиках. Они надёжно подтверждаются экспериментами, проведёнными на слабоферромагнитных кристаллах — ортоферритах и борате железа.

## § 26.2. Вынужденное движение доменных границ

От изучения кинематики, т.е. закономерностей свободного движения доменов и доменных границ, перейдём к исследованию более реальной ситуации, когда домены или их границы движутся под действием внешних сил. Необходимо понять, каким образом можно создать внешнюю силу, вызывающую движение доменов и доменных границ, и что играет роль сил трения при движении этих объектов.

Начнём со случая движения отдельной доменной границы. Если включить внешнее магнитное поле и направить его вдоль оси  $z$ , то энергии доменов справа и слева от границы будут отличаться; для домена с  $M_z = M_0$  значение зеемановской энергии равно  $-M_0 H V_\uparrow$ , а для домена с  $M_z = -M_0$  эта энергия составляет  $+M_0 H V^\downarrow$ . Здесь  $V_\uparrow$  и  $V^\downarrow$  — объёмы доменов с  $M_z = M_0$  и  $M_z = -M_0$  соответственно.

Что получится, если граница сдвинется на величину  $\Delta x$  в сторону домена с  $M_z = -M_0$ ? Объём этого домена уменьшится на величину  $\Delta V^\downarrow = S \Delta x$ , а объём домена с  $M_z = M_0$  увеличится на ту же величину. В итоге суммарное изменение энергии системы составит

$$\Delta E = M_0 H (-\Delta V_\uparrow + \Delta V^\downarrow) = -2M_0 H S \Delta x. \quad (26.9)$$

Отсюда можно найти силу  $F$ , действующую на границу:

$$F = -\frac{\Delta E}{\Delta x} = 2M_0 H S.$$

Эта сила направлена в сторону домена с  $M_z = -M_0$ , т.е. стремится сдвинуть доменную границу таким образом, чтобы объём невыгодного домена уменьшился. Значение силы  $P_H$ , действующей на единицу площади со стороны внешнего поля, называют магнитным давлением. Согласно (26.9)

$$P_H = 2M_0 H. \quad (26.10)$$

Таким образом, однородное внешнее поле может играть роль вынуждающей силы для доменной границы.

Легко понять, что в случае движения уединённого домена закономерности принципиально другие. Однородное внешнее поле будет

стремиться лишь сдвинуть границы, образующие домен, относительно друг друга. При этом домен не перемещается, а только растягивается или сжимается.

Перейдём к обсуждению силы трения, действующей на движущуюся доменную границу. Эта сила включает сумму двух слагаемых: силы трения покоя и силы динамического торможения, пропорциональной скорости границы. Сила трения покоя обусловлена наличием неоднородностей и дефектов кристалла, её существование определяет физическую природу появления коэрцитивной силы магнитного материала.

В обычно используемых для экспериментов по движению доменов магнетиках и в ЦМД-материалах значение коэрцитивной силы невелико (менее 0,1 Гс). Для этих материалов основной является сила динамического торможения  $F_{\text{трех}}$ . При движении плоской доменной границы она аналогична силе, возникающей при движении тела в вязкой жидкости. Приходящееся на единицу площади границы значение  $F_{\text{трех}}$  составляет

$$F_{\text{трех}} = -Bv, \quad (26.11)$$

где  $B$  называется коэффициентом динамического торможения. Физические природы силы динамического торможения и силы трения в вязкой жидкости также похожи. Как мы знаем, вязкое трение обусловлено столкновением атомов жидкости с движущимся телом, в результате чего происходит потеря импульса тела, т. е. его торможение. Примерно таким же образом происходит и торможение доменной границы, с той лишь разницей, что энергия границы передаётся тепловым квазичастицам, существующим в кристалле при  $T \neq 0$ , прежде всего магнонам. Взаимодействие с тепловыми магнонами не является единственным механизмом динамического торможения. Как будет показано ниже, значительную роль могут играть процессы взаимодействия с упругими колебаниями, т. е. со звуком. (Квазичастицы, отвечающие звуковым колебаниям, называются фононами.) В редкоземельных магнетиках определяющий вклад в релаксацию может давать взаимодействие доменной границы с ионами редкоземельных элементов. Расчёт коэффициента  $B$  в формуле (26.11), основанный на микроскопическом рассмотрении взаимодействия доменной границы с тепловыми квазичастицами, а также дефектами кристалла, представляет собой весьма сложную задачу, которая к настоящему времени ещё не решена в полном объёме. Возможен и другой подход, который широко используется. В уравнение движения намагниченности вводятся релаксационные члены. Ввиду общности уравнения движения намагниченности эти релаксационные члены описывают широкий круг явлений: ширину линии ферромагнитного резонанса, затухание магнонов и подвижность доменных границ. При учёте только релятивистских взаимодействий для коэффициен-

та  $B$  получается формула

$$B = \frac{2M_0\lambda_p}{\gamma x_0}, \quad (26.12)$$

где  $\lambda_p$  — релаксационная постоянная в уравнении Ландау–Лифшица;  $x_0$  — толщина доменной границы. Значение  $\lambda_p$  берётся из эксперимента, поэтому самое важное в формуле (26.12) — обратно пропорциональная зависимость силы торможения от толщины границы. Эта зависимость подтверждается экспериментально и достаточно понятна: чем тоньше доменная граница, тем резче меняется намагниченность в границе, тем сильнее рассеиваются на ней магноны и тем быстрее происходит релаксация.

Зная зависимость силы торможения от скорости границы, легко вычислить скорость установившегося движения границы под действием внешнего поля. Для этого достаточно приравнять силы магнитного давления  $P_H$  и трения. Результат значительно упрощается при скорости границы, значительно меньшей уокеровского предела. В этом случае можно пренебречь зависимостью толщины границы от её скорости.

В результате получаем, что скорость вынужденного движения границы пропорциональна полю:

$$v = \mu H \quad \text{при} \quad v \ll v_{\text{пред}}. \quad (26.13)$$

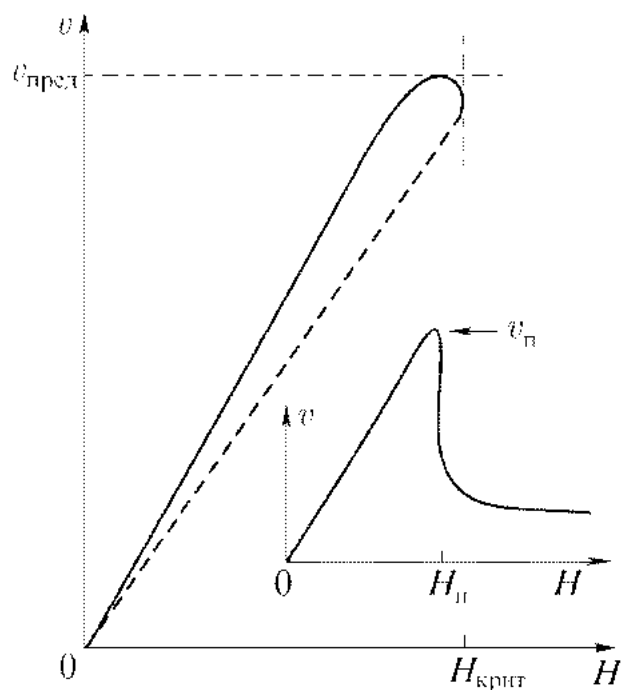
Величина  $\mu$  называется подвижностью доменной границы. Используя (26.10)–(26.12), нетрудно показать, что

$$\mu = \frac{\gamma x_0}{\lambda_p}. \quad (26.14)$$

Если скорость границы недостаточно мала, то надо учитывать зависимость толщины границы от её скорости; при этом коэффициент  $B$  сам становится функцией скорости. Для некоторых ферромагнетиков величина  $x_0$  зависит от скорости слабо. Например, это справедливо для одноосного ферромагнетика с  $\beta \gg 4\pi$  или ромбического с  $\beta_2 \gg \beta_1$  (см., например, гл. 12). В таком случае теоретическая зависимость  $v(H)$  будет приблизительно линейной почти до

Рис. 26.2. Теоретическая зависимость скорости однородной границы от внешнего поля; пунктирной линией показан участок, отвечающий неустойчивой неелевской границе. На вставке схематически изображена экспериментальная зависимость  $v(H)$  для скрученной границы

самого значения уокеровского предела  $v_{\text{пред}}$  (рис. 26.2). Уокеровский





предел достигается при  $H = H_{\text{крит}}$ , где

$$H_{\text{крит}} \simeq \frac{Bv_{\text{пред}}}{2M_0}, \quad \text{или} \quad H_{\text{крит}} = \frac{v_{\text{пред}}\lambda_p}{\gamma x_0}. \quad (26.15)$$

Для одноосного ферромагнетика с  $\beta \gg 4\pi$  при учёте упрощённой формулы для  $v_{\text{пред}}$  (26.6') получаем

$$H_{\text{крит}} = 2\pi\lambda_p M_0. \quad (26.15')$$

При  $H > H_{\text{крит}}$  стационарное движение доменной границы в ферромагнетике невозможно. Характер движения границ в сильных полях в настоящее время не вполне ясен, и мы не будем его обсуждать.

Для слабых ферромагнетиков ситуация принципиально иная. В силу лоренц-инвариантного характера движения намагниченности таких кристаллов толщина доменной границы претерпевает лоренцовское сокращение:

$$x_0(v) = x_0 \sqrt{1 - v^2/c^2},$$

где  $c$  — введённая выше предельная скорость доменной границы. Из этой формулы с учётом (26.12) следует, что скорость границы в слабом ферромагнетике определяется соотношением

$$2M^{(0)}H = \frac{2M_0\lambda_p v}{\gamma x_0 \sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

где  $M^{(0)} = 2M_0d/\delta$  — намагниченность слабого ферромагнетика. Вводя подвижность границы  $\mu_{\text{с.ф}} = \frac{2d\gamma x_0}{\delta\lambda_p}$ , получаем

$$v = \frac{\mu_{\text{с.ф}}H}{\sqrt{1 + (\mu_{\text{с.ф}}H/c)^2}}. \quad (26.16)$$

Из формулы (26.16) следует, что в слабом ферромагнетике вынужденное движение доменной границы совершенно иное, чем в ферромагнетике. Главное отличие состоит в том, что в слабом ферромагнетике нет ограничения на возможную величину магнитного поля. При увеличении поля скорость границы сначала возрастает линейно ( $v = \mu_{\text{с.ф}}H$  при  $\mu_{\text{с.ф}}H \ll c$ ), затем более медленно и при  $\mu_{\text{с.ф}}H \gg c$  стремится к своему предельному значению  $c$ . Эта теоретическая зависимость очень хорошо совпадает с экспериментальной, полученной в МГУ им. М.В. Ломоносова при исследовании ряда слабых ферромагнетиков (рис. 26.3). Незначительные

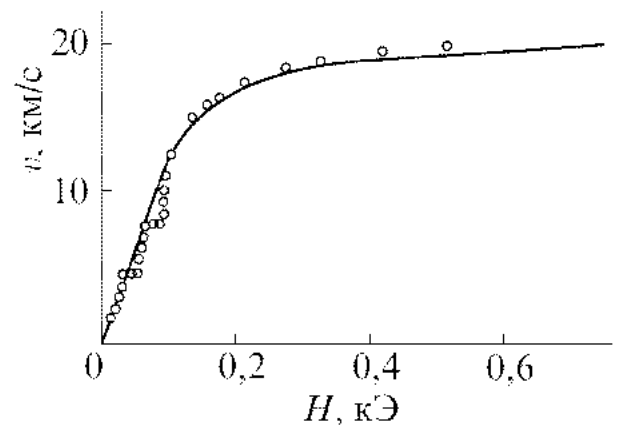


Рис. 26.3. Зависимость  $v(H)$  для слабого ферромагнетика; точками показаны экспериментальные данные для иттриевого ортоферрита ( $\text{YFeO}_3$ )

отклонения экспериментальной кривой от теоретической объясняются черенковским излучением звука и будут рассмотрены ниже.

В этом месте не случайно впервые упомянут эксперимент. Когда говорилось о движении с немалой скоростью доменных границ в ферромагнетике, не было отмечено, что теория, базирующаяся на уокеровском решении, не всегда согласуется с экспериментами, проведёнными на ферритах-гранатах. Дело в том, что расхождение касается почти всех аспектов задачи: экспериментальное значение предельной скорости обычно в десятки раз меньше уокеровского предела  $v_{\text{пред}}$ , зависимость  $v(H)$  сильно нелинейна и т. д. С чем это связано?

Как уже отмечалось, в пластине ферромагнетика с  $\beta \sim 4\pi$  возникает «скручивание» доменной границы. Граница при этом не является «одномерной», т. е. не описывается простой зависимостью  $\mathbf{M} = \mathbf{M}(x - vt)$ . Анализ такой границы значительно сложнее. Особенно большие трудности связаны с учётом размагничивающего поля  $\mathbf{H}_m$  в неоднородном случае и границ пластины. В случае слабых ферромагнетиков этой проблемы не возникает: энергия размагничивающих полей  $2\pi(M^{(0)})^2$  очень мала. В частности, в ортоферритах она в сотни раз меньше энергии анизотропии, и скручивания не возникает. Вместе с тем для ферритов-гранатов современных ЦМД-устройств, в которых отношение  $\beta/4\pi$  порядка нескольких единиц, размагничивающее поле  $\mathbf{H}_m$  и вызываемое им скручивание весьма существенны.

Анализ задачи со скручиванием доменной границы выходит за рамки настоящей книги. Более того, закономерности движения скрученных границ поняты в настоящее время не до конца. Приведём лишь некоторые качественные соображения и простейшие результаты. Скрученная доменная граница может двигаться поступательно с постоянной скоростью только при  $v < v_{\text{ц}}$  и  $|\mathbf{H}| < H_{\text{ц}}$ . Предельные значения  $v_{\text{ц}}$  и  $H_{\text{ц}}$  впервые были оценены Дж. Слончевским и называются пределом Слончевского. Значения этих величин

$$\frac{v_{\text{ц}}}{v_{\text{пред}}} \simeq \frac{H_{\text{ц}}}{H_{\text{крит}}} \sim \left(\frac{l_0}{h}\right) \sqrt{\frac{4\pi}{\beta}} \quad (26.17)$$

при наиболее характерных значениях параметров плёнки (толщина  $h$  гораздо больше характеристической длины  $l_0$  и  $\beta \gg 4\pi$ ) гораздо меньше уокеровских предельных значений скорости  $v_{\text{пред}}$  и поля  $H_{\text{крит}}$ . Численный коэффициент в (26.17) порядка единицы, точное его значение в настоящее время не известно, но формула (26.17) качественно соответствует эксперименту.

Если  $H > H_{\text{ц}}$ , то стационарное движение скрученной границы невозможно: происходит динамическая перестройка неоднородности вдоль оси  $z$ . По существующей теории это уменьшает среднюю скорость поступательного движения доменной границы по сравнению с  $v_{\text{ц}}$  в несколько раз. Качественно этот факт согласуется с экспериментом, однако количественного согласия в настоящее время не достигнуто.

Таким образом, хорошее согласие теоретического описания и эксперимента по движению доменных границ с немалой скоростью в настоящее время имеется только для слабых ферромагнетиков. Для наиболее интересных для ЦМД-устройств магнетиков — ферритов-гранатов — понимание закономерностей явления только качественное. Известно, что уменьшение скорости границы связано со скручиванием последней, но математические трудности, связанные с анализом неоднородных стенок и учётом  $\mathbf{H}_m$ , не позволяют решить задачу с необходимой точностью.

Однако и такое неполное знание полезно для практики, поскольку позволяет сделать вывод о том, что для увеличения скорости границы домена надо бороться с её скручиванием. Последнее можно уничтожить, если перейти к ферромагнетикам с сильной ромбической анизотропией. Анализ показал, что в плёнке феррита-граната можно создать сильную ромбическую анизотропию, если выращивать её на специально вырезанной подложке. Такие плёнки были получены, и проведённые на них эксперименты продемонстрировали резкое увеличение предельных скоростей границы (до 1000 м/с) по сравнению с одноосным случаем.

Другим возможным путём является использование плёнок ферритов-гранатов, близких к точке компенсации механических моментов подрешёток. Магнитные материалы указанных типов в настоящее время интенсивно изучаются. Совершенствуется технология их изготовления, и исследуется возможность их использования в перспективных быстродействующих устройствах с цилиндрическими магнитными доменами.

Отметим ещё одно обстоятельство. Первые ЦМД-устройства создавались на основе пластин ортоферритов. Впоследствии перешли на ферриты-гранаты, у которых размер домена в 10–20 раз меньше и тем самым больше плотность записи информации. Тот факт, что предельная скорость домена в ортоферритах значительно (десятки километров вместо десятков или сотен метров в секунду) больше, чем в ферритах-гранатах, позволяет рекомендовать ортоферриты как удобные материалы для тех ЦМД-устройств, в которых важнее всего быстродействие, а не плотность записи информации.

### **§ 26.3. Излучение звука при движении доменной границы**

На зависимости скорости границы  $v$  от поля, показанной на рис. 26.3, хорошо заметны области отклонения от плавной кривой, задаваемой формулой (26.16). Отклонения имеют вид уплощённых участков, или «полочек», и наблюдаются при скоростях границы примерно 4, 5 и 7 км/с.

Указанные значения близки к величине скорости поперечного и продольного звуков в исследованном кристалле. Оказалось, что это

совпадение не случайно. Что происходит с границей, движущейся со скоростью, близкой к скорости звука? Эффект, судя по рисунку, примерно такого же типа, как при преодолении самолётом звукового барьера: резкое возрастание силы торможения.

Чтобы понять причины наблюдаемого эффекта, обратимся к формуле (26.7), определяющей условие излучения волны движущейся границей. Она получена для магнонов, но понятно, что те же закономерности должны иметь место и для любой другой волны или квазичастицы. Различие состоит только в законе дисперсии. Для звуковой волны  $\omega = s|\mathbf{k}|$ , и условие излучения фонона в силу (26.7) имеет вид  $v \simeq s$ , т.е. получается, что излучение фононов возможно только при избранном значении скорости границы, равном скорости продольного или поперечного звука. Учёт затухания звука или отклонения его закона дисперсии от линейного приводит к тому, что фононы излучаются в некотором конечном интервале значений скорости границы. Оценки показывают, что при комнатной температуре в ортоферритах этот интервал  $\Delta v$  определяется затуханием звука и довольно мал.

Излучение фононов приводит к уменьшению энергии доменной границы, т.е. её торможению. Сила торможения  $F_{\text{фон}}(v)$  отлична от нуля в том случае, когда  $v$  лежит в узком интервале  $\Delta v$  около скорости

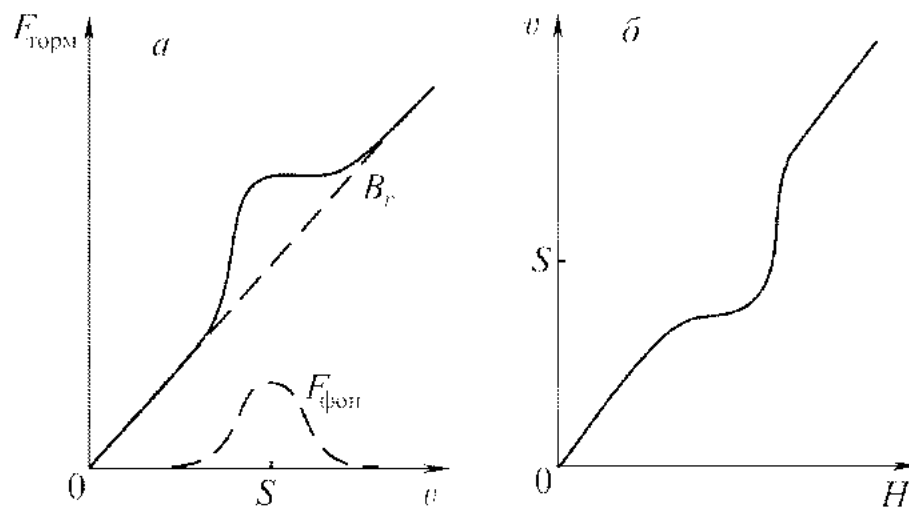


Рис. 26.4. Фононная сила торможения (а) и зависимость  $v(H)$  с учётом этой силы (б)

звука (рис. 26.4, а), причём чем уже этот интервал, тем больше максимальное значение силы торможения.

Как скажется наличие фононной силы торможения на движении границы? Скорость границы определяется формулой  $2M_0H = F_{\text{тр}}н$ , где под  $F_{\text{тр}}н$  нужно понимать сумму вязкого трения  $vB$  и фононного торможения  $F_{\text{фон}}$ . Уравнение  $2M_0H = vB + F_{\text{фон}}$  можно решить графически (рис. 26.4, б). Оказывается, что при  $v \simeq S$  зависимость  $v(H)$  делается более полой, т.е. теория описывает «полочку» такого же типа, что и наблюдаемая в эксперименте. Конкретные расчёты и оценки показали неплохое согласие теоретических оценок ширины этой полочки с её экспериментальным значением.

## § 26.4. Динамика цилиндрического магнитного домена

Многие закономерности движения ЦМД похожи на те, что отмечались выше в связи с динамикой плоской границы. Однако есть и существенные отличия. Остановимся на них подробнее.

Для перемещения любого уединённого домена необходимо создать неоднородное поле, поскольку в однородном поле, действующие на различные участки границы, окружающей домен, компенсируют друг друга. Найдём силу, действующую на ЦМД в неоднородном в плоскости пластинки поле  $\mathbf{H} = H(x, y, z) \mathbf{e}_z$ .

Предположим, что поле  $\mathbf{H}$  медленно меняется в пространстве, т.е. слабо изменяется на расстоянии порядка радиуса ЦМД. В этом случае можно считать, что энергия ЦМД по-прежнему определяется формулами, приведёнными выше, но его диаметр  $d$ , как и внешнее поле в формуле для зеемановской энергии, зависит от координат. Если домен переместится на величину  $\delta \mathbf{p}$  (где  $\mathbf{p}$  — радиус-вектор в плоскости пластинки), то его энергия изменится на величину

$$\delta E = \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_d \nabla H + \left( \frac{\partial E}{\partial d} \right)_H \nabla d \right] \delta \rho.$$

Однако  $\partial E / \partial d = 0$  в силу условия равновесия ЦМД. Следовательно, сила  $\mathbf{F} = -\delta E / \delta \rho$ , действующая на ЦМД, определяется градиентом магнитного поля  $\nabla H$ . Воспользовавшись формулой для энергии во внешнем магнитном поле, находим

$$E = -\frac{1}{2} \pi d^2 h M_0 \nabla H. \quad (26.18)$$

Сила  $\mathbf{F}$  направлена против  $\nabla H$  и стремится сместить домен в сторону меньших значений поля. Величина  $U_H = \pi d^2 h M_0 \nabla H$  играет для ЦМД ту же роль, что и потенциальная энергия для частицы в механике.

Вычисляя силу торможения, действующую на ЦМД, получаем

$$F_{\text{торм}}^{\text{ЦМД}} = \frac{1}{2} B h d v \int_0^{2\pi} |\cos \varphi| d\varphi = -2 B h d v.$$

Приравняем величину силы трения вынуждающей силе (26.18) и выделим зависимость  $v$  от  $\nabla H$ . В итоге имеем

$$v = \frac{\pi M_0}{4B} d \nabla H = \frac{\pi}{8} \frac{\gamma x_0}{\lambda_p} \delta H = \mu_{\text{ЦМД}} \delta H. \quad (26.19)$$

Здесь  $\delta H = d \nabla H$  — перепад поля на размере ЦМД. Видно, что при движении ЦМД подвижность  $\mu_{\text{ЦМД}}$  имеет тот же порядок величины, что и у доменной границы.

Для устройств, использующих движение ЦМД, выгодно большое значение подвижности, так как это позволяет увеличить быстродей-

ствие прибора при том же значении продвигающего поля. Поэтому очень важно, чтобы магнитные материалы имели малую константу затухания  $\lambda_p$ . Для целенаправленного создания таких материалов необходимо детально изучить релаксационные процессы, определяющие торможение доменной границы и ЦМД.

В описанной теории ЦМД ведут себя как частички,двигающиеся под действием внешней силы в вязкой среде. Однако, как это часто бывает, в действительности картина оказывается более сложной.

В первых же экспериментах, проведённых на плёнках и пластинках ферритов-гранатов, обнаружилось, что некоторые ЦМД ведут себя необычно. Помимо нормальных ЦМД, движущихся вдоль градиента поля, наблюдались аномальные, которые двигались под углом к нему, причём одни из них отклонялись вправо, а другие — влево. Поперечные компоненты скорости могли быть в десятки раз больше продольных.

Подобное поведение во время экспериментов оказалось совершенно неожиданным. Непонятно было даже то, как цилиндрически-симметричный домен может «выбрать», в какую сторону ему отклоняться — вправо или влево. Экспериментально установлено, что аномальное поведение особенно сильно проявляется у ЦМД со сложной структурой доменной границы, а именно: в тех случаях, когда граница содержит большое число блоховских линий. Довольно скоро была развита теория, объясняющая это поведение.

Перед тем как перейти к описанию аномальной динамики ЦМД, рассмотрим возможные типы распределения намагниченности в его

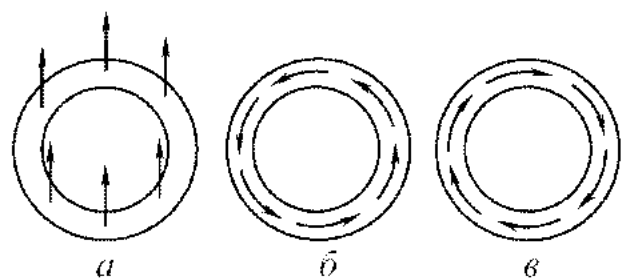


Рис. 26.5. Различные варианты распределения намагниченности в центре доменной границы ЦМД

границе (рис. 26.5). Будем говорить о направлении намагниченности в центре границы, т. е. при  $\Theta = \pi/2$ . Это направление характеризуется углом  $\varphi$ .

Сразу напрашивается два возможных типа поведения. Для одного из них характерна параллельная ориентация  $\mathbf{M}$  во всех точках границы (рис. 26.5, а). Если направление  $\mathbf{M}$  совпадает с осью легчайшего намагничивания в базисной

плоскости, то домену типа а отвечает минимум энергии анизотропии в этой плоскости. Однако из-за того, что граница ЦМД искривлена, ему соответствуют неравенства  $\text{div } \mathbf{M} \neq 0$  и  $\mathbf{H}_m \neq 0$ ; следовательно, он не выгоден с точки зрения энергии размагничивающих полей. Можно ожидать, что домены типа а будут реализовываться в магнетиках с сильной анизотропией в базисной плоскости  $w_a^{\text{плос}}$  и малой дипольной энергией  $w_m$ . Примером могут служить ортоферриты, в которых  $w_a^{\text{плос}}/w_m > 10^2$ , и ферриты-гранаты с сильной плоскостной анизотропией. К выгодности подобных ЦМД должно приводить также сильное магнитное поле в плоскости плёнки ( $H > 4\pi M_0$ ).

Если же основной энергией, определяющей направление момента в базисной плоскости, является размагничивающая ( $w_m$ ), то выгодна такая конфигурация  $\mathbf{M}$  в границе, при которой  $\operatorname{div} \mathbf{M} = 0$  и  $\mathbf{H}_m = 0$ . Примеры подобных доменов приведены на рисунках 26.5, б, в. Для доменов типов б и в намагниченность при обходе границы разворачивается на  $360^\circ$ , или  $2\pi$  радианов. Важно, что с энергетической точки зрения всё равно, как происходит разворот — по часовой стрелке (рис. 26.5, в) или против неё (рис. 26.5, б). Однако домены типов б и в не тождественны — они различаются, как, например, винты с правой и левой нарезкой. Иными словами, домены типов б и в могут быть правой и левой модификации. Для таких доменов уже можно представить себе возможность аномального поведения. Во всяком случае ясно, каким образом в структуре домена заложено различие правого и левого направлений.

Детальный анализ показал, что движение доменов под углом к  $\nabla H$  определяется именно указанным обстоятельством. Оказывается, величина отклонения домена выражается через  $\Delta\varphi$  — угол, на который разворачивается намагниченность при одном обходе вокруг границы ЦМД. В силу непрерывности намагниченности

$$\Delta\varphi = 2\pi S, \quad (26.20)$$

где  $S = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  — целое число. Доменам типа изображённого на рис. 26.5, а отвечает  $\Delta\varphi = 0$ , т. е.  $S = 0$ ; а на рисунках 26.5, б, в —  $S = 1$  и  $S = -1$  соответственно.

Согласно расчётам отклонение доменов можно описать, считая, что при  $S \neq 0$  на ЦМД, кроме силы (26.18), действует так называемая гироскопическая сила  $\mathbf{F}_\Gamma$ , которая описывается формулой

$$\mathbf{F}_\Gamma = \frac{4\pi\hbar S}{\gamma} [\mathbf{v}\mathbf{M}_0], \quad (26.21)$$

где  $\mathbf{M}_0$  — намагниченность пластинки вдали от ЦМД.

Гироскопическая сила похожа на силу Лоренца, действующую на заряженную частицу в магнитном поле,  $\mathbf{F}_\text{Л} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}\mathbf{H}]$ . Сходными являются и формальные причины появления сил, пропорциональных скорости частицы: при отражении времени скорость меняет знак, а сила — нет, поэтому выражения для  $\mathbf{F}_\text{Л}$  и  $\mathbf{F}_\Gamma$  можно построить только в том случае, когда они будут содержать ещё один вектор, меняющий знак при отражении времени, т. е.  $\mathbf{H}$  для  $\mathbf{F}_\text{Л}$  и  $\mathbf{M}_0$  для  $\mathbf{F}_\Gamma$ .

Важнейшую роль в описании динамики ЦМД играют блоховские линии. Легко видеть, что добавление блоховской линии в доменную границу ЦМД меняет  $\Delta\varphi$  на  $\pi$  или  $-\pi$ , в зависимости от знака линии. Поскольку  $\Delta\varphi = 2\pi S$ , число блоховских линий в ЦМД обязательно должно быть чётным. Добавление пар блоховских линий меняет  $S$ .

В частности, для ЦМД типа  $b$  связь величины  $S$  и числа блоховских линий определяется формулой  $S = 1 + n/2$ ; при этом

$$\mathbf{F}_r = \frac{2\pi h(n+2)}{\gamma} [\mathbf{v}\mathbf{M}_0].$$

Если в ЦМД существуют две отрицательные блоховские линии, т.е.  $n = -2$ , то  $S = 0$  и  $\mathbf{F}_r = 0$ ; при этом домен ведёт себя как нормальный и движется вдоль  $\nabla H$ . Добавление блоховских линий в домен типа  $a$  приводит к появлению  $\Delta\varphi$ :  $S = n/2$ , и к отклонению домена от направления  $\nabla H$  при движении.

В соответствии с развитой теорией ЦМД с различным числом блоховских линий должны отклоняться на некоторые дискретные углы  $\alpha_n = n\alpha_0$ . Однако в эксперименте отдельные домены не подчинялись этому правилу. Отступление от правила было объяснено тем, что некоторые блоховские линии в домене могут содержать блоховскую точку. В результате блоховская линия содержит участки разного знака. В зависимости от соотношения  $h_+/h_-$  длин этих участков блоховская линия вносит различный вклад в  $\alpha_n$ , причём  $\alpha = \alpha_0 \frac{h_+ - h_-}{h_+ + h_-}$  и может быть не кратным  $\alpha_0$ . Соотношение  $h_+$  и  $h_-$  меняется при перемещении блоховской точки вдоль линии. Это происходит, например, при наложении внешнего поля определённой ориентации. Зависимость  $\alpha$  от величины поля в плоскости плёнки наблюдалась экспериментально.

При некоторых способах создания ЦМД в них образуется значительное число блоховских линий ( $n \sim 100$ ). Последние могут также зарождаться в ЦМД при движении с большой скоростью или в сильном импульсном поле.

Как уже отмечалось, ЦМД с  $n \gg 1$  называются жёсткими и имеют необычные статические свойства (например, большее поле коллапса). Однако ещё более экзотическими являются динамические свойства жёстких ЦМД. При  $n \gg 1$  действующая на них гироскопическая сила очень велика, и они движутся почти перпендикулярно приложенной силе  $\nabla H$ .

Ясно, что возникновение жёстких ЦМД может помешать работе некоторых ЦМД-устройств. С возникновением аномальных ЦМД можно бороться, например, прикладывая сильное поле в плоскости плёнки или обрабатывая её пучком ионов (ионная имплантация). За счёт такой обработки меняется характер магнитной анизотропии вблизи поверхности, что приводит к подавлению блоховских линий. С другой стороны, обсуждаются схемы записи информации, основанные на возможности существования ЦМД в состояниях с различным значением  $S$ . В любом случае наличие аномальной динамики является одним из самых неожиданных и удивительных свойств ЦМД.



# ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## § 27.1. Запись информации в магнитофоне

Ранее кратко упоминалось об использовании магнитных материалов в качестве постоянных магнитов и составных частей магнитных цепей в трансформаторах, генераторах и электромоторах. Теперь мы рассмотрим применение магнитных материалов как базовых элементов для записи, хранения и воспроизведения информации. Приведём в качестве примера (схематично) работу такого широко распространённого в технике и в быту устройства, как магнитофон. Магнитофон имеет два функциональных свойства: запись и воспроизведение информации в виде звуковых волн или электрических сигналов. Звуковые сигналы в микрофоне преобразуются в электрические, усиливаются и в виде переменного по амплитуде и частоте тока подаются на записывающую головку, которая представляет собой электромагнит специального вида. Ток возбуждает в зазоре головки переменное магнитное поле, которое действует на магнитную плёнку, движущуюся с постоянной скоростью мимо зазора. Под действием магнитного поля плёнка перемагничивается. Намагниченность плёнки, которая при этом формируется, пропорциональна магнитному полю, действующему на данный участок плёнки в тот момент времени, когда он проходит мимо зазора записывающей головки.

Таким образом, при протягивании плёнки мимо зазора записывающей головки на ней создаётся «магнитный рисунок», соответствующий тем звуковым сигналам, которые принимает микрофон. Для качественной записи необходимо, очевидно, чтобы время перемагничивания плёнки было в несколько раз меньше времени воздействия на неё магнитного поля, а зависимость намагничивания от поля являлась линейной. Указанными свойствами обладают магнитомягкие материалы. Для того чтобы предотвратить искажение информации во время хранения магнитной плёнки, т. е. изменение магнитного рисунка, материал плёнки должен быть магнитожестким. Мы видим, что различные функции, которые должна выполнять магнитная плёнка, «предъявляют» противоположные требования к её материалу. Поэтому оптимизация свойств плёнки представляет собой сложную техническую задачу.

В качестве материалов для магнитофонных плёнок используют окисел железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) или двуокись хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Воспроизведение информации осуществляется за счёт возбуждения переменного тока в катушке индуктивности головки воспроизведения. (Часто для записи и воспроизведения используют одну и ту же катушку.) Действие головки воспроизведения основано на законе индукции Фарадея, а именно, на том, что переменное магнитное поле создаёт в электрическом контуре переменную электродвижущую силу. Переменное же магнитное поле создаётся за счёт движения плёнки с магнитным рисунком мимо зазора катушки индуктивности головки воспроизведения. Величина возникающей ЭДС мала, поэтому сигнал усиливается. Затем он подаётся на выход магнитофона. Наконец, в громкоговорителе сигналы переменного электрического тока преобразуются в звуковые сигналы. Качество воспроизведения определяется качеством записи, чувствительностью катушки индуктивности, а также величиной и устойчивостью скорости протяжки магнитной ленты. Предельная скорость определяется характерным временем воспроизводства информации, неустойчивость в скорости приводит к искажению звука.

На примере работы магнитофона мы постарались продемонстрировать, что создание современного устройства для записи, хранения и воспроизводства информации предъявляет сложные требования к магнитным материалам и, несомненно, предполагает наличие у инженеров-исследователей, работающих в области новой техники, глубоких знаний широкого спектра физических закономерностей — от атомных до электродинамических.

## § 27.2. Запись информации на ЦМД

Рассмотрим применение магнитных материалов в элементах памяти современных электронно-вычислительных машин. Информация в этом случае записывается в двоичной системе исчисления, причём в качестве нуля и единицы фигурируют два магнитные состояния вещества. Как правило здесь используются магнитные материалы с практически прямоугольной петлёй гистерезиса, поскольку это способствует повышению качества записи и считывания, хотя и требует при записи определённого уровня мощности для преодоления коэрцитивной силы. Запоминающие устройства можно разделить на два больших класса — динамические и статические.

Динамические элементы памяти во многом схожи с магнитофоном. Запись информации осуществляется с помощью головки на перемещающиеся мимо её зазора магнитную ленту, магнитный диск или магнитный барабан. Считывание информации происходит при перемещении ленты, диска или барабана мимо головки индуктивности.

Имеются по крайней мере две важные проблемы, характерные для подобных запоминающих устройств. Первая из них заключается

в физических причинах, ограничивающих объём записи информации. Элементарным носителем информации в такой системе может служить уединённый магнитный домен. При уменьшении размера домена растёт возможная плотность записи, т. е. проблема повышения плотности записи сводится к проблеме достижения минимальных размеров магнитных доменов. Последние в состоянии равновесия определяются толщиной магнитного слоя на магнитной ленте и, естественно, не могут быть меньше толщины доменной границы. В опытных образцах достигается формирование доменной структуры с доменами в несколько микрон или даже меньше. Использование магнитных барабанов и дисков с такими доменами позволяет получить на одном квадратном сантиметре их площади объём записи  $10^6 \div 10^7$  бит информации. Это, несомненно, очень высокая плотность, и её практическое использование сразу же выдвигает новые проблемы — проблемы считывания и стабильности перемещения диска или барабана. Амплитуда биения при этом не должна превышать микрона. В последнее время в исследовательских лабораториях обсуждается вопрос о поисках других кандидатов в носители информации, каковыми могут быть магнитные солитоны разных типов.

Остановимся теперь более подробно на проблеме быстродействия запоминающих устройств, т. е. скорости считывания информации. Эта проблема имеет две стороны. Одна из них связана с характерным временем восприятия электрической цепью переменного потока индукции. Оно очень мало, и современные радиотехнические устройства надёжно работают на мегагерцевой частоте, т. е.  $10^6$  сигналов в секунду. С другой стороны, если размеры доменов составляют 10 мкм, то скорость протяжки должна быть около 10 см/с, а биения ленты при протяжке — не более нескольких микрон. Это очень жёсткие требования к механической части запоминающего устройства, поэтому фактически проблема быстродействия упирается в проблему высокого качества механической части запоминающего устройства.

В связи с указанной трудностью возникает естественный вопрос о том, нельзя ли создать запоминающее устройство вообще без механических частей, т. е. полностью электронное. Примеры таких устройств известны уже давно, к ним относятся, например, системы памяти на ферритовых кольцах. Здесь нули и единицы двоичной системы записываются в виде двух возможных направлений намагниченности кольца. Считывание и запись производятся импульсами тока, что обеспечивает высокую скорость действия и надёжность. Однако устройства на ферритовых кольцах значительно уступают магнитным барабанам и дискам по плотности записи информации: ведь трудно сделать кольцо диаметром меньше миллиметра. Поэтому в первых поколениях вычислительных машин устройства на магнитных кольцах использовались в качестве оперативной памяти, а на лентах и барабанах — в качестве долговременной.

Большим достижением явилось бы создание такой системы памяти, которая не содержала бы механических элементов, но могла бы

конкурировать с магнитными лентами и дисками по плотности записи информации. Иногда об этом говорят как о проблеме создания «твердотельного магнитофона», т.е. магнитофона без протяжки магнитной ленты. Обнаружение чехословацкими и голландскими физиками в 1961 г. особых магнитных доменов в тонких магнитных плёнках, получивших название цилиндрических магнитных доменов (ЦМД), сделало указанную задачу выполнимой. Статические свойства ЦМД и их движение рассматривались выше. Прежде чем рассказать о применении ЦМД, коснёмся истории вопроса. В 1965 г. была обнаружена высокая подвижность ЦМД в плёнках ортоферритов —  $10 \div 15$  км/с. Это обстоятельство и малые размеры ЦМД позволили американскому исследователю Э. Бобеку отнести их к числу перспективных кандидатов на роль носителей информации в запоминающих устройствах нового типа — без механических частей. В подобных устройствах информация передаётся при передвижении цилиндрического домена по покоящейся магнитной плёнке.

В основе ЦМД-устройства лежит идея создания в плёнке цепочки потенциальных ям для доменов. Она осуществляется таким образом, что при работе устройства в режиме записи или считывания либо ямы движутся по пластинке, либо домены последовательно переходят из одной ямы в другую. Информация записывается, например, так: в яме есть домен — единица, домена нет — ноль. Для создания и перемещения потенциальных ям используется целый ряд технологических схем: с помощью магнитных аппликаций и переменного внешнего магнитного поля, проводников с током, локального разогрева плёнки лазерным лучом и т.д. Наиболее широко в настоящее время применяется метод магнитных аппликаций; кроме того, широко разрабатываются и внедряются в практику ЦМД-схемы с токовым управлением.

Аппликации, представляющие собой плёнки магнитомягкого материала (чаще всего пермаллоя), наносят на поверхность пластинки, содержащей ЦМД. Используют системы аппликаций различной формы. Так, на рис. 27.1 в качестве примера показана структура Т-образных и полосовых аппликаций. Если внешнее поле направлено вдоль полоски, последняя намагничивается почти до насыщения. Поля рассеяния, возникающие при этом на конце полоски, создают эффективную потенциальную яму для ЦМД.

Поступательное движение системы потенциальных ям вдоль системы аппликаций достигается включением внешнего переменного магнитного поля  $H_{\text{уш}}$ , вращающегося в плоскости плёнки. Это поле создаётся системой катушек, как в обычном асинхронном электродвигателе. За один период изменения управляющего поля домены смещаются на период структуры (рис. 27.1). Изменение направления вращения поля меняет направление движения доменов на противоположное.

Важным параметром ЦМД-устройства является скорость выборки информации. При реализации схемы с магнитными аппликациями она

определяется частотой поля. В настоящее время достигнуты скорости порядка 105 бит/с, что отвечает частоте управляющего поля порядка 100 кГц. Увеличить скорость выборки в системах с полевым управлением довольно сложно, так как это требует создания поля с довольно большой частотой.

С точки зрения быстродействия более перспективными оказываются так называемые системы с токовым управлением, в которых управляющее магнитное поле создаётся не катушками, а системой проводников с током, нанесённых на саму ЦМД-пластинку. При этом несколько усложняется технология изготовления: на пластинку надо нанести две системы аппликаций — пермаллоевых и проводящих; однако появляется возможность на порядок повысить быстродействие и уменьшить потери электрической мощности.

Во всех ЦМД-системах аппликации наносятся на пластинку таким образом, что потенциальные ямы образуют замкнутую линию, называемую накопительным регистром. Нередко на одной плёнке размещают несколько подобных регистров. Запоминающие устройства часто собирают в виде стопки (набора) ферритовых плёнок, что уменьшает объём системы. Рассмотрим схему работы одного накопительного регистра.

Запись информации производится генератором ЦМД. Существует множество схем генераторов. Принцип их работы состоит в том, что специальным импульсом тока или магнитного поля от имеющегося в приборе домена той или иной формы отрывается ЦМД, который затем поступает в накопительный канал и движется по нему. Последовательность записи нулей и единиц двоичного кода достигается выборочным включением генератора в тот момент, когда мимо него проходит потенциальная яма, в которую должен быть помещён ЦМД. Далее информация, записанная в виде последовательности «пустая яма — яма с ЦМД», движется в накопительном регистре. При выключении управляющего поля информация не пропадает. Это большое преимущество ЦМД-устройств.

Прочитать записанную с помощью ЦМД информацию можно, разместив около накопительного канала детектор ЦМД. Он может представлять собой проводящий контур, в котором при движении ЦМД в силу закона индукции Фарадея наводится ЭДС. Могут быть применены и другие методы, в частности оптические. Однако чаще всего

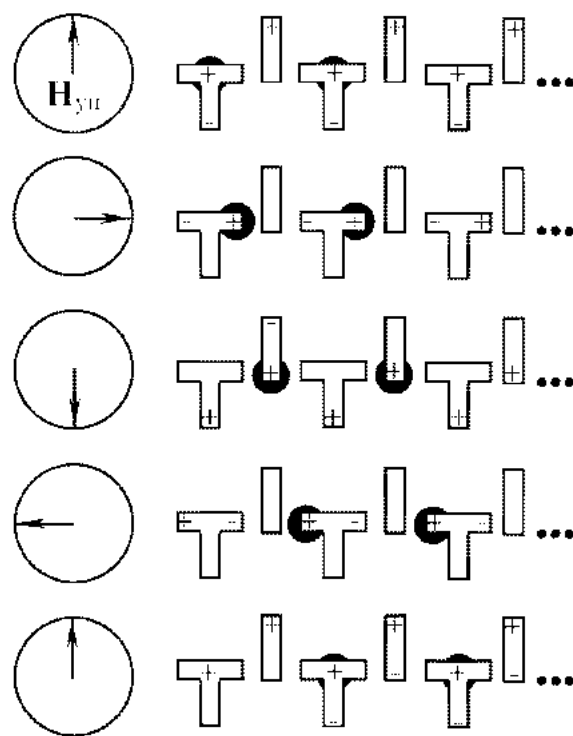


Рис. 27.1. Схема продвижения ЦМД на пермалловых аппликациях

используют изменение сопротивления детектора, возникающее в результате изменения в нём магнитного поля при прохождении ЦМД. Регистрацию последних можно упростить, если в области детектора создать меньшее поле смещения, т. е. вызвать здесь растяжение ЦМД.

Очевидно, что информацию в ЦМД-устройстве легко стереть. Для этого достаточно, например, увеличить магнитное поле, перпендикулярное плоскости плёнки, до величины, превышающей значение поля коллапса. Домены можно уничтожать и по одному, пропуская их через область повышенного значения поля.

С помощью ЦМД можно реализовать не только схемы записи, но и различного рода логические схемы, а также производить математические действия. Принцип их осуществления основывается на взаимодействии ЦМД из двух или более накопительных регистров.

Все перечисленные обстоятельства делают схемы на ЦМД перспективными. В принципе можно создать ЭВМ, все элементы которой будут реализованы ЦМД-схемами. Однако для широкого внедрения ЦМД-устройств необходимо решить ряд сложных технологических и инженерных проблем. Часть из них уже решена, другие ещё ждут своего решения.

### § 27.3. Технологические основы ЦМД-устройств

Схемы всех ЦМД-устройств основаны на движении цилиндрических магнитных доменов вдоль магнитной плёнки. Однако высокая подвижность ЦМД реализуется только в плёнках высокого качества. Дефекты, плоские (например, границы кристаллических зёрен) и линейные (например, дислокации), приводят к торможению и захвату ЦМД. Поэтому в качестве магнитных плёнок-носителей ЦМД следует использовать монокристаллические плёнки, не имеющие границ зёрен и содержащие не более десяти дислокаций на квадратный сантиметр. Толщина плёнки не должна превышать 10 мкм. Естественно, что подобные магнитные плёнки не могут быть использованы сами по себе из-за их механической неустойчивости. Их выращивают на немагнитных подложках с такой же кристаллической решёткой. В настоящее время создана и надёжно работает технологическая схема создания запоминающих устройств на ЦМД, которая включает следующие элементы.

1. Получение для твердотельных подложек кристаллов высокого качества, содержащих не более десяти дислокаций на квадратный сантиметр (напомним, что в кристалле, выращенном без особых предохранительных мер, их число достигает  $10^{12}$ ).

2. Резка кристаллов на пластинки, не нарушающая их качества.

3. Нанесение магнитной плёнки на кристаллическую подложку.

4. Создание доменопродвигающих дорожек из магнитного материала.

5. Создание электронного обрамления, в том числе элементов производства, считывания и аннигиляции ЦМД.

С помощью описанной технологии получены твердотельные устройства с объёмом памяти 256 кбит (диаметр ЦМД — 5 мкм).

Создание ЦМД-устройств требует решения тех же задач, что и производство обычных запоминающих устройств: повышения плотности информации и быстродействия, расширения температурного интервала, в котором они работают.

## § 27.4. Перспективы развития магнитной памяти

Прежде всего отметим перспективу повышения параметров памяти на ЦМД. Уже в настоящее время промышленность переходит к использованию ЦМД диаметром 3 мкм, и в скором времени, по-видимому, его удастся довести до 1 мкм и меньше. В лабораторных условиях получены образцы магнитных плёнок с субмикронными доменами и исследуются их свойства. Переход к приборам с субмикронными ЦМД позволит увеличить плотность записи информации, но потребует решения ряда сложных технических задач. Во-первых, предстоит разработать технологию нанесения на кристалл аппликаций субмикронных размеров. Это непростая задача. Она может потребовать необычных решений: в частности, роль аппликаций может играть дополнительная магнитная плёнка с регулярной доменной структурой, период которой меньше 1 мкм. Во-вторых, предстоит разработать элементы ЦМД-схем, в частности детекторы, аннигиляторы и т. д., способные работать со столь малыми доменами.

Одним из важных параметров ЦМД-устройств является быстродействие. По этому вопросу уже накоплен большой фактический материал и определены основные тенденции. Экспериментальные результаты дают основание ожидать, что сочетание обычных методов управления ЦМД с токовыми позволит повысить быстродействие ЦМД-устройств.

Использование ЦМД-устройств при создании динамической памяти имеет большие преимущества: в них, как и в магнитофоне, легко записывать и стирать информацию. Однако нередко возникает необходимость в памяти другого типа, стационарного, в которой, как на патефонной пластинке, информация записывается надолго. Для таких систем перспективен способ записи информации, основанный на перемагничивании отдельных областей плёнки из магнито жесткого материала под действием локального разогрева, осуществляемого сфокусированным лазерным пучком. Размеры последнего и разогреваемой области совпадают. В хорошо сфокусированном лазерном луче радиус пучка несколько больше длины световой волны. Для лазеров, работающих в диапазоне оптических частот ( $\omega \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ), он составляет порядка 1 мкм.

Для осуществления записи плёнку, однородно-намагниченную вдоль нормали к её поверхности, помещают во внешнее магнитное

поле, ориентированное против намагниченности плёнки. Его величина, естественно, должна быть меньше, чем величины поля магнитной анизотропии и коэрцитивного поля, так что перемагнитить плёнку оно не может.

Пусть под действием лазерного луча происходит локальный разогрев плёнки до температуры, превышающей точку Кюри. Охлаждение соответствующего участка плёнки во внешнем магнитном поле после отключения лазерного луча приводит к тому, что его намагниченность ориентируется против намагниченности остальных участков. По заранее заданной программе можно таким образом записать определённую информацию. Плотность записи будет достаточно высокой, так как линейные размеры 1 бита информации составляют несколько микрон, а расстояние между отдельными носителями информации — порядка десяти микрон.

Для того чтобы плёнка с доменами, в которых намагниченность ориентирована вдоль нормали к её поверхности, стала элементом запоминающего устройства, необходимо решить задачу считывания информации. В настоящее время с этой целью применяют лазерный луч сравнительно малой мощности.

При помощи лазерного луча информацию можно считывать на основе различных магнитооптических эффектов. Если для записи применяются прозрачные магнетики (ферриты-гранаты, ортоферриты), то для считывания информации можно использовать эффект Фарадея. Если же информация записана на непрозрачном магнетике (в этом случае перспективными считаются аморфные металлические плёнки), то применяется эффект Керра. Благодаря этому эффекту свет, отражённый от доменов с  $\mathbf{M} = M_0 \mathbf{n}$  и  $\mathbf{M} = -M_0 \mathbf{n}$ , по-разному меняет свою поляризацию. Подобное изменение невелико — всего несколько процентов, однако современные оптические устройства позволяют чётко распознавать домены с различными значениями намагниченности.

При столь высокой плотности записи информации трудно обеспечить надёжное определение координат на плёнке каждого бита информации, т.е. считывание не одного бита, а всего текста. Для решения этой сложной задачи предложены два пути: сканирование лазерного луча по магнитной плёнке и механическое протягивание плёнки мимо лазерного луча. Пока реализован второй путь с использованием особо точных механических систем.

В настоящее время серьёзно рассматривается возможность использования для записи информации особого класса магнитных неоднородностей — блоховских линий (см. гл. 12). Успешное решение этой задачи позволит резко увеличить плотность записи информации и ёмкость запоминающих устройств (примерно в сотни раз).

Как уже отмечалось, в самих доменных стенках можно выделить *плоские домены*, различающиеся направлением намагниченности в центре границы. Границы между *плоскими доменами*, т.е. блоховские линии, представляют собой устойчивые образования. Согласно



экспериментальным данным вертикальные блоховские линии надёжно фиксируются, например, оптическими методами. В первом приближении их можно смоделировать в виде проходящего через плёнку прямоугольного параллелепипеда. Его сторона, параллельная нормали к плёнке, равна толщине последней. Одна из сторон основания равна толщине доменной границы  $x_0$ , а вторая — в несколько раз больше  $x_0$ . Таким образом, поперечное сечение блоховской линии составляет порядка  $\xi x_0^2$ , где  $\xi = \sqrt{\beta_1/\beta_2} \simeq 3 \div 10$ . Поскольку  $x_0 \simeq 10^{-6}$  см, имеем  $\xi x_0^2 \simeq 10^{-11}$  см<sup>2</sup>. Согласно физике магнитных материалов  $x_0$  — наименьшая макроскопическая длина в ферромагнетиках, а  $\xi x_0^2$  — минимальная площадь устойчивой макроскопически малой неоднородности. Поэтому вертикальные блоховские линии могут стать кандидатами на роль бита информации при наиболее плотной планарной записи информации в магнитных материалах. Для оценки этой плотности примем толщину плёнки равной десятку микрон. Тогда расстояние между доменами составит несколько микрон (например, 5 мкм). Это означает, в частности, что на 1 см<sup>2</sup> плёнки будет приходиться  $2 \cdot 10^3$  доменных границ.

Пусть линейные размеры плоских доменов (расстояние между соседними блоховскими линиями) в десять раз больше линейных размеров блоховских линий, т. е. равны  $10^{-5}$  см, или 0,1 мкм. Тогда в каждой доменной границе будет  $10^5$  блоховских линий, т. е. бит информации, а всего на пластинке площадью 1 см<sup>2</sup> —  $2 \cdot 10^8$  линий. Это весьма высокая плотность записи, которая имеет все отмеченные выше преимущества магнитной памяти. При переходе к плёнкам с микронными размерами доменов она может быть повышена в несколько раз.

Для реализации указанной теоретической возможности нужно решить целый ряд задач, а именно: научиться готовить блоховские линии, т. е. создать их генератор; научиться перемещать блоховские линии по плёнке, т. е. разработать систему их продвижения; научиться считывать записанную таким образом информацию.

В заключение хотелось бы отметить возможность создания устройств с объёмной записью информации на базе многослойных плёнок. Претендентами на роль носителя информации в этом случае являются трёхмерные внутриобъёмные домены или блоховские точки, т. е. точки пересечения двух различных блоховских линий (см. гл. 12).

Таким образом, использование магнитных доменов в перспективных магнитных материалах позволяет создать запоминающие устройства с новыми возможностями и свойствами. Перечислим их ещё раз. Это высокая надёжность, обусловленная отсутствием механических частей. Подобные устройства не боятся воздействия радиации, поскольку базируются на тонких плёнках. Наконец, их информативная ёмкость уже достаточно велика (хотя пока ещё уступает ёмкости дисков и барабанов), но может быть повышена в сотни и тысячи раз. Общим достоинством запоминающих устройств на магнитных материалах является

их энергонезависимость, так как хранение информации не связано с затратами энергии.

Подробное рассмотрение проблемы записи информации в ЦМД-устройствах выявляет две важные тенденции современной электроники: широкое внедрение новых идей и методов, а также необходимость создания новых конструктивных материалов, организации их промышленного производства для реализации этих идей на практике. Магнитоупорядоченные вещества различных типов обладают уникальными свойствами. Диапазон их применения в современной технике чрезвычайно широк.

Ежегодно используются миллионы тонн электротехнических магнитомягких материалов. Уменьшение потерь энергии в них всего на 1 % позволило бы сэкономить колоссальное количество электроэнергии, сравнимое с мощностью крупнейших электростанций. С другой стороны, использование перспективных магнитных материалов в современной радиотехнике, сверхчастотной электронике, акусто-, оптоэлектронике и вычислительной технике позволяет создавать устройства нового типа, которые гораздо компактнее, надёжнее и экономичнее традиционных.

### Таблица П.1. Строение электронных оболочек атомов и их магнитные моменты

[illegible]



Продолжение таблицы П.1

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Терм основного состояния
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								$^7S_3$
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								$^6D_{9/2}$
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								$^5F_5$
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								$^4F_{9/2}$
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										$^1S_0$
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								$^2S_{1/2}$
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								$^1S_0$
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							$^2P_{1/2}$
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							$^3P_0$
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							$^4S_3$
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							$^3P_2$
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							$^2P_{3/2}$
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							$^1S_0$
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				$^2S_{1/2}$
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				$^1S_0$
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				$^2D_{3/2}$
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				$^3P_4$
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				$^4I_{9/2}$
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				$^5I_4$
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				$^6H_{5/2}$
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				$^7F_0$

Продолжение таблицы П.1

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Терм основного состояния
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				$^8S_{7/2}$
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				$^9D_2$
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2				$^8H_{17/2}$
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				$^5I_8$
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				$^4I_{15/2}$
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				$^3H_6$
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				$^2F_{7/2}$
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				$^1S_0$
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				$^2D_{3/2}$
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				$^3F_2$
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				$^4F_{3/2}$
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				$^5D_0$
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				$^6S_{5/2}$
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				$^5D_4$
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				$^4F_{9/2}$
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				$^3D_3$
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				$^2S_{1/2}$
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			$^1S_0$
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			$^2P_{1/2}$
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			$^2P_0$
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			$^4S_{3/2}$

Окончание таблицы П.1

Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Терм основного состояния
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			$^3P_2$
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			$^2P_{3/2}$
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			$^1S_0$
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	$^2S_{1/2}$
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^1S_0$
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	$^2D_{3/2}$
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	$^3F_2$
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	$^4K_{11/2}$
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	$^5L_6$
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	$^6L_{11/2}$
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^7F_0$
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^8S_{7/2}$
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	$^9D_2$
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^8H_{17/2}$
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^5I_8$
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^4I_{15/7}$
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^3H_6$
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^2F_{7/2}$
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	$^1S_0$
103	Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	$^2D_{3/2}$
104		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	$^3F_2$

Таблица П.2. Константы магнитной анизотропии при комнатной температуре

Материал	Константы анизотропии		Структура	Направление лёгкого намагничивания	
	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>		Кристаллографическое	Количество
Fe	$4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	Кубическая (объёмно-центрированная)	Типа [100]	3
Ni	$-5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	Кубическая (граноцентрированная)	Типа [111]	4
Co	$4 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	Гексагональная	Гексагональная ось	1
Кремнистая сталь (4 % Si)	$3 \cdot 10^5$		Кубическая (объёмно-центрированная)	Типа [100]	3
Пермаллой 65	$1,5 \cdot 10^4$	$-7 \cdot 10^4$	Кубическая (граноцентрированная)		
Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$(8,5 \div 10) \cdot 10^4$		Кубическая (структура шпинели)	Типа [111]	4
Феррит CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^6$	—	Кубическая (структура шпинели)	Типа [100]	3
Феррит MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$-2,8 \cdot 10^4$	$-1,9 \cdot 10^5$	Кубическая (структура шпинели)		
Феррит NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$-5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	Кубическая (структура шпинели)		
Феррит BaO(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	$5 \cdot 10^6$		Гексагональная		
MnBi	$8,9 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	Гексагональная (структура пиротита)	Гексагональная ось	1



Т а б л и ц а П.3. Магнитное насыщение и температуры превращения некоторых ферромагнетиков

Материалы	Магнитное насыщение, Гс		Точка Кюри, К	Точки перехода из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, К	Точка Нееля, К
	$4\pi I_s$ при 20 °С	$4\pi I_0$ при 0 К			
Fe	21 500	21 800	1 043	—	—
Co	17 870	18 170	1 390	—	—
Ni	6 080	6 390	631	—	—
Gd	—	24 900	289	—	—
Tb	—	25 000 <sup>*</sup>	—	219 <sup>*</sup>	230 <sup>*</sup>
Dy	—	30 000 <sup>*</sup>	—	85 <sup>*</sup>	179 <sup>*</sup>
Er	—	23 800 <sup>*</sup>	—	20 <sup>*</sup>	85 <sup>*</sup>
Ho	—	26 500 <sup>*</sup>	—	20 <sup>*</sup>	133 <sup>*</sup>
Ti	—	13 500 <sup>**</sup>	—	22 <sup>*</sup>	60 <sup>*</sup>
Пермаллой 78	10 700	—	823	—	—
Пермендюр (28 % Co)	23 500	—	1 200	—	—
Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6 150	6 500	858	—	—
Феррит CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 000	—	793	—	—
Феррит MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 200	—	573	—	—
Феррит NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3 400	—	858	—	—
Феррит BaO(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	5 000	—	723	—	—
MnBi	7 800	—	633	—	—

\* [8].

\*\* Рассчитано по материалам [8], [60] и [40].

Т а б л и ц а П.4. Значения некоторых физических констант

Величина	Символ	Значение	
		В системе СГС	В системе СИ (МКСА)
Скорость света	$c$	$2,997\,925 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	$2,997\,925 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Заряд электрона	$e$	$4,80298 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед}$	$1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ К}$
Число Авогадро	$N$	$6,02252 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	$6,02252 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	$m_e$	$9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ г}$	$9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	$m_p$	$1,67252 \cdot 10^{-24} \text{ г}$	$1,67252 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	$m_n$	$1,67482 \cdot 10^{-24} \text{ г}$	$1,67482 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Планка	$h$	$6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Планка	$\hbar$	$1,05450 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$	$1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Удельный заряд электрона	$e/m_e$	$1,758\,796 \cdot 10^7 \text{ эл.магед.} \cdot \text{г}^{-1}$	$1,758\,796 \cdot 10^{11} \text{ К} \cdot \text{кг}^{-1}$
Магнетон Бора	$\mu_B$	$9,2732 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}$	$9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Гл}^{-1}$
Ядерный магнетон	$\mu_n$	$5,0505 \cdot 10^{-24} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}$	$5,0505 \cdot 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{Гл}^{-1}$
Магнитный момент протона	$\mu_p$	$1,41049 \cdot 10^{-23} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}$	$1,41049 \cdot 10^{-26} \text{ Дж} \cdot \text{Гл}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k$	$1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}$	$1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}$

Т а б л и ц а П.5. Перевод некоторых единиц системы СГСМ в единицы системы СИ

Наименование величины	Обозначение	Единицы в системе СГСМ	Значение в системе СИ
Магнитный поток	$\Phi$	максвелл	$1 \cdot 10^{-8} \text{ Вб}$
Магнитная индукция	$B$	гаусс	$1 \cdot 10^{-4} \text{ Тл (Вб/м}^2\text{)}$
Напряжённость магнитного поля	$H$	эрстед	$(1/4\pi) \cdot 10^{-3} \text{ А/м}$
Намагниченность (интенсивность намагничивания)	$I$	гаусс	$1 \cdot 10^{-3} \text{ А/м}$

# Список литературы

1. *Абрикосов А.А.* Введение в теорию нормальных металлов. — М.: Наука, 1972.
2. *Акулов Н.С.* Ферромагнетизм. — М.: Гостехиздат, 1939.
3. *Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В.* Спиновые волны. — М.: Наука, 1967.
4. *Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А.* Магнетизм. Что это? — Киев: Наукова думка, 1981.
5. *Барьяхтар В.Г., Иванов Б.А.* В мире магнитных доменов. — Киев: Наукова думка, 1986.
6. *Белов К.П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. — М.: Гостехиздат, 1957.
7. *Белов К.П.* Магнитные превращения. — М.: Физматгиз, 1959.
8. *Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А.* Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. — М.: Физматгиз, 1965.
9. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семёнов А.Г.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. — Новосибирск: Изд-во Сиб. АН СССР, 1962.
10. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. — М.: Изд-во иностр. литер., 1965.
11. *Бор Н.* О строении атомов и молекул // Избранные труды. — М.: Наука, 1970.
12. *Боровик-Романов А.С.* Антиферромагнетизм. Итоги науки. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
13. *Боровик-Романов А.С.* Лекции по низкотемпературному магнетизму. Магнитная симметрия антиферромагнетиков. — Новосибирск: Новосибирский университет, 1976.
14. Spin waves and Magnetic Excitations. Part I and II. / Ed. by A.S. Borovik-Romanov, S.K. Sinha. — Elsevier Publishers B.V., 1988.
15. *Браун У.Ф.* Микромагнетизм. — М.: Наука, 1979.
16. *Вертхейм Г.* Эффект Мёссбауэра. — М.: Мир, 1966.
17. *Вольфарт Э.* Магнитно-твёрдые материалы. Постоянные магниты. Справочник. — М.: Госэнергоиздат, 1963.
18. *Вонсовский С.В.* Современное учение о магнетизме. — М.-Л.: Гостехиздат, 1953.
19. Магнитная структура ферромагнетиков. Сборник / Под ред. С.В. Вонсовского. — М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
20. Ферромагнитный резонанс: Сер. Современные проблемы физики / Под ред. С.В. Вонсовского. — М.: Физматгиз, 1961.
21. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1971.

22. Динамические и кинетические свойства магнетиков / Под ред. С.В. Вонсовского, Е.А. Турова. — М.: Наука, 1986.
23. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. — М.-Л.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1948.
24. Гайтлер В. Элементарная квантовая механика. — М.-Л.: ГИИЛ, 1950.
25. Гуревич А.Г. Ферриты на сверхвысоких частотах. — М.: Физматгиз, 1960.
26. Гуревич А.Г., Мелков Г.А. Магнитные колебания и волны. — М.: Физматлит, 1994.
27. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. — М.: Наука, 1968.
28. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства атомного ядра. — М.-Л.: Гостехиздат, 1948.
29. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. — М.: Гостехиздат, 1955.
30. Ерёменко В.В. Введение в оптическую спектроскопию магнетиков. — Киев: Наукова думка, 1975.
31. Ерёменко В.В., Харченко Н.Ф., Литвиненко Ю.Г., Науменко В.М. Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков. — Киев: Наукова думка, 1989.
32. Займовский А.С., Усиков В.В. Металлы и сплавы в электротехнике. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1949.
33. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. — М.: Гостехиздат, 1956.
34. Изюмов Ю.А., Озеров Р.П. Магнитная нейтронография. — М.: Наука, 1966.
35. Эффект Мёссбауэра / Под ред. Ю.М. Кагана. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
36. Карасик В.Р. Физика и техника сильных магнитных полей. — М.: Наука, 1964.
37. Кифер И.И. Испытания ферромагнитных материалов. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962.
38. Конферман Г. Ядерные моменты. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
39. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалёв А.С. Нелинейные волны намагниченности: динамические и топологические солитоны. — Киев: Наукова думка, 1983.
40. Кэ́й Дж., Лэ́би Е. Таблицы физических и химических постоянных. — М.: Гос. издат. физ-мат. лит., 1962.
41. Лагутин А.С., Ожогин В.И. Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте. — М.: Энергоиздат, 1988.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Физматгиз, 1959; 2-е изд., 1982.
43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Физматгиз, 1963.
44. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1995.
45. Лесник А.Г. Наведённая намагниченностью анизотропия. — Киев: Наукова думка, 1970.
46. Лифшиц Б.Г., Львов В.С. Высококоэрцитивные сплавы. — М.: ГНТИ по чёрной и цветной металлургии, 1960.

47. Лисовский Ф. В. Физика цилиндрических магнитных доменов. — М.: Сов. Радио, 1979.
48. Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. — М.: Мир, 1982.
49. Маттис Д. Теория магнетизма. — М.: Мир, 1967.
50. Меськин В. С. Ферромагнитные сплавы. — ОНТИ, 1937.
51. Нокс Р. Теория экситонов. — М.: Мир, 1967.
52. Поливанов К. М. Ферромагнетики. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1957.
53. Попл Д., Шнейдер В., Бернстейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
54. Праттон М. Тонкие ферромагнитные плёнки. — Л.: Изд-во Судостроение, 1967.
55. Преображенский А. А. Магнитные материалы. — М.: Изд-во высшая школа, 1965.
56. Рабкин Л. И. Высокочастотные ферромагнетики. — М.: Физматгиз, 1960.
57. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Технология ферритов. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962.
58. Радо Д., Рапф Р., Эмерсон В. Ферромагнитный резонанс. Сборник. — М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
59. Раев В. К., Ходенков Г. Е. Цилиндрические магнитные домены в элементах вычислительной техники. — М.: Энергоиздат, 1981.
60. Новые исследования редкоземельных элементов / Сб. статей под ред. Е. М. Савицкого. — М.: Мир, 1964.
61. Квантовые парамагнитные усилители / Сб. статей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
62. Магнитные свойства металлов и сплавов / Сб. статей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
63. Ферромагнитный резонанс / Сб. статей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
64. Физика ферромагнитных областей / Сб. статей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
65. ЯМР- и ЭПР-спектроскопия / Сб. статей. — М.: Мир, 1964.
66. Селвуд П. Магнетохимия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
67. Семат Г. Введение в атомную физику. — М.: ГИИЛ, 1948.
68. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. — М.: Мир, 1964.
69. Сливинский А. Г., Гардин А. В. Постоянные магниты. — М.: Энергия, 1965.
70. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
71. Magneto-optics / Ed. by S. Sugano, N. Rojima. — Springer, 2000.
72. Суху Р. Магнитные тонкие плёнки. — М.: Мир, 1967.
73. Ферриты / Под ред. Такэси Такэ. — М.: Металлургия, 1964.
74. Тамм И. Е. Основы теории электричества. — М.-Л., Гостехиздат, 1946.
75. Тонкие ферромагнитные плёнки / Сб. статей под ред. Р. В. Телеснина. — М.: Мир, 1964.
76. Туров Е. В. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. — М.: Изд-во АН СССР, 1969.
77. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. — М.: Наука, 1965.
78. Уайт Р. М. Квантовая теория магнетизма. — М.: Мир, 1972.

79. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света. — М.: Наука, 1965.
80. *Шёнберг Д.* Магнитные осцилляции в металлах. — М.: Мир, 1986.
81. *Штольц Н.И., Пискарев К.А.* Ферриты для радиочастот. — М.: Энергия, 1966.
82. *Шпольский Э.В.* Атомная физика. Т. 2. — М.-Л.: ГТТЛ, 1950.
83. *Шубников А.В.* Симметрия и антисимметрия конечных фигур. — М.: Изд-во АН СССР, 1951.
84. *Чечерников В.И.* Магнитные измерения. — М.: Изд-во МГУ, 1963.
85. *Эпштейн П.* Курс термодинамики. — М.: ГТИ, 1948.
86. *Акулов Н.С., Брюхатов Н.А.* // ЖЭТФ. 1933. Т. 3. С. 53.
87. *Алексеевский Н.Е., Брандт Н.Б., Костина Т.И.* // Изв. АН СССР: Сер. Физ. 1952. Т. 16. С. 233.
88. *Алёшин К.П., Лукашевич И.Н., Скляревский В.В. и др.* // ПТЭ 1964. Т. 4. С. 43.
89. *Алиханов Р.А.* // ЖЭТФ 1959. Т. 37. С. 1145.
90. *Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Каганов М.И.* // УФН. 1960. Т. 72. С. 3.
91. *Ахиезер И.А., Болотин Ю.Л.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. С. 1393.
92. *Басов Н.Г., Прохоров А.М.* // ЖЭТФ. 1955. Т. 28. С. 249.
93. *Басов Н.Г., Прохоров А.М.* // УФН. 1955. Т. 57. С. 485.
94. *Басс Ф.Г., Каганов М.И.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. С. 1390.
95. *Беккер Р.* // Ферромагнитный резонанс. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
96. *Белов К.П., Любутин И.С.* // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 737.
97. *Белов В.Ф., Алиев А.А.* // ФТТ. 1966. Т. 8. С. 2791.
98. *Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А.* // УФН. 1964. Т. 82. С. 449.
99. *Боровик Е.С., Лимарь А.Г.* // ЖТФ. 1962. Т. 32. С. 441.
100. *Боровик Е.С., Малуй Ю.А.* // ФММ. 1962. Т. 14. С. 146.
101. *Боровик Е.С., Яковлева Н.Г.* // ФММ. 1962. Т. 14. С. 927; ФММ 1963. Т. 15. С. 151.
102. *Боровик Е.С., Малуй Ю.А.* // ФММ. 1964. Т. 18. С. 703.
103. *Боровик-Романов А.С., Орлова М.П.* // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 579.
104. *Боровик-Романов А.С., Калинкина И.Н.* // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. С. 1644.
105. *Броуде В.Л., Медведев В.С., Прихотько А.Ф.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 673.
106. *Веркин Б.И., Лазарев Б.Г., Руденко Н.С.* // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. С. 995.
107. *Вильямс Х., Бозорт Р., Шекли В.* Физика ферромагнитных областей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
108. *Вонсовский С.В., Власов К.Б.* // ЖЭТФ. 1953. Т. 25. С. 327.
109. *Глезер А.А., Шур Я.С.* // Изв. АН СССР: Сер. Физ. 1958. Т. 22. С. 1205; ФММ 1957. Т. 5. С. 355; ФММ. 1958. Т. 6. С. 52; ФММ. 1959. Т. 7. С. 193.
110. *Гольданский В.И., Трухтанов В.А., Девишева М.Н., Белов В.Ф.* // Письма в ЖЭТФ 1965. Т. 1. С. 31.
111. *Гросс Е.Ф., Захарченя Б.П.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 28. С. 231.
112. *Гросс Е.Ф.* // УФН. 1962. Т. 76. С. 433.
113. *Деягин Н.Н., Шпинель В.С., Брюханов В.А., Звенглинский Б.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. С. 220.

114. Деринг В. // Ферромагнитный резонанс. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
115. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1547.
116. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1420; ЖЭТФ 1964. Т. 47. С. 336; ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 992.
117. Дорфман Я.Г. // Z. Phys. 1923. V. 17. P. 98.
118. Дорфман Я.Г. // Nature. 1927. V. 119. P. 353.
119. Ерёменко В.В., Науменко В.М. // Письма в ЖЭТФ 1968. Т. 7. С. 416.
120. Ерёменко В.В., Попков Ю.А. // УФЖ. 1963. Т. 8. С. 88.
121. Ерёменко В.В., Попков Ю.А., Харченко Л.Т. // Письма в ЖЭТФ 1966. Т. 3. С. 233.
122. Завойский Е.К. // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 344.
123. Игнатенко В.А., Вонсовский С.В. // ФММ. 1960. Т. 12. С. 456.
124. Каганов М.И., Цукерник В.М. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. С. 106.
125. Капица П.Л. // Proc. Roy. Soc. 1927. V. A115. P. 658.
126. Капица П.Л. // Proc. Roy. Soc. 1928.
127. Капица П.Л., Стрелков П.Г., Лауэрман Э.Я. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. С. 276.
128. Кацер Я.Н. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1786.
129. Киттель Ч. // Физика ферромагнитных областей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
130. Киттель Ч. // Ферромагнитный резонанс. — М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
131. Королевская Н.С., Мильнер А.С. // ФММ. 1956. Т. 3. С. 186.
132. Кринчик Г.С. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 10.
133. Лазарев Б.Г., Шубников Л.В. // Sow. Phys. 1937. V. 11. P. 445.
134. Ландау Л.Д. // Z. Phys. 1930. V. 64. P. 626.
135. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Sow. Phys. 1935. V. 8. P. 153.
136. Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 1.
137. Львов В., Старобинец Л. // Письма в ЖЭТФ 1967. Т. 5. С. 242.
138. Львов В. // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 2963.
139. Любутин И.С. // ФТТ. 1966. Т. 8. С. 643.
140. Любутин И.С., Макаров Е.Ф., Повицкий В.А. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 65.
141. Мильнер А.С., Шкловский М.И. // Электропривод. 1936. № 5. С. 24.
142. Мильнер А.С., Ключарев А.П. // ЖТФ. 1937. Т. 7. С. 371.
143. Мильнер А.С. // Учёные записки Харьковского университета 1947. Т. 27. С. 47.
144. Мильнер А.С., Кириченко О.П. Доповіді АН УССР 1955. Т. 3. С. 258.
145. Мильнер А.С., Гамалей К.Я. // Труды физ. отд. физ.-мат. факультета ХГУ. 1958. Т. 7. С. 275.
146. Мильнер А.С., Ковтун Е.Ф., Попов И.Н. // ФММ. 1959. Т. 7. С. 832.
147. Мильнер А.С., Татарина Л.И. // ФММ. 1960. Т. 9. С. 673.
148. Науменко В.М., Фомин В.И., Ерёменко В.В. // ПТЭ. 1967. Т. 1, № 5. С. 223.
149. Неель Л. // Антиферромагнетизм. — М.: ГИИЛ, 1956. С. 56.
150. Обреимов И.В., Прихотько А.Ф. // Sow. Phys. 1936. V. 9. P. 48.

151. Озерной Л.М. // УФН. 1964. Т. 84. С. 191.
152. Попов В.А., Зароченцев Е.В. // УФЖ. 1965. Т. 10. С. 368.
153. Рашба Э.И. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 170.
154. Романов В.П., Зверев Н.Д., Ерёменко В.В. // Труды ФТИНТ. 1968. № 2. С. 220.
155. Романов В.П., Чечерский В.Д., Ерёменко В.В. // Phys. Status Solidi. 1969. V. 31. P. K153.
156. Санина В.А., Мандель В.С., Гуревич А.Г., Головенчиц Е.И. // ПТЭ. 1968. Т. 2. С. 133.
157. Спивак Г.В., Канавина Н.Г., Чернышёв И.Н., Сбиткова И.С. // ДАН СССР. 1953. Т. 92. С. 541; Спивак Г.В., Домбровская Т.Н., Седов Н.Н. // ДАН СССР. 1957. Т. 113. С. 78.
158. Тавгер Б.А., Зайцев В.М. // ЖЭТФ. 1956. Т. 30. С. 564.
159. Телеснин Р.В., Рудая Л.Я., Чулкова М.И. // Вестник МГУ. 1947. Т. 117.
160. Терлецкий Я.П. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 796.
161. Туров Е.А., Ирхин Ю.А. // Изв. АН СССР: Сер. Физ. 1958. Т. 22. С. 1168.
162. Туров Е.А., Найш В.Е. // ФММ. 1961. Т. 11. С. 32.
163. Факидов И.Г., Самохвалов А.А., Давиденко Н.И. // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 1650.
164. Фарзтдинов М.М. // УФН. 1964. Т. 84. С. 611.
165. Френкель Я.И. // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 17.
166. Ченцов Р.А. // УФН. 1957. Т. 61. С. 303.
167. Шубин С.П., Вонсовский С.В. // Sow. Phys. 1936. V. 10. P. 348; Sow. Phys. 1935. V. 7. P. 292.
168. Шур Я.С., Абельс В.Р., Зайкова В.А. // Изв. АН СССР: Сер. Физ. 1957. Т. XXI. С. 1162.
169. Шур Я.С., Дунаев Ф.Н. // Изв. АН СССР: Сер. Физ. 1952. Т. XVI. С. 640.
170. Allen S.J., Loudon R., Richard R.L. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 16. P. 463.
171. Alvarez R., Bloch F. // Phys. Rev. 1940. V. 57. P. 111.
172. Bauminger R., Cohen S., Marinov A., Ofer S. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. P. 467.
173. Bauminger R., Cohen S., Marinov A., Ofer S. // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 743.
174. Bauminger R., Cohen S., Ofer S. et al. // Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1447.
175. Bitter F. // Rev. Sci. Instr. 1939. V. 10. P. 373.
176. Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. P. 460; 1953. V. 89. P. 728.
177. Bloch F., Hansen W.W., Packard M.E. // Phys. Rev. 1946. V. 69. P. 127.
178. Borovik-Romanov A.S., Kreines N.M. // Phys. Rep. 1982. V. 81. P. 351.
179. Borovik-Romanov A.S., Zhotikov V.G., Kreines N.M. et al. // Spin-waves and Magnetic Excitation / Ed. by A.S. Borovik-Romanov, S.K. Sinha. — Elsevier Publishers B.V., 1988.
180. Borovik-Romanov A.S., Kreines N.M. // Spin-waves and Magnetic Excitation / Ed. by A.S. Borovik-Romanov, S.K. Sinha. — Elsevier Publishers B.V., 1988. Part I. P. 81.
181. Cohen M.H., Reif F. // Solid State Phys. 1957. V. 5. P. 321.
182. Dexter D.L. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1962.
183. Domenicali C.A. // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 458.



184. *Dyson F.* // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 1217.
185. *Eibschutz M., Gorodetsky G., Shtrikman S. et al.* // Phys. 1964. V. 35. P. 1071.
186. *Eibschutz M., Shtrikman S., Treves D.* // Phys. Rev. 1967. V. 156. P. 562.
187. *Elliot R., Loudon R.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 3. P. 183.
188. *Elmore W.C.* // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 1092; Phys. Rev. 1942. V. 62. P. 486.
189. *Enz U.* // Physica. 1960. V. 26. P. 698.
190. *Enz U., Appl J.* // Phys. 1961. V. 32. (Suppl. to № 3). P. 22.
191. *Eremenko V.V., Litvinenko Yu.G., Matyushkin E.V.* // Spin-waves and Magnetic Excitation / Ed. by A.S. Borovik-Romanov, S.K. Sinha. — Elsevier Publishers B.V. 1988. Part I. P. 175.
192. *Eremenko V.V., Naumenko V.M.* // Spin-waves and Magnetic Excitation / Ed. by A.S. Borovik-Romanov, S.K. Sinha. — Elsevier Publishers B.V., 1988. Part II. P. 259.
193. *Ericson R.A.* // Phys. Rev. 1953. V. 90. P. 779.
194. *Fleury P.A., Porto R.S., Cheesman L.S., Guggenheim H.I.* // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 84.
195. *Foner S.* Colloque Intern. De Magnetisme de Grenoble, 1958.
196. *Fourth H.P., Wanuiik P.W.* // Rev. Sci. Instr. 1956. V. 27. P. 195.
197. *Fowler C.A., Fryer E.M.* // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 552.
198. *Gertz M., Appl J.* // Phys. 1951. V. 22. P. 7.
199. *Gilat L., Nowik J.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1361.
200. *Gorter C.G., Haantjes J.* // Physica. 1952. V. 18. P. 285.
201. *Holley J.W., Silvera J.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 1226.
202. *Ito A., Ono K., Ishikawa Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1963. V. 18. P. 1465.
203. *Jacobs G.S.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 32. Suppl. P. 1289.
204. *Johnson F.M., Nethercott A.H.* // Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 705.
205. *Kaplan T.A.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 329.
206. *Keffner F., Kittel C.* // Phys. Rev. 1952. V. 85. P. 329.
207. *Kittel C.* // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 565.
208. *Kondoh H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1960. V. 15. P. 1970.
209. *Langer H.K., Hammel E.F.* // Rev. Sci. Instr. 1957. V. 28. P. 875.
210. *Lesnik A.G.* // Phys. Status Solidi. 1969. V. 35. P. 959.
211. *Loudon R.* // Adv. Phys. 1968. V. 17. P. 243.
212. *Loudon R.* // Phys. Rev. 1968. V. 166. P. 514.
213. *Moriya T.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 39. P. 1042.
214. *Mössbauer R.L.* // Z. Phys. 1958. V. 151. P. 124.
215. *Nagamiya T.* // Progr. Theor. Phys. 1951. V. 6. P. 350.
216. *Neel L.* // Compt. Rend. 1936. V. 5. P. 232.
217. *Neel L.* // Ann. Phys. 1948. V. 3. P. 137.
218. *Neel L.* // Compt. Rend. 1956. V. 242. P. 1549, 1824.
219. *Nowik J., Ofer S.* // Phys. Rev. 1963. V. 132. P. 241.
220. *Nowik J., Ofer S.* // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 409.
221. *Ofer S., Segal E., Nowik J. et al.* // Phys. Rev. 1965. V. 137. P. 627.
222. *Ohlamann R.C., Tinkham M.* // Phys. Rev. 1961. V. 123. P. 425.

223. *Parcell E.M., Torrey H.C., Pound A.V.* // Phys. Rev. 1946. V. 69. P. 37.
224. *Pauli W.* // Naturwissenschaften. 1924. V. 12. P. 741.
225. *Pauthenet R.* // Ann. Phys. 1958. V. 3. P. 424.
226. *Poine T.O., Mendelson L.I., Luborsky F.E.* // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 1055.
227. *Poulis N.G., van den Handel J., Ubbink J., Poulis J.A., Gorber C.G.* // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 552.
228. *Rabi I., Millman S., Kasch P., Zacharias L.* // Phys. Rev. 1939. V. 55. P. 526.
229. *Reimer Ludwig* // Z. Naturforsch. 1956. V. 11a. P. 611.
230. *Richards R.L.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 850.
231. *Richards R.L.* // Phys. Rev. 1965. V. A138. P. 1769.
232. *Richards R.L.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 1500.
233. *Roth W.L.* // Phys. Rev. 1958. V. 110. P. 1333.
234. *Sawatsky G., Van der Wonde F., Morrish A.* // Phys. Lett. 1967. V. A25. P. 147.
235. *Schmidt T.* // Z. Phys. 1937. V. 106. P. 358.
236. *Schulz-Du Bois E., Scorvil H., Grasse R.W.* // Bell Syst. Tech. J. 1959. V. 38. P. 335.
237. *Sell D.D.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 1030.
238. *Shen I.R., Bloembergen N.* // Phys. Rev. 1966. V. 143. P. 372.
239. *Shull C.G., Smart S.* // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 1256.
240. *Shull C.G., Stranzer W.A., Vallan E.O.* // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 333.
241. *Tanabe I., Moriya T., Sugano S.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. P. 1023.
242. *Tanaka M., Mizoguchi T., Aiyama Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1963. V. 18. P. 1089.
243. *Trauble H., Boser O., Kronmuller H., Seeger A.* // Phys. Status Solidi. 1965. V. 10. P. 283.
244. *Van Groenou J.* // Proc. Intern. Conf. Magnet. — Nottingham, 1964.
245. *Van Loef J., Fraussen P.* // Phys. Lett. 1963. V. 7. P. 225.
246. *Wieringen van J., Rensen J.* // Z. Angew. Phys. 1966. V. 21. P. 69.
247. *Walson R., Freeman A.* // Phys. Rev. 1961. V. 123. P. 2027.
248. *Wertheim G.K., Remeika G.P.* // Phys. Lett. 1964. V. 10. P. 14.
249. *Wiedeman W., Zinn W., Angew Z.* // Phys. 1966. V. 20. P. 327.
250. *Wieringen van J.* // Phil. Tech. Rev. 1957. V. 19. P. 301.
251. *Wieser E., Meisel W., Kleinslück K.* // Phys. Status Solidi. 1966. V. 16. P. 127.
252. *Yafet G., Kittel C.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 290.
253. *Zinn W., Hufner S., Kalvius M. et al.* // Phys. 1964. V. 17. P. 147.

*БОРОВИК Евгений Станиславович*  
*ЕРЕМЕНКО Виктор Валентинович*  
*МИЛЬНЕР Абрам Соломонович*

## **ЛЕКЦИИ ПО МАГНЕТИЗМУ**

Редактор *О.А. Пенина*  
Оригинал-макет: *В.В. Худяков*

ЛР №071930 от 06.07.99. Подписано в печать 02.03.05.  
Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 32. Уч.-изд. л. 35,2. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»  
МАИК «Наука/Интерпериодика»  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90  
E-mail: [fizmat@maik.ru](mailto:fizmat@maik.ru), [fmlsale@maik.ru](mailto:fmlsale@maik.ru);  
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов  
в ОАО «Чебоксарская типография № 1»  
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 5-9221-0577-9



9 785922 105774