

Ю.М. Поплавко

ОСНОВЫ ФИЗИКИ  
МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ  
В КРИСТАЛЛАХ

КИЕВ • НТУУ «КПИ» • 2007

Ю.М. Поплавко

**ОСНОВЫ ФИЗИКИ МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ: Учебное пособие. — Киев: НТУУ «КПИ». 2004. — ...с. Ил. 72. Библ.: 9 назв.**

Данное учебное пособие предназначено для самостоятельной подготовки студентов по курсам «Физика твердого тела», а также «Материалы и компоненты электронной техники». В пособии рассмотрены основы современных представлений о физике магнетизма в аспекте применений магнитных свойств материалов в современной микроэлектронике и нанoeлектронике.

Рассматриваются различные физические механизмы диамагнетизма, парамагнетизма, ферромагнетизма, антиферромагнетизма и ферримагнетизма. Описаны основные магнитные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков. Особое внимание уделяется магнетизму в nano-структурных материалах в связи с их современными и перспективными применениями. В «Приложении» в упрощенном изложении рассматриваются разные аспекты квантово-механического подхода к описанию магнитных свойств кристаллов и наноматериалов.

Учебное пособие рассчитано на студентов, обучающихся по направлению 0908 – «Электроника». Может быть использовано также при подготовке магистров и аспирантов, специализирующихся в области электронного материаловедения.

*Рекомендовано к изданию в качестве учебного пособия Ученым советом факультета электроники НТУУ «КПИ»*

Р е ц е н з е н т ы :

канд. техн. наук, доцент В.И. Молчанов,  
канд. техн. наук, доцент В.И. Ильченко

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1. Введение.....	8
2. Магнитно-неупорядоченные вещества.....	18
2.1 Диамагнетизм.....	19
2.2 Парамагнетизм.....	24
2.3 Парамагнетизм: механизм Ланжевена-Кюри.....	26
2.4 Парамагнетизм металлов: механизм Паули.....	34
2.5 Заключение.....	41
3. Магнетики с дальним магнитным порядком.....	44
3.1 Ферромагнетизм.....	48
3.1.1. Физическая природа ферромагнетизма.....	49
3.1.2. Температурная зависимость магнитной проницаемости.....	54
3.1.3. Температурная зависимость спонтанной намагниченности.....	55
3.1.4. Теплоемкость ферромагнетиков.....	58
3.1.5 Доменная структура ферромагнетиков.....	60
3.1.6. Кривая намагничивания.....	64
3.1.7 Магнитный гистерезис.....	66
3.1.8. Анизотропия магнитных свойств.....	68
3.1.9 Магнитострикция и термострикция.....	69
3.1.10 Магнитокалорический эффект.....	73
3.2. Антиферромагнетизм.....	77
3.3. Ферримагнетизм.....	79
3.4. Ферриты на основе редкоземельных элементов.....	84
4. Магнитные полупроводники и диэлектрики.....	88
4.1. Магнитооптические явления.....	90
4.1.1. Основные оптические свойства кристаллов.....	92
4.1.2. Магнитооптические эффекты.....	96
4.2. Магнитные полупроводники.....	103
5. Нано-структурные магнитные материалы.....	110
5.1. Особенности нанофизики.....	110
5.2. Аморфные сплавы и спиновые стекла.....	118
5.2. Магнито жесткие и магнитомягкие наноматериалы.....	126
5.4. Динамические свойства наномагнитов.....	131

5.5. Магнитные частицы в нано-порах.....	135
5.6. Нанокуглеродные ферромагнетики.....	137
5.7. Гигантское и колоссальное магнитосопротивление.....	139
5.6. Ферромагнитные жидкости.....	147
6. Заключение.....	151
Приложение <i>Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма</i> .....	154
П.1. Частицы.....	155
П.1.1 Дуализм волна – частица.....	156
П.1.2 Электроны.....	160
П.1.3 Принцип неопределенности.....	164
П.1.4 Фотоны.....	168
П.1.5 Нуклоны.....	171
П.1.6 Атомы.....	174
П.1.7 Принцип Паули.....	179
П.1.8 Постоянная тонкой структуры.....	180
П.1.9 Спин.....	185
П.1.10 Заполнение электронных оболочек в атомах.....	190
П.2 Квазичастицы.....	195
П.2.1 Фононы.....	199
П.2.2 Магноны.....	214
П.3 Заключение.....	218
ЛИТЕРАТУРА.....	226

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время не только учебная, но даже монографическая литература не успевает за быстрым развитием электронного материаловедения и информационных технологий. Электроника в настоящее время в основном уже превратилась в микроэлектронику, а микроэлектроника активно дополняется методами, технологиями и приборами наноэлектроники. Углублению и расширению знаний о физических свойствах и перспективах применения новых материалов способствуют современные высокоточные методы исследования и развитие вычислительных методов с применением мощных ЭВМ. Широко применяются тщательно контролируемые тонкие физические технологии (High technique). В эти научно-техническое направление производятся огромные инвестиции, что способствует быстрому прогрессу.

Учебный курс «Физика твердого тела» и связанного с ним курс «Материалы и компоненты электронной техники» являются одними из основных учебных курсов для бакалавров электроники. Однако в настоящее время практически полностью отсутствует учебная литература в этих областях, изданная на Украине. Изданные ранее в СССР учебники относятся, в основном, к периоду семидесятых и восьмидесятых годов, так что в них не отражены современные достижения и тенденции в области электронного материаловедения.

Существующие в мировой литературе монографии и учебники в большинстве своем изданы на английском языке и отчасти – на русском языке. Англоязычная литература дорога и практически недоступна; книги и научные обзоры, изданные в России, также являются редкостью, что затрудняет самостоятельную работу студентов. Несколько десятков специальных терминов, появившихся недавно в современном физическом материаловедении, еще не утвердились в украинском языке, так что первое издание данного учебного пособия целесообразно осуществить на русском языке. Более того, иностранные студен-

ты, обучаемые в украинских технических университетах, в настоящее время нуждаются в именно русскоязычных учебниках. Поэтому первое издание данного учебного пособия целесообразно издать на русском языке.

Данное учебное пособие состоит из введения, четырех глав, заключения и Приложения. В *первой* главе в традиционном стиле рассматриваются неупорядоченные и слабоупорядоченные магнетики и, в связи этим, кратко изложены физические основы «слабого магнетизма» - диамагнетизма и парамагнетизма. Включены также современные данные об особенном диамагнетизме в фуллеренах и полуметаллах, а также об особенностях парамагнетизма в соединениях редкоземельных элементов.

*Вторая* глава посвящена физическим основам более важных для технических применений «сильных магнетиков» – магнитно-упорядоченным структурам ферромагнетиков и ферримагнетиков. Кроме традиционного изложения физики магнетизма обсуждаются современные достижения в области магнитострикции и термострикции, недавно открытый гигантский магнитокалорический эффект в соединениях редкоземельных элементов и др.

*Третья и четвертая* главы учебного пособия посвящены преимущественно современным научно-техническим достижениям в области магнитных эффектов и материалов, что практически не находило пока отражения в доступной на Украине учебной литературе. Это касается новых эффектов в магнитных полупроводниках и в магнитооптике, но в основном – свойств наноструктурных магнитных материалов (магнитные стекла, суперпарамагнетизм, гигантские эффекты, суперсильные коэрцитивные поля и т.п.).

Большинство электрических и электронных приборов основано на принципе управления токами электронов, а их движение рассматриваются как движения частиц, подчиняющихся законам классической физики. В сравнении с атомными размерами устройства традиционной электроники достаточно велики, однако в последние годы наблюдаются большие успехи в области нанотехнологий, где характерные размеры

компонентов оказываются сопоставимыми с размерами молекул или с де-бройлевской длиной волны электрона. В этих условиях, с одной стороны, необходимо учитывать законы квантовой механики, а с другой стороны, возникают новые возможности создания перспективных приборов и устройств электронной техники. Одна из этих возможностей связана с тем, что электрон обладает спином – собственным магнитным моментом. При этом электрон может находиться в двух спиновых состояниях, которыми можно кодировать биты информации. В перспективе управление спиновыми состояниями электронов позволило бы создать компьютерные компоненты с большим быстродействием, малым энергопотреблением и большой информационной емкостью. Раздел электроники, в котором при создании электронных приборов и устройств наряду с зарядом электрона используется его спин, получил название спиновой электроники, или «спинтроники». Быстрое развитие нанoeлектроники служит основой качественно нового этапа в разработке новейших информационных технологий, новых средств диагностики и связи.

Учебное пособие снабжено *Приложением*, в котором на элементарном уровне изложены те основные идеи квантовой физики, которые необходимы для более глубокого понимания магнетизма в кристаллах.

## 1. Введение.

В электронных устройствах используется главным образом свойство электронов иметь высоко подвижный **электрический заряд**, который позволяет управлять движением электронов (электрическим током), посредством, например, электрического поля. Это позволяет использовать термин «электроника», соответствующий применению множества эффектов, обусловленных переносом заряда. Однако другим фундаментальным свойством электрона является **спиновый магнитный момент**, а в электронах, связанных в атомах, ионах и молекулах – **орбитальный магнитный момент**. Это дает возможность управлять электронными устройствами путем изменения магнитного поля, что находит отражение в термине «магнитоэлектроника».

Магнетизм – это особая форма физического взаимодействия между *движущимися* электрическими зарядами или между телами с существующим магнитным моментом. Передача магнитного взаимодействия осуществляется *магнитным полем*.

Между магнитным и электрическим полями нет полной симметрии. Как известно, источниками электрического поля являются электрические заряды, однако аналогичные "магнитные заряды" в природе не обнаружены. Поэтому источником магнитного поля является только *движущиеся* электрические заряды. Только такие заряды создают магнитный момент, представляемый иначе **магнитным диполем**.

Для количественного описания магнитных явлений в твердых телах вводятся аксиальные векторы: вектор напряженности магнитного поля **H**, вектор магнитной индукции **B** и вектор намагниченности **J**.

**Напряженность** магнитного поля **H**, определяемая на расстоянии *a* от проводника, по которому протекает ток **I**, равна:  $H = I/2\pi a$ ; что и определяет размерность напряженности:  $[H] = \text{А/м}$ . Таким образом, напряженность магнитного поля *не зависит от магнитных свойств среды*. (В центре кругового тока – витка с радиусом R – напряженность  $H = I/2R$ ).

**Магнитная индукция  $\mathbf{B}$**  – основная характеристика магнитного поля в веществе – представляет собой среднее значение суммарной напряженности микроскопических магнитных полей, создаваемых отдельными электронами и другими элементарными частицами. В вакууме величина  $\mathbf{B}$  определяется только величиной напряженности поля:  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ . Параметр «размерности»  $\mu_0 = 1,25 \cdot 10^{-7}$  Гн/м необходим для описания магнетизма в системе единиц СИ. Размерность магнитной индукции в системе СИ:  $[\mathbf{B}] = \text{Т}$  (тесла), а в системе СГС  $[\mathbf{B}] = \text{Гс}$  (гаусс);  $1 \text{ Т} = 10^4 \text{ Гс}$ .

**Магнитный момент  $\mathbf{M}$**  – одна из важных характеристик магнитных свойств тела. Источником магнетизма, как указывалось выше, являются как макро-, так и микроскопические токи. Вектор магнитного момента записывается по аналогии с электрическим дипольным моментом, только имеются в виду не электрические диполи, а магнитные (образованные токами в замкнутых контурах). Магнитный момент имеет размерность  $[\mathbf{M}] = \text{А/м}^3 = \text{Вб} \cdot \text{м}$  (вебер-метр) и является суммой всех элементарных магнитных откликов, индуцированных в веществе под действием магнитного поля, или же образующихся спонтанно.

**Намагниченность  $\mathbf{J}$**  представляет собой плотность магнитного момента  $\mathbf{M}$ , т. е. магнитный момент единицы объема  $V$  вещества:  $\mathbf{J} = \mathbf{M}/V$ . Это – макроскопическая характеристика магнитного состояния тела. В системе СИ размерность  $\mathbf{J}$  совпадает с размерностью напряженности поля:  $[\mathbf{J}] = \text{А/м} = \text{Вб/м}^2$ , и представляет собой такую намагниченность, при которой  $1 \text{ м}^3$  вещества обладает магнитным моментом  $1 \text{ А/м}^3$ .

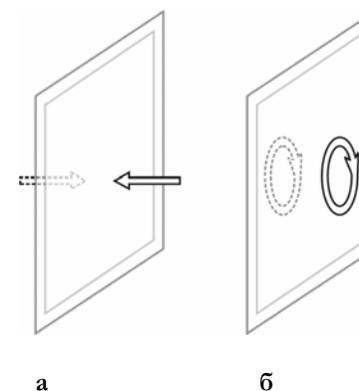
По *формальной* аналогии с электрическими векторами  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}$  магнитные векторы связывают материальные тензоры второго ранга – *магнитная проницаемость*  $\mu$  и *магнитная восприимчивость*  $\chi$ :

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \mu_0 \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{J}, \\ \mathbf{J} &= \mu_0 \chi \mathbf{H}, \\ \mu &= 1 + \chi.\end{aligned}$$

Как магнитная проницаемость, так и магнитная восприимчивость – относительные величины, т.е. безразмерные. В вакууме относительная магнитная проницаемость  $\mu = 1$ , поскольку

при отсутствии вещества магнитная восприимчивость равна нулю:  $\chi = 0$ . Точно также относительная диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon = 1$  и диэлектрическая восприимчивость при отсутствии вещества  $\chi = 0$ .

Однако аналогия между электрическими и магнитными явлениями является чисто формальной. Это следует, например, из рис.1, где сравниваются электрический диполь и магнитный диполь.



**Рис. 1. Зеркальное отражение: а – от электрического диполя; б – от магнитного диполя.**

*Электрический диполь* представляет собой систему двух разделенных в пространстве электрических зарядов, одинаковых по величине и противоположных по знаку. Условно электрический диполь может быть обозначен стрелкой (полярным вектором). *Магнитный диполь* образован движением электрических зарядов и условно может быть представлен круговым электрическим током; он является аксиальным вектором.

Для обоих диполей потенциал электрического (магнитного) поля уменьшается с расстоянием как  $1/r^2$ . Однако на этом их сходство кончается. Существенное различие между диполями можно увидеть, отразив их в зеркале, рис. 1. При этом электрический диполь изменяет свое направление на обратное, а магнитный диполь свое направление сохраняет. Напротив, при операции, называемой «инверсией времени» (при которой мыс-

ленно ход времени изменяется на обратный), электрический диполь не изменится, а магнитный диполь изменит свой знак на противоположный, поскольку порождающие его движущиеся заряды при инверсии времени должны были бы двигаться в противоположном направлении.

В макроскопическом случае «магнитным диполем» является замкнутый контур электрического тока в проводниках или полупроводниках. При микроскопических процессах причиной магнитных свойств вещества являются внутренние («скрытые») формы движения электрических зарядов, которые можно описать только в квантовой механике. Считается, что микроскопический магнитный диполь создается:

- *изменением* орбитального момента электронной оболочки атома (иона, молекулы);
- *наличием «собственного вращения»* = *спина* самих электронов;
- *наличием орбитального момента* количества движения, обусловленного движением электронов вокруг ядра.

Как будет показано далее, первое обстоятельство приводит к диамагнитной составляющей намагниченности, а второе и третье – к образованию парамагнитной и ферромагнитной составляющей намагниченности.

В качестве примера рассмотрим простые атомы. В основном состоянии *атома водорода* (в  $1s$ -состоянии) орбитальный момент равен нулю, так что магнитный момент обусловлен, главным образом, спином электрона, который параллелен слабому индуцированному диамагнитному моменту. В *атоме гелия* (в состоянии  $1s^2$ ) как спиновый, так и орбитальный моменты равны нулю и возможен, таким образом, лишь индуцированный момент. Следует отметить, что у любого атома, иона или молекулы с заполненными электронными оболочками и спиновый, и орбитальный моменты равны нулю; неравенство их нулю обычно связано с *незаполненными* электронными оболочками.

Таким образом, в атомных масштабах для электронов имеются два типа «микроскопического тока» – орбитальные, связанные с переносом центра тяжести электронов в атоме, и

спиновые, связанные с внутриатомным (ионным, молекулярным) движением электронов. Соответственно, характеристикой магнетизма является *орбитальный* и *спиновый* магнитные моменты электронов.

Протоны и нейтроны также обладают магнитными моментами, но ядерный магнетизм крайне мал ( $10^{-3}$ ) по сравнению с электронным магнетизмом, так как магнитные моменты обратно пропорциональны массам частиц. Дело в том, что магнитный момент частицы обратно пропорционален её массе, и поэтому магнитные свойства в основном определяются электронами, так как электрон примерно на три порядка легче самого лёгкого атомного ядра – протона. Тем не менее, в отдельных случаях, – редких, но важных для специальных исследований и применений в физике, химии и биологии – ядерный магнетизм представляет интерес. Прежде всего, это проявление важного для исследований эффекта ЯМР – ядерного магнитного резонанса; кроме того, размагничивание ядер применяется для получения глубокого охлаждения и сверхнизких температур.

Энергия магнитного взаимодействия микроскопических частиц, будучи меньшей, чем энергия их электрического взаимодействия, является все же весьма большой. Так как любая стабильная система *стремится к минимуму энергии*, то в веществах собственные магнитные моменты в большинстве случаев оказываются скомпенсированными. Например, в электронном спектре кристалла электроны стремятся занять самые низкие из возможных уровней энергии, причем на каждом уровне располагаются *по два электрона с противоположным значением спина* (принцип Паули). В итоге спиновые магнитные моменты для полностью заполненной орбитали (с 2-мя, 6-ю, 10-ю, 14-ю электронами) полностью скомпенсированы. Электронные орбитали атомов и молекул вещества обычно заполняются («самоорганизуются») с четным числом электронов при возможно полной компенсации магнитного момента (заполненные  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - оболочки содержат соответственно 2, 6, 10, 14 электронов соответственно). Тем не менее, в редких (но весьма важных) исключениях в стабильных но незаполненных  $d$ - и  $f$ - оболочках атомов могут находиться

электроны с нескомпенсированным спиновым магнитным моментом.

В девятнадцатом веке Фарадеем были установлены два основных эффекта воздействия внешнего магнитного поля на вещества.

**Во-первых**, в соответствии с законом электромагнитной индукции, внешнее магнитное поле **всегда** создаёт в веществе такой индукционный электрический ток, магнитное поле которого направлено **против** начального поля. Таким образом, в веществе всегда возникает создаваемый внешним полем магнитный момент, направленный противоположно внешнему полю. Фарадей определил этот эффект как **диамагнетизм**. Приставка «диа-» означает «расхождение» силовых линий магнитного поля. Магнитное поле стремится «огнуть» диамагнетик (рис. 2а). Диамагнетик *отталкивается от любых полюсов постоянного магнита* и выталкивается из неоднородного магнитного поля (однако, с небольшой силой, поскольку эффект обычно является слабым).

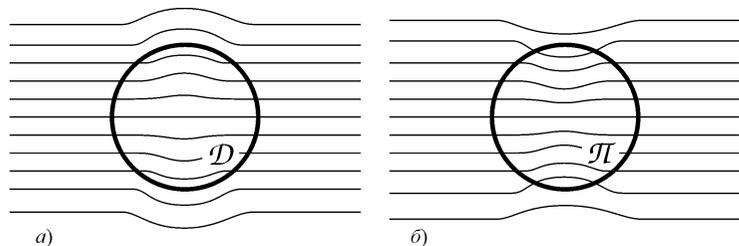


Рис. 2. Поведение диамагнетика (D) и парамагнетика (П) в магнитном поле

**Во-вторых**, если атом изначально обладает отличным от нуля магнитным моментом (или спиновым, или орбитальным, или и тем, и другим), то внешнее магнитное поле будет стремиться ориентировать его **вдоль** своего направления. В результате возникает параллельный внешнему полю магнитный момент, который был назван Фарадеем **парамагнитным**. Приставка «пара-» означает «согласованность» с силовыми линиями магнитного поля, которые имеют тенденцию в парамагнетике концентрироваться. Магнитное поле как бы «втягивается» в парамагнетик (рис. 2б). Парамагнетики *притягиваются к любым по-*

*люсам постоянного магнита*. Поскольку явление диамагнетизма существует всегда, то такое притяжение указывает на преобладание парамагнетизма над диамагнетизмом в данном веществе.

Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля ( $J = \mu_0 \chi H$ ) для некоторых типичных случаев показана на рис. 3. Индуцированный в веществе внешним полем магнитный момент может быть как положительным, так и отрицательным. На рис. 3а сравнивается зависимость индуцированной магнитным полем намагниченности диа- и парамагнетиков. Для этих слабых магнетиков для получения заметного эффекта нужны большие поля (сотни эрстед).

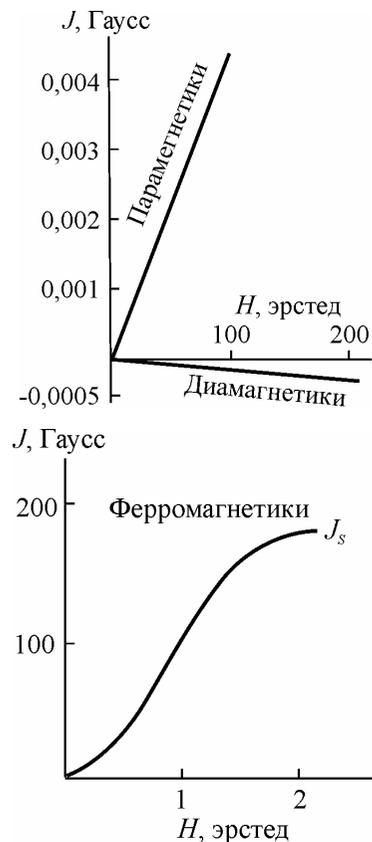


Рис. 3. Зависимость индуцированного магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля: а – диа- и парамагнетики, б – ферромагнетик

Существенное влияние на магнитные свойства вещества могут оказать также **внутренние взаимодействия** (как электрической, так и магнитной природы) между частицами - носителями магнитного момента (атомами, ионами, молекулами). Благодаря этим взаимодействиям иногда оказывается энергетически выгоднее ситуация, при которой в веществе существует **самопроизвольная** (существующая в отсутствии внешнего магнитного поля) упорядоченность в ориентации магнитных моментов частиц: атомный магнитный порядок. В этих ситуациях обычно говорят о **сильном магнетизме**. На рис. 3,б показана зависимость индуцированной намагниченности ферромагнетика от магнитного поля. В этом случае уже при напряженности поля в несколько эрстед намагниченность оказывается в тысячи раз большей, чем в диа- и парамагнетиках.

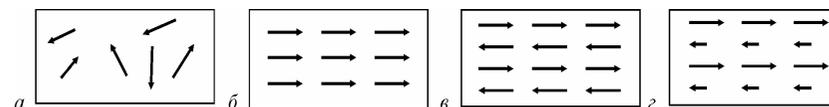


Рис. 4. Схемы упорядочивания магнитных моментов отдельных атомов, составляющих: а - парамагнетик, б - ферромагнетик, в - антиферромагнетик и г - ферримагнетик

В диамагнетиках собственные магнитные моменты отсутствуют – намагничение индуцируется внешним полем. Парамагнетизм обязан именно существованию собственных магнитных моментов, но они в отсутствие магнитного поля не упорядочены, как показано на рис. 4,а. Намагничение в парамагнетиках, как и в диамагнетиках, индуцируется внешним магнитным полем (рис. 3,а), но путем ориентации уже существующих собственных магнитных моментов.

В ряде случаев магнитная структура твердого тела характеризуется разного вида самопроизвольным (спонтанным) упорядочением. Кристаллы и поликристаллы, в которых собственные атомные магнитные моменты ориентированы параллельно друг другу, называются **ферромагнетиками**, рис. 4,б. Соответственно, **антиферромагнетиками** называются вещества, в которых соседние атомные магнитные моменты расположены антипараллельно, рис. 4,в. Антиферромагнетизм и ферромагнетизм могут сосуществовать в одном кристалле – это означает, что антиферромагнитная компенсация атомных магнитных моментов оказывается неполной, рис. 4,г. Такой важный для технических применений случай магнетизма называют **ферримагнетизмом**, а соответствующие вещества – **ферритами**. Кроме сравнительно простых коллинеарных ферро- и антиферро- и ферримагнитных атомных структур, показанных на рис. 4,б,в,г, наблюдаются и более сложные – не-коллинеарные магнитные структуры (винтовые, треугольные и др.).

Таким образом, магнитные свойства вещества можно условно разделить на **слабый магнетизм** (диамагнетизм, пара-

магнетизм), и **сильный магнетизм** (ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм).

Следует отметить, что имеет место существенное отличие намагничивания вещества от его *электрической поляризации*. При электрической поляризации диэлектриков **всегда статическое** значение диэлектрической восприимчивости  $\epsilon$  положительная величина ( $\epsilon > 0$ ), и поэтому  $\epsilon > 1$ . Однако при намагничивании вещества, в зависимости от природы магнетизма, величина *статической* магнитной восприимчивости  $\chi$  может быть как положительной, так и отрицательной. Поэтому в веществах **величина  $\mu$  может быть как больше 1, так и меньше 1**. Сверхпроводники (в которых удельное электрическое сопротивление  $\rho=0$ ) характеризуются также величиной  $\mu=0$ , являясь как бы «идеальными диамагнетиками».

Сложность атомной структуры веществ, построенных из огромного числа разнообразных частиц, приводит к практически неисчерпаемому разнообразию их магнитных свойств. При рассмотрении твердых тел в магнитном поле для них употребляют общий термин **«магнетики»**. Взаимосвязь магнитных свойств веществ с их немагнитными свойствами (электрическими, механическими, оптическими и т. д.) позволяет использовать исследования магнитных свойств как источник информации о внутренней структуре микрочастиц и тел макроскопических размеров.

## 2. Магнитно-неупорядоченные вещества

По характеру взаимодействия с магнитным полем и по внутренней *магнитной структуре* вещества подразделяются на магнитно-упорядоченные и магнитно-неупорядоченные. В первых из них магнитные свойства проявляются сильно, что обуславливает широкое применение этих «магнетиков» в технике. В рассматриваемых ниже магнитно-неупорядоченных твердых телах магнетизм слабый – с трудом регистрируется экспериментально. Термины «слабый» и «сильный» магнетизм условны и приводятся здесь в «инженерном» понимании этих явлений. В самом деле, в «слабых» магнетиках относительная магнитная проницаемость  $\mu \approx 1$ , то есть, мало отличается от вакуума где  $\mu = 1$  (в то же время в «сильных» магнетиках величина  $\mu$  велика и очень велика - иногда достигает сотен тысяч). Для большинства инженерных расчетов, связанных с распространением (замедлением, поглощением) электромагнитных волн в кристаллах (в технике СВЧ, например) со «слабым» магнетизмом можно не считаться, полагая для диа- и парамагнетиков магнитную проницаемость  $\mu = 1$ , как и вакууме.

В криогенной технике, однако, именно благодаря «слабому» парамагнетизму можно получать сверхнизкие температуры. Точно также в технике физических экспериментов (и в медицине) методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) являются важнейшими методами исследования и диагностики, хотя и используется при этом «слабый» магнетизм.

## 2.1 Диамагнетизм

На рис. 5 приводится температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  для разных проявлений «слабого» магнетизма. Электрон, движущийся по замкнутой орбите, под влиянием внешнего магнитного поля изменяет свою траекторию так, что траектория его движения становится спиралевидной. С этим явлением связан *диамагнетизм*. По классическим представлениям физическая природа диамагнетизма заключается в возникновении индуцированных внешним магнитным полем незатухающих вихревых микроскопических токов - вследствие спиралевидного вращения электронов по замкнутым орбитам с меняющейся угловой скоростью.

Диамагнетизм обычно представляет собой весьма слабый отклик вещества на приложенное извне магнитное поле: магнитная восприимчивость при проявлении диамагнетизма невелика:  $\chi = - (10^{-5} - 10^{-6})$ . Знак «-» свидетельствует о том, что при диамагнетизме индуцированный магнитный момент направлен *навстречу* приложенному полю  $\mathbf{H}$  и поэтому диамагнетизм *ослабляет* магнитную индукцию  $\mathbf{B}$  в веществе по сравнению с индукцией в вакууме. Как уже указывалось выше в связи с рис. 2, диамагнетик как бы «выталкивает» из себя магнитное поле. Однако в большинстве случаев диамагнетизм очень невелик (практически незначителен), и  $\mu = 0,99999... \approx 1$ , как и в вакууме.

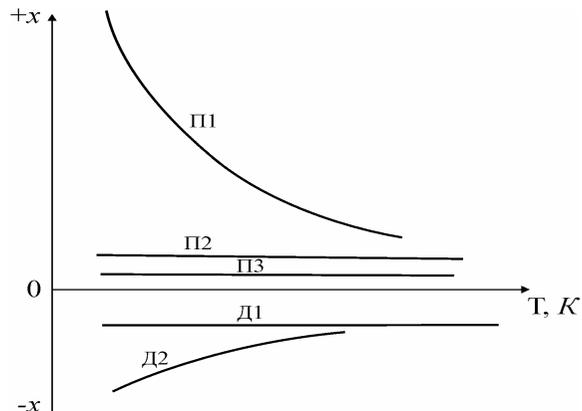


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в случае «слабого» магнетизма: П1 – ланжевеновский парамагнетик с  $\chi(T)$  изменяющейся по закону Кюри; П2 – парамагнетизм в металлах; П3 – Ван-Флековский парамагнетизм; Д1 – диамагнетизм; Д2 – диамагнетизм в фуллеритах и нанотрубках.

Общим механизмом намагничивания для *всех* веществ является *Ларморовский диамагнетизм*, возникающий за счет прецессии электронных орбиталей атомов, ионов, молекул (механизм Ланжевена). Такая прецессия во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  происходит *всегда* – как проявление фундаментальных свойств движущихся по орбите электронов (теорема Лармора, рис. 6).

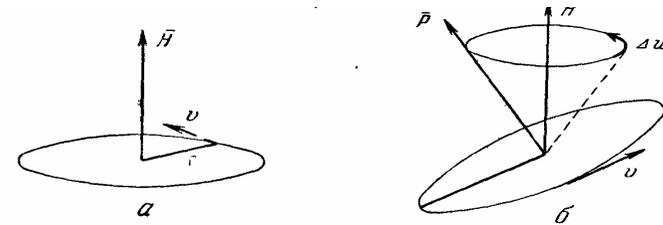


Рис. 6. Ларморовская прецессия электронной орбиты в магнитном поле, приводящая к диамагнетизму.

а - орбита электрона перпендикулярна магнитному полю; в этом поле возникает торможение – круговая частота обращения электрона  $\omega$  уменьшается на величину  $\Delta\omega$ ;

б - если в общем случае орбита наклонена к полю, то действие магнитного поля вызовет прецессию орбиты. Нормаль к плоскости орбиты будет описывать конус вокруг вектора магнитного поля  $\mathbf{H}$  с постоянной угловой скоростью прецессии.

Таким образом, диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов, которое происходит как в атомах, так и в ионах (где орбитальное движение совершают электроны атомных остовов). Диамагнетизм обусловлен небольшим торможением угловой скорости орбитального движения при введении атома в магнитное поле. Этот эффект можно объяснить,

исходя из следующих общих соображений. Движение электрона по орбите можно рассматривать как замкнутый ток. При внесении контура с током в магнитное поле, как следует из закона электромагнитной индукции Фарадея, в контуре возникает добавочная электродвижущая сила. В результате сила тока в контуре изменится, и появится дополнительный магнитный момент. Согласно принципу Лс-Шателье, этот момент направлен так, чтобы противодействовать внешнему полю, вызывающему индукцию. Это значит, что индуцированный момент направлен против поля, что, по определению, является основным признаком диамагнетика. Из принципа Ле-Шателье также следует, что диамагнетик должен выталкиваться из магнитного поля.

Поскольку электронные оболочки атомов и ионов практически не зависят от температурных колебаний кристаллической решетки, то и диамагнитная восприимчивость, оставаясь отрицательной, слабо изменяется с температурой, рис. 5, кривая Д1. В этом смысле диамагнетизм, наведенный внешним магнитным полем  $H$ , напоминает электрическую поляризацию смещения электронных орбиталей, индуцированную внешним электрическим полем  $E$ . В самом деле, диэлектрическая восприимчивость  $\chi_{эл}$  при электронной поляризации также практически не изменяется с температурой, но при этом является (в отличие от диамагнитной восприимчивости  $\chi$ ) величиной положительной и весьма немалой. Для различных кристаллов:  $\chi_{эл} = 0,8 - 3$ , так что  $\epsilon_{эл} = 1,8 - 4$ , существенно отличаясь от вакуума ( $\epsilon = 1$ ).

В металлах имеет место и иной вид диамагнетизма (механизм Ландау). Он связан с квантованием движения «свободных» электронов проводимости в магнитном поле и тоже характеризуется малой величиной магнитной восприимчивости ( $\chi \sim -10^{-5}$ ). Кроме механизмов Ланжевена и Ландау известны и другие виды диамагнетизма, которые здесь не рассматриваются.

К веществам с диамагнитными свойствами относятся:

- все вещества, атомы ионы или молекулы которых не имеют собственного результирующего магнитного момента;

- органические соединения с неполярной связью, в которых молекулы или радикалы либо не имеют магнитного момента, либо парамагнитный эффект в них подавлен диамагнитным; у этих соединений  $\chi \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  и обладает заметной анизотропией;
- кристаллические вещества, в том числе некоторые металлы (Zn, Au, Hg и др.), сплавы металлов и химические соединения с преобладанием диамагнетизма в ионных остовах (ионы, подобные атомам инертных газов:  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Cl^-$  и т. п.).

Следовательно, диамагнетизм присущ всем веществам, но является преобладающим видом магнетизма в веществах с заполненными электронными оболочками (многие диэлектрики, полупроводники, некоторые металлы). Например, для кристаллов германия  $\chi = -8 \cdot 10^{-6}$ , для кремния  $\chi = -3 \cdot 10^{-6}$ , для меди  $\chi = -6 \cdot 10^{-6}$ , для серебра  $\chi = -22 \cdot 10^{-6}$ , для золота  $\chi = -30 \cdot 10^{-6}$ .

Существуют, однако, твердые тела, в которых диамагнетизм проявляется сравнительно сильно – висмут, сурьма, графит и другие «полуметаллы». Например, для висмута магнитная восприимчивость не только велика, но и анизотропна:  $\chi_a = -220 \cdot 10^{-6}$  и  $\chi_c = -310 \cdot 10^{-6}$ , причем величина разности  $\chi_a - \chi_c$  периодически изменяется в зависимости от напряженности поля  $H$  (эффект Ван-Альфена). Повышенная величина отрицательной магнитной восприимчивости ( $-\chi$ ) отмечается не только в графите, но и в других (недавно открытых) модификациях углерода – в фуллеренах и в углеродных нанотрубках. При этом величина  $-\chi$  значительно возрастает при понижении абсолютной температуры (рис. 5, кривая Д2).

Усиление диамагнетизма в полуметаллах может свидетельствовать о тенденции кристалла к переходу в «сверхпроводящее состояние». В самом деле, поскольку сверхпроводник *полностью* выталкивает из себя магнитное поле (т.е., в нем  $\mu = 0$ ), то и магнитной восприимчивости сверхпроводника можно приписать значение  $\chi = -1$ . Такое поведение сверхпроводников обусловлено электрическими токами, протекающими в тонком

поверхностном слое (толщиной около  $10^{-5}$  см). Эти токи экранируют толщу сверхпроводника от внешних магнитных полей, и поэтому в массивном сверхпроводнике магнитное поле равно нулю. Кроме сверхпроводников, известны и другие случаи «гигантского» диамагнетизма в кристаллах.

Таким образом, относительно слабый эффект диамагнетизма *присутствует во всех веществах*, но при наличии более сильного эффекта – парамагнетизма (который обычно характеризуется гораздо большей магнитной восприимчивостью) суммарная магнитная восприимчивость оказывается положительной ( $\chi > 0$ ), и такие вещества относят к *парамагнетикам*.

## 2.2 Парамагнетизм

Парамагнетизм характерен для тех веществ, частицы которых (атомы, молекулы, ионы, атомные ядра) обладают собственным магнитным моментом, но в отсутствии внешнего поля эти моменты **ориентированы хаотически**, так что в целом намагниченность отсутствует ( $J = 0$ ). При приложении внешнего магнитного поля  $H$  магнитные моменты атомов парамагнетика ориентируются преимущественно по направлению поля, причем с ростом интенсивности приложенного поля намагниченность парамагнетиков первоначально линейно возрастает:  $J = \chi H$  (рис. 3,а и рис. 7).

Если внешнее магнитное поле становится достаточно большим, то практически все магнитные моменты парамагнитных частиц ориентируются строго по полю. Поэтому зависимость  $J(H)$  становится нелинейной, в результате чего наблюдается *магнитное насыщение*, показанное на рис. 7. По величине магнитного момента насыщения и при известной концентрации парамагнитных частиц можно определить величину их магнитного момента. Магнитная восприимчивость для парамагнетиков положительна, и обычно заключена в пределах  $\chi \sim 10^{-5} - 10^{-2}$ . Это означает, что в парамагнетиках величина магнитной проницаемости  $\mu > 1$  (в отличие от диамагнетиков, где  $\mu < 1$ ).

Существование в атомах или ионах магнитных моментов, обуславливающих парамагнетизм веществ, может быть связано как со спиновым моментом самих электронов (спиновый парамагнетизм), так и с движением электронов в оболочке атома (орбитальный парамагнетизм).

Следует отметить, что и магнитные моменты ядер атомов приводят к *ядерному парамагнетизму*, но, как уже отмечалось выше, этот эффект гораздо слабее электронного. Дело в том, что магнитный момент частицы тем меньше, чем больше ее масса. В результате суммарные магнитные моменты атомов, ионов, молекул создаются в основном их электронами, чьи моменты тысячи раз превосходят магнитные моменты атомных ядер.

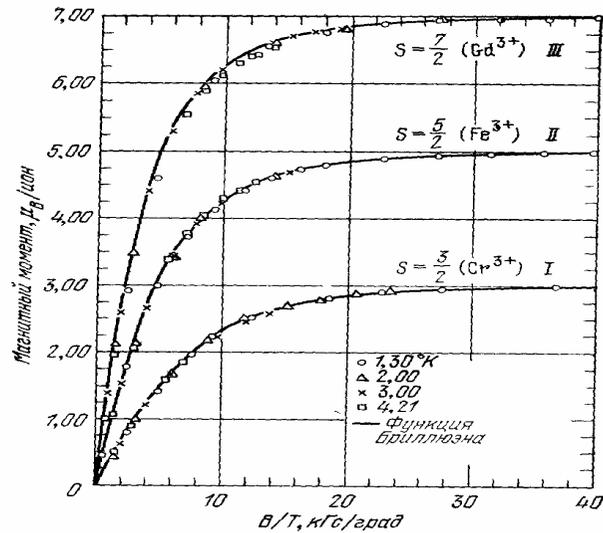


Рис. 7. Нелинейность и “насыщение” магнитного момента в парамагнетиках в сильном магнитном поле: I — хромо-калиевые квасцы, II — железо-аммониевые квасцы, III — сульфат гадолиния

Различают несколько механизмов электронного парамагнетизма атомов. На рис. 5 показана температурная зависимость парамагнитной восприимчивости только для трех наиболее важных механизмов. В одном случае, в соответствии с механизмом Ланжевена – Кюри, парамагнитная восприимчивость возрастает при охлаждении кристалла по закону Кюри:  $\chi \sim K/T$ . В другом случае, характерном для некоторых металлов, парамагнитная восприимчивость превосходит диамагнитную, но практически не зависит от температуры (механизм Паули). Третий случай – парамагнетизм Ван Флека – характерен для некоторых молекулярных соединений; в этом случае магнитная восприимчивость  $\chi$  невелика и от температуры практически не зависит.

### 2.3 Парамагнетизм: механизм Ланжевена-Кюри

Причиной существования собственных магнитных моментов атомов и ионов являются, в первую очередь, спиновые моменты электронов, не скомпенсированные в незаполненных *d*- или *f*-орбиталях.

Например, в переходных металлах, перечисленных в табл. 1, магнитные моменты могут давать *3d*-электроны в *M*-оболочке атомов этих элементов. Для простоты в таблице рассматриваются лишь свободные атомы, но приведенные рассуждения можно распространить и на твердые тела, в  $1 \text{ см}^3$  которых содержится около  $10^{23}$  атомов.

Таблица 1. Электронное строение атомов с *d*-орбиталями

Элемент		<i>K</i> ( <i>n</i> = 1)	<i>L</i> ( <i>n</i> = 2)		<i>M</i> ( <i>n</i> = 3)		<i>N</i> ( <i>n</i> = 4)		
Символ	Атомный номер	1s	2s	2p	3s	$3d$	3d	4s	4p
		2	8	18					
<b>K</b>	19	2	2	6	2	6		1	
<b>Ca</b>	20	2	2	6	2	6		2	
<b>Sc</b>	21	2	2	6	2	6	1	2	
<b>Ti</b>	22	2	2	6	2	6	2	2	
<b>V</b>	23	2	2	6	2	6	3	2	
<b>Cr</b>	24	2	2	6	2	6	5	1	
<b>Mn</b>	25	2	2	6	2	6	5	2	
<b>Fe</b>	26	2	2	6	2	6	6	2	
<b>Co</b>	27	2	2	6	2	6	7	2	
<b>Ni</b>	28	2	2	6	2	6	8	2	
<b>Cu</b>	29	2	2	6	2	6	10	1	
<b>Zn</b>	30	2	2	6	2	6	10	2	

Из табл. 1 следует, что в атомах калия и кальция *d*-орбиталь не содержит электронов, а в атомах Си и Zn эта орбиталь полностью заполнена (спиновые магнитные моменты электронов попарно скомпенсированы). Это означает, что атомы K, Ca, Cu и Zn не парамагнитны. В остальных перечисленных в

табл. 1 атомах  $d$ -орбиталь не заполнена. Точные расчеты вероятности распределения  $3d$ -электронов является сложными, однако важные следствия из распределения этих электронов могут быть выражены правилами Хунда, согласно которым  $3d$ -электроны обладают тенденцией располагаться соответственно их магнитным спинам.

Правила Хунда в применении к электронам электронной оболочки того или иного атома определяют характер заполнения электронами энергетических уровней в атоме и утверждают, что для основного состояния должны выполняться следующие требования:

1. Максимальное значение полного спина  $S$  должно согласовываться с принципом Паули.
2. Максимальное значение орбитального момента количества движения  $L$  (орбитального углового момента) согласуется со значением  $S$ .
3. Значение полного момента количества движения  $J$  (полного углового момента) равно  $|L - S|$ , если оболочка заполнена электронами менее чем наполовину, и  $L + S$ , если оболочка заполнена электронами более чем наполовину. (Когда в оболочке заполнена ровно половина мест, применение первого правила приводит к  $L = 0$  и, следовательно, к равенству  $J = S$ .)

В основе первого правила Хунда лежит принцип Паули и кулоновское отталкивание между электронами. Принцип Паули не допускает, чтобы в одном и том же месте в данный момент времени оказались два электрона с одинаковыми направлениями спинов. Таким образом, электроны с одним и тем же направлением спина разделены в пространстве, и при этом разделены значительно по сравнению с электронами противоположных направлений спина. Вследствие кулоновского взаимодействия энергия электронов с одинаковыми направлениями спина понижается. Таким образом, средняя потенциальная энергия параллельно ориентированных спинов оказывается меньше, чем антипараллельных.

Примером может служить ион  $Mn^{2+}$ . У этого иона в  $3d$ -оболочке имеется пять электронов, следовательно, она заполнена ровно наполовину. Спины этих электронов все могут

быть параллельными (однонаправленными), если электроны занимают различные состояния, т.е. если имеется точно пять различных разрешенных состояний, характеризующихся орбитальными квантовыми числами  $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$ . Каждое из этих состояний может быть занято одним электроном. В этом случае надо ожидать, что полный спин окажется равным:  $S = 5/2$ , а поскольку  $\sum m_L = 0$ , то единственно возможное значение для  $L$  — это значение  $L = 0$ , что и наблюдается на опыте.

На рис. 8 схематически показана ориентировка спинов в первом периоде переходных металлов. Предельное число  $3d$ -электронов равно десяти, поэтому в  $d$ -оболочке до пяти электронов (как в случае марганца и хрома) могут иметь одинаковую ориентировку спинов, прежде чем начнется заполнение уровня электронами с противоположной ориентировкой. Квантово-механические расчеты показывают, что для переходных металлов совпадающая ориентировка спинов пяти электронов в  $d$ -оболочке соответствует меньшей энергии (более стабильному состоянию). В случае хрома, например, возникает электронная конфигурация  $3d^5 4s^1$ , а не  $3d^6 4s^2$ . Аналогично атом меди имеет конфигурацию электронов  $3d^{10} 4s^1$ , а не  $3d^9 4s^2$ , как можно было бы предположить.

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

Рис. 8. Расположение спинов электронов в орбиталях переходных металлах. 3d-электроны в атомах могут располагаться с сохранением параллельной ориентировки спинов. Второй электрон в каждом состоянии ориентирован уже антипараллельно.

Так как магнитные свойства атомов обусловлены, прежде всего, спинами электронов, то нескомпенсированная ориентировка спинов (рис. 6) позволяет оценить величину магнитного момента атома. Например, свободный атом титана обладает магнитным моментом двух спинов (два магнетона Бора,  $2\mu_B$ ), а для кобальта – моментом трех спинов ( $3\mu_B$ ).

Выше обсуждались магнитные моменты атомов. Ионы 3d-металлов обычно характеризуются переменной валентностью, и в зависимости от этого обладают разными спиновыми моментами. Это обстоятельство является весьма важным при синтезе магнитных материалов различного назначения. В качестве важного примера на рис. 9 показано распределение спиновых моментов в d-орбиталях ионов железа  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$  по сравнению с атомом железа (Fe).

	3d					4s
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
$Fe^{2+}$	↑↓	↑	↑	↑	↑	□
$Fe^{3+}$	↑	↑	↑	↑	↑	□

Рис. 9. Распределение спинов 3d-электронов в двух- и трехвалентных ионах железа

Видно, что двухвалентное железо имеет магнитный момент примерно  $4\mu_B$  ( $\mu_B$  - магнетон Бора), в то время как трехвалентное железо –  $5\mu_B$ . Однако приведенная на рис. 9 модель является упрощенной, поскольку в ней не учитывается *спин-орбитальное взаимодействие*. С учетом этого обстоятельства (и в соответствии с экспериментом) магнитный момент  $Fe^{+2}$  характеризуется величиной  $5,4\mu_B$ , а  $Fe^{+2}$  – величиной  $5,9\mu_B$ .

Атомы и ионы **редкоземельных элементов** (РЗЭ), обладающие постоянной валентностью +3, также имеют нескомпенсированные спиновые моменты, но в f-орбиталях. При этом ионы разных редкоземельных элементов весьма близки по своим химическим свойствам, поскольку их внешние электронные оболочки идентичны – все они имеют конфигурацию  $5s^25p^6$  (подобную той, которую имеет нейтральный атом ксенона). Важно отметить, что радиусы трехвалентных ионов по мере перехода от одного элемента группы к другому плавно сокращаются от 1,11 А церия до 0,94 А у иттербия. Это явление называется «**лантаноидным сжатием**». Благодаря этому можно в значительных пределах «управлять» свойствами кристаллов, содержащих РЗЭ, подбирая нужный радиус трехвалентного иона.

Экспериментально определенные величины магнитных моментов ионов РЗЭ приводятся в табл. 2. Дробные значения этих моментов, как и в случае переходных металлов, обусловлены спин-орбитальным взаимодействием, которое в простой модели не учитывается.

**Таблица 2.** Полученные экспериментально для лантаноидов числа магнетонов Бора.

РЗЭ ион	La <sup>+3</sup>	Ce <sup>+3</sup>	Pr <sup>+3</sup>	Nd <sup>+3</sup>	Pm <sup>+3</sup>	Sm <sup>+3</sup>	Eu <sup>+3</sup>	Gd <sup>+3</sup>	Tb <sup>+3</sup>
Момент, $\mu$	0	2,4	3,5	3,5	–	1,5	3,4	8,0	9,5

РЗЭ ион	Dy <sup>+3</sup>	Ho <sup>+3</sup>	Er <sup>+3</sup>	Tm <sup>+3</sup>	Yb <sup>+3</sup>	Lu <sup>+3</sup>
Момент, $\mu$	10,6	10,4	9,5	7,3	4,5	0

Магнитные свойства ионов редкоземельных элементов весьма примечательны. В лантане (La), с которого начинаются элементы группы редких земель, оболочка  $4f$  пуста, но у церия в  $4f$ -оболочке имеется один электрон. Далее число  $4f$ -электронов последовательно возрастает у каждого следующего элемента группы вплоть до иттербия, имеющего в  $4f$ -оболочке уже 13 электронов, и лютеция (Lu) с его 14 электронами в заполненной  $4f$ -оболочке (табл. 2). Ионы La<sup>+3</sup> и Lu<sup>+3</sup> *диамагнитны*, а все остальные ионы РЗЭ – от Ce<sup>+3</sup> до Yb<sup>+3</sup> – *парамагнитны*.

Отличие магнитных свойств ионов группы РЗЭ от переходных ( $3d$ ) металлов заключается в том, что спиновые моменты  $4f$ -электронов скрыты во **внутренней электронной оболочке РЗЭ**, радиус которой порядка всего лишь 0,3 А. Поэтому применяемые в технике ферромагнитные материалы (ферриты), синтезированные *на основе редких земель* обладают высокой электромагнитной «добротностью» (малыми потерями электромагнитной энергии). Причина заключается в том, что связь активной «магнитной подсистемы», которая возбуждается в ферритах внешним электромагнитным полем, с тепловыми фононами (колебаниями решетки, в которых теряется часть приложенной электромагнитной энергии) является слабой, т.е. имеет место своеобразное «экранирование» магнитно-активной подсистемы от тепловых колебаний.

Величина магнитной восприимчивости парамагнетиков может быть различной. В тех металлах, где парамагнетизм электронного газа (механизм Паули) преобладает над его диамагнетизмом (механизм Ландау) величина  $\alpha \sim 10^{-5}$ : для натрия  $\alpha = 16 \cdot 10^{-6}$ , для бария  $\alpha = 20 \cdot 10^{-6}$  и т.п. Для металлов с незаполненными  $d$ - или  $f$ -оболочками парамагнитная восприимчивость может достигать величины  $\alpha \sim 10^{-4}$ – $10^{-3}$ . Например, в металличе-

ском титане  $\alpha = 160 \cdot 10^{-6}$ , а в уране  $\alpha = 400 \cdot 10^{-6}$  и др. Иногда в химических соединениях на основе  $d$ - и  $f$ -металлов парамагнитная восприимчивость необычно велика, достигая величины  $\alpha = 10^2 - 1$ : например, в FeS  $\alpha = 1\,070 \cdot 10^{-6}$ , в MnCl<sub>2</sub>  $\alpha = 14\,350 \cdot 10^{-6}$ , а в кристаллах CoCl<sub>2</sub>  $\alpha = 122\,000 \cdot 10^{-6}$ .

**Температурная зависимость** магнитной восприимчивости парамагнетиков (показанная выше на рис. 5, кривая П1) хорошо описывается классической теорией Ланжевена: магнитная восприимчивость определяется формулой  $\alpha = N m_a^2 / 3 k_B T$ , где  $N$  — число парамагнитных атомов в 1 моле вещества,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана и  $m_a$  — магнитный момент атома. Эта формула получена методами статистической физики для системы не взаимодействующих атомов, находящихся в слабом магнитном поле при достаточно высокой температуре (когда  $m_a H < k_B T$ ).

Таким образом, с повышением температуры при неизменной напряжённости поля возрастает дезориентирующее действие теплового движения частиц и магнитная восприимчивость парамагнетиков убывает — как правило, по *закону Кюри*  $\alpha = K/T$ , где  $K$  — постоянная Кюри. Такой же температурной зависимостью характеризуется также и диэлектрическая восприимчивость  $\chi$  системы невзаимодействующих электрических диполей:  $\chi \sim K/T$ . Следует отметить, что и температурная зависимость проводимости металлов приближенно следует закону  $\sigma \sim K/T$  из-за рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки и, как следствие, снижения дрейфовой подвижности электронов. Во всех трех перечисленных случаях причиной типичной зависимости электрических и магнитных параметров вещества (температурное снижение  $\alpha$ ,  $\chi$  и  $\sigma$  по закону  $\sim K/T$ ) является возрастание интенсивности тепловых колебаний (фононов) с повышением температуры. Фононы приводят к разупорядочению как магнитных, так и диэлектрических диполей, а также к снижению дрейфовой подвижности электронов.

Закон Кюри выполняется в сравнительно слабых магнитных полях. Как уже указывалось выше в связи с рис. 7, в *сильных магнитных полях* или при низких температурах (когда  $m_a H > k_B T$ )

намагниченность парамагнитных диэлектриков нелинейно стремится к величине  $Nm_a$  (происходит «насыщение», т.е. почти все магнитные моменты уже ориентированы). Отклонения от закона Кюри, в частности, появление закона Кюри-Вейсса для  $\chi$  выше точки фазового перехода ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, обычно обусловлены **взаимодействием** магнитных или электрических диполей.

Парамагнитными могут быть и химические соединения, ионы которых не обладают магнитным моментом в основном состоянии. В них парамагнетизм связан с квантово-механическими поправками, обусловленными примесью возбуждённых состояний, обладающих магнитным моментом (*парамагнетизм Ван Флека*). Параметр  $\chi$  в таком случае не зависит от температуры, как и в случае парамагнетизма электронного газа.

Экспериментальное исследование парамагнетизма производится, в основном, методом *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). Этот широко распространенный метод позволяет определять магнитные моменты отдельных атомов, ионов и молекул, а также изучать строение сложных молекул и молекулярных комплексов, а также осуществлять тонкий структурный анализ материалов, применяемых в технике. Следует отметить также, что парамагнитные вещества используют в технике для получения сверхнизких температур (парамагнитное охлаждение).

## 2.4 Парамагнетизм металлов: механизм Паули

Поскольку электрон обладает магнитным моментом, примерно равным одному магнетону Бора, то можно было бы ожидать, что электроны проводимости в металлах дадут в намагниченность большой парамагнитный вклад, описываемый законом Кюри:  $\chi = N\mu_B^2/kT$ , где  $N$  – объемная концентрация электронов, которая в металлах очень велика ( $N \sim 10^{23}$ ). Однако экспериментальные исследования показывают, что на самом деле восприимчивость  $\chi$  нормальных неферромагнитных металлов **не зависит от температуры**, а величина ее может составлять лишь  $\sim 10^{-2}$  от значения, предсказываемого формулой Ланжевена. Из-за столь слабого парамагнетизма электронов проводимости во многих металлах диамагнетизм преобладает над парамагнетизмом.

Как было показано Паули, правильные результаты для объяснения слабого парамагнетизма «свободных электронов» в металле дает квантовая теория с учетом того, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми – Дирака.

Магнитный момент атома в «свободном пространстве» выражается формулой:  $\mu = \gamma\hbar J = g\mu_B J$ , где  $\hbar J$  – полный момент количества движения, который равен сумме орбитального момента  $\hbar L$  и спинового момента  $\hbar S$ . Магнетон Бора определяется как  $\mu_B = e\hbar/2m$  и весьма близок к спиновому моменту свободного электрона. Постоянная « $\gamma$ » представляет собой отношение магнитного момента к механическому моменту – ее называют *магнетомеханическим отношением* (или *гиромеханическим отношением*).

Для систем электронов величина  $g$  определяется как  $g\mu_B = -\gamma\hbar$  и называется *g-фактором*, или *фактором спектроскопического расщепления*. Он представляет собой отношение магнитного момента системы, выраженного в магнетонах Бора, к моменту количества движения системы, выраженному в единицах  $\hbar$ . Для электронного спина  $g = 2,0023$ , но обычно полагают  $g = 2,00$ . Энергетические уровни спина свободного электрона (в отсут-

ствие орбитального момента) в магнитном поле  $H$  расщепляются на величину  $\delta E = \pm \mu_B H$ , как показано на рис.10.

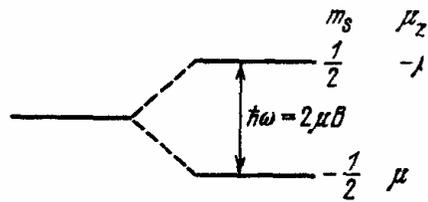


Рис. 10. Схема расщепления энергетических уровней для одного электрона с учетом только спинового момента количества движения.

Магнитное поле  $B$  приложено в направлении, совпадающем с положительной осью  $z$ . Для электрона направление магнитного момента  $\mu$  противоположно направлению спина  $S$ , поэтому  $\mu = -g\mu_B S$ . В низкоэнергетическом состоянии магнитный момент параллелен магнитному полю.

Внутрикристаллическое магнитное поле так же, как и внешнее поле, приводит к расщеплению уровней. При этом поведение соединений  $3d$ -элементов (оксидов, солей и др.) отличается от поведения  $4f$ -элементов (РЗЭ). В последних  $4f$ -орбитали лежат глубоко под  $5s$ - и  $5p$ -орбиталями и достаточно «экранированы» от электрических воздействий. Напротив, в химических соединениях  $3d$ -элементов электроны  $d$ -орбиталей испытывают сильное воздействие, создаваемое соседними ионами – внутрикристаллическим полем. Расщепление в этом поле может уменьшать вклад в орбитальный магнитный момент.

При спин-орбитальном взаимодействии спиновый момент может усилить орбитальный момент того же направления. При этом полный момент окажется больше, чем чисто спиновый момент, и фактор  $g > 2$ . Эксперимент показывает, что этот случай реализуется, когда  $3d$ -оболочка ионов заполнена электронами больше, чем наполовину. При ее заполнении меньшем, чем наполовину, фактор  $g < 2$ . Только в случае заполнения этой оболочки электронами точно наполовину  $g = 2$ .

Для объяснения температурного постоянства магнитной восприимчивости, обусловленной слабым парамагнетизмом электронов проводимости (линия П2 на рис. 5), необходимо

обратиться к статистике Ферми – Дирака, которой подчиняются электроны в металлах. На рис. 11 показано традиционное изображение энергетических зон электронов как сравнение расположения зон в металлах разной валентности ( $Na^{+1}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ) и в полупроводнике  $Si^{+4}$ . В металлах нет энергетической щели («запрещенной зоны»), поскольку из  $2N$  уровней заняты только нижняя половина, а верхняя половина – вакантные состояния, легко заполняемые при возбуждении электронов. Напротив, такая щель имеется в кристалле  $Si$ , так как все состояния полностью заняты в так называемой валентной зоне.

Упрощенная схема на рис. 11 пренебрегает важным обстоятельством – распределением состояний внутри зоны. Такое распределение для металлического натрия приводится на рис. 10.

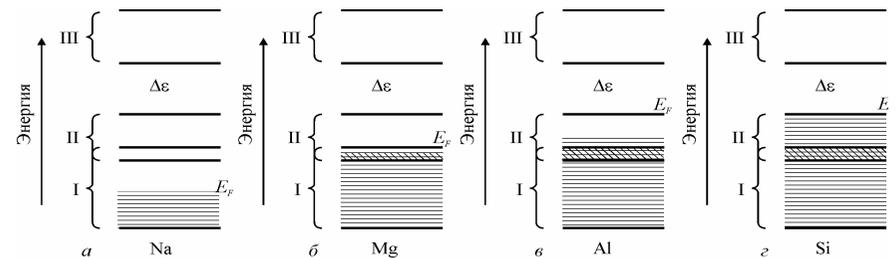


Рис. 11. Энергетические зоны металлических  $Na$  (а);  $Mg$  (б),  $Al$  (в) в сравнении с полупроводником  $Si$  (г). В каждой зоне имеется  $N$  уровней, или состояний. Поскольку в любой зоне находится  $2N$  электронов, то в верхней части зоны имеются вакантные состояния. В кремнии зоны I и II полностью заполнены.

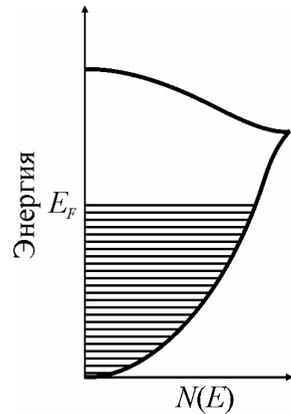


Рис. 12. Схематическое распределение плотности состояний одновалентного металла (для натрия). Число состояний на единицу энергии  $N(E)$  в нижней части зоны возрастает по параболическому закону. Состояния заполнены до уровня Ферми  $E_F$ .

— в левой подзоне помещены электроны с направлением спина «вверх», а в правой подзоне — с направлением спина «вниз», рис. 13, а. В отсутствие магнитного поля число этих состояний одинаково. На схеме 11б показано, как действием внешнего магнитного поля образуется избыток состояний со спинами, направленными «вверх» — механизм возникновения парамагнетизма Паули.

### Плотность состояний

максимальна в середине зоны, причем эта плотность в нижней половине зоны возрастает по параболическому закону. Если исключить нагревание и другие активирующие факторы (например, электрическое поле), то электроны занимают в зоне низшие состояния, а более высокие энергетические уровни остаются пустыми. Занятые и пустые состояния (уровни энергии) разделяет энергия Ферми  $E_F$ .

Магнитное поле приводит к изменению энергии. Для пояснения этого предположим, что показанные на рис. 12 состояния, заполненные электронами, разделены на две подзоны

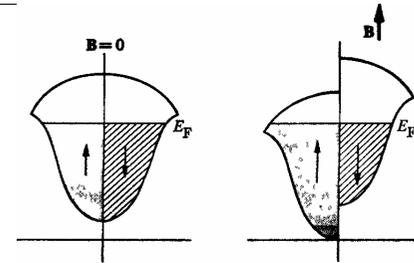


Рис. 13. Электронный парамагнетизм Паули при 0 К: а — в отсутствие магнитного поля; б — избыточная ориентация спинов при включенном поле  $B$ .

Остановимся теперь на температурной зависимости  $\chi_{\text{Паули}}$ . При термическом возбуждении с энергией  $k_B T$  (то есть, при абсолютной температуре равной  $T$ , причем  $k_B$  — постоянная Больцмана) граница занятых и свободных состояний «размывается» в соответствии с распределением Ферми:

$$F(E) = 1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]$$

Для большинства электронов проводимости в металле вероятность того, что спиновый момент при включении внешнего поля повернется в направлении поля, равна нулю, поскольку состояния ниже уровня Ферми со спином вдоль поля в подавляющем числе уже заняты. Только у небольшой части электронов с энергиями порядка  $k_B T$ , находящихся в верхней части распределения Ферми, спины имеют шанс повернуться в направлении поля, и таким образом лишь доля от общего числа электронов (пропорциональная величине  $k_B T$ ) дает вклад в магнитную восприимчивость.

По этой причине парамагнитная восприимчивость  $\chi_{\text{Паули}}$  должна была бы возрастать с температурой пропорционально величине  $T$ . Однако действует и противоположный механизм: из-за температурных колебаний решетки, интенсивность которых пропорциональна также  $T$ , парамагнитный вклад механизма Паули  $\chi_{\text{Паули}}$  должен снижаться с температурой как  $1/T$ . В итоге механизм Паули приводит к температурному постоянству парамагнитного вклада, как это было показано на рис. 5, линия П2.

Иными словами, на магнитную восприимчивость металлов оказывает воздействие то обстоятельство, что только наиболее удаленные от ядер электроны атомов металла в значительной степени свободны. При оценке магнитной восприимчивости металлов необходимо учитывать, что эти электроны подчиняются статистике Ферми. Свободные электроны металла дают

как диамагнитный, так и парамагнитный вклады в восприимчивость, но поскольку их парамагнетизм обычно сильнее диамагнетизма, суммарный вклад свободных электронов в восприимчивость обычно носит парамагнитный характер.

*Диамагнетизм валентных электронов* в металлах является результатом влияния на них внешнего магнитного поля. Поле действует на движущиеся электроны, заставляя их перемещаться между столкновениями по спиральным, а не по прямолинейным траекториям. Этот эффект является диамагнитным, но он не столь велик.

*Парамагнетизм валентных электронов* в металлах дает небольшой вклад в магнитную восприимчивость, который не подчиняется закону Кюри и не зависит от температуры. Дело в том, что волновые функции валентных электронов в твердом теле уже не носят атомного характера, но точно также каждое различимое по импульсу состояние валентного электрона обладает двумя спиновыми состояниями. В валентной зоне все «глубинные» уровни (существенно ниже уровня Ферми) полностью заполнены электронами с противоположными спинами, так что эти электроны не могут ориентировать спиновые моменты под действием приложенного извне магнитного поля. К такой переориентации способна только небольшая часть электронов в полосе  $k_B T$  вблизи энергии Ферми, которая намного больше тепловой энергии:  $E_F \gg k_B T$ . Число электронов, способных к переориентации внешним магнитным полем, возрастает пропорционально температуре металла:  $\sim T$ . Но восприимчивость при этом не возрастает, поскольку тепловое движение разрушает ориентацию спинов этих электронов с интенсивностью  $\sim 1/T$ , что объясняет температурную независимость магнитной восприимчивости «свободных» электронов металла.

*Парамагнетизм  $d$ - и  $f$ -электронов* в переходных металлах и лантаноидах проявляется в соответствии с ориентационным механизмом Ланжевена–Кюри. При этом в переходных металлах, как следует из рис. 14, наблюдается значительное возрастание парамагнитной восприимчивости по мере приближения их порядкового номера к «триаде железа» (Fe – Co – Ni). В начале ряда (табл. 1) калий и кальций диамагнитны, поскольку в них  $d$ -

оболочка не содержит электронов. Точно так же в конце ряда переходных металлов диамагнитны медь и цинк, поскольку их  $d$ -оболочка заполнена полностью. Подобная ситуация наблюдается и в лантаноидах, табл. 2: лантан (с пустой  $f$ -оболочкой) и лютеций (с полностью заполненной  $f$ -оболочкой) – диамагнитны.

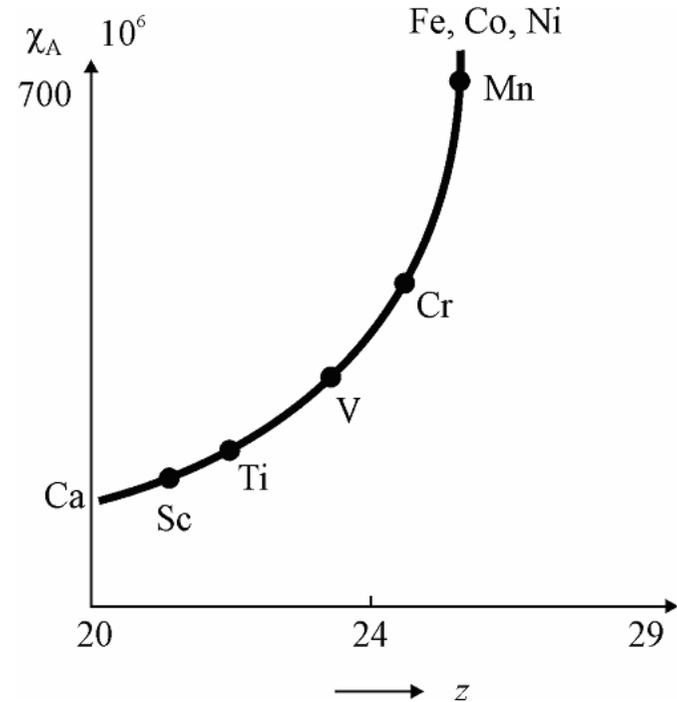


Рис. 14. Магнитная восприимчивость переходных металлов 4-го периода

## 2.5 Заключение.

1. Из общих положений *классической* статистической физики следует, что электронные системы не могут обладать термодинамически устойчивым магнитным моментом, однако этот вывод противоречит опыту. *Квантовая механика*, объяснившая устойчивость атома, дала объяснение и магнетизму – как атомов, так и макроскопических тел. Магнетизм атомов и молекул обусловлен:

- спиновыми магнитными моментами их электронов (**спиновый** магнетизм);
- движением электронов в оболочках атомов и молекул, (**орбитальный** магнетизм);
- спиновым и орбитальным магнетизмом нуклонов ядер (**ядерный** магнетизм).

Ядерный магнетизм пренебрежимо мал по сравнению с электронным магнетизмом, но находит применение как при исследовании веществ методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) так и для глубокого охлаждения методом ядерного размагничивания.

В многоэлектронных атомах сложение орбитальных и спиновых магнитных моментов производится по законам пространственного квантования, при этом результирующий магнитный момент  $M_j$  определяется полным угловым *квантовым* числом  $j$  и равен:  $M_j = g_j [(j + 1)\mu_B]^{1/2}$ , где  $g_j$  – множитель Ланде (фактор магнитного расщепления) и  $\mu_B$  – магнетон Бора, который является единицей магнитного момента, обусловленного в основном спином электронов:  $\mu_B = e\hbar^2/2m_e c$ . Фактор магнитного расщепления, или  $g$ -фактор, характеризует величину магнито-механического отношения. Он зависит от того, как складываются орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов. Для чисто орбитального момента  $g = 1$ , для чисто спинового момента  $g = 2$ .

2. При достаточно высоких температурах (когда тепловое движение в кристаллах препятствует установлению магнитно-

упорядоченной структуры) все вещества либо диамагнетики, либо парамагнетики.

3. Диамагнетизм объясняется прецессией электронных орбиталей атомов, ионов и молекул, поэтому он имеет место во всех веществах. Диамагнитная восприимчивость веществ невелика ( $\chi \sim - (10^{-6} - 10^{-5})$ ), отрицательна и практически не зависит от температуры.

4. Парамагнитную восприимчивость вещества ( $\chi \sim + (10^{-5} - 10^{-2})$ ), как правило, определяют атомы и ионы с постоянным магнитным моментом. Парамагнитная восприимчивость существенно зависит от температуры – обычно по закону Кюри:  $\chi \sim K/T$ . Для металлов парамагнитная восприимчивость «свободного» газа электронов обусловлена механизмом Паули, мала по величине:  $\chi \sim + (10^{-6} - 10^{-5})$  и не зависит от температуры.

5. Большинство атомов (перечисленных в таблице Менделеева) обладает отличным от нуля магнитным моментом (например, и атом натрия Na и атом хлора Cl – парамагнитны). Но большинство веществ состоит не из атомов, а из их соединений – молекул или кристаллов. Поэтому и молекула  $Cl_2$ , и кристалл NaCl – диамагнитны. Одной из причин образования молекул и кристаллов является понижение их энергии при организации «завершенной» – магнитно-скомпенсированной электронной оболочки и нулевым магнитным моментом. Поэтому в природе диамагнетиков больше, чем можно было бы ожидать из рассмотрения электронных оболочек атомов в таблице периодической системы элементов.

6. В большинстве **диэлектриков**, которые практически не содержат электронов проводимости, а магнитные моменты электронных оболочек их атомов (орбиталей) скомпенсированы, магнитным моментом может иногда обладать лишь ядро, но ядерный парамагнетизм чрезвычайно мал. Такие диэлектрики, как правило, диамагнетики. Лишь в некоторых диэлектриках – содержащих атомы или ионы с нескомпенсированными спинами в  $d$ - и  $f$ -электронных оболочках проявляется парамагнетизм Ланжевена–Кюри.

7. В **металлах** может преобладать как слабый диамагнетизм, так и слабый парамагнетизм. *Парамагнетизм* металлов сла-

гается из спинового парамагнетизма, собственного электронам проводимости (парамагнетизм Паули), и парамагнетизма электронных оболочек атомов (ионов), составляющих кристаллическую решётку некоторых металлов. Поскольку движение электронов проводимости металлов практически не меняется при изменении температуры, то и парамагнетизм, обусловленный электронами проводимости, от температуры не зависит. Поэтому, например, щелочные и щелочноземельные металлы, у которых электронные оболочки ионов лишены магнитного момента, а парамагнетизм обусловлен исключительно электронами проводимости, обладают положительной магнитной восприимчивостью, но не зависящей от температуры. Но электроны в металлах могут проявлять и *диамагнитный* эффект (диамагнетизм Ландау), поскольку движение электронов в магнитном поле *квантуется*: если внешнего магнитного поля нет ( $H = 0$ ), то у электронов в металле нет дискретных стационарных состояний; но они появляются при  $H \neq 0$ . Дело в том, что под действием силы Лоренца при своем движении электрон также и вращается вокруг  $H$  с циклотронной частотой  $\omega_c = eH/mc$ , а это сложное движение может быть рассмотрено как осциллятор, который может принимать только дискретные значения. Вызванный этим эффектом диамагнетизм Ландау в большинстве случаев дает малый отрицательный вклад в магнитную восприимчивость металлов.

8. Большинство нелегированных **полупроводников** диамагнитны. Парамагнитная восприимчивость легированных полупроводников обусловлена электронами проводимости, и в простейшем случае зависит от температуры  $T$  экспоненциально:  $\chi = AT^{1/2} \exp(-\Delta E/2kT)$ , где  $A$  — константа вещества,  $\Delta E$  — ширина запрещённой зоны полупроводника. Однако особенности индивидуального строения полупроводников сильно искажают эту общую зависимость. Таким образом, при низких температурах полупроводники обычно диамагнитны, но при высоких температурах в них может проявляться парамагнетизм электронного газа, который может и превзойти диамагнитный вклад в восприимчивость.

### 3. Магнетики с дальним магнитным порядком

Магнитные кристаллы и поликристаллы со спиновым и орбитальным упорядочением элементарных магнитных моментов демонстрируют так называемый «сильный» магнетизм — в том смысле, что магнитная проницаемость в них может быть весьма большой, а сами они могут быть источником сильных магнитных полей, что находит широкое применение в технике.

При рассмотрении парамагнетизма было показано, что некоторые атомы, имеющие не до конца заполненные электронные оболочки, обладают собственным магнитным моментом и, в сущности, ведут себя как маленькие постоянные магниты. Степень намагниченности кристалла определяется величиной суммарного магнитного момента, являющегося векторной суммой атомарных магнитных моментов. Собственным магнитным моментом могут обладать атомы переходных подгрупп периодической таблицы Менделеева, поскольку они содержат не полностью заполненные внутренние электронные оболочки, на которых присутствуют электроны с не спаренным спином. Например (табл. 1) в атоме железа вокруг ядра движутся 26 электронов. Восемнадцать из них заполняют внутренние оболочки так же, как в атоме аргона. Однако на  $d$ -уровне атома железа присутствуют только 6 из возможных 10 электронов, так что он не заполнен, и на нем остается 4 свободных места, рис. 8. Более того, 4 магнитных момента электронов в  $d$ -оболочке Fe самоорганизуются в нескомпенсированную спиновую магнитную систему. Такая особенность  $d$ -оболочек приводит к существованию большого собственного магнитного момента в атомах элементов группы железа.

При образовании кристалла из атомов, обладающих магнитными моментами, например, железа, может реализоваться один из нескольких различных способов расположения магнитных моментов отдельных атомов по отношению друг к другу. На рис. 4 были показаны простейшие типы упорядочения в дву-

мерном случае. Острые стрелки обозначает северный полюс крошечного магнита, связанного с атомом. Если магнитные моменты ориентированы случайно, как показано на рис. 4а, то полный собственный магнитный момент кристалла равен нулю, и такое состояние называется парамагнитным. При приложении постоянного магнитного поля к такому кристаллу происходит вынужденное упорядочивание магнитных моментов с преимущественной их ориентацией по полю, что и создает в кристалле небольшой суммарный магнитный момент (парамагнетизм).

Однако на рис. 4,а,б,в упорядоченные структуры было показано слишком упрощенно – для сравнения с неупорядоченными. Более детально разные упорядоченные структуры приводятся на рис. 14. Простой ферромагнитная структура соответствует рис. 14,а – все магнитные моменты атомов направлены одинаково. Примером таких ферромагнетиков являются металлы Fe, Ni Co. Такие кристаллы ведут себя как постоянные магниты.

Далее, на рис. 14,б, показана простая антиферромагнитная структура, также коллинеарная, но магнитные моменты направлены встречно и взаимно компенсируются. Ось, по которой направлены эти моменты, называется осью *антиферромагнетизма*. Кристаллографически все атомы, имеющие одинаковое направление магнитных моментов в структуре, можно объединить в так называемые *магнитные подрешетки*. В приведенном на рис. 14,б случае все атомы, магнитные моменты которых направлены «вверх», образуют одну подрешетку, а атомы с противоположным направлением магнитных моментов – другую подрешетку. Эти две подрешетки образованы атомами, находящимися в *эквивалентных позициях* (две эквивалентные подрешетки).

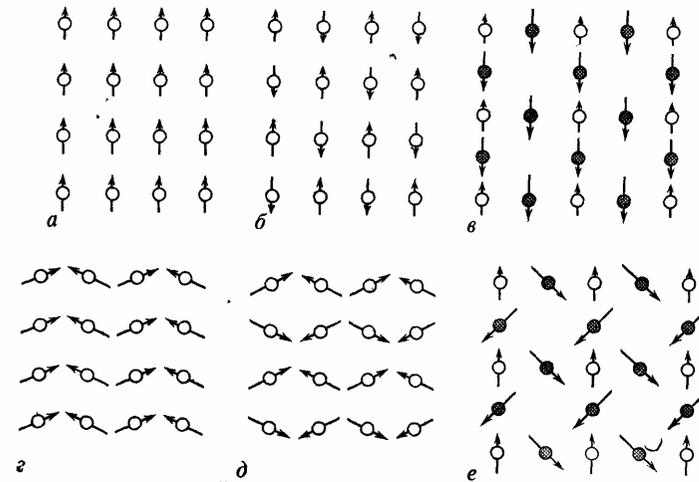


Рис. 14. Различные типы магнитных структур (пояснения приведены в тексте)

В общем случае магнитная структура может содержать несколько подрешеток, образованных атомами в кристаллографически неэквивалентных позициях. Магнитная подрешетка – совокупность всех атомных магнитных моментов, получающихся с помощью параллельных переносов (трансляций) на расстояния, кратные периодам магнитной элементарной ячейки. Типичными представителями кристаллов с антиферромагнитной структурой служат окислы переходных металлов MnO, NiO, CoO, FeO, а также многие фториды, хлориды, сульфиды, селениды и др.

В *ферримагнитной* коллинеарной структуре (рис. 14,в) соседние атомы также имеют антипараллельную ориентацию, но суммарный магнитный момент элементарной ячейки кристалла отличен от нуля. Такая структура обладает спонтанной намагниченностью, так как магнитные моменты ионов различных подрешеток оказываются нескомпенсированными. Неполная компенсация может быть связана с несколькими причинами. Во-первых, на элементарную магнитную ячейку может приходиться разное количество ионов, принадлежащих двум подрешеткам (величины магнитных моментов ионов при этом могут быть

одинаковыми). Во-вторых, магнитные моменты ионов для двух различных подрешеток могут отличаться по величине. Чаще всего имеют место обе причины, как показано на рис. 14,в. Ферримагнетизм часто называют *нескомпенсированным антиферромагнетизмом*, что лучше отражает природу явления.

Перечисленные типы магнитных структур принадлежат к *коллинеарным* магнитным структурам. Существуют также разнообразные типы *неколлинеарных* магнитных структур, наиболее типичные из которых следующие. *Слабонеколлинеарная* магнитная структура (рис. 14,з), присущая так называемым *слабым ферромагнетикам*, характеризуется наличием небольшого по величине результирующего магнитного момента (на рис. 14,з он направлен вверх), возникающего за счет незначительного «скашивания» направлений антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов подрешеток. К слабым ферромагнетикам принадлежат кристаллы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит),  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ , карбонаты  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ , а также ортоферриты  $\text{RFeO}_3$  и ортохромиты  $\text{RCrO}_3$  (R — ион редкоземельного элемента).

Возможна также и *слабонеколлинеарная антиферромагнитная структура* (рис. 14,д), которая не обладает результирующим моментом. К *сильнонеколлинеарным* магнитным структурам относится показанная на рис. 14,е треугольная (угловая) структура. В данном случае магнитная подрешетка, образованная зачерненными атомами, разбивается на две подрешетки, магнитные моменты которых направлены под углом друг к другу и в результате создают момент, антипараллельный моменту третьей подрешетки. Это — частный случай ферримагнитных структур. Известны и более сложные случаи «винтового» и «геликоидального» магнитного упорядочения, которые здесь не рассматриваются.

### 3.1 Ферромагнетизм

Необходимо рассмотреть причины того, что в некоторых материалах (ферромагнетиках) при сравнительно невысоких температурах магнитные моменты отдельных атомов упорядочиваются, а в некоторых материалах (парамагнетиках) — нет. Когда постоянный магнит помещен в постоянное магнитное поле, то магнитный момент магнита стремится занять положение по направлению поля. В кристалле каждый атом, обладающий магнитным моментом (к ним относятся в основном кристаллы, содержащие *d*- и *f*-металлы) создает вокруг себя магнитное поле. Если магнитный момент атома достаточно велик, то создаваемое им постоянное магнитное поле может вынудить магнитные моменты ближайших соседей сорентироваться так же, как и он сам. Это может произойти в том случае, если энергия взаимодействия магнитных моментов атомов больше, чем энергия тепловых колебаний ( $k_B T$ ) кристаллической решетки. Взаимодействие между магнитными моментами атомов может быть двух типов: обменное и дипольное. Обменное взаимодействие является чисто квантовым эффектом и обычно сильнее, чем дипольное. Основные ферромагнетики перечислены в табл. 3

**Таблица 3. Критическая температура ТК и намагниченность насыщения  $M_0$  некоторых ферромагнетиков**

Вещество	$T_K$ , К	$M_0$ , Гс
Fe	1043	1752
Co	1388	1446
Ni	627	510
Gd	293	1980
Dy	85	3000
CrBr <sub>3</sub>	37	270
Au <sub>2</sub> MnAl	200	323
Cu <sub>2</sub> MnAl	630	726
Cu <sub>2</sub> MnIn	500	613
EuO	77	1910
EuS	16,5	1184
MnAs	318	870
MnBi	670	675
GdCl <sub>3</sub>	2,2	550

### 3.1.1. Физическая природа ферромагнетизма.

Носителями ферромагнетизма являются нескомпенсированные спины электронов, связанные с орбитальными моментами электронов в атомах или ионах. В обоих случаях электроны обладают как магнитным, так и механическим моментами. Поэтому при намагничивании ферромагнетик приобретает как магнитный момент  $M$ , складывающийся из упорядоченных магнитных моментов электронов, так и соответствующий механический момент  $P$ . Их отношение  $M/P$  равно  $-q\mu/2m$ , если намагничивание вызывается орбитальными магнитными моментами атомов, и  $-q\mu/m$ , если намагничивание обусловлено спиновыми магнитными моментами.

Ряд экспериментов свидетельствуют в пользу второго предположения:

1. Магнитомеханический эффект – появление механического момента при намагничивании – исследовался впервые в опытах Эйнштейна и де Гааза. Железный стерженек подвешивался на упругой нити внутри соленоида; при намагничивании стержень поворачивался и закручивал нить. При изменении направления намагничивающего поля менялось и направление вращения стержня. Из опыта было определено гиромагнитное отношение  $M/P = -q\mu/m$ , откуда следует что эффект обусловлен спинами электронов.

2. В обратном эксперименте наблюдалось намагничивание железного стержня при быстром его вращении. Такое намагничивание вызывается стремлением электронов (своеобразных «волчков», обладающих моментом количества движения) располагаться в направлении оси вращения стержня. При этом вместе с механическими моментами «выстраиваются» и магнитные моменты электронов. Данный эксперимент также указывает на существенное преобладание спинового магнетизма.

3. В еще одном опыте намагниченный стержень подвергался быстрому нагреву выше точки Кюри (Иоффе и др.) В результате ранее ориентированные “электронные волчки” приоб-

ретали хаотичное направление, поэтому при размагничивании стержень приобретал вращательный импульс, который можно было непосредственно измерить из опыта. И в этом случае гиромагнитное отношение свидетельствовало о том, что ферромагнетизм обязан не орбитальным, а спиновым моментам электронов.

Тем не менее, расчеты показывают, что *только* магнитное взаимодействие спинов не способно обеспечить их параллельную ориентацию, характерную для ферромагнетиков при температуре ниже точки Кюри. Приходится предположить (Вейсс), что к устойчивой ориентации спинов приводит *молекулярное поле*, которое имеет немагнитную природу. Френкелем было показано, что силы, заставляющие магнитные моменты атомов определенным образом ориентироваться друг относительно друга, имеют *электростатическую природу*. Они возникают в результате *обменного взаимодействия* электронов внутренних недостроенных оболочек атомов.

Обменное взаимодействие рассматривается в квантовой механике при построении теории молекулы водорода. В случае малых частиц, обладающих магнитным моментом (таких, например, как электроны), наложение магнитного поля приводит к тому, что проекция вектора спина на направление магнитного поля может принимать лишь два значения:  $\pm 1/2\mu_B$ , где  $\mu_B$  – единичный магнитный момент, называемый магнетоном Бора. Для двухэлектронной системы невозможно указать, какой из двух электронов в каком состоянии находится. Однако принцип запрета Паули запрещает двум электронам, находящимся на одном энергетическом уровне, иметь одинаковые спиновые квантовые числа. В квантовой механике это учитывается посредством введения требования антисимметричности волновой функции, т.е. при перемене местами двух электронов их волновая функция должна изменить знак.

Обменное взаимодействие является электростатическим, но это не простое (кулоновское), а квантовое взаимодействие. В механизме обменного взаимодействия электронов важная роль отводится направлению спинов соседних атомов. Обменным его назвали потому, что в процессе данного взаимодействия

электроны соседних магнитных атомов как бы обмениваются своими местами. Результатом обменного взаимодействия электронов является то, что спиновые моменты электронов устанавливаются параллельно друг другу, так что возникает спонтанная намагниченность (без участия внешнего поля  $H$ ). Поскольку спиновый и орбитальный моменты электронов взаимосвязаны, то можно говорить, что спонтанная намагниченность создается упорядочиванием магнитных моментов атомов. При температуре Кюри тепловое движение разрушает упорядоченное расположение моментов атомов, созданное обменным взаимодействием. Отсюда следует, что чем больше обменное взаимодействие в ферромагнетике, тем выше должна быть температура Кюри, при которой разрушается магнитный порядок.

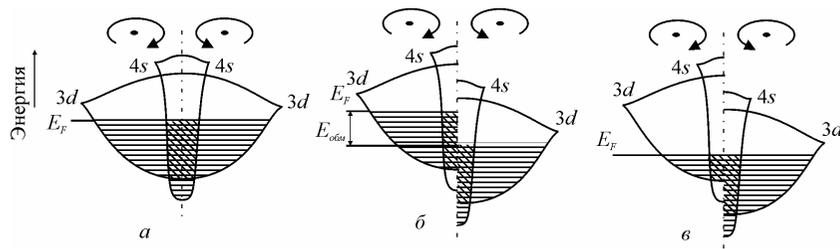


Рис. 16 Обменная энергия  $E_{обм}$ : а – плотность  $3d$ - и  $4s$ -состояний при двух направлениях спинов (по сравнению с рис.12 учтены  $4s$ -состояния); б – изменение плотности состояний в магнитном поле; в – выравнивание энергии Ферми.

Схематически заполнение уровней электронами в ферромагнетике показано на рис. 16. Состояния электронов на рис. 16,а разделены в соответствии с направлением спинов. Обменная сила, возникающая из-за магнитной связи, изменяет энергетические состояния. При этом состояния с неблагоприятно ориентированными спинами переходят на более высокие энергетические уровни, а состояния с благоприятно ориентированными спинами опускаются до более низких уровней (рис. 16,б). Эта разница энергий называется обменной энергией. Спины некоторых электронов изменяются на противоположные, что позволяет таким электронам перейти в состояния с меньшей энергией. Поэтому обнаруживается нескомпенсированность

числа спинов (рис. 16,в). Для металлического железа эта нескомпенсированность достигает 2,1 электрона на атом.

В обменный интеграл входят как положительные, так и отрицательные члены, поэтому его знак может быть как положительным, так и отрицательным. Этот знак определяет, какая ориентация спинов электронов, участвующих в обменной связи, является энергетически выгодной: параллельная или антипараллельная. Первый случай соответствует ферромагнетизму, а второй – антиферромагнетизму.

Таким образом, разницу кулоновской энергии между случаями параллельных и антипараллельных спинов описывает обменное взаимодействие. Для ферромагнетиков и антиферромагнетиков этот параметр имеет противоположный знак. Из-за того, что обменное взаимодействие наблюдается для перекрывающихся орбиталей, следует, что это взаимодействие является *близкодействующим* – преимущественно между ближайшими соседями. Напротив, взаимодействие спинов – собственных магнитных диполей, имеющих место в решетке магнитных ионов, – является *дальнодействующим* и называется *диполь-дипольным*. Таким образом, основными магнитными взаимодействиями являются обменное и диполь-дипольное.

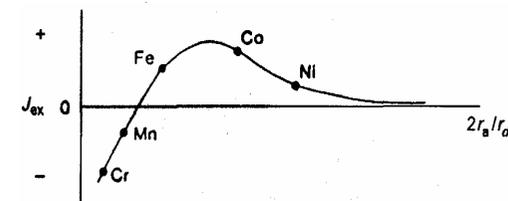


Рис. 17. Расчетные данные для обменного интеграла для ферромагнетиков группы железа.

Результаты расчета зависимости обменного интеграла в зависимости от отношения постоянной кристаллической решетки  $a$  к радиусу  $d$ -оболочки для разных металлов группы железа приводятся на рис. 17.

Видно, что именно для ферромагнитных металлов – железа, кобальта и никеля – этот интеграл положителен, т.е. параллельное расположение спинов у соседних атомов оказывается энергетически выгодным.

Величина обменного интеграла влияет на температуру Кюри, так как чем больше обменная энергия, тем в большей степени упорядоченная структура спинов может противостоять разориентирующему действию тепловых фононов с энергией  $k_B T$ . В самом деле, наибольшая величина обменного интеграла у

кобальта – и его точка Кюри равна  $\sim 1400$  К. Этот интеграл меньше у железа ( $T_K = 1040$  К) и меньше всего у никеля ( $T_K = 509$  К). Плотность состояний в незаполненных оболочках ферромагнетиков должна быть достаточно велика, для того чтобы увеличение кинетической энергии при занятии электронами более высоких вакантных уровней не превышало выигрыша за счет обменной энергии.

Интересно отметить, что марганец (также как и другие элементы группы  $d$ -металлов, у которых отношение  $a/r < 1,5$ ) не является ферромагнитным, но по величине обменного интеграла близок к железу. Поэтому если постоянную  $a$  кристаллической решетки марганца слегка увеличить так, чтобы отношение  $a/d$  оказалось порядка 1,5, то можно ожидать, что марганец станет ферромагнетиком. Опыт подтверждает это. Так, введение в марганец небольших количеств азота, вызывающих увеличение параметра его решетки, приводит к возникновению в Mn ферромагнетизма. Ферромагнитными могут быть также сплавы, в которых ни одна из компонент в чистом виде не является ферромагнитной. Например, это сплав Mn–Si–Al, а также соединения MnSb, MnBi и некоторые другие, в которых атомы марганца находятся на расстояниях, больших, чем в кристаллической решетке чистого марганца.

Как видно, для возникновения ферромагнетизма необходим некий «оптимум» межатомного расстояния в решетке. Если атомы чрезмерно сближаются (Ti и Cr), то происходит значительное размытие энергетической полосы электронов и быстрое возрастание кинетической энергии. Если же атомы слишком удалены, то обменное взаимодействие оказывается недостаточным (взаимодействие только спинов – т.е. “диполь-дипольное” – мало для образования ферромагнетизма).

Таким образом, наличие в атомах внутренних нестроженных электронных оболочек и положительный знак обменного интеграла, обуславливающего параллельную ориентацию спинов, являются теми необходимыми и достаточными условиями, при которых возникает ферромагнетизм.

### 3.1.2. Температурная зависимость магнитной проницаемости

Намагниченность  $J$  объемного образца определяется как полный магнитный момент единицы объема, индуцированный внешним полем  $H$  (в котором проводятся измерения). Магнитный «отклик» кристалла на приложенное поле  $H$  характеризуется магнитной восприимчивостью  $\chi$ , поскольку  $J = \mu_0 \chi H$ . В ферромагнитных материалах величина  $\chi \gg 1$  и практически равна магнитной проницаемости, определяемой из соотношения  $B = \mu_0 \mu H$ . Таким образом, в ферромагнетиках  $\chi \approx \mu$ , а  $B \approx J$ .

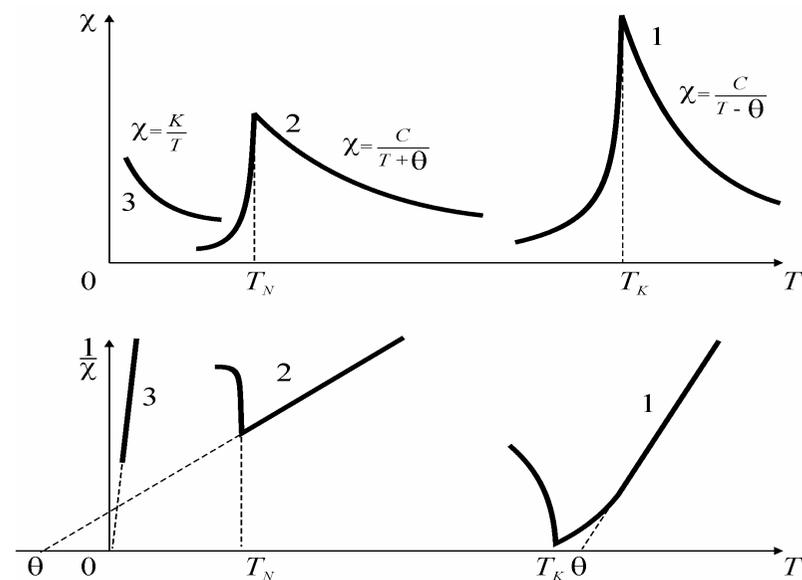


Рис. 18. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и обратной восприимчивости для различных магнитных материалов: 1 – ферромагнетик; 2 – антиферромагнетик; 3 – парамагнетик.

По мере охлаждения от высоких температур (т.е. охлаждения из неупорядоченной парамагнитной фазы) магнитная проницаемость возрастает и достигает максимума при температуре Кюри  $T_K$  рис. 18. В парамагнитной фазе *вдали* от точки перехода в ферромагнитную фазу выполняется закон Кюри-

Вейсса:  $\alpha \approx \mu = C(T - \theta)$ , где  $C$  – постоянная Кюри-Вейсса и  $\theta$  – температура Кюри-Вейсса, несколько отличающаяся от температуры фазового превращения – температуры Кюри  $T_K$ .

Как видно из зависимости *обратной восприимчивости*, вблизи фазового перехода критический рост  $\alpha(T)$  несколько замедляется, и поэтому  $\theta \neq T_K$ . Как только кристалл становится ферромагнитным, в нем появляется спонтанное внутреннее поле, так что измеряемая в слабом поле  $H$  величина  $\alpha \approx \mu$  снижается с уменьшением температуры, образуя резкий максимум при  $T = T_K$ . Однако в сильном магнитном поле величина  $\alpha \approx \mu$  продолжает возрастать и при дальнейшем понижении температуры и ниже точки Кюри, так что острый температурный максимум  $\alpha \approx \mu$  не наблюдается.

### 3.1.3. Температурная зависимость спонтанной намагниченности

Возникающая в точке Кюри намагниченность называется спонтанной (самопроизвольной)  $J_{сп} \approx B_{cr}$ . На рис. 19 показана зависимость максимальной намагниченности железа, никеля и кобальта от температуры. По оси абсцисс отложена в относительных координатах зависимость намагничивания от температуры, которая, как видно, выражается практически одной и той же кривой для всех ферромагнетиков. Как видно, с повышением температуры намагниченность уменьшается и в точке Кюри практически равна нулю.

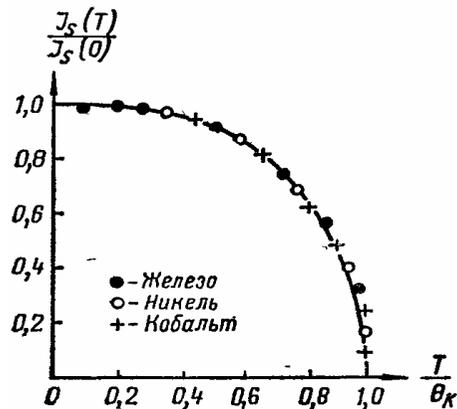


Рис. 19. Температурная зависимость спонтанной намагниченности для различных магнитных материалов.

Эта температура, при которой происходит фазовый переход из магнитно-упорядоченного состояния в неупорядоченное, называется *ферромагнитной точкой Кюри*,  $T_K$ . Выше температуры  $T_K$  вещество перестает быть ферромагнетиком (становится парамагнетиком) и ведет себя подобно многим другим (парамагнитным) твердым телам. При охлаждении до температуры ниже критической спонтанная намагниченность возникает снова, и та же кривая наблюдается в обратном направлении. Другими словами, спонтанная намагниченность вещества изменяется с температурой *обратимым образом*, исчезая выше критической точки. Для каждого ферромагнетика существует своя точка Кюри, при которой он утрачивает свои ферромагнитные свойства. Для железа точка Кюри  $T_K = 770^\circ\text{C}$ , для никеля  $T_K = 360^\circ\text{C}$ , для кобальта  $T_K = 1150^\circ\text{C}$  и для гадолиния  $T_K = 16^\circ\text{C}$  (заметим, что все упомянутые ферромагнетики являются *d*- или *f*-металлами).

Со значением намагниченности насыщения связаны фундаментальные свойства магнетика. Поскольку эта величина соответствует спонтанной намагниченности внутри самих доменов, она не зависит от способа приготовления образца, а является свойством, присущим данному веществу. Зависимость  $J_{сп}(T)$  помогает понять природу этой величины. Как видно из рис. 19, при нагревании ферромагнетика спонтанная намагниченность падает до нуля весьма круто. Объяснение этой особенности в температурной зависимости спонтанной намагниченности было предложено Вейссом: существует *внутреннее (молекулярное)* поле, создаваемое самим ферромагнетиком, которое стремится установить все элементарные магнитики вдоль одного направления. Это поле прямо пропорционально величине уже имеющейся намагниченности.

Тепловые колебания стремятся разрушить упорядочение элементарных магнитиков тем сильнее, чем выше температура. Нарушение упорядочения означает уменьшение спонтанной намагниченности, но тогда уменьшается и само упорядочивающее поле. Таким образом, наблюдается своеобразная «положительная обратная связь»: стремление намагниченности к нулю по мере роста температуры все более возрастает по мере

уменьшения намагниченности. Наоборот, при понижении температуры намагниченность растет тем быстрее, чем больше ее значение.

Для объяснения *внутреннего* (или, как еще говорят, *молекулярного*) поля Вейсса оказалось недостаточно учитывать только магнитные силы, действующим между элементарными диполями. Можно, конечно, показать, что взаимодействующие элементарные магнитики действительно стремятся к параллельному расположению. Однако при этом, как показывают расчеты, *только* магнитные силы между спинами не могут играть роль внутренних сил в теории Вейсса, поскольку эти силы примерно на три порядка по величине меньше, чем это требуется для преодоления действия теплового разупорядочения. Необходимо учитывать действующие между электронами *электрические силы*, т.е. так называемое обменное взаимодействие.

Поведение спонтанной намагниченности напоминает процесс плавления. Когда твердое вещество плавится, характерная для кристаллического состояния упорядоченность в расположении атомов внезапно исчезает и кристалл переходит в жидкое (неупорядоченное) состояние. Интенсивность тепловых колебаний атомов становится достаточно большой, чтобы преодолеть силы, стремящиеся удержать атомы в упорядоченном состоянии. Преодоление сил связи между атомами при температуре плавления приводит к большой аномалии теплоемкости в точке плавления.

Нагревание обычного твердого тела неуклонно повышает его температуру до тех пор, пока не будет достигнута точка плавления. Затем, пока твердое тело плавится, следует ввести достаточное количество тепла для того, чтобы полностью расплавить его. Только после этого температура расплава начнет повышаться далее. Другими словами, в точке плавления теплоемкость «бесконечно» велика, поскольку *введение тепла не меняет температуры вещества* (реально это сводится к очень большому максимуму теплоемкости при температуре плавления).

### 3.1.4. Теплоемкость ферромагнетиков

Аналогия между критической температурой исчезновения спонтанной намагниченности (ферромагнетизма) и критической температурой плавления кристалла подтверждается температурной зависимостью *теплоемкости* ферромагнетика. Теплоемкость ферромагнетика обнаруживает сходное поведение (рис. 20), а именно резкий максимум при температуре, равной критической. Теплоемкость при  $T_K$  все же не становится «бесконечной»: температура вещества не остается строго постоянной при подводе тепла. Тем не менее, в поведении теплоемкости проявляется значительная аномалия – ярко выраженное отклонение от гладкой кривой, наблюдаемой у других металлов.

Кривая температурной зависимости теплоемкости типичного ферромагнитного твердого тела изображена на рис. 20 в сравнении с теплоемкостью неферромагнитного металла. В обычном металле низкотемпературная теплоемкость подчиняется закону Дебая  $C \sim T^3$ , поскольку влияние электронного вклада в теплоемкость (показан на рис. 20,а) невелико. В ферромагнетике существует спиновое упорядочение, для разрушения которого телу необходимо сообщать энергию при всех температурах, но в особенности в области сильного изменения спонтанного намагничивания с температурой.

Пиковая аномалия теплоемкости в критической точке обусловлена тем, что малое изменение температуры приводит к сильному увеличению беспорядка в расположении элементарных магнитов. При этом для полного разупорядочения требуется некоторое количество теплоты – в полной аналогии с тем, как требуется тепловая энергия для окончательного разрушения упорядочения атомов в плавящемся твердом теле.

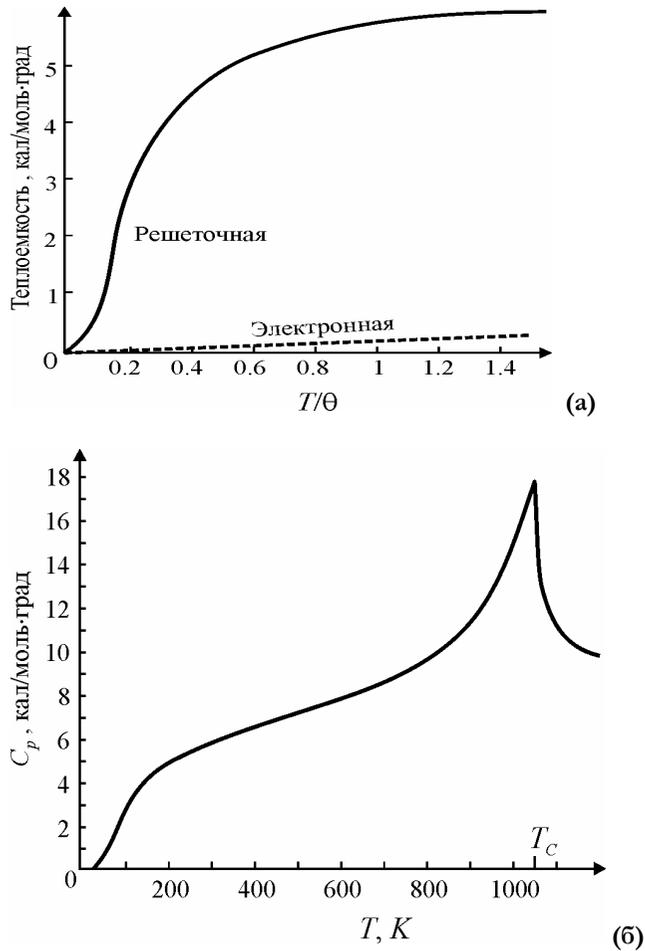


Рис. 20. Температурная зависимость решеточной и электронной теплоемкостей металлов: а – обычный металл, в котором электронная часть теплоемкости металла изменяется с температурой линейно, а решеточная при низких температурах изменяется в соответствии с Дебаевским законом  $T^3$ ; б – ферромагнетик (железо) с острым максимумом теплоемкости при температуре Кюри, обусловленным избыточной энергией, необходимой для разупорядочения магнитных моментов, ответственных за ферромагнетизм.

Энергия намагничивания приблизительно равна тепловой энергии, необходимой для разрушения спонтанной намагниченности. Следовательно, для Fe, Co и Ni, у которых температура Кюри порядка 1000 К, энергия намагничивания составляет около 0,1 эв на атом, или порядка 2000 кал/моль. Так как эта энергия должна сообщаться решетке при увеличении температуры ферромагнитного твердого тела от абсолютного нуля, то теплоемкости этих тел больше теплоемкостей неферромагнитных твердых тел. Вклад в теплоемкость магнетиков дают не только фононы, но и магноны (рассмотрены в *Приложении*). Поэтому теплоемкость ферромагнитных металлов в широком интервале температур существенно превышает теплоемкость обычных металлов. Особенно заметен эффект повышения теплоемкости при температурах чуть ниже Точки Кюри, при которых намагниченность уменьшается наиболее быстро. Отсюда также следует, что теплоемкость при  $T \approx T_K$  имеет максимум.

### 3.1.5 Доменная структура ферромагнетиков.

Обычно магнитный момент объемных ферромагнитных материалов ниже точки Кюри значительно меньше, чем его теоретический предел, рассчитываемый для того случая, при котором когда все атомные моменты направлены одинаково. Это объясняется образованием доменов. Доменами называются области, в которых все магнитные моменты атомов направлены одинаково, так что в пределах одного домена намагниченность достигает насыщения, т.е. принимает максимально возможное значение. Однако у разных доменов в магнитном кристалле (или поликристалле) векторы намагниченности не параллельны друг другу. Таким образом, полная намагниченность всего ферромагнитного образца меньше, чем при полном упорядочивании ориентации всех атомных магнитных моментов. Примеры доменной структуры показаны на рис. 21.

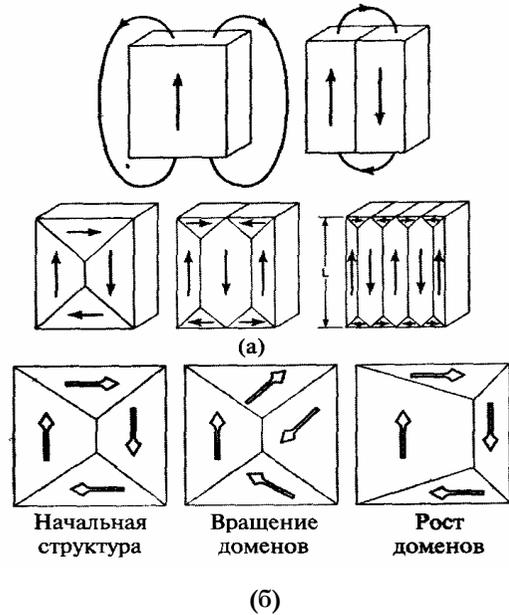


Рис. 21 (а) Примеры доменной структуры ферромагнетиков, (б) изменения доменной структуры путем смещения стенок доменов и роста доменов под действием магнитного поля.

Кристалл создает в окружающем пространстве магнитное поле. Но такое состояние является неустойчивым, так как ему соответствует максимум энергии магнитного взаимодействия.

Более устойчивым будет такое состояние, при котором магнитные поля соприкасающихся областей смыкаются, т.е. состояние, в котором соседние области кристалла намагничены противоположно друг другу.

Полидоменная структура появляется в ферромагнетике благодаря тому, что она способствует уменьшению магнитной энергии образца при формировании доменов. Предположим, что ферромагнитный кристалл состоит всего из одного домена, т.е. под влиянием обменных сил спины всех электронов нестроенных оболочек атомов выстроились параллельно друг другу, как показано на рис. 21,а (сверху).

Дальнейшее разбиение кристалла на домены еще более понижает энергию намагниченного кристалла, но до определенного предела. Дело в том, что стенка между доменами вызывает упругие напряжения в кристалле. Такие переходные слои между доменами получили название «стенка Блоха», рис. 22. Это – переходный слой, разделяющий два домена, намагниченных в различных направлениях.

Основная идея введения представления о стенке Блоха связана с тем, что изменение направления спинов при переходе от одного домена к другому, имеющему иное направление намагниченности, не может происходить скачком на какой-то атомной плоскости. Изменение направления происходит только *постепенно* и захватывает много атомных плоскостей. Причина

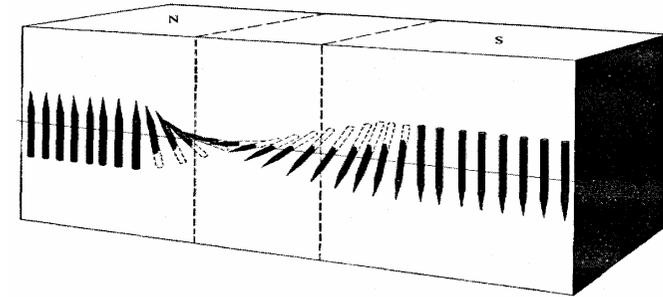


Рис. 22. Структура переходного слоя между доменами («стенка Блоха»).

постепенности этого перехода обусловлена тем, что для полного изменения направления спинов обменная энергия будет меньше, когда изменение распределено по многим спином, чем когда это изменение происходит скачком. В железе толщина переходного слоя – доменной стенки – равна примерно 300 постоянных решетки (около 1000 Å). Результирующий размер домена зависит от многих причин, но обычно размер домена не превосходит нескольких микрометров.

Таким образом, в отсутствие внешнего поля кристалл ферромагнетика должен состоять из большого числа отдельных относительно мелких областей, намагниченных до насыщения – доменов. Друг от друга домены отделены слоями – доменными

стенками, – в которых происходит переход спинов от ориентации, свойственной одному домену, к ориентации, свойственной соседнему домену.

### 3.1.6. Кривая намагничивания.

Спонтанное намагничивание анизотропно и поэтому осуществляется в первую очередь в направлениях «легкого намагничивания». При отсутствии внешнего поля домены ориентируются друг относительно друга так, что суммарный магнитный момент ферромагнетика в целом равен нулю, поскольку это отвечает минимуму свободной энергии системы. При приложении поля  $H$  ферромагнетик намагничивается, приобретая отличный от нуля магнитный момент. По характеру физических явлений, протекающих в ферромагнетике, процесс намагничивания можно разделить на три стадии.

1. *Процесс смещения границ доменов.* Поместим кристалл, показанный на рис. 21,б, в магнитное поле  $H$ . Ориентация вектора намагниченности различных доменов по отношению к  $H$  не одинакова. При усилении  $H$  энергетически выгодным будет рост наиболее благоприятно ориентированного домена за счет других доменов. Этот рост происходит путем смещения границ доменов. Поэтому первая стадия намагничивания получила название *процесса смещения*. Смещение границ происходит до тех пор, пока благоприятно ориентированный домен не распространится на весь кристалл. На рис. 3.7 приведена кривая намагничивания монокристалла. Процесс смещения выражен на этой кривой участком *a*. При небольших  $H$  намагничивание происходит плавно и обратимо, в сильных полях – скачкообразно и необратимо, обуславливая эффект Баркгаузена.

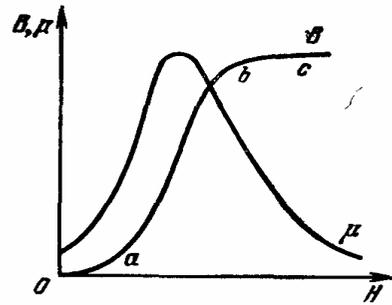


Рис. 23. Зависимость магнитной индукции  $B$  и магнитной проницаемости  $\mu$  от напряженности магнитного поля

2. *Процесс вращения.* При дальнейшем увеличении поля  $H$  начинается поворот спонтанной намагниченности  $B_{сш}$  в направлении к полю. Процесс намагничивания здесь протекает значительно медленнее, чем на первой стадии, и завершается тогда, когда вектор  $B_{сш}$  располагается вдоль  $H$ . Намагниченность достигает при этом технического насыщения (рис. 23, участок  $b$ ).

3. *Парапроцесс.* По достижении технического насыщения рост намагниченности с увеличением  $H$  хотя и резко уменьшается, но совсем не прекращается. Объясняют это тем, что при температуре, отличной от абсолютного нуля, не все спины спонтанно намагниченных областей ориентированы параллельно друг другу. Вследствие теплового движения атомов часть спинов имеет разупорядоченную ориентацию. Приложение сильного магнитного поля может вызвать переориентацию этих спинов. Намагничивание, отвечающее парапроцессу, состоит в такой переориентации спинов (рис. 23, участок  $c$ ).

Из соотношения  $B = \mu_0 \mu H$  следует, что магнитная проницаемость при намагничивании изменяется в зависимости от напряженности поля  $H$ :  $\mu \sim dB/dH$ . На участке резкого возрастания магнитной индукции  $B$  при увеличении  $H$  величина  $\mu$  достигает максимума (рис. 23). Когда же темп повышения  $B(H)$  снижается, то  $\mu$  падает по мере роста  $H$ . Для разных ферромагнитных материалов начальная величина  $\mu = 10^2 - 10^3$ , а в максимуме может достигать величины  $\mu = 10^3 - 10^6$ .

### 3.1.7 Магнитный гистерезис.

На рис. 24 приведена кривая полного цикла перемагничивания ферромагнетика. При перемагничивании магнитный момент  $M$  сначала возрастает до своего максимального значения – спонтанной намагниченности  $M_s$ , а при последующем уменьшении магнитного поля отстает от его изменения, так что при  $H = 0$  индукция равна не нулю, а величине  $M_r$ .

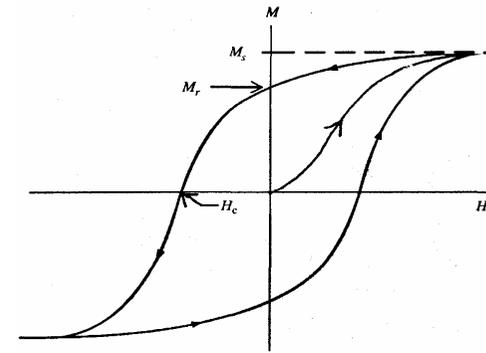


Рис. 24. Магнитный гистерезис

Явление отставания  $M$  от  $H$  при перемагничивании получило название *магнитного гистерезиса*, а намагниченность  $M_r$  называется *остаточным магнетизмом*. Для его исчезновения требуется приложение размагничивающего поля  $H_c$ , которое называют *коэрцитивной* (удерживающей) *силой*. Замкнутую кривую на рис. 24, описывающую цикл перемагничивания, называют *петлей гистерезиса*. Площадь петли пропорциональна работе перемагничивания единицы объема ферромагнетика. В процессе перемагничивания эта работа полностью переходит в тепло и характеризует потери на гистерезис. Поэтому при многократном перемагничивании ферромагнетик нагревается, и тем интенсивнее, чем больше площадь петли гистерезиса.

В зависимости от формы и площади петли гистерезиса ферромагнитные материалы разделяют на “мягкие”, или низкокоэрцитивные, и “жесткие”, или высококоэрцитивные.

Различные применения магнитных материалов требуют разных типов кривой намагничивания. Материалы, используемые в трансформаторах и электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это

приводит к частичной потере эффективности и к нагреву материала. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. (При повышенной частоте нагрев происходит также за счет токов Фуко, возникающих в переменном поле из-за электропроводности ферромагнетика).

Величина потерь энергии в каждом цикле, выделяющейся в виде тепла, пропорциональна площади, ограничиваемой петлей гистерезиса. Для подобного использования необходимы материалы с малой или близкой к нулю коэрцитивной силой, что уменьшает площадь петли. Такие материалы называют **магнитомягкими**. Эти материалы, применяемые для изготовления магнитопроводов электрических машин и приборов, обладают малой коэрцитивной силой и большой магнитной проницаемостью. У лучших железоникелевых сплавов этого типа «пермаллой» величина магнитной проницаемости достигает значения  $\mu \sim 10^5$  и велика индукция при насыщении ( $B_s \sim 1$  Тл), причем их коэрцитивная сила  $H_k$  равна всего лишь  $\sim 0,3$  А/м. Петля гистерезиса у пермаллоя настолько узкая, что потери на перемагничивание оказываются примерно в 500 раз меньше, чем у «мягкого» магнитного железа.

С другой стороны, постоянные магниты, используемые для создания больших сильных магнитных полей, должны обладать большой коэрцитивной силой, т.е. широкой петлей гистерезиса. Их не нужно перемагничивать – напротив, они должны устойчиво удерживать намагниченное до максимума состояние. Такие материалы называют **магнито жесткими**. Для них также требуются большие значения насыщения намагниченности. Примером являются сплавы Al-Ni-Fe, в которых при индукции насыщения порядка 1,5 Т коэрцитивное поле достигает  $\sim 10^5$  А/м при  $B_{oc} \sim 1,3$  Тл. В сплавах с церием, самарием и иттрием коэрцитивное поле постоянных магнитов может достигать  $\sim 10^6$  А/м. В сплавах с редкоземельными металлами достигаются очень большие значения коэрцитивных полей, например, в сплаве SmCo величина  $H_k = 2 \cdot 10^6$  А/м.

### 3.1.8. Анизотропия магнитных свойств.

Магнитные и в частности ферромагнитные явления в монокристаллах анизотропны, хотя в обычных поликристаллических материалах это явление остается незаметным. Анизотропия намагничивания обусловлена разной силой спин-орбитального взаимодействия в структуре и проявляется в монокристаллах ферромагнетиков. Вследствие особенностей спин-орбитального взаимодействия существуют направления, вдоль которых намагничивание происходит наиболее легко, и магнитное насыщение достигается при невысоких значениях магнитного поля. Их называют направлениями легкого намагничивания. Для кристаллов железа таковым является направление [100], рис. 25,а, но в направлениях [110] и [111] у железа намагничивание происходит значительно труднее и магнитное насыщение достигается при значительно более высоких полях.

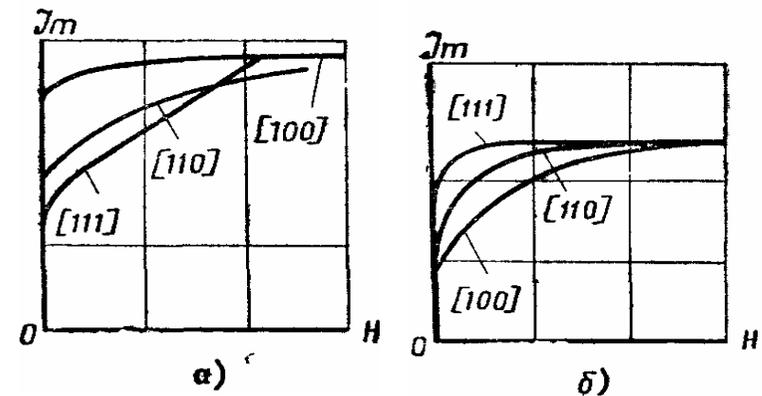


Рис. 25. Анизотропия намагничивания в кристаллах железа (а) и никеля (б).

В кристаллах никеля, напротив, направлением легкого намагничивания является [111], а направлением трудного намагничивания - [100], как показано на рис. 25,б. Существенно различие в магнитной анизотропии в кристаллах Fe и Ni приводит в сплаве Fe-Ni (пермаллой) к «фрустрации» выбора лег-

кой намагниченности и в результате к магнитомягкости этого сплава.

### 3.1.9 Магнитострикция и термострикция.

Намагничивание ферромагнетиков сопровождается изменением их размера и формы. Это явление получило название *магнитострикции*. Причиной такого эффекта, который находит широкое применение в технике, является большое спин-орбитальное взаимодействие в ферромагнитных материалах. На рис. 26 схематически показана как продольная (расширение), так и поперечная (сжатие) деформация ферромагнетика в магнитном поле.

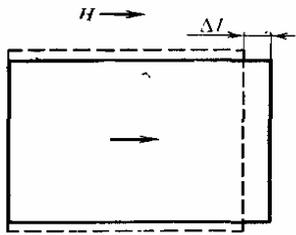


Рис. 26. Схема, поясняющая магнитострикционную деформацию

Стержень длиной  $l$ , из поликристаллического ферромагнетика, помещенный в магнитное поле, может не только удлиняться, но и укорачиваться на величину  $\Delta l$ , причем индуцированная магнитным полем  $H$  относительная деформация  $x = \Delta l/l$  обычно пропорциональна квадрату приложенного магнитного поля:  $x \sim H^2$ . Никелевый стержень характеризуется укорочением в направлении приложенного поля ( $x \sim 4 \cdot 10^{-4}$ ); напротив, железо и сталь в слабых полях слегка удлиняются, но в более сильных полях — укорачиваются; а кобальт, напротив, в слабых полях укорачивается, в сильных — удлиняется.

Разработаны специальные ферромагнитные сплавы, где магнитострикция весьма велика. Эффект этот используется в *магнитострикционных вибраторах*, позволяющих получать ультразвуковые колебания с частотой до нескольких мегагерц. Такие вибраторы применяются, например, в установках для ультразву-

ковой обработки твердых тел и очистки их от загрязнений, а также в эхолотах, служащих для измерения глубины водоемов, и многих других установках и приборах, включая бытовые.

Таким образом, магнитострикция сопутствует процессу намагничивания ферромагнетика, при котором под влиянием поля  $H$  происходит ориентация магнитных моментов атомов. Процесс напоминает намагничивание парамагнетиков, поэтому он получил название парапроцесса. Парапроцесс особенно интенсивен в области точки Кюри, где магнитострикция достигает наибольшей величины. Отметим, что в ферромагнетиках, обладающих гексагональной структурой, например, в редкоземельном металле гадолинии Gd, парапроцесс и магнитострикция обладают анизотропией.

Кроме рассмотренной выше обменной магнитострикции, в кристаллах ферромагнетиков при приложении поля  $H$  возникает и анизотропная магнитострикция. Она сопутствует процессам намагничивания в полях, более слабых, чем те, в которых проявляется парапроцесс. Анизотропия состоит в том, что по различным осям кристалла компоненты тензора относительной деформации  $x_{ij}$  имеют разную величину и знак. Характерная черта анизотропной магнитострикции состоит в том, что при ней меняется форма образца (при ничтожно малом изменении объема).

В теории рассматриваются два механизма анизотропной магнитострикции: магнитодипольный и одноионный. В первом из них рассчитывается магнитное взаимодействие магнитных моментов атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, при этом магнитные моменты уподобляются магнитным диполям (т.е. элементарным магнитикам). Магнитодипольное взаимодействие в кристаллах кубической симметрии вдоль ребра и вдоль диагоналей куба будет различным, следовательно, равновесные расстояния между магнитными атомами в этих направлениях будут также различными, значит, величины магнитострикции будут разными по величине в этих направлениях. Однако данный механизм дает малый вклад в анизотропию магнитострикции ферромагнетиков.

Как показали исследования, главным для явления анизотропной магнитострикции является одноионный механизм. Определяющую роль в нем играет наличие у магнитного атома или иона (т.е. заряженного атома) орбитального магнитного момента. Согласно теории, в этом случае электронное орбитальное облако приобретает несферическую (анизотропную) конфигурацию

Подобного вида анизотропная магнитострикция очень велика в некоторых редкоземельных металлах, так как их ионы обладают большими величинами орбитальных моментов. Отметим, что редкоземельный металл гадолиний не имеет орбитального момента и его атомный момент содержит только спиновую составляющую. Вследствие этого электронное облако его иона имеет сферическую форму, следовательно, здесь не работает механизм одноионной магнитострикции. В Gd и его соединениях наблюдаемая анизотропная магнитострикция обязана магнитодипольному механизму.

Ситуация с анизотропной магнитострикцией в металлах Fe, Ni, их сплавах и ферритах близка к случаю Gd. Намагничивание в них происходит в основном за счет спиновых моментов и в небольшой степени за счет орбитальных моментов. В этих магнетиках кристаллическое поле так сильно воздействует на орбитальные моменты, что они как бы закрепляются в решетке и теряют способность вращаться в направлении магнитного поля. Это явление принято называть «замораживанием» орбитального момента. Однако в некоторых из этих соединений «замораживание» происходит не полностью. Поэтому в данных веществах (например, ферритах) возникает анизотропная магнитострикция одноионной природы, но она много меньше по величине, чем в редкоземельных магнетиках.

В соответствии с принципом Ле Шателье о противодействии системы влиянию внешних факторов, стремящихся изменить ее состояние, механическая деформация ферромагнетиков, приводящая к изменению их формы и размера, должна оказывать влияние на намагничивание этих тел. Таким образом, если при намагничивании ферромагнетик испытывает в некотором направлении сокращение своих размеров, то приложение

в этом направлении напряжений сжатия способствует намагничиванию этого тела, а приложение напряжений растяжения – затрудняет намагничивание. Такое изменение магнитных свойств ферромагнитных материалов при их деформации наблюдается экспериментально и называется **магнитоупругим эффектом**. Некоторые ферромагнитные материалы настолько чувствительны к внутренним напряжениям, возникающим при деформировании, что это их свойство используется в тензометрических целях для измерения деформаций и напряжений.

**Термострикция и инвариный эффект.** При тепловом расширении ферромагнетиков наблюдаются аномальные явления. Как известно, термическое расширение твердых тел при нагревании обусловлено ангармоническим характером колебаний их атомов или ионов около своих положений равновесия. В “слабых” магнетиках (диа- и парамагнетиках) указанная ангармоничность является единственной причиной изменения их размера при нагревании. Поэтому с повышением температуры такие вещества всегда расширяются.

В ферромагнетиках, как уже указывалось, намагниченность существенно связана с их деформацией. Обусловленная изменением обменного взаимодействия, магнитострикция проявляется не только при приложении магнитного поля  $H$ , но также при изменении температуры ферромагнетика (при отсутствии  $H$ ). Это «тепловая магнитострикция» (иногда называемая *термострикцией*) является спонтанной (поскольку возникает в отсутствие поля  $H$ ) и особенно велика в области точки Кюри, при переходе в магнитно-упорядоченную фазу. У некоторых ферромагнетиков эффект спонтанной магнитострикции оказывает существенное влияние на тепловое расширение, так как приводит к частичной компенсации последнего. Дело в том, что *термострикция* обычно имеет противоположный знак с обычным («ангармоническим») термическим расширением. По этой причине результирующий коэффициент термического расширения ферромагнитных материалов может быть как положительным, так и отрицательным, а также может быть равным нулю в определенном интервале температур.

К группе ферромагнитных материалов, имеющих отрицательный (ферромагнитный) термический коэффициент линейного расширения  $\alpha$ , а также почти нулевой коэффициент  $\alpha$ , относятся *инвариные сплавы*. Инвариный металл (не изменяющий свои размеры при нагреве) давно применяется в часовой и приборостроительной промышленности. Явление компенсации коэффициента теплового расширения спонтанной магнитострикцией получило название **инвар-эффекта**. В настоящее время существует большое число сплавов типа «инвар»; природа их малого коэффициента теплового расширения – магнитная. В качестве примера можно отметить «инвар Н-36» – сплав железа и никеля (36%), а также «ковар» – сплав железа, никеля (29%) и кобальта (17%) и др. В них при разных сочетаниях компонентов величина  $\alpha$  может быть различный. В гадолинии инвар-эффект анизотропен, т.е. различен по разным осям гексагонального кристалла, что открывает дополнительные возможности для технического применения.

Таким образом, в сплавах с ферромагнетиками коэффициент термического расширения становится «управляемым», в том числе и при необходимости можно получать  $\alpha \approx 0$ . Такие сплавы находят очень широкое применение в технике – как в электронике и приборостроении, так и в авиации и строительстве.

### 3.1.10 Магнитокалорический эффект

Магнитокалорический эффект заключается в изменении температуры магнетика при его адиабатическом намагничивании или размагничивании. В условиях адиабатичности (при отсутствии обмена тепловой энергией с окружающей средой) магнетик не поглощает и не отдает теплоту ( $dQ = 0$ ), поэтому энтропия  $S$  магнетика не меняется:  $dS = dQ/T = 0$ . Для объяснения магнитокалорического эффекта в рамках термодинамики в условиях адиабатичности и при постоянном давлении  $p$  энтропию рассматривают как функцию температуры и напряженности внешнего магнитного поля:  $S = S(T, H)$ . Для измене-

ния температуры при намагничивании можно получить соотношение:

$$\Delta T = - [\partial S / \partial H : \partial S / \partial T] \cdot \Delta H.$$

Это соотношение позволяет найти зависимость  $\partial T$  от  $\partial H$ , если раскрыть значение входящих в него частных производных. Таким образом:

$$\Delta T = - [\partial M / \partial T : C_{p,H}] \cdot \Delta H,$$

где  $C_{p,H}$  – теплоемкость магнетика при постоянном давлении  $p$  и постоянном магнитном поле  $H$ . Поскольку  $C_{p,H}/T > 0$ , то изменение температуры магнетика, т.е. его охлаждение ( $\partial T < 0$ ) или нагрев ( $\partial T > 0$ ) – зависит от знака производной  $\partial M / \partial T$  и изменения внешнего магнитного поля ( $\partial H > 0$  – намагничивание,  $\partial H < 0$  – размагничивание).

Магнитокалорический эффект, обусловленный увеличением (уменьшением) числа одинаково ориентированных атомных магнитных моментов (спиновых или орбитальных) при включении (выключении) магнитного поля, изучается и применяется давно. Магнитокалорический эффект такого типа наблюдается в парамагнетиках. Эффект этот при адиабатическом размагничивании **парамагнетиков** используется для получения **сверхнизких температур**. При низких температурах теплоемкость мала ( $C_{p,H} \sim T^3$ ), поэтому метод магнитного охлаждения особенно эффективен, если исходная температура уже достаточно низка.

При нормальных температурах может найти широкое применение другой магнитокалорический эффект – в области фазового перехода ферромагнетиков (например, в гадолинии такой переход происходит при 260 К). В ферромагнетиках при «истинном намагничивании» (парапроцессе) магнитное поле выстраивает по направлению поля  $H$  те атомные магнитные моменты, которые оставались еще не повернутыми вследствие дезориентирующего действия теплового движения. В этих случаях классический ферромагнетик (Fe, Co, Ni, Gd и их сплавы) производная  $\partial M / \partial T < 0$ , так что можно получить не только  $\partial T > 0$  при включении поля, но и  $\partial T < 0$  (магнитное **охлаждение**) при выключении поля (так как  $\partial H < 0$ ). Особенно боль-

ших значений магнитокалорического эффекта от парапроцесса достигает вблизи Кюри точки, где намагниченность  $M$  резко уменьшается при нагревании магнетика, поскольку производная  $\partial M/\partial T$  очень велика.

Таким образом, в ферромагнетиках при парапроцессе наблюдается не только положительный, но и отрицательный магнитокалорический эффект. Этот эффект можно легко интерпретировать в ферромагнитных соединениях редкоземельных металлов с железом, где магнитную атомную структуру можно представить состоящей из двух магнитных подрешеток: подрешетки железа  $M_1$  и подрешетки  $M_2$  редкоземельных ионов. Магнитные моменты этих подрешеток антипараллельны. При температуре магнитной компенсации подрешеток  $T_c$  намагниченность  $M_1$  подрешетки железа равна намагниченности  $M_2$  подрешетки редкоземельных ионов. При  $T < T_c$   $M_2 > M_1$ , а при  $T > T_c$  наоборот,  $M_2 < M_1$ . Суммарный магнитокалорический эффект получается отрицательным.

Недавно был успешно продемонстрирован магнитный холодильник, работающий при комнатной температуре, в котором используется постоянный магнит, а также материалы типа гадолиния или различные сплавы с редкоземельными элементами. Интервала рабочих температур было достаточно для применения данного устройства в качестве домашнего холодильника, воздушного кондиционера, устройства для охлаждения жидких продуктов и электронной аппаратуры. Конструкция этого холодильника такова, что через рабочий зазор магнита, в котором сконцентрировано магнитное поле, прокручивается колесо с рабочим телом – ферромагнетиком (например, гадолинием). При вхождении сегмента с гадолинием в магнитное поле в гадолинии возникает магнитокалорический эффект – он нагревается. Это тепло отводится теплообменником, охлаждаемым водой. Когда гадолиний выходит из зоны магнитного поля, возникает магнитокалорический эффект противоположного знака, и материал дополнительно охлаждается, охлаждая теплообменник с циркулирующим в нем вторым потоком воды. Этот поток собственно и используется для охлаждения холодильной камеры магнитного холодильника. Такое устройство является компакт-

ным и работает фактически бесшумно и без вибраций, что выгодно отличает его от использующихся в настоящее время холодильников с паро-газовым циклом. Постоянный магнит и рабочее тело в виде гадолиния не требуют подвода энергии. Энергия необходима для только вращения колеса и обеспечения работы водяных насосов. Адиабатичность процесса на практике достигается быстрым изменением магнитного поля.

Недавно был обнаружен **гигантский** магнитокалорический эффект в интерметаллических соединениях на основе редкоземельных элементов и в системе соединений силицидов-германидов  $Gd_5(Ge-Si)_4$ . Это обстоятельство обеспечивает перспективность применения магнитокалорического способа охлаждения.

### 3.2. Антиферромагнетизм

Как было упомянуто в предыдущем разделе, при отрицательном знаке обменного интеграла более выгодной является антипараллельная ориентация спинов соседних узлов решетки кристалла. В этом случае расположение спинов может быть упорядоченным, но спонтанная намагниченность не возникает, так как спиновые магнитные моменты соседних узлов решетки направлены антипараллельно и компенсируют друг друга (рис. 15,б). В таком кристалле как бы совмещены две кристаллические решетки, намагниченные противоположно. В табл. 4 перечислены основные антиферромагнетики.

Таблица 4. Критическая температура  $T_K$  некоторых антиферромагнетиков

Вещество	$T_K$ , К	Вещество	$T_K$ , К
MnO	122	KCoF <sub>3</sub>	125
FeO	198	MnF <sub>2</sub>	67,34
CoO	291	FeF <sub>2</sub>	78,4
NiO	600	CoF <sub>2</sub>	37,7
RbMnF <sub>3</sub>	54,5	MnCl <sub>2</sub>	2
KFeF <sub>3</sub>	115	VS	1040
KMnF <sub>3</sub>	88,3	Cr	311

Структура с антипараллельным упорядочением спинов возникает в конкуренции с хаотическим разупорядочивающим тепловым движением – ниже некоторой температуры, называемой *точкой Нееля*,  $T_N$ . Выше этой температуры нескомпенсированные спины в частично-заполненных  $d$  и  $f$ -оболочках атомов переходных металлов разупорядочены и при  $T > T_N$  образуют своеобразную парамагнитную систему с особенной температурной зависимостью магнитной восприимчивости:  $\chi = C/(T+\theta)$ , где  $C$  – постоянная Кюри-Вейсса, но  $\theta$  – температура, которая (в отличие от параэлектрической фазы ферромагне-

тиков) находится в нереальной отрицательной области температурной шкалы Кельвина, рис. 18, кривая 2.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетиков указывает на возникновение резкой анизотропии в магнитных свойствах ниже температуры фазового перехода, рис. 27. Спонтанная антипараллельная ориентация спинов электронов близлежащих атомов не только «подавляет» электронную проводимость, но обладает различной «жесткостью» к ориентирующему влиянию приложенного извне «измерительного» магнитного поля.

Примерами антиферромагнетиков могут служить как некоторые  $d$ - и  $f$ -металлы (Cr с  $T_N = 310$  К; Mn, где  $T_N = 100$  К; Dy, в котором  $T_N = 180$  К), так и их многочисленные соединения. Антиферромагнитны, например, оксиды  $d$  и  $f$ -металлов: MnO (с точкой Нееля  $T_N = 120$  К), FeO (где  $T_N = 190$  К), а также NiO с самой высокой из известных температурой Нееля:  $T_N = 650$  К.

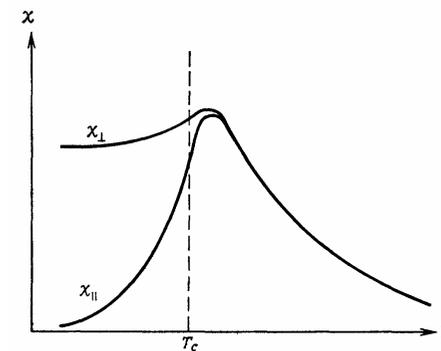


Рис. 27. Характерная температурная зависимость восприимчивости антиферромагнетика вблизи критической температуры

тиков). Однако по мере снижения температуры и перехода в антиферромагнитную фазу (в точке Нееля) в электронном спектре *открывается энергетическая щель*, так что данные соединения становятся полупроводниками или диэлектриками. Таким образом, в антиферромагнитных соединениях  $d$  и  $f$ -металлов происходит фазовый переход типа «диэлектрик-металл».

Примечательным является то обстоятельство, что в разупорядоченной (парамагнитной) фазе перечисленные соединения обычно относятся к *проводникам*, поскольку в их электронном спектре отсутствует запрещенная зона (как в металлах).

Однако магнитная проницаемость  $\mu$  антиферромагнетиков является малой – явно недостаточной для их технического применения в качестве магнитных материалов. Причиной малости  $\mu$  является то обстоятельство, что при низкой температуре (в антиферромагнитной фазе) магнитные моменты подрешеток полностью компенсируют друг друга, так что результирующий магнитный момент равен нулю. При этом, как уже отмечалось, антиферромагнитное соединение проявляет свойства полупроводника или диэлектрика – проводимость его в тысячи раз ниже, чем в разупорядоченной фазе. По мере повышения температуры антипараллельное расположение спинов нарушается и намагниченность антиферромагнетика повышается: растет величина  $\mu$  и максимального значения достигает в точке Нееля, в которой упорядоченное расположение спинов полностью утрачивается и антиферромагнетик становится парамагнетиком. Одновременно валентные электроны, «связанные» ранее в антиферромагнитной (упорядоченной, низкотемпературной и диэлектрической) фазе противоположной ориентацией спинов, «освобождаются» и антиферромагнетик при переходе в неупорядоченную (параэлектрическую) фазу становится электропроводящим.

### 3.3. Ферримагнетизм

Кроме полностью магнитно-скомпенсированных антиферромагнетиков существует много кристаллов и поликристаллов, у которых магнитные моменты подрешеток, хотя и направлены навстречу друг другу, но существенно отличаются по величине (рис. 4,г и рис. 15,в,г,д,е). Сложные структуры обусловлены различной природой образующих их атомов, а также неодинаковы количеством некомпенсированных электронов в  $d$  и  $f$ -оболочках. Такие магнетики обладают свойствами, подобными ферромагнитным материалам, поскольку в них возможно спонтанное намагничивание, так как разность магнитных моментов подрешеток отлична от нуля. Подобные вещества называются

**ферримагнетиками.** Некоторые ферримагнетики перечислены в табл. 5.

Обычно в ферримагнетиках магнитные моменты направлены антипараллельно. Как правило, это взаимодействие является *косвенным* обменным взаимодействием, при котором отсутствует прямое перекрытие волновых функций магнитных ионов. Учёт перекрытия волновых функций диамагнитных анионов (например,  $O^{2-}$ ) с волновыми функциями магнитных катионов переходных металлов (например,  $Fe^{+3}$ ) приводит к возможности обменного взаимодействия через виртуальные, возбуждённые состояния (рис. 28).

Таблица 5. Критическая температура  $T_K$  и намагниченность насыщения  $M_0$  некоторых ферримагнетиков

Вещество	$T_K$ , К	$M_0$ , Гс
$Fe_3O_4$ (магнетит)	858	510
$CoFe_2O_4$	793	475
$NiFe_2O_4$	858	300
$CuFe_2O_4$	728	160
$MnFe_2O_4$	573	560
$Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ)	560	195

В основном состоянии (рис. 28,а)  $2p$ -оболочка иона кислорода полностью заполнена и, несмотря на перекрытие волновых функций ( $p$ -орбиталей  $O^{2-}$  и  $d$ -орбиталей  $Fe^{+3}$ ) обменное взаимодействие отсутствует.

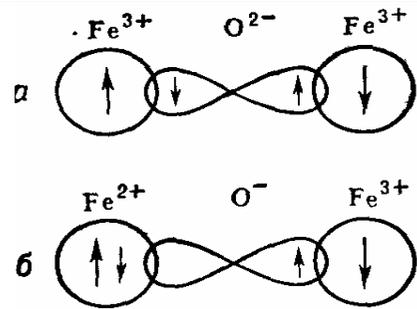


Рис. 28. Схема, иллюстрирующая косвенное обменное взаимодействие в системе  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ : а — основное состояние; б — возбуждённое состояние.

В возбуждённом состоянии (рис. 27, б) один из  $p$ -электронов кислорода переходит на  $3d$ -оболочку иона железа. По правилу Хунда, перейти должен тот электрон, спин которого антипараллелен спином электронов в наполненную оболочку иона  $\text{Fe}^{+3}$ . Остающийся на  $2p$ -оболочке электрон за счёт отрицательного обменного взаимодействия ориентирует спины электронов соседнего иона железа так, как показано на рис. 28. В результате возникает косвенное обменное антиферромагнитное взаимодействие между катионами железа. Интенсивность косвенного взаимодействия растёт с увеличением перекрытия электронных оболочек анионов и катионов, т.е. с усилением ковалентной связи. Так как ковалентные связи не являются центрально симметричными, то и косвенное обменное взаимодействие достигает часто максимального значения, когда три взаимодействующих иона не находятся на одной прямой. Поэтому в сложных структурах антиферромагнетиков компенсация магнитных моментов спинов оказывается неполной.

Магнитная проницаемость ферримагнетиков, хотя и уступает по величине проницаемости типичных ферромагнетиков, но уже представляет большой интерес для технических применений:  $\mu \sim 10^2 - 10^3$ . И по другим своим свойствам (гистерезис, доменная структура, нелинейность) ферримагнетики близки к ферромагнетикам, однако их намагниченность убывает с ростом температуры не монотонно, а проходит через нуль, не доходя точки Нееля. Существование в ферримагнетиках нескольких различных подрешеток приводит к более сложной температурной зависимости спонтанной намагниченности, рис. 3.11, чем обычном ферромагнетизме (рис. 3.4). Это связано

с тем, что зависимости спонтанных намагниченностей разных подрешеток могут отличаться.

с тем, что зависимости спонтанных намагниченностей разных подрешеток могут отличаться.

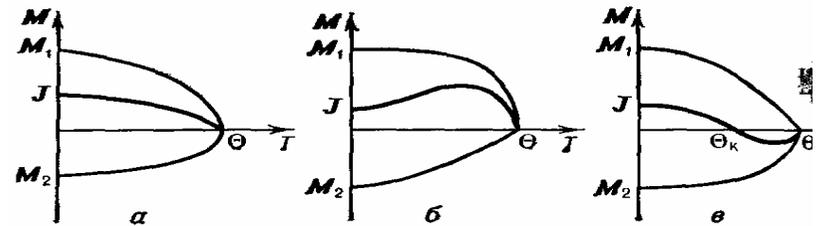


Рис. 29. Различные типы температурной зависимости намагниченности подрешеток ( $M_1$  и  $M_2$ ) и спонтанной намагниченности ( $J$ ) для ферримагнетика с двумя магнитными подрешетками.

Большинство ферромагнетиков, как уже указывалось выше, являются металлами и их нельзя применять на высоких частотах из-за потерь на вихревые токи (токи Фуко). Поэтому даже *электротехнические* применения железа и пермаллоя на частоте 50 Гц (и особенно на частоте 400 Гц) требует разделение ферромагнитного металла на отдельные пластинки (или даже на тонкую фольгу) с электроизолирующими слоями между этими пластинами.

Возможность применения ферромагнитных металлов еще более усложняется на радиочастотах, когда для снижения потерь на вихревые токи приходится использовать ферромагнитные частицы микронного размера, спрессованные вместе с полимером (так называемые «магнитодиэлектрики»). Но эта технология не позволяет предотвратить вихревые токи в области сверхвысоких частот (СВЧ), где магнитные материалы с повышенной  $\mu$  находят очень широкое применение (в том числе и вычислительной технике). В таких материалах — ферритах — достигается совмещение «сильного» магнетизма с диэлектрическими свойствами на уровне элементарной кристаллической ячейки (ферромагнетики — диэлектрики практически отсутствуют).

Таким образом, достоинством ферримагнетиков является то, что в них хорошие магнитные свойства (высокая магнитная проницаемость, большое магнитное насыщение) сочетаются с

большим электрическим сопротивлением, что особенно ценно в технике СВЧ так как обуславливает малые потери электромагнитной энергии.

Ферримагнетики получили свое название от ферритов, представителем которых является магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Элементарная ячейка *феррошпинели* представляет собой куб, образованный 8 молекулами  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . В этом минерале отрицательные ионы кислорода образуют кубическую гранцентрированную решетку, в которой на каждую молекулу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приходится один двухвалентный ( $\text{Fe}^{+2}$ ) и два трехвалентных ( $\text{Fe}^{+3}$ ) иона железа. Как видно из рис. 9,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$  имеют разное количество нескомпенсированных спинов. Одна из подрешеток сложной решетки феррита образуется одной половиной трехвалентных ионов железа, другая подрешетка – второй половиной трехвалентных ионов железа и двухвалентными ионами железа (или замещающего железо металла). Магнитные моменты подрешеток направлены антипараллельно. Поэтому магнитные моменты трехвалентных ионов железа компенсируются, и спонтанное намагничивание вызывается магнитными моментами двухвалентных ионов железа (или замещающего железо металла).

В различных ферритах на основе магнетита двухвалентные ионы железа  $\text{Fe}^{+2}$  замещены двухвалентными ионами других металлов, например  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Si}^{+2}$ . Общая формула таких ферритов со структурой *шпинели*:  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me}$  – двухвалентный ион металла. Именно магнитными моментами двухвалентных ионов металла и вызывается спонтанное намагничивание ферримагнетиков. Некоторые из ферритов (марганцевый, никелевый) обладают очень большой магнитной проницаемостью ( $\mu$  достигает несколько тысяч), в других  $\mu \sim 100$ . тогда как некоторые ферриты (на основе цинка и кадмия) вовсе немагнитны.

### 3.4. Ферриты на основе редкоземельных элементов

Большой научный и технический интерес представляют собой магнитные материалы на основе редкоземельных элементов. Редкоземельными элементами (или *лантанидами*) называют элементы 3-й группы с номерами 57 – 71 (La, Ce, Nd, Sm и т.д.). К ним также приближаются по своим свойствам скандий Sc и иттрий Y. Как сплавы, так и соединения этих элементов обладают особенными магнитными свойствами.

Отличие их от магнетиков группы железа (*d*-металлов) состоит в том, что у лантанидов (*f*-металлов) магнитный момент, в основном, определяется спиновыми свойствами электронов, тогда как роль орбитального момента невелика. У редкоземельных элементов орбитальный момент активно влияет на магнитные свойства. Из 15 редкоземельных элементов у шести (гадолиния, эрбия, диспрозия, гольмия, тулия, тербия) наблюдается *ферромагнетизм*, но у них же (за исключением гадолиния) при некоторой температуре ферромагнетизм переходит в антиферромагнетизм. Для тулия, например, при температуре 220К ферромагнетизм переходит в антиферромагнетизм, а при температуре 60К – в парамагнетизм. Гадолиний переходит из ферромагнитного состояния сразу в парамагнитное при температуре 290 К. Пять редкоземельных элементов: церий, празеодим, самарий, прометий и европий – являются антиферромагнетиками. Магнитные моменты лантана и лютеция равны нулю.

Таким образом, магнитные свойства редкоземельных элементов разнообразны и сложны.

**Постоянные магниты на основе редкоземельных ферритов.** Эти ферриты обладают очень большой магнитной анизотропией (на два-три порядка больше, чем у группы железа), что позволяет применять их для изготовления постоянных магнитов. Особый интерес представляют интерметаллические соединения типа  $\text{RCo}$ , где R — редкоземельный металл. Например, коэрцитивная сила сплава самарий-кобальт ( $\text{SmCo}$ ) равна 20 000 А/м, тогда как у обычных ферромагнетиков она на порядок меньше. Эти сплавы широко применяются в технике в ка-

честве мощных постоянных магнитов. Сверхвысокая коэрцитивность при большой магнитной индукции позволяет снизить вес и габариты магнитных систем.

В последние годы применяются также магниты на основе сплава NdFeB, которые превосходят параметры SmCo магнитов. Однако рекордным магнито жестким материалом в настоящее время считается монокристаллический сплав тербий-кобальт. При низких температурах коэрцитивность соединения TbCo в 5-7 раз превышает параметры NdFeB и SmCo магнитов. Это свидетельствует о том, что имеются дальнейшие перспективы в улучшении свойств постоянных магнитов.

**Редкоземельные СВЧ ферриты.** На сверхвысоких частотах используются такие свойства ферритов, которые позволяют создавать невзаимные устройства, т.е. устройства, имеющие разные характеристики для различных направлений распространения энергии (вентили и циркуляторы), а также устройства СВЧ с быстро управляемыми параметрами (фазовращатели и переключатели).

В технике СВЧ используется также явление магнитного резонанса. Атомы внутри металла подобны механическим волчкам (гироскопам). Магнитный момент в таких волчках направлен по оси их вращения. Если к кристаллу приложить внешнее магнитное поле под некоторым углом к оси вращения волчка, то ось будет вращаться вокруг направления приложенного поля. Указанное явление называется прецессией. Частота прецессии зависит от материала кристалла и напряженности поля. Если бы в кристалле не было затухания, то прецессия длилась бы неограниченно долго, и кристалл был бы подобен колебательному контуру без потерь. Однако из-за потерь (рассеяния энергии на фононах и дефектах структуры) прецессия уменьшается, и направление магнитного момента устанавливается вдоль направления магнитного поля. Если же к кристаллу приложить одновременно с постоянным полем переменное поле с частотой, то можно увеличить угол прецессии. Максимального значения этот угол достигает, когда частота внешнего поля совпадает с частотой прецессии. Это явление называется гиромагнитным (или ферромагнитным) резонансом.

Гиромагнитный резонанс интересен тем, что на его частоте потери энергии в кристалле максимальны, что обеспечивает селективное поглощение высокочастотной энергии. Чем выше качество магнитного кристалла, тем больше поглощение энергии и тем уже полоса магнитного резонанса. Наилучшие результаты получаются при применении железоиттриевого граната (ЖИГ). На использовании магнитного резонанса построены ферритовые СВЧ фильтры. Добротность таких фильтров достигает 10 000. Редкоземельные ферриты используются также в ограничителях СВЧ мощности.

Особенно интересны для техники СВЧ свойства *монокристаллов* ферритов, где все технические параметры ферритмагнитных материалов оказываются рекордными.

**Монокристаллические ферриты** представляют собой специально выращенные кристаллы ферритов и отличаются упорядоченной кристаллической структурой. Особенностью монокристаллических ферритов является их большое удельное сопротивление и довольно высокая оптическая прозрачность. Эти ценные свойства позволяют использовать их не только в устройствах СВЧ, но и в магнитооптических устройствах.

Свойства ферритов зависят от их кристаллической структуры. Кристаллы могут иметь кубическую или ромбическую симметрию. К первому типу относятся *феррогранаты*, общая структурная формула которых  $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ , где  $Me^{+3}$  – редкоземельный элемент, а ко второму типу – *ортоферриты* общая структурная формула которых  $MeFeO_3$ , где  $Me$  – редкоземельный элемент или иттрий.

Оси легчайшего намагничивания в ферритах разных классов различаются. В кристаллах с кубической симметрией осью легчайшего намагничивания является ось [111]. В этих кристаллах четыре диагонали, поэтому в них четыре оси легчайшего намагничивания. В кристаллах с ромбической структурой ось легчайшего намагничивания совпадает с осью [001]. В таких кристаллах ось легчайшего намагничивания одна, поэтому они называются **магнито-одноосными**.

Выше уже говорилось, что монокристаллические ферриты относительно прозрачны, и это является их ценным свойством.

вом при использовании в оптическом диапазоне спектра. Их коэффициент поглощения сравнительно невелик. Пластика ортоферрита толщиной 1 мм пропускает 95% света в диапазоне 1,5...5 мкм, а пластина толщиной 30 мкм пропускает 50% красного света (длина волны 0,6 мкм). Эти значения относятся только к совершенным кристаллам. Если исходные материалы не очень чисты или пластина плохо отполирована, то прозрачность ее гораздо меньше.

**Гигантская магнитострикция.** Магнитные материалы из редкоземельных элементов могут иметь очень большие коэффициенты магнитострикции, что делает их перспективными для использования в этом направлении. Как уже отмечалось выше, суть эффекта магнитострикции заключается в том, что, если поместить магнетик в магнитное поле, его форма и размеры изменятся. Это изменение считалось незначительным и в обычных ферромагнетиках составляет всего 0,003 %. Однако в редкоземельных металлах (тербий Tb, диспрозий Dy и некоторые их сплавы) был открыт эффект гигантской магнитострикции, величина которой больше на два порядка: 0,5 % для сплава TbDyZn. Еще один сплав – тербий-железо (особенно монокристалл TbFe) – является, по видимому, наилучшим магнитострикционным материалом современной техники.

Применение магнитострикторов на основе редкоземельных материалов позволило создать мощные приводы малых перемещений (например, адаптивную оптику крупных телескопов-рефлекторов), источники звука огромной мощности, сверхмощные ультразвуковые излучатели; высокочувствительные магнитострикционные механизмы микроперемещений и нажимных устройств, разработать сверхчувствительные приемники звука. Были улучшены также характеристики линий задержки звуковых и электрических сигналов, а также других устройств радиотехники и электросвязи.

## 4. Магнитные полупроводники и диэлектрики.

В зависимости от вида химической связи магнитные вещества делятся на магнитные металлы, диэлектрики и полупроводники. В предыдущем разделе рассматривались преимущественно магнитные металлы, характеризующиеся особым видом связи – ионных остовов с электронным газом. В магнитных полупроводниках и диэлектриках химическая связь является смешанной (ионно-ковалентной) – в зависимости от электронного сродства анионов и катионов. При этом существенную роль в формировании химической связи играют *спиновые магнитные моменты электронов* незаполненных *d*- или *f*-оболочек магнитных ионов.

Таким образом, к магнитным полупроводникам и диэлектрикам относят те соединения переходных и редкоземельных элементов, которые обладают ферро- или антиферромагнитным спиновым упорядочением, и этот порядок оказывает заметное влияние на оптические и электрические свойства материала. Для магнитного управления оптическими свойствами (*магнитооптики*) важна как оптическая прозрачность рабочих тел, так и сильное влияние их магнитных свойств на прохождение или отражение света (электромагнитных волн).

Очевидно, что для магнитного управления свойствами полупроводников необходима сильная взаимосвязь свободных носителей заряда с магнитными моментами незаполненных *d*- и *f*-оболочек магнитных ионов. Благодаря этой связи спиновое упорядочение магнитных ионов влияет на характер движения свободных носителей заряда в кристалле, а носители заряда, в свою очередь, воздействуют на магнитный порядок в нем.

Как известно, изменить ориентацию магнитного момента некоторой области магнитного вещества можно, приложив к ней локальное магнитное поле. На этом основана традиционная магнитная память, широко используемая в компьютерах. Стремление повысить плотность записи в запоминающем устройстве

сталкивается с проблемой создания управляемого магнитного поля в весьма малых областях. Поэтому большую важность представляет возможность перемагничивания весьма малой области магнитного вещества в момент пропускания через нее пучка спин-поляризованных электронов. В некоторых магнитных полупроводниках можно индуцировать спиновый ток между двумя полупроводниками *p*- и *n*-типов. При упорядочении спинов группы электронов можно посредством электрического поля направить их в смежный полупроводник; при этом спиновое упорядочение может сохраняться достаточно долго даже при комнатной температуре. Важность этого способа управления заключается в том, что управление спинами осуществляется с помощью электрического, а не магнитного поля.

### 4.1. Магнитооптические явления.

Телекоммуникации, приборостроение, электроника и вычислительная техника все в большей степени осваивают оптический диапазон частот электромагнитных волн. В оптических устройствах могут применяться в основном достаточно прозрачные среды – т.е. различные диэлектрики и широкозонные полупроводники (от металлов и других проводников электромагнитные волны отражаются). Физические явления, которые при этом используются, весьма многообразны. В основе этих явлений лежит зависимость оптических свойств некоторых прозрачных материалов от направления распространения в них света (анизотропия), а также реакция полупроводника или диэлектрика на воздействие внешних (управляющих) полей и светового излучения.

Далее рассматриваются только такие оптические явления, которые обусловлены воздействием магнитного поля на достаточно «сильные магнетики». Эта область науки и техники называется магнитооптикой, – она изучает и использует изменения оптических свойств вещества под действием магнитного поля. Магнитные материалы, используемые для создания функциональных магнитооптических устройств, можно условно разделить на две группы.

**К первой группе** можно отнести материалы с относительно небольшим оптическим поглощением, используемые для пространственно-временной модуляции света по амплитуде или фазе. Весьма существенное значение для выбора материала при создании магнитооптических функциональных устройств имеет оптическое поглощение. Среди разнообразных магнетиков относительно малое поглощение в «видимом» и «ближнем ИК» диапазонах можно ожидать лишь в немагнитных материалах. Таковы *железосодержащие ферримагнетики*:

феррит-гранаты с общей формулой  $R_3Fe_5O_{12}$ ;

ортоферриты  $RFeO_3$  ( $R$  – редкоземельный ион);

ферриты со структурой шпинели, например,  $CdCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Te_3I$  и  $CuCr_2Se_3Br$ .

При выборе более прозрачных магнитооптических материалов следует руководствоваться тем, что интенсивность поглощения, связанного с электродипольными переходами магнитных ионов  $3d$ -группы (чаще всего  $\text{Fe}^{+3}$ ), понижается:

при уменьшении числа неэквивалентных позиций ионов железа в структуре магнетика;

с увеличением симметрии окружения этих ионов ионами кислорода;

от характера примесей, дающих собственный вклад в поглощение либо приводящих к изменению валентности железа.

**Ко второй группе** следует отнести тонкие магнитные пленки на основе интерметаллических соединений, обладающих большим коэффициентом поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах. Магнитные аморфные пленки для магнитооптических устройств можно представить общей формулой  $R - Me - Z$ , где  $R$  – редкоземельный ион,  $Me$  – переходный металл ( $Mn, Ni, Fe, Co$ ) и  $Z$  – немагнитный металл ( $Mo, Cu, Au$ ).

#### 4.1.1. Основные оптические свойства кристаллов.

В любых диэлектриках и широкозонных полупроводниках – как в изотропных, так и в анизотропных – наблюдаются *отражение* и *преломление* света, вызванные оптической плотностью среды. Кроме того, в них происходит *рассеяние* и *поглощение* (абсорбция) света. При изменении частоты световой волны наблюдается *дисперсия* – частотное изменение коэффициентов преломления, отражения и поглощения света.

*Оптическая анизотропия* – следствие анизотропии электронной структуры кристалла, которая, в свою очередь, определяется его симметрией и физическими свойствами. Оптическая анизотропия может быть как *естественной* (присущей равновесному состоянию кристалла), так и *индуцированной* внешними полями (электрическим, магнитным, механическим или тепловым). При этом интенсивность света может не иметь принципиального значения или, напротив, играть определяющую роль.

Многие важные оптические явления имеют место только в анизотропных средах, и часть из них обусловлена *естественной анизотропией* кристаллов. Одним из важнейших свойств анизотропной среды является *поляризация света*. Электромагнитная волна описывается тремя взаимно-перпендикулярными векторами:  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{k}$ . Плоскость, проходящая через векторы  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{k}$ , называется плоскостью поляризации. Электромагнитная волна, в которой плоскость поляризации не изменяется в процессе распространения, называется *линейной*, или плоско-поляризованной.

Общим случаем поляризации света является *эллиптическая* поляризация, при которой в процессе распространения электромагнитной волны вектор  $\mathbf{E}$  описывает в пространстве эллипс в плоскости, перпендикулярной направлению  $\mathbf{k}$ . Если смотреть навстречу движению волны, то вектор  $\mathbf{E}$  может обходить эллипс как по часовой стрелке, так и против. В первом случае свет называется право-поляризованным, во втором – лево-поляризованным. Различие в поляризации весьма важно для магнитооптики, поскольку право- и лево-поляризованные вол-

ны по-разному взаимодействуют с магнетиками и имеют в них *различные фазовые скорости*.

С точки зрения квантовой механики понятие поляризации света связано с наличием спинового момента у фотона. Фотоны, как частицы с нулевой массой, могут находиться в двух состояниях со значением спина  $\pm\hbar$ , направленного вдоль волнового вектора фотона. Такие фотоны обладают круговой поляризацией. Состояние  $\pm\hbar$  описывает фотоны соответственно с левой и правой круговой поляризацией.

Естественный свет обычно не поляризован, но при его распространении в анизотропном диэлектрике электромагнитные волны возбуждают вторичные осцилляции, интенсивность и полярность которых определяется анизотропией среды, вследствие чего проходящий свет приобретает поляризацию. В линейно поляризованной волне колебания электрического вектора происходят в одной плоскости. Круговая поляризация света возникает при сложении взаимно перпендикулярных линейно поляризованных волн одинаковой амплитуды. В случае разных амплитуд этих волн свет, проходящий через анизотропный диэлектрик, оказывается поляризованным эллиптически.

Кроме поляризации проходящего и отраженного света в анизотропных оптических средах происходят и другие оптические явления, важные для технического использования этих материалов. *Двойное лучепреломление* возникает в анизотропных диэлектриках вследствие того, что показатель преломления света зависит от направления его распространения и поляризации. Свет, падающий на оптически изотропные среды (стекла, кубические кристаллы, не-текстурированные полимеры), отражается и преломляется по обычным законам оптики. В случае анизотропных сред (низкосимметричных кристаллов, оптически анизотропных текстур и др.) это справедливо лишь для падения света вдоль главных оптических осей кристалла.

Световая волна, падающая под углом к оптической оси, индуцирует в анизотропной среде две волны, поляризованные перпендикулярно друг другу. В *одноосных* кристаллах скорость одной из этих волн (“обыкновенной” волны) не зависит, как и в

стеклах, от направления ее распространения. Однако скорость другой (“необыкновенной”) волны изменяется с направлением, что и приводит к *двулучепреломлению*. В *двухосных* кристаллах скорость обеих волн зависит от направления их распространения, и также наблюдается двулучепреломление. Его можно индуцировать и в изотропных средах электрическим полем или механической деформацией, превращающих изотропную среду в оптически анизотропную.

*Дихроизм* – свойство анизотропных сред по-разному поглощать свет разной поляризации. Дихроизм низкосимметричных кристаллов проявляется также в том, что свет, распространяющийся в разных направлениях, может иметь различный коэффициент поглощения. От направления распространения световой волны зависит, таким образом, не только коэффициент преломления, но и коэффициент поглощения оптических волн. Это явление обусловлено дисперсией (частотным изменением) показателя преломления, который в анизотропной среде происходит в разных частотных диапазонах – в зависимости от направления распространения света и его поляризации. Дихроизм (в общем случае – плеохроизм) объясняется *анизотропией поглощения* света.

Вследствие зависимости дисперсии света от поляризации (или от направления распространения света) в анизотропной дихроичной среде возникает анизотропная окраска кристалла или оптической текстуры, что используется, например, для получения цветных изображений на плоских экранах. Как и двулучепреломление, дихроизм используется для получения линейно поляризованного света из неполяризованных световых пучков (с этой целью обычно применяются дихроичные полимерные пленки – поляризаторы). Дихроизмом некоторых кристаллов и текстур можно управлять с помощью внешних полей.

*Гирация*, или вращение плоскости поляризации света, является еще одним примером оптических эффектов в анизотропных кристаллах. Плоскость колебания поляризованного светового луча по мере распространения его в оптически активном кристалле зависит от длины пути оптического луча в кристалле и от структуры кристалла. Наибольшей оптической ак-

тивностью обладают жидкие кристаллы. Объясняется гирация асимметрией электронного строения оптически активной среды: поляризация светового луча вынужденно следует за “винтовым” структурным расположением связанных в молекулах электронов вторичных осцилляторов, возбуждаемых в кристалле проходящим светом. В некоторых кристаллах гирация может возникать или изменяться во внешних (управляющих) полях.

#### 4.1.2. Магнитооптические эффекты.

Магнитооптические эффекты обусловлены расщеплением уровней энергии атома в магнитном поле. Такое расщепление при исследовании изолированных атомов проявляется в *эффекте Зеемана*. В кристаллах магнитооптические эффекты также являются следствием эффекта Зеемана. Магнитооптические эффекты обусловлены, во-первых, особенностями поляризационных характеристик зеемановских оптических переходов и, во-вторых, закономерностями распространения поляризованного света в среде, обладающей дисперсией.

Спецификой магнитооптических эффектов является то, что в магнитное поле, помимо обычной *линейной оптической анизотропии*, появляющейся в среде под действием электрического поля или деформаций, возникает также и *циркулярная анизотропия*, связанная с неэквивалентностью двух направлений вращения поляризации в плоскости, перпендикулярной полю. Это важное обстоятельство является следствием аксиальности магнитного поля.

Магнитооптические эффекты можно разделить на две основные группы: эффекты, наблюдаемые при прохождении света через магнетик, и эффекты при отражении света от поверхности магнетика. Кроме того, в зависимости от направления магнитного поля основные магнитооптические эффекты можно классифицировать следующим образом:

волновой вектор светового излучения  $\mathbf{k}$  параллелен магнитному полю  $\mathbf{H}$ ;

волновой вектор света перпендикулярен магнитному полю.

Эффект Зеемана наблюдается в обоих случаях, причём различие поляризационных характеристик компонент зеемановского расщепления влечёт за собой различный характер индуцированной магнитным полем анизотропии в этих случаях.

При распространении монохроматического света через магнитную среду *вдоль магнитного поля* (при продольном эффекте Зеемана) его право- и лево- циркулярно поляри-

званные составляющие поглощаются по-разному: наблюдается магнитный *циркулярный дихроизм*.

При распространении света через магнитную среду **поперек поля  $H$**  (поперечном эффекте Зеемана) имеет место магнитный *линейный дихроизм*, т.е. наблюдается разное поглощение составляющих, которые поляризованы линейно параллельно и перпендикулярно магнитному полю.

При распространении монохроматического света, имеющего правую или левую *круговую* поляризацию, *продольно* магнитному полю  **$H$**  показатели преломления для света становятся различными. Этот эффект называется «магнитным *циркулярным* двойным лучепреломлением»

Оптическая анизотропия среды в магнитном поле проявляется также и при отражении света от её поверхности. При намагничивании среды происходит изменение поляризации отражённого света, характер и степень которой зависят от взаимного расположения поверхности, плоскости поляризации падающего света и вектора намагниченности. Этот эффект наблюдается в основном в ферромагнетиках и носит название *магнитооптического эффекта Керра*.

В намагниченной среде показатели преломления право- и лево- поляризованного по кругу света различаются. Если свет распространяется параллельно вектору его намагниченности  **$H$** , то это различие в показателях преломления проявляется во вращении плоскости поляризации линейно-поляризованного света. Этот эффект называется *эффектом Фарадея*. Угол поворота плоскости поляризации  $\varphi$  пропорционален пути  $d$  светового луча в магнитоупорядоченной среде:

$$\varphi = \theta \cdot d$$

где  $\theta$  – удельное фарадеевское вращение – угол поворота плоскости поляризации световой волны на единицу длины магнетика. Эффект Фарадея является нечетным, так что при изменении направления вектора  **$H$**  на противоположное изменяется и знак  $\varphi$ .

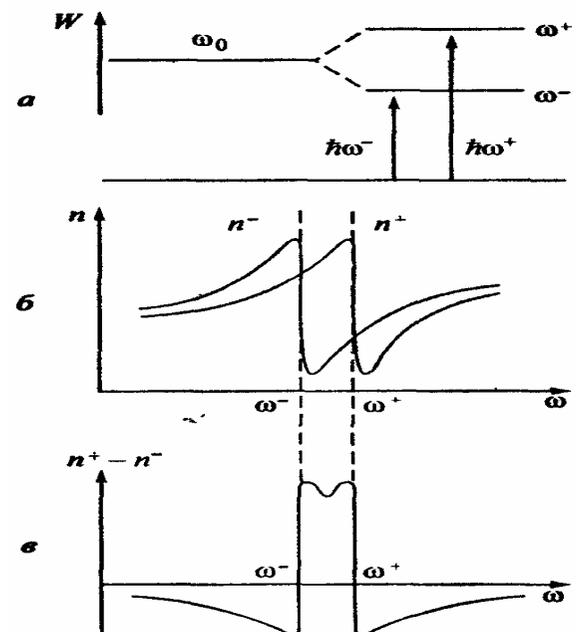


Рис. 30. Пояснение эффекта Фарадея: *а* – схема спинового расщепления энергетических уровней атома в магнитном поле; *б* – спектральная зависимость показателей преломления  $n^-$  и  $n^+$  для лево- и право- поляризованного по кругу света; *в* – разность показателей  $n^+$  и  $n^-$ , определяющая эффект Фарадея

Как уже отмечалось, в магнитном поле каждый уровень энергии атома магнетика расщепляется на два близко расположенных уровня в соответствии с двумя возможными направлениями спина относительно поля (рис. 30, *а*). Благодаря этому расщеплению дисперсионные (частотные) зависимости коэффициента преломления  $n = n(\omega)$  в окрестности линии поглощения для лево- ( $n^-$ ) и право-поляризованного ( $n^+$ ) по кругу света оказываются смещенными относительно друг друга (рис. 30, *б*). Разность показателей преломления  $n^+ - n^-$  (рис. 30, *в*) обуславливает фарадеевское вращение плоскости поляризации линейно-поляризованного света:

$$\varphi = (n^+ - n^-)\omega.$$

В связи с тем, что поглощение для лево- и право-поляризованного по кругу света, как правило, неодинаково, то амплитуды этих составляющих на выходе различны. Это так называемый **магнитный круговой дихроизм**. Его существование приводит к тому, что после прохождения света через среду он из линейно-поляризованного превращается в эллиптически-поляризованный.

Если свет распространяется перпендикулярно направлению намагниченности  $\mathbf{J}$ , то наблюдается магнитное *линейное двулучепреломление*, называемое эффектом Коттона-Мутона. Он обусловлен различием коэффициентов преломления двух линейно-поляризованных компонент световой волны, поляризованных параллельно и перпендикулярно  $\mathbf{J}$ . Возникающие фазовые сдвиги приводят к возникновению эллиптически поляризованного света на выходе из среды. Эффект Коттона-Мутона, в отличие от эффекта Фарадея, является четным. Величина его пропорциональна квадрату намагниченности.

В поглощающей среде возникает и *магнитный линейный дихроизм* – различие коэффициентов поглощения двух линейно-поляризованных волн в поперечно-намагниченной среде. Наличие дихроизма приводит к повороту угла ориентации эллипса в процессе распространения волны.

Наряду с магнитооптическими эффектами, возникающими при прохождении света через намагниченную среду, наблюдается ряд эффектов при отражении света от поверхности образца. Эти явления называются *магнитооптическими эффектами Керра*. В зависимости от взаимной ориентации намагниченности  $\mathbf{J}$ , направления распространения света  $\mathbf{k}$  и нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности различают три вида эффектов Керра: полярный, меридиональный и экваториальный.

*Полярный эффект* заключается во вращении плоскости поляризации и появлении эллиптичности при отражении линейно-поляризованного света от поверхности материала, когда намагниченность параллельна нормали:  $\mathbf{J} \parallel \mathbf{n}$ .

*Меридиональный эффект Керра* состоит во вращении плоскости поляризации и появлении эллиптичности при отражении линейно-поляризованного света от поверхности в случае, когда

намагниченность  $\mathbf{J}$  перпендикулярна  $\mathbf{n}$  и лежит в плоскости падения света.

*Экваториальный эффект* наблюдается в поглощающих материалах и состоит в изменении интенсивности и сдвиге фазы линейно-поляризованного света, отраженного от намагниченной среды, когда намагниченность  $\mathbf{J}$  перпендикулярна  $\mathbf{n}$  и перпендикулярна также плоскости падения света. Поворота плоскости поляризации не происходит.

**Для управления проходящим светом** необходимо изменение намагниченности среды внешним полем. С этой целью в прозрачном ферромагнетике используется либо смещение доменных стенок, либо вращение вектора намагниченности насыщенного образца во внешнем магнитном поле.

В магнитооптических модуляторах, основанных на первом физическом процессе, в качестве прозрачных оптически активных сред наиболее часто применяются феррит-гранаты  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и ортоферриты  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R}$  – редкоземельный ион). В ортоферритах наблюдается аномально большое фарадеевское вращение, хотя намагниченность насыщения в ортоферритах существенно меньше, чем в феррит-гранатах. При этом фарадеевское вращение, пропорциональное толщине образца, можно наблюдать только при распространении света вдоль оптической оси ортоферрита. Магнитооптическая добротность в ортоферрите состава  $\text{Nd}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{FeO}_3$  достигает 14 град./дБ при длине оптической волны 0,62 мкм, что превышает значения добротности для всех известных магнетиков. В  $\text{YFeO}_3$  магнитооптическая добротность меньше. Характерной особенностью ортоферритов является высокая подвижность доменных стенок, что делает их перспективными при создании быстродействующих магнитооптических устройств.

**В запоминающих устройствах** носителем информации является тонкая магнитная пленка, нанесенная методом вакуумного напыления или катодного распыления на жесткий пластиковый или стеклянный диск. Магнитная пленка покрывается защитным диэлектрическим слоем, выполняющим одновременно и функцию просветляющего покрытия.

Если для считывания сигналов с магнитооптического диска используют эффект Фарадея, то толщина пленки не должна превышать 0,02 мкм, чтобы поглощение лазерного излучения не было слишком велико. Магнитооптические диски имеют предварительно сформированные дорожки записи, расстояние между которыми примерно 1,6 мкм. Магнитная среда для магнитооптической записи информации должна характеризоваться целым рядом специфических свойств: обладать одноосной магнитной анизотропией с вектором намагниченности, направленным перпендикулярно поверхности пленки; обладать высокой магнитооптической добротностью, низкой теплопроводностью, высоким оптическим поглощением, высокой коэрцитивной силой. В настоящее время наиболее перспективными материалами для магнитооптической записи являются аморфные сплавы на основе редкоземельных и переходных металлов группы железа, обладающих точкой компенсации. Обычно это ферритмагнетики с антиферромагнитным взаимодействием между атомами переходных и редкоземельных металлов.

В устройствах оптической записи информации обычно используются магнитные пленки составом R–Me–Z. В них существует ферритмагнитное упорядочение магнитных моментов редкоземельных ионов (R) и магнитных моментов ионов переходных металлов (Me), а символ Z обозначает немагнитный металл). Спонтанная намагниченность в этих сплавах обусловлена наличием  $4f$ -орбиталей в атомах редкоземельных металлов,  $3d$ -орбиталей в атомах переходных металлов и существованием сил обменного взаимодействия. Это взаимодействие включает влияние редкоземельных атомов друг на друга, взаимодействие атомов переходных металлов между собой и, наконец, редкоземельных атомов с атомами переходных металлов.

Аморфные сплавы R–Me–Z не характеризуются пространственно-периодической атомной структурой, однако в пленочном состоянии они могут обладать *одноосной анизотропией с осью легкого намагничивания*, перпендикулярной плоскости пленки. Причиной такой анизотропии в общем случае являются техно-

логические особенности получения пленок. Для объяснения одноосной анизотропии предложено три механизма:

- парное упорядочение атомов переходного металла в процессе осаждения;
- периодические флуктуации состава, намагниченности и других параметров;
- магнитострикция, индуцированная механическими напряжениями при взаимодействии с подложкой.

При термомагнитной записи информации на аморфные магнитные пленки важное значение имеет величина коэрцитивной силы  $H_c$ . Предпочтительно использование материалов с более высокой  $H_c$ , поскольку при этом обеспечивается более плотная запись, так как минимальный размер домена обратно пропорционален  $H_c$ .

Для считывания информации, записанной на аморфную пленку, используют как эффект Фарадея, так и эффект Керра. При работе с магнитооптическими дисками обычно используют эффект Керра. Величину фарадеевского вращения  $\varphi$  и эффекта Керра можно варьировать за счет изменения состава аморфных пленок. Например, в пленке Tb–Fe к увеличению  $\varphi$  приводит добавка Gd. Пленки Tb–Fe интересны весьма большим коэрцитивным полем ( $H_c \approx 400$  кА/м), – что на порядок выше, чем в пленках Gd–Fe и Gd–Co. Значительного увеличения эффекта Керра можно достичь при введении Bi в пленки Gd–Fe–Co. Для термомагнитной записи представляют также интерес и пленки интерметаллического соединения MnBi, прежде всего, благодаря большому эффекту Керра.

## 4.2. Магнитные полупроводники.

К магнитным полупроводникам относятся, в основном, две группы твердых тел – соединения европия (моноксид  $\text{EuO}$ , монокалькогенид  $\text{EuS}$ , моноселенид  $\text{EuSe}$ , монотеллурид  $\text{EuTe}$  и др.), а также некоторые халькогенидные (хромовые) шпинели. Ширина запрещенной зоны в антиферромагнитных и ферри-магнитных полупроводниках того же порядка, что и в обычных полупроводниках.

В основном состоянии магнитных полупроводников все внешние оболочки анионов заполнены, внешние оболочки катионов пусты, а внутренние  $d$ - или  $f$ -оболочки катионов заполнены лишь частично. Однако их электроны не принимают участия в переносе заряда, ибо из-за сильной корреляции между ними каждый  $d$ - или  $f$ -электрон локализован на своем ионе. Зона проводимости возникает в результате гибридизации частично заполненных и полностью пустых состояний оболочек катионов. Валентная же зона формируется при гибридизации  $d$ - или  $f$ -оболочек катионов и внешних оболочек анионов.

В обычном представлении об электронных энергетических зонах в твердом теле не предполагается существование магнетизма. Обычная зонная теория базируется на одноэлектронном приближении, при котором пренебрегают динамическими корреляциями между частицами. Однако магнетизм обусловлен значительными кулоновскими (обменными) силами, так что пренебречь пространственными и спиновыми корреляциями между электронами нельзя. В обычной зонной теории каждому состоянию с данной энергией электрона со спином  $+1/2$  отвечает эквивалентное состояние со спином  $-1/2$ . В результате для основного состояния суммарный спин считается пренебрежимо малым, в то время как в магнитных полупроводниках спин велик.

В магнитном полупроводнике существует два типа запрещенных зон.

Во-первых, это обычная запрещенная зона, разделяющая валентную зону и зону проводимости, обусловленная периодическим потенциалом решетки.

Во-вторых, может иметь место и «запрещенная зона» другого типа, определяемая в основном энергией ионизации  $d$ - или  $f$ -оболочек. Для того чтобы электрон незаполненной  $d$ - или  $f$ -оболочки (т. е. «магнитный электрон») мог участвовать в процессах переноса, он должен покинуть свой собственный атом. При этом затрачивается некоторая энергия  $W_b$ . Из-за делокализации электрона его энергия понижается на величину  $W_a$ . Если  $W_b > W_a$ , то возникает запрещенная зона  $\Delta W = W_b - W_a$ . Для  $d$ -электронов энергия  $W_b$  может быть достаточно малой, так что «вторая» запрещенная зона фактически исчезает. В этом случае  $d$ -электроны участвуют в явлениях проводимости и в твердом теле возникают металлические свойства. По этой причине почти все ферромагнетики – это  $d$ -металлы ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ).

В ферромагнитных полупроводниках ( $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{EuTe}$ , некоторые шпинели) обменное взаимодействие между  $s$ - и  $d$ -электронами приводит к расщеплению зоны проводимости на две подзоны, соответствующие состояниям электронов со спином  $+1/2$  и со спином  $-1/2$ , т. е. с направлением спинов электронов «по» и «против» намагниченности. Поскольку в известных ферромагнитных полупроводниках величина расщепления  $\Delta \gg k_B T$ , то при низких температурах  $T \ll T_K$  заняты состояния только вблизи дна нижней зоны (со спином  $+1/2$ ), т. е. электроны полностью поляризованы по спину (рис. 31).

Обменное взаимодействие приводит не только к сдвигу состояний электронов, но и к рассеянию электронов на спиновых волнах. Поскольку энергия магнонов  $\hbar\omega \ll \Delta$ , то в ферромагнитных полупроводниках процессы рассеяния, сопровождающиеся переворотом спина электрона и переходом его в верхнюю подзону, запрещены законом сохранения энергии. Поэтому в ферромагнитных полупроводниках определяющую роль в электрон-магнонном рассеянии играют процессы с участием двух магнонов.

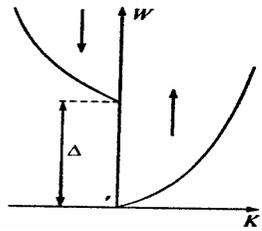


Рис. 31. Спиновое расщепление зоны проводимости в ферромагнитном полупроводнике

Учет спиновых взаимодействий приводит к возникновению в магнитных полупроводниках нескольких различных механизмов переноса носителей заряда. Эти механизмы характеризуются разной величиной подвижности и ее температурной зависимостью. Во-первых, возможно практически свободное движение носителей – аналогично движению электронов в немагнитных полупроводниках. Во-вторых, возможен диффузионный механизм движения,

при котором носитель заряда и связанное с ним облако поляризации могут двигаться по решетке кристалла или свободно, или с очень большой длиной свободного пробега. Наконец, третий тип движения носителей заряда – движение типа перескока, аналогичное примесной зоне полупроводников. Носители движутся от одного донора к следующему в частично компенсированном кристалле, так что кроме признаков движения по второму типу в данном случае необходимо учитывать статистический фактор, связанный с вероятностью нахождения носителя заряда вблизи подходящего ионизованного донора.

Многие ферромагнитные полупроводники являются фотопроводниками. Форма кривой спектральной зависимости фоточувствительности слабо зависит от температуры, но ее максимум сдвигается с температурой по тому же закону, что и край поглощения. Максимальная чувствительность возрастает с ростом магнитного поля, причем эффект тем сильнее, чем ближе температура к точке Кюри.

Антиферромагнитных полупроводников гораздо больше, чем ферромагнитных, причем их свойства во многом отличаются. Например, в антиферромагнитных полупроводниках отсутствует гигантский «красный сдвиг» края поглощения  $\Delta W_g$ , происходящий в ферромагнитных полупроводниках при понижении температуры и начинающийся еще до появления спонтанной намагниченности. Это объясняется тем, что *ферро-*

*магнитное упорядочение благоприятствует повышению проводимости* (можно сказать, что проводимость и ферромагнетизм взаимно усиливают друг друга). В итоге в ферромагнитных полупроводниках сдвиг края поглощения в «красную сторону» достигает нескольких десятых электрон-вольт при охлаждении кристалла и переходе через точку Кюри.

В антиферромагнитных полупроводниках, напротив, наблюдается сдвиг края поглощения в сторону больших энергий, т. е. «синий сдвиг», но этот сдвиг невелик. Дело в том, что антиферромагнитное упорядочение стремится локализовать электроны проводимости – в еще большей степени, чем отсутствие упорядочения в парамагнитной фазе (выше точки Нееля). Например, в антиферромагнитном полупроводнике  $\text{EuTe}$  (имеющем энергетическую щель в электронном спектре  $\Delta W_g = 2,0$  эВ) с изменением температуры наблюдается совсем небольшой «синий сдвиг» – всего около 0,03 эВ, – причем приложенное извне магнитное поле уменьшает его.

В магнитных полупроводниках разного типа отличается и температурный ход проводимости. Если в *ферромагнитных* полупроводниках *n*-типа на температурной зависимости проводимости в области точки Кюри  $T_K$  наблюдается минимум, то в *антиферромагнитных* такого минимума в точке фазового перехода Нееля  $T_N$  не наблюдается.

В широкозонных антиферромагнитных полупроводниках носители заряда можно считать обычными зонными электронами. Однако совершенно иная ситуация наблюдается в случае узких энергетических зон. В этом случае за счет электрон-магнитного взаимодействия появляется некая квазиупругая сила, стремящейся вернуть электрон к тому атому, который он покинул, в результате чего электрон совершает осцилляции вокруг «центрального» атома. При этом существует также и возможность поступательного движения электрона по кристаллу. Такое состояние носителя заряда называется «квазиосцилляторным», и оно отличается от поляронного состояния (в диэлектриках) тем, что степень деформации периодической структуры осциллирует вместе с осцилляциями электрона вокруг положения равновесия.

Энергия образования свободного электрона минимальна при полном ферромагнитном упорядочении и увеличивается при его нарушении (как уже указывалось выше, ферромагнитное упорядочение способствует повышенной проводимости). Экспериментальным свидетельством является то, что край собственного поглощения ферромагнитного полупроводника при повышении температуры до точки Кюри смещается в сторону высоких энергий на 0,2 - 0,5 эВ.

Это означает, что ширина запрещенной зоны ферромагнитного полупроводника *увеличивается* в неупорядоченной (параэлектрической фазе). Таким образом, электроны проводимости стремятся установить и поддержать ферромагнитное упорядочение. Однако в случае малой концентрации свободных электронов они не могут сильно повлиять на состояние кристалла в целом. Тем не менее, электроны могут *локализоваться в некоторых областях кристалла*, где они создают столь высокую степень ферромагнитного порядка, что их энергия за счет этого сильно понижается.

Ферромагнитный кластер, созданный электрон-магнитным взаимодействием, может включать в себя тысячи магнитных атомов, что наблюдалось экспериментально в EuTe и EuSe. Такой комплекс – электрон и окружающая его микрорегион другой фазы – называется **ферроном**. При относительно низких концентрациях свободных носителей заряда в антиферромагнитных полупроводниках ферромагнитные области имеют размеры 10 – 100 Å.

Ферронные состояния возникают в **легированных** магнитных полупроводниках. При этом антиферромагнитный кристалл разделяется на отдельные области, имеющие как ферромагнитное, так и антиферромагнитное упорядочение, причем в первых областях наблюдается избыток электронов проводимости, а во вторых областях – их недостаток. Внутри антиферромагнитной (низкопроводящей) матрицы высокопроводящие ферроны могут формировать периодическую структуру.

Проводимость антиферромагнитного полупроводника с ферронами в целом мала, поскольку большая часть свободных электронов *локализованы* в ферромагнитных кластерах. Однако

проводимость резко повышается во внешнем магнитном поле, которое способствует ферромагнитному упорядочению в кристалле и тем самым делокализует электроны, которые в отсутствие магнитного поля были заперты в ферромагнитных кластерах.

Разбиение вырожденных антиферромагнитных полупроводников на ферромагнитные и антиферромагнитные области наблюдалось экспериментально в кристаллах EuTe и EuSe. При этом приложение магнитного поля, устанавливающего ферромагнитное упорядочение в этих кристаллах, приводит к возрастанию их проводимости на 10 порядков по величине.

Для иллюстрации на рис. 32 приведены экспериментальные данные по температурному скачку удельного объемного сопротивления кристалла EuO при различных магнитных полях. Фазовый переход типа «металл – диэлектрик» с высокой проводимостью (низким сопротивлением) в магнитно-упорядоченной низкотемпературной фазе сопровождается переходом в парамагнитную разупорядоченную фазу, обладающую также низкой проводимостью («диэлектрическую» фазу). Магнитное поле, поддерживающее ферромагнитное упорядочение, способствует повышению температуры этого перехода. Очевидно, что магнитное поле при температурах 50 – 80К может в широких пределах управлять величиной проводимости этого кристалла.

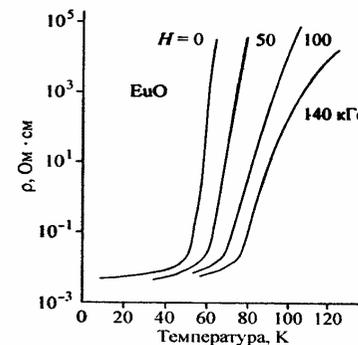


Рис. 32. Переход «металл – диэлектрик» в EuO в магнитном поле.

Таким образом, электроны проводимости стремятся установить и поддержать в кристалле ферромагнитное упорядочение, поскольку именно оно обеспечивает минимум электронной энергии. Если же концентрация электронов недостаточна для установления ферромагнетизма во всем кристалле, то выигрыш в

энергии можно получить, если электроны сосредоточатся в какой-либо части кристалла и установят там ферромагнитное упорядочение.

Электроны совместно с ферромагнитными кластерами – ферронами – могут перемещаться по кристаллу, хотя и с очень малой подвижностью. В этом отношении они напоминают полярны (в полярных диэлектриках). При высоких температурах ферроны (как и полярны) разрушаются, но при достаточной глубине потенциальной ямы они могут существовать даже и в парамагнитной области.

Даже в тех случаях, когда электроны проводимости не приводят к неоднородным состояниям вырожденного магнитного полупроводника, они, тем не менее, могут сильно влиять на его магнитные свойства. Например, легирование может вдвое повысить точку Кюри в ферромагнитных полупроводниках EuS и EuO. Точно также посредством легирования исходное антиферромагнитное состояние в кристалле MnTe можно преобразовать в ферромагнитное.

Магнитные полупроводники обладают и другими необычными свойствами: в них наблюдается рекордная величина рассмотренного выше фарадеевского вращения плоскости поляризации света, а также эффект гигантского магнитосопротивления, который рассматривается далее в разделе 5.

## 5. Нано-структурные магнитные материалы.

В последние годы развивается новая научно-техническая отрасль – *магнитоэлектроника*, или, как теперь принято ее называть, – «спинтроника», занятая изучением и практическими приложениями эффектов и устройств, использующих спины электронов. «Спинтроника» изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в металлических и полупроводниковых структурах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера. Особенное значение для магнитоэлектроники имеют современные нанотехнологии, которые позволяют реализовать на практике новые достижения в области нанопизики. В научной терминологии «нано» означает  $10^{-9}$ : один нанометр (нм) равен одной тысячной микрометра («микрона»), или одной миллионной миллиметра, или одной миллиардной метра. Сверхтонкая микроструктура, имеющая средний размер фаз или гранул (кластеров), слоев или нитей порядка или ниже 100 нм считается наноструктурированной. Именно благодаря малым размерам блоков (частиц, гранул, фаз), из которых они построены, наноматериалы демонстрируют уникальные механические, оптические электрические и магнитные свойства

### 5.1. Особенности нанопизики.

Дальнейший прогресс в получении материалов с новыми свойствами связан с такими изменениями в структуре вещества, которые оказывают влияние на его фундаментальные свойства. До настоящего времени эти свойства были определены, в основном, для макроскопических объектов. Однако уже давно были замечены (и используются в технике) *размерные эффекты*, наблюдаемые в *тонких пленках*, в свойствах *поверхности* кристаллов и в *сверхмалых* частицах вещества.

Таким образом, появляется возможность «управлять» свойствами веществам – путем изменения его фрагментации. В

связи с потребностями техники в настоящее время большой прогресс достигнут в области **нанофизики** – научного направления в области физического материаловедения, связанное с созданием и изучением структуры и свойств материалов, которые сконденсированы из **малых кристалликов, кластеров, фрагментов** (имеющих объем всего  $10^3 - 10^6$  атомов).

Таблица. «Место» нанофизики как науки о свойствах частиц «промежуточного размера»

Атомы или кулы	молекулы	Наноразмерные частицы	Твердое тело
1		$10^2 - 10^5$	$10^6 - \infty$ (число атомов)
$10^{-1}$ нм		1 – 10 нм	100 – $\infty$ нм (размер объекта)
Квантовая химия		Нанофизика	Физика твердого тела

Поликристаллические мелкозернистые материалы со средним размером зерна от 40 до 150 нм иногда называют *микроструктурными*; а если средний размер зерна менее 40 нм – то *наноструктурными*. Известно, что и в поликристаллическом веществе уменьшение размеров «зерен»-кристаллитов может приводить к существенному изменению его свойств. Такие изменения становятся заметными, когда средний размер кристаллических зерен понижается до 100 нм, но особенно сильно свойства изменяются, когда размер зерен становится менее 10 нм.

На рис. 33 показано различие в огранке *микроструктурных* от *наночастиц* на примере кубического кристалла оксида магния (MgO). На этом примере можно проследить, как изменение размеров приводит к изменению формы кристалла. При размерах более чем  $100 \times 100$  нм<sup>2</sup> преобладает дальний порядок в расположении атомов и кристалл MgO имеет обычную кубическую форму. Микроструктурные кристаллы MgO имеют тенденцию к гексагональной форме, а наноразмерный кристаллик приобретает форму додекаэдра. Если сконструировать такие нанокристаллики в твердый материал, то его называют *наноструктурным композитом*, свойства которого будут существенно отличаться от свойств монокристалла и поликристалла.

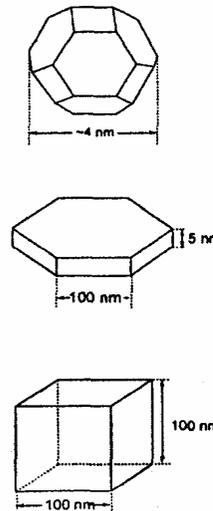


Рис. 33. Разные формы кристалла MgO: 4 нм наночастица,  $5 \times 100$  нм<sup>2</sup> микроструктурный кристалл и кристалл  $100 \times 100$  нм<sup>2</sup>.

При анализе свойств нанокристаллов принятая в физике твердого тела модель «дальнего порядка» в уже неприменима. Новые материалы обладают лишь **ближним порядком** в расположении атомов. Ближний порядок характерен, например, для аморфных металлических сплавов (металлические «стекла»). В таких веществах физические и технические характеристики изменены весьма значительно, что позволяет создать, например, ферромагнетики с такими магнитными свойствами, которые *в принципе* не могут быть получены в материалах с дальним порядком в расположении атомов.

На рис. 34 приводится в качестве примера зависимость приведенного «эффективного» магнитного момента для основных ферромагнетиков.

В объемном ферромагнетике, за счет спин-орбитального взаимодействия, анизотропии и по другим причинам, магнитный момент атомов меньше суммарного момента нескомпенсированных спинов атома (2 для никеля, 3 для кобальта и 4 для железа, как было показано на рис. 8). Как видно из рис. 34, в объемном ферромагнетике эффективный магнитный момент атома достигает величины  $\sim 0,6 \mu_B$  для никеля,  $\sim 1,8 \mu_B$  для кобальта и  $\sim 2,2 \mu_B$  для железа. В **наночастицах** изменение связей атомов приводит к существенному возрастанию среднего магнитного момента атомов, который с уменьшением размера частиц стремится к магнитному моменту одиночного атома. Этот эффект существенно повышает магнитную проницаемость соответствующих магнитных наноконструкций и приводит к ряду других эффектов.

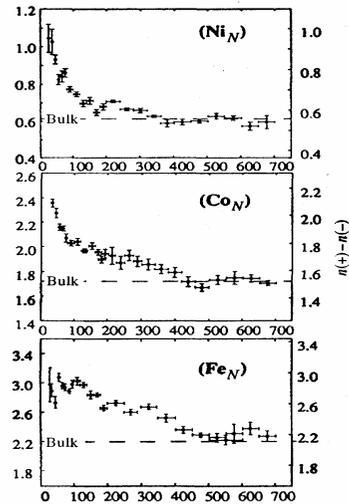


Рис. 34. Магнитный момент, приведенный на один атом Ni, Co и Fe, в зависимости от размера частиц в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ )

В результате на поверхности кристалла изменяется (как правило, понижается) *температура Дебая* кристалла, а также его *температура плавления*. Эти свойства относятся к фундаментальным, так как они определяются структурой различных типов связей в твердых телах. На рис. 35 показана экспериментальная зависимость температуры плавления микро- и наночастиц двух разных веществ – золота (металлическая связь) и сульфида кадмия (ионно-ковалентная связь). Снижение температуры плавления для наночастиц может достигать 1000К, что используется в нанотехнологиях.

Следует отметить, что и свойства *поверхности* твердого тела существенно отличаются от его объемных свойств. Дело в том, что на поверхности кристалла регулярные электронные связи «разорваны», за счет чего равновесная структура поверхности обустраивается по иному, чем в объеме. Исследования показали, что на поверхности кристалла изменяется число атомов в элементарной ячейке, появляется *иная симметрия*, а также изменяются частоты колебания кристаллической решетки (*частоты фононов*).

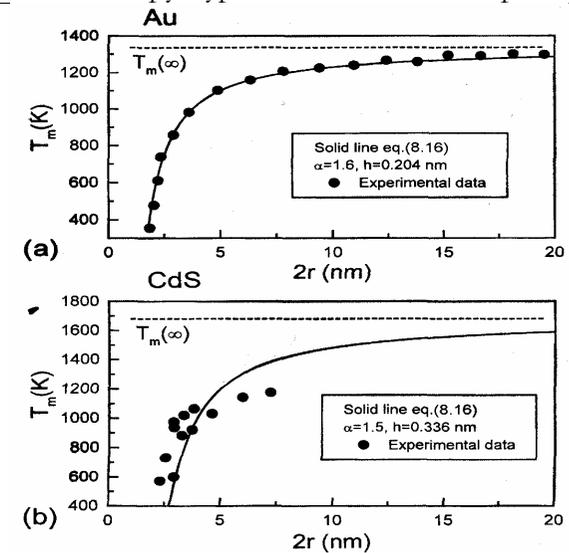


Рис. 35. Экспериментальные данные о температуре плавления типичного металла (золота) и типичного полупроводника (CdS) в зависимости от размера частиц ( $\text{nm} = \text{нм}$ ).

К фундаментальным свойствам твердых тел относится также их *теплоемкость* ( $C$ ). Она определяется спектром колебаний кристаллической решетки, причем на величине теплоемкости практически не сказывается вклад от свободных электронов кристалла. Теплоемкость твердых тел (не только диэлектриков, но и металлов) зависит практически только от фононов. Только для ферромагнетиков, кроме фононов, вклад в теплоемкость дают и магны (рис. 20). Тем не менее, в большинстве твердых тел при низких температурах теплоемкость возрастает с температурой  $T$  по закону Дебая:  $C \sim T^3$ .

Для проверки выполнимости этого закона зависимость  $C(T) \sim T^3$  удобно представить в виде «линейной» зависимости отношения  $C/T$  от квадрата температуры  $T^2$ , как это сделано на рис. 36. Рис. 36 свидетельствует о том, что магнитные возбуждения (спиновые волны) для нанокристаллических структур, в отличие от кристаллических ферромагнетиков, существенно влияют на теплоемкость уже при весьма низких температурах.

Спиновые колебания существенно повышают теплоемкость наноструктурного ферромагнетика

Таким образом, нанокристаллические материалы представляют собой **особый вид конденсированного состояния вещества**, в котором необычные свойства обусловлены как особыми свойствами составляющих эти вещества малых кластеров-кристалликов, так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

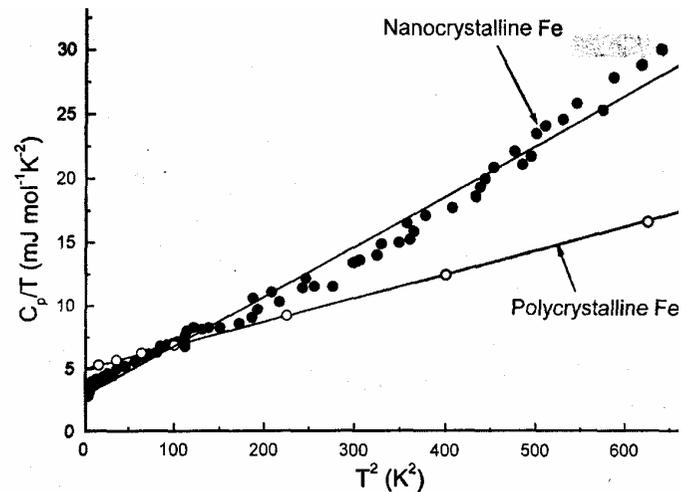


Рис. 36. Теплоемкость нанокристаллических ферромагнетиков.

**Нано-технология** представляет собой научно-техническое направление по созданию материалов, функциональных структур и приборов в нанометровых размерах. Исследование и применение **наноструктурированных материалов** представляет собой одну из наиболее динамичных и быстроразвивающихся областей исследований в получении материалов и устройств, предназначенных для весьма важных применений в области техники и медицины. Наноструктурные материалы проявляют уникальные свойства по сравнению с обычными объемными материалами того же химического состава. Наноструктурные материалы включают в себя современные и будущие технологии получения полупроводников, ферромагнетиков,

сегнетоэлектриков и др. Это – будущее электротехнических материалов, сверхпрочных материалов, микроэлектроники, оптики и др. В качестве примера на рис. 37 приведена одна из ферромагнитных нанокристаллических структур, исследованная на электронном сканирующем микроскопе. Средний размер магнитных частиц сплава  $\text{CoPt}_3$  составляет около 3 нм.

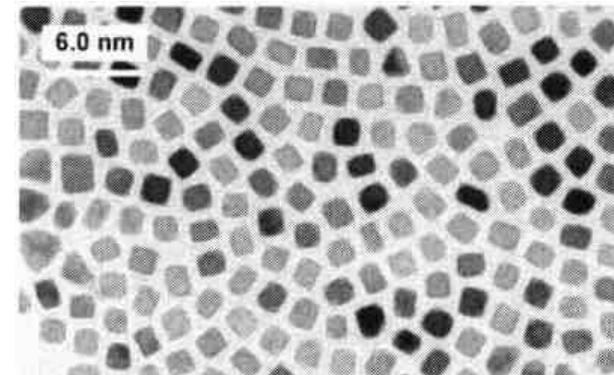


Рис.37. Электронная микрофотография нанокристаллов ферромагнетика  $\text{CoPt}_3$

Главная причина отличия наноматериалов от обычных материалов заключается в том, что в таких веществах **очень велик коэффициент отношения поверхности к объему**. И чем меньше размер нанокластера, тем в большей степени влияние свойств поверхности преобладает над объемными свойствами. В некотором смысле, наноструктуры позволяют «трансформировать» свойства поверхности кристалла в объемные свойства. При этом, в зависимости от соотношения поверхности кластеров к их объему, свойства того или иного вещества в наноструктурированной форме оказываются весьма разнообразными. Поэтому, управляя размерами и формой кластеров, эти свойства можно целенаправленно изменять.

Кроме того, существенно изменяется и **структурное состояние** самого зерна-кластера. Дефекты кристаллической структуры, типичные для монокристаллов и крупных (более 1-10 мкм) кристалликов поликристаллов, такие как *дислокации* (которые обычно имеют плотность  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), а также *вакансии* и

дефекты упаковки ( $10^6 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ), в нано-материале часто не могут удержаться внутри зерна и выходят на поверхность, превращая **структуру зерна в практически бездефектную**. С другой стороны, **межзеренная граница** отличается нестабильностью структуры, и поэтому нанокристаллические материалы обладают **высокой диффузионной подвижностью атомов**, которая на 5 – 6 порядков выше, чем в обычных поликристаллических материалах.

Для наглядности на рис. 38 показана теоретическая модель образования нанокластеров разного размера. В первом случае 1 атом окружен 12 атомами; 12 – максимальное координационное число. Очевидно, что всего в первом кластере содержится 13 атомов, а процентное отношение числа атомов, находящихся на поверхности (12), к числу атомов в объеме (1)

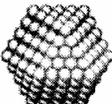
Кластер	Число атомов	Отношение %
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52

Рис.38. Процентное отношение числа атомов внутри кластера к числу атомов, расположенных на поверхности.

На рис. 39 приводятся обобщенные данные о поверхностном содержании атомов в наноструктурах в зависимости от величины кластера.

равно 92%. Во втором кластере добавляется еще один слой атомов, так что общее число атомов уже 55 и это отношение уже 76%. При дальнейшем возрастании числа атомов в кластерах около половины из них находится внутри объема.

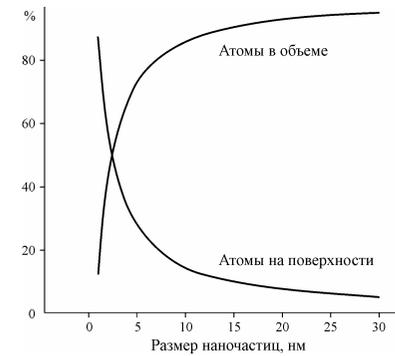


Рис. 39. Процентное отношение числа атомов, выходящих на поверхность нано-зерна, к атомам, находящимся в объеме, в зависимости от размера частиц в нанометрах: при размере частиц 4нм около 50% из них находится на поверхности

спиновых и орбитальных моментов электронов на поверхности кристаллов существенно изменяются и *фундаментальные* магнитные свойства веществ, как было показано на рис. 34. Особенно сильно изменяются свойства ферро-, антиферро- и ферри- магнитных материалов. В магнитных материалах, сформированных из «кластеров ближнего порядка» появляются новые и важные для технического применения свойства.

Далее будет обсуждаться влияние наноструктуры на различные характеристики ферромагнетиков, а именно, влияние на них размеров нанозерен, составляющих объемные магнитные материалы. Рассматривается вопрос конструирования свойств магнитных материалов, использующихся в разных областях техники, посредством изменения размеров зерна.

## 5.2. Аморфные сплавы и спиновые стекла.

В последние годы проявляется значительный интерес к аморфным твердым телам, имеющим структуру *ближнего*

Описанный выше «размерный» эффект самым эффективным образом влияет не только на свойства кристаллической решетки, но и на *спектр состояния электронов* (например, изменяется ширина запрещенной зоны полупроводников и др.). Таким образом, появляются новые возможности создания полупроводниковых приборов с использованием наноструктурного состояния полупроводника. Из-за нарушения корреляции взаимодействия

атомного порядка. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов часто приводит к таким изменениям физических свойств, которые трудно или невозможно получить в твердом теле с регулярной кристаллической структурой. Некоторые из этих свойств оказались очень важными как для практического применения, так и для научного исследования.

С научной точки зрения аморфные твердые тела являются интересными объектами для фундаментальных исследований, поскольку расширяют наши знания по физике конденсированных сред и дают уникальную возможность изучать неупорядоченные системы в твердом состоянии. Однако практический интерес к аморфным металлическим сплавам (АМС) преобладает. Например, в АМС *температурный коэффициент электрического сопротивления* может быть близок к нулю в широком интервале температур. Другой практический пример – улучшенные *коррозионные свойства* аморфных сплавов на основе железа с небольшими добавками хрома. Такие АМС оказываются значительно более стойкими к коррозии, чем нержавеющая сталь в обычном поликристаллическом состоянии.

Однако наибольший интерес вызывают **магнитные свойства** аморфных материалов. Некоторые АМС, состоящие из ферромагнитных компонентов, являются *магнитомягкими материалами* с характеристиками лучшими, чем у пермаллоев (сплавов железа с никелем), и одновременно такими же механически прочными, как и высокотвердые стали. При этом аморфные магнитные сплавы отличаются от поликристаллических сплавов более слабой зависимостью магнитных свойств от частоты, что дает возможность использовать их в более высокочастотном диапазоне (где обычно применяются ферриты). Стеклоподобные аморфные металлические сплавы, в том числе и магнитные, известны сравнительно давно. Нано-кристаллические ферромагнитные сплавы применяются в качестве магнитомягких материалов с низкими значениями коэрцитивной силы и сверхвысокой магнитной проницаемостью

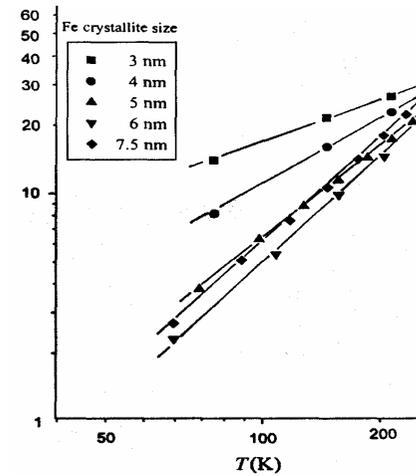


Рис. 40. Температурная зависимость намагниченности насыщения наночастиц железа в матрице  $MgF_2$ .

Чем меньше размер зерна магнитного материала, тем выше его намагниченность, поскольку уменьшается влияние дефектов структуры и анизотропии. На рис. 40 показан рост предельной намагниченности по мере уменьшения зерен на примере железа.

Наибольшую намагниченность можно получить при размере наночастиц порядка 3 нм. Одной из причин является рост удельной намагниченности атома, обсуждавшийся выше в связи с рис. 34. Кроме того, в малых частицах не может существенно

проявляться магнитная анизотропия. Поэтому при более низких температурах эффект малых зерен сильнее – именно в этой области в обычных ферромагнетиках возрастают коэрцитивные свойства.

Перспективы применения магнитных наноматериалов возрастают, и это не только магнитно-мягкие и магнитно-жесткие материалы. Например, недавно было открыто явление «гигантского» магнитосопротивления в различных твердотельных средах. На их основе создается «произвольно распределенная» компьютерная «память» на жестких дисках с огромной плотностью записи – порядка  $10^{11} - 10^{12}$  бит/см<sup>2</sup>.

АМС делят на две большие группы: сплавы *металл-металлоид* и сплавы *металл – металл*.

К сплавам **металл-металлоид** относятся сплавы *переходных* металлов (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd и др.) с металлоидами (B, C, P, Si), атомное содержание которых составляет 15 – 25%.

К сплавам **металл-металл** относятся сплавы:

- а.) *переходных* металлов друг с другом (например, Nb-Ni, Zr-Pd и др.)
- б.) *простых* металлов друг с другом (Mg-Zn, Mg-Cu и др.);
- в.) простых металлов с *переходными* металлами (Ti-Be, Zr-Be и др.);
- г.) простых металлов с *редкоземельными* металлами (La-Al, La-Be и др.);
- д.) переходных металлов с *редкоземельными* металлами (Gd-Co, Tb-Co и др.).

Кроме бинарных сплавов, из перечисленных элементов могут быть образованы многочисленные многокомпонентные аморфные сплавы.

Способы получения твердых тел с аморфной структурой весьма разнообразны. Выбор тех или иных методов для создания аморфной структуры зависит от химического состава, необходимой формы образца и других условий. Методы получения материалов с аморфной структурой разделяются на три большие группы согласно исходному агрегатному состоянию, из которого их получают: (1) методы получения АМС из *газообразного* состояния вещества, (2) получение АМС из *жидкого* состояния и (3) получение АМС из *твердофазного* состояния. Многие из этих методов при соответствующем изменении технологии получения применяются и для создания материалов с поли- и даже монокристаллической структурой.

Из исходного **газообразного** состояния тонкие пленки и фольга, обладающие аморфной структурой, осаждаются путем конденсации атомов на подложку. Существует несколько технологических методов:

- вакуумное термическое напыление;
- катодное и ионно-плазменное распыление;
- разложение (осаждение) в тлеющем разряде;
- химическое осаждение из паровой фазы и др.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, и применяется в зависимости от распыляемого материала и назначения. Перечисленные далее методы применяются как для получения аморфных металлов, так и аморфных диэлектриков.

При получении аморфных материалов из **жидкой фазы** (т.е. из расплавов) необходимо создать такие условия процесса охлаждения, при которых сохранялось бы однородное и изотропное состояние расплава, чтобы воспрепятствовать процессам кристаллизации и зародышеобразования. В общем случае аморфные структуры из жидкого состояния можно получить различными способами:

- закалкой из расплава;
- электролитическим методом;
- газопламенным методом;
- лазерной обработкой поверхности.

Практика показала, что расплавы веществ сильно отличаются по склонности к образованию аморфного состояния. Например, некоторые металлы (Pb, Cu, Ag, In и др.) вообще не удается получить в аморфном состоянии – даже при быстрой конденсации паров металла на подложку, охлажденную до 4,2К. В то же время, склонность к стеклованию проявляют металлические сплавы двойных, тройных и более сложных систем. Это указывает на определяющую роль атомной структуры расплава и межатомных связей в формировании аморфного состояния.

Как правило, для образования аморфной твердой фазы скорость охлаждения должна быть настолько велика, чтобы не допустить перекрывания кривых скорости образования зародышей и скорости роста кристаллов от температуры в критической области (т.е. там, где конкурируют кристаллизация и образование аморфной фазы). Поскольку процессы зародышеобразования и кристаллизации носят статистический характер, то для оценки склонности расплава к стеклообразованию вводят дополнительные условия, например, отсутствие центров кристаллизации.

При *лазерном стекловании* процесс получения аморфных структур осуществляется в тонких поверхностных слоях реальных деталей, изготовленных из сплавов, путем взаимодействия вещества за короткий период времени с лазерным излучением высокой плотности энергии. Основная часть энергии лазерного излучения расходуется на быстрое плавление поверхностного слоя вещества, в то время как вся масса материала вследствие

кратковременности процесса остается не нагретой. Сохранение холодной поверхности на границе контакта с тонким слоем расплава приводит к охлаждению со скоростями  $10^5$ – $10^8$  К/с. При быстром плавлении возникает весьма однородная жидкость, которая после затвердевания образует твердое аморфное состояние с необычными физико-механическими свойствами.

*Электролитическое и химическое осаждение* аморфных слоев позволяют получить аморфные сплавы сравнительно низкой чистоты, для получения же веществ высокой чистоты они непригодны. Преимуществом метода является сравнительно простое получение пленок с большой площадью поверхности.

Получение аморфного состояния из **твердого** кристаллического состояния нетермическими способами основывается на достаточно сильном воздействии на них внешних сил. При этом атомы могут покидать свои равновесные позиции за счет получения извне импульса энергии. Основными методами получения аморфных структур по этой технологии являются:

- ионная имплантация;
- механическая обработка;
- ударная волна;
- твердофазные реакции.

Анализ экспериментальных данных по исследованию структуры аморфных систем *металл – металл* показал, что возможными ближайшими соседями атомов, составляющих систему, могут быть как разноименные, так и одноименные атомы.

Напротив, в сплавах *металл–металлоид* атомы металлоида, как правило, окружены атомами металла. При этом межатомные расстояния между разноименными атомами оказываются меньше, чем значения суммы атомных радиусов, что свидетельствует об изменении ближнего порядка при переходе от кристаллического состояния к аморфному состоянию вследствие перераспределения электронной плотности.

Топологические модели аморфных сплавов основаны на **кластерах** – атомных группах, подобных микрокристаллам. В качестве структурных единиц в этих моделях выступают некристаллографические упорядоченные кластеры атомов, иг-

рающие такую же роль, как и микрокристаллики. На рис. 41 приведены типичные (из многих возможных) структурные единицы этой группы: тринадцатиатомный икосаэдр и пентагональный додекаэдр (так называемый «аморфон»), характерной особенностью которых является наличие *оси симметрии пятого порядка* (которая «запрещена» в кристаллических структурах с дальним порядком в расположении атомов).

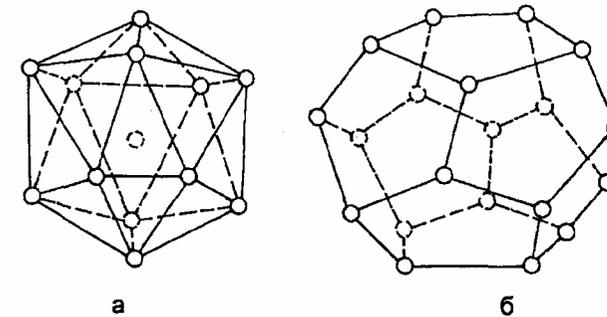


Рис.41. Кластерные модели аморфной структуры: *а* – тринадцатиатомный икосаэдр; *б* – пентагональный додекаэдр

Другая группа топологических моделей АМС основана на *совокупности случайных плотных упаковок жестких и мягких сфер*. Применительно к неорганическим стеклам с ковалентными связями разновидностью случайной упаковки атомов является модель случайной и непрерывной сетки атомов. Все модели этой группы характеризуются совокупностью равных по размеру сфер (или сфер двух размеров), случайно упакованных и в релаксационном режиме доведенных до наибольшей плотности. Они различаются правилами упаковки, потенциалом взаимодействия, методикой релаксации и т.п. В конфигурациях случайных плотных упаковок выделяются структурные элементы как кристаллографических, так и некристаллических упаковок, что можно показать на примере многогранников Бернала, рис. 42.

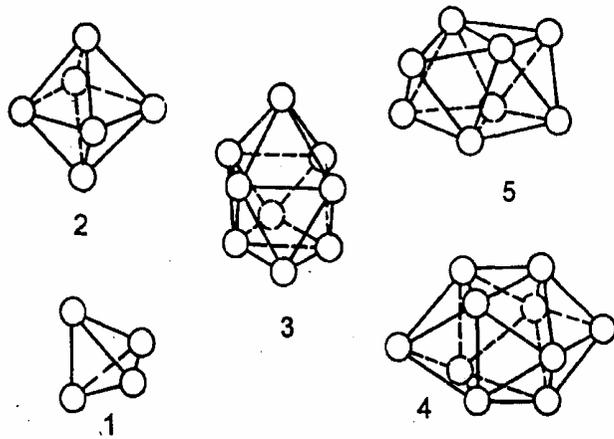


Рис. 42. Модель кластера аморфной структуры (по Берналу): 1 – тетраэдр; 2 – октаэдр; 3 – тригональная призма с тремя полуоктаэдрами; 4 – архимедова «антипризма» с двумя полуоктаэдрами; 5 – тетрагональный додекаэдр.

Как известно, координационное число (КЧ = число соседних атомов в структуре) может принимать в идеальных кристаллографических структурах значения 4, 6, 8, 12. В АМС координационное число для сплавов *переходных металлов с медью* остается близким к КЧ = 12 вне зависимости от состава (в идеальной модели, рассмотренной на рис. 38, КЧ = 12). В действительности, например, для сплавов Ni-Ti и Cu-Ti среднее координационное число достигает 12,8. В сплавах редкоземельных металлов с переходными металлами КЧ = 12 в аморфном сплаве обычно *уменьшается*. Например, в сплаве  $DuFe_2$  КЧ =  $7,1 \pm 1$  и в сплаве  $TbFe_2$  КЧ =  $8,4 \pm 1,8$ , в то время как окружение атомов железа остается примерно таким же, как в кристалле.

Таким образом, ближний порядок в аморфном и кристаллическом состояниях сплавов металл – металл, как и в других аморфных сплавах, является различным, и именно за счет влияния ближнего порядка на магнитные свойства в аморфных сплавах достигаются высокие технические параметры.

## 5.2. Магнито жесткие и магнитомягкие наноматериалы.

Нано-структурирование объемных магнитных материалов позволяет в широких пределах управлять их характеристиками. Нанотехнологии в этом случае могут применяться, в первую очередь, для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания – как для рекордно *магнитомягких* материалов, так и для чрезвычайно *магнито жестких* материалов.

Например, весьма **магнитомягкими** являются ленты аморфного сплава с составом  $Fe_{70}Si_{13}Nb_3CuB_9$ , полученные методом быстрого охлаждения расплава, который разливается на вращающийся холодный медный барабан, состоят из ~10 нм наночастиц этого сплава. При большой индукции насыщения (1,2 Тл) коэрцитивная сила такого сплава очень мала (0,5 А/м).

Одной из причин повышения «магнитомягкости» и огромной величины магнитной проницаемости ( $\mu \sim 5 \cdot 10^5$ ) является эффект, описанный выше в связи с рис. 34. Кроме того, в наночастицах концентрация кристаллических дефектов гораздо ниже (дефекты легко диффундируют на поверхность), и поэтому ориентация спиновых моментов во внешнем электрическом поле облегчается. Наномгнитный кластер может иметь магнитные моменты ориентированные так, так показано на моделях на рис. 43.

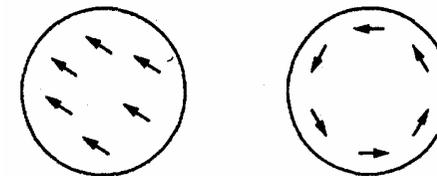


Рис. 43. Различная ориентация магнитных моментов в наночастице ферромагнетика

Как показано при экспериментальном исследовании одного из магнитомягких материалов (наноразмерного порошка аморфных сплавов с составом  $Fe_{70}Ni_{10}CO_2$  и размером зерен 10-15 нм), гистерезис петли намагничивания практически от-

существует, рис. 44, поскольку в каждом наноразмерном зерне имеется только один домен.

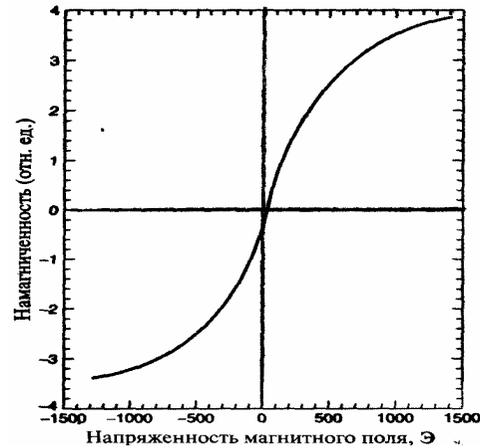


Рис. 44. Безгистерезисная кривая намагничивания nano-материала Ni-Fe-Co

Магнитные материалы такого типа, которые демонстрируют отсутствие гистерезиса, называются **суперпарамагнетиками**. Смысл этого названия заключается в том, что ниже точки Кюри и в широком интервале температур они остаются как бы в парамагнитной фазе. В обычном ферромагнетике или феррите возникающая ниже точки Кюри спонтанная намагниченность принудительно удерживает спины в ориентированном состоянии и для изменения их направления нужно преодолеть коэрцитивное поле. При этом возникает достаточно большая энергия анизотропии, которая в разных ферромагнетиках магнетиках заставляет магнитные моменты выбирать те или иные некоторые предпочтительные направления (см. рис. 25). Однако в наночастицах, из-за частичного нарушения структурных связей атомов, эта энергия практически отсутствует, так что направления ориентации спинов (рис. 43) становятся «безразличными». Этим и объясняется отсутствие гистерезиса при перемагничивании. Как видно из рис. 45, «магнитомягкость» становится тем заметнее, чем меньше частицы.

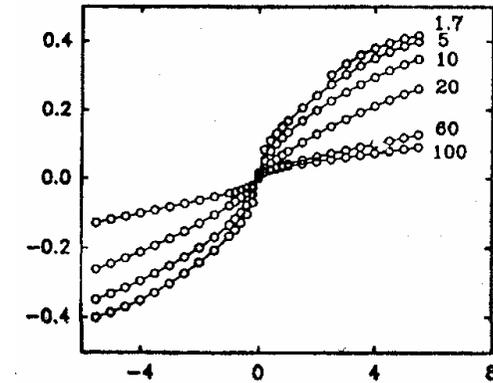


Рис. 45. Зависимость магнитного момента  $M$  от напряженности магнитного поля  $H$  для малых (1,7 – 100 нм) частиц кобальта.

Однако, в отличие от обычных парамагнетиков, в которых при сколь угодно низких температурах выполняется закон Кюри (рис. 5, кривая П1), для суперпарамагнетиков существует некоторая ограничительная температура, ниже которой возможности «мягкого», безкоэрцитивного ориентирования магнитных моментов прекращаются («блокирующая температура, рис. 46). Причиной этого ограничения является то обстоятельство, что ориентация магнитных моментов «поддерживается» тепловым хаотическим движением в кристаллах, которое при низкой температуре оказывается недостаточным. Величина блокирующей температуры зависит от размера наночастиц, рис. 46.

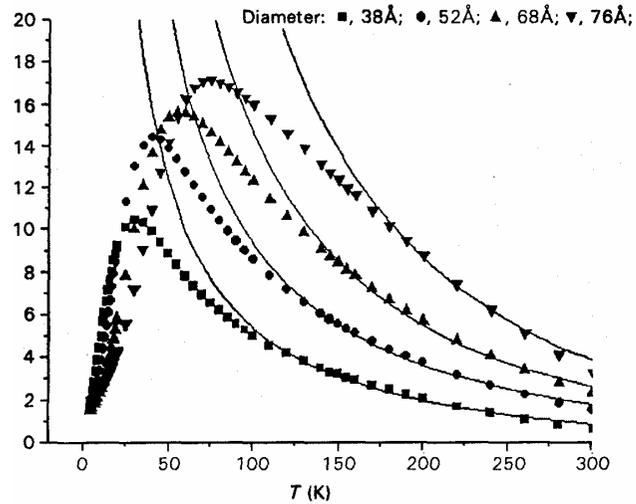


Рис. 46 Зависимость намагниченности от температуры для наночастиц Co.

Нанотехнологии позволяют создавать и **магнито жесткие материалы**. По традиционной рецептуре сильные постоянные магниты изготавливают из сплавов неодима, железа и бора. При большой остаточной индукции (до 1,3 Т) их коэрцитивная сила достигает  $10^6$  А/м, т.е. более чем в миллион раз выше, чем в магнитомягких сплавах. Нанотехнология позволяет значительно улучшить эти данные. Результаты исследования влияния размера наномасштабных зерен на свойства сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  приводятся на рис. 36.

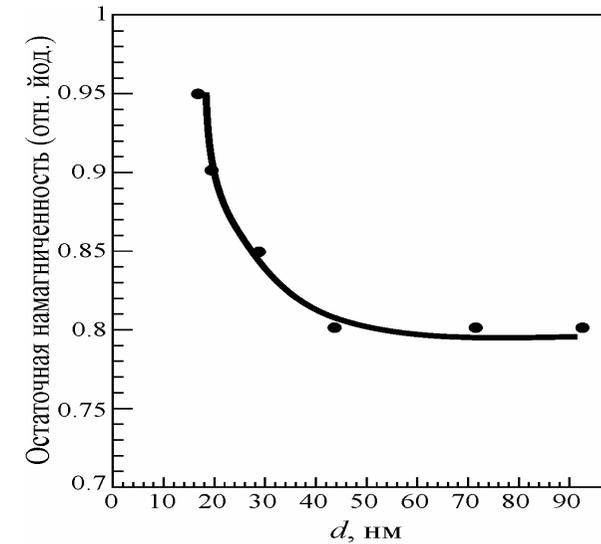


Рис. 47. Зависимость остаточной намагниченности  $M_r$  от размера  $d$  частиц, составляющих Nd-B-Fe постоянный магнит, отнесенной к значению  $M_s(90)$  для размера зерен 90 нм

Из рис. 47 следует, что для состава Nd-B-Fe остаточная намагниченность существенно возрастает при размере зерна менее 40 нм (при этом в три раза увеличивается и коэрцитивное поле). Другой подход к изменению параметров кривой намагничивания этого материала состоит в создании наномасштабной смеси магнитотвердых частиц  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и магнитомягкой  $\alpha$ -фазы железа. Исследования влияния магнитомягких частиц железа, смешанных с магнитотвердым веществом, подтверждают, что коэрцитивное поле таким путем можно еще более увеличить. Это происходит вследствие обменного взаимодействия между твердыми и мягкими наночастицами, которое ориентирует вектора намагниченности частиц мягкой фазы в направлении намагниченности частиц твердой фазы.

Таким образом, уменьшая размер наночастиц зернистого магнитного материала, можно существенно улучшить качество производимых из них постоянных магнитов.

### 5.4. Динамические свойства наномагнитов.

Изучение магнитных материалов, преимущественно пленок, приготовленных из наноразмерных магнитных частиц, имеет целью увеличить емкость магнитных накопителей информации – таких, как жесткие диски компьютеров. Механизм хранения информации в этом случае включает в себя намагничивание в определенном направлении очень малой области магнитного носителя, называемой битом. Для достижения плотности хранения 10 Гигабит ( $10^{10}$  бит) на квадратный дюйм отдельный бит должен занимать место длиной 70 нм и шириной 1 мкм. Толщина пленки в этом случае должна составлять около 30 нм.

Существующие магнитные устройства хранения информации, такие как жесткие диски, основаны на применении мельчайших кристалликов из сплава хрома и кобальта. При этом одной из проблем, возникающих при размерах бита меньше чем 10 нм, является «стирание» памяти из-за того, что вектор намагниченности в намагниченном микрообъеме может изменить направление под действием тепловых флуктуации. Одно из решений этой проблемы состоит в использовании наноразмерных зерен с большими значениями намагниченности насыщения, которые характеризуются более сильным взаимодействием между зернами.

Например, путем нанотехнологии были получены магнитные нанозерна FePt с намного большим значением намагниченности, чем в аналогах. Частицы FePt получались при нагреве раствора ацетилацетоната платины и карбонила железа с добавлением восстановителя. После распыления раствора на подложку он испарялся, оставляя на ней пассивированные частицы. Получившаяся в результате этой операции тонкая пленка состояла из твердого углеродного слоя, содержащего частицы FePt размерами около 3 нм (рис. 37). Такой размер магнитных наночастиц может привести к плотности записи в 150 Гигабайт на квадратный дюйм, т.е. в 10 раз плотнее, чем в большинстве существующих коммерчески доступных носителях.

Когда размеры магнитных наночастиц становятся столь малыми, магнитные вектора атомов в присутствии внешнего магнитного поля ориентируются одинаково в пределах зерна (рис. 43, слева), устраняя сложности, возникающие из-за наличия доменных стенок и соседствующих областей с разными направлениями намагниченности. Причиной является упомянутая выше особенность нанокластеров – понижение концентрации дефектов структуры внутри кластера (возникающие при технологии дефекты легко диффундируют на поверхность).

Обычно в магнитных носителях используются вытянутые магнитные зерна. Динамические свойства поведения системы вытянутых наноразмерных магнитных частиц описываются моделью, в которой предполагается, что в отсутствие магнитного поля эллипсоидальные зерна имеют только два возможных устойчивых направления магнитного момента: «вверх» или «вниз» по отношению к длинной оси магнитной частицы, как показано на рис. 48. Зависимость магнитной энергии от ориентации вектора магнитного момента представляет собой симметричную потенциальную яму с двумя минимумами, разделенными потенциальным барьером. Под действием тепловой флуктуации частица может поменять ориентацию магнитного вектора в соответствии с термоактивационным уравнением Аррениуса, из которого следует, что вероятность переориентации пропорциональна  $\exp(-E/k_B T)$ , где  $E$  – высота энергетического барьера, отделяющего две ориентации.

Частица также может (но с гораздо меньшей вероятностью) изменить свою ориентацию посредством квантово-механического туннелирования. Это может наблюдаться, когда тепловая энергия  $k_B T$  намного меньше высоты барьера. Туннелирование – чисто квантово-механический эффект, возникающий вследствие того, что решение волнового уравнения этой системы дает небольшую вероятность изменения магнитного состояния с направления «вверх» на направление «вниз». Во внешнем магнитном поле потенциал меняется, как это показано на рис. 48 пунктирной линией, и при достижении полем значе-

ния, равного коэрцитивной силе, один из уровней становится неустойчивым.

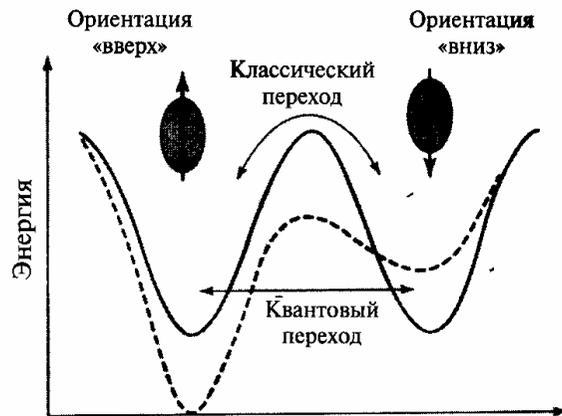


Рис. 48. Схема потенциала двойной ямы, на которой показана зависимость энергии от ориентации магнитного момента в отсутствие (сплошная линия) и при наличии (прерывистая линия) внешнего магнитного поля.

Эта модель дает простое объяснение многим магнитным свойствам маленьких магнитных частиц, например форме петли гистерезиса. Однако у такой модели есть и свои ограничения. Она переоценивает величину коэрцитивного поля, так как в ней возможен только один способ переориентации. Магнитная энергия частиц в модели является функцией коллективной ориентации спинов магнитных атомов, составляющих частицу, и внешнего магнитного поля. В описанной модели принимается простейшая (линейная) зависимость магнитной энергии частиц от их объема. Однако когда размер частиц приближается к 6 нм, большинство атомов находится на поверхности. Это означает, что они могут иметь магнитные свойства, сильно отличающиеся от параметров больших частиц. Показано, что обработка поверхности наночастиц магнитомягкого  $\alpha$ -железа длиной 600 нм и шириной 100 нм различными химическими веществами приводит к изменению коэрцитивной силы до 50%, что подчеркивает **важную роль поверхности** наноразмерных магнитных

частиц в формировании магнитных свойств зерна. Таким образом, динамическое поведение очень малых магнитных частиц оказывается более сложным, чем следует из рассмотренной модели.

## 5.5. Магнитные частицы в нано-порах.

Интересной областью исследований в наноманетизме является создание материалов путем заполнения пористой субстанции магнитными наночастицами. В природе существуют материалы с молекулярными полостями, заполненными наноразмерными магнитными частицами. Например, *ферритин* – биологическая молекула, содержащая 25% железа по массе и состоящая из симметричной белковой оболочки в форме полый сферы с внутренним диаметром 7,5 нм и внешним диаметром 12,5 нм. Эта молекула в биологических системах играет роль «хранилища»  $Fe^{3+}$  в организме. Одна четверть железа, присутствующего в теле человека, находится в молекулах ферритина, а 70% - в гемоглобине.

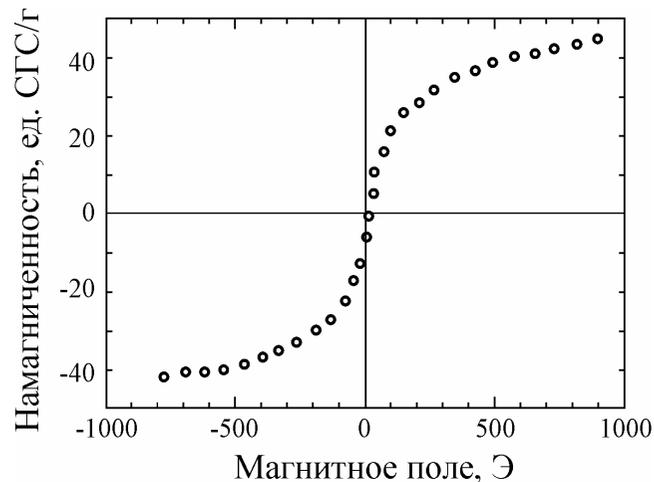


Рис. 49. Кривая намагничивания ферромагнитной жидкости на основе наночастиц магнетита,  $Fe_3O_4$ , демонстрирует магнитомягкое поведение (отсутствие гистерезиса).

Полость ферритина в нормальных условиях заполнена квази кристаллическим оксидом железа  $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ . Оксид железа из окружающего раствора может попадать в полость моле-

кулы, в которой количество атомов железа может меняться от нескольких единиц до нескольких тысяч. Магнитные свойства молекулы зависят от количества и типа частиц в полости. Она может быть как ферромагнитной, так и антиферромагнитной. Температура блокирования  $T_B$  – это температура, ниже которой термоактивированные переходы между различными магнитными ориентациями «заморожены». (температура блокирования обсуждалась выше в связи с суперпарамагнетизмом, рис. 45 и 46). Температура блокирования понижается при уменьшении количества атомов в полости. При очень низких температурах в ферритине наблюдалось и квантовое туннелирование (рис. 48). В таком случае даже при нулевом магнитном поле и при температуре 0,2 К намагниченность все же когерентно туннелирует между двумя минимумами.

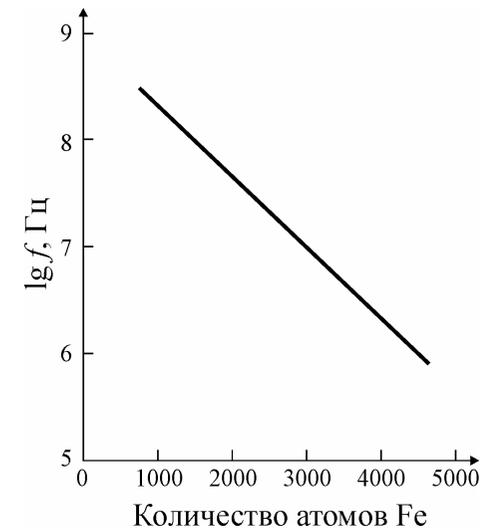


Рис. 50. Резонансная частота ферритина как функция количества атомов в полости молекулы.

Эффект туннелирования проявляется резонансной линией в частотной зависимости магнитной восприимчивости. На рис. 50 показаны результаты измерения резонансной частоты магнитной восприимчивости в зависимости от количества ато-

мов железа в каждой молекуле. Видно, что частота уменьшается с  $3 \cdot 10^8$  Гц для 800 атомов до  $10^6$  Гц для 4600 атомов в кластере. При включении внешнего магнитного поля резонанс исчезает, так как симметрия двойной потенциальной ямы (рис. 48) нарушается.

*Цеолиты* представляют собой кристаллические силикаты с внутренними порами хорошо определенных размеров и формы. Эти материалы можно использовать как матрицу для помещения в нее магнитных наночастиц. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости частиц железа, введенных в поры цеолита, демонстрируют их парамагнитное поведение с зависимостью восприимчивости  $\chi$  от температуры, подчиняющейся закону Кюри:  $\chi = K/T$ , где  $K$  – константа Кюри. Ферромагнетизм в цеолитах с магнитными атомами не наблюдается.

### 5.6. Наночуглеродные ферромагнетики.

Для формирования и роста углеродных нанотрубок в процессе пиролиза необходимо присутствие частиц железа или кобальта. Показано, что в образовании со направленных углеродных нанотрубок при пиролизе фталоцианида железа принимают участие две частицы железа. Маленькая частица железа служит зародышем, на котором образуется трубка, а с другого конца трубки большая частица железа ускоряет ее рост. Одновременно направленные нанотрубки получают на кварцевом стекле пиролизом фталоцианида железа в аргон-водородной атмосфере. При уменьшении температуры от комнатной (300К) до температуры жидкого гелия (4К) коэрцитивная сила магнитного материала из таких нанотрубок увеличивается более чем в три раза.

Исследования магнитных углеродных нанотрубок весьма перспективны. Частицы железа на концах сонаправленных нанотрубок могут стать основой для устройств магнитной записи высокой плотности. Стенки нанотрубок могут обеспечить немагнитные разделительные элементы между наночастицами железа, функция которых состоит в уменьшении магнитного взаи-

модействия между соседними наночастицами до приемлемых значений. При слишком сильном взаимодействии между ферромагнитными частицами для переориентации их магнитного момента будет требоваться слишком большое поле.

Повышенный интерес к синтезу *не*-полимерных органических ферромагнетиков обусловлен перспективой получения таких веществ, которые в результате химической модификации молекул системы могут оказаться диэлектриками и иметь меньшую плотность. Электронное сродство молекулы фуллерена  $C_{60}$  очень велико, то есть она активно стремится связывать электроны. С другой стороны, молекула  $C_2N_2(CH_3)_8$ , то есть, диметиламиноэтилен – является активным электронным донором и легко отдает электрон другой молекуле. При растворении фуллерена и диметиламиноэтилена в смеси бензола и толуола комплексное соединение  $C_{60}-C_2N_2(CH_3)_8$  выпадает в осадок. Этот комплекс имеет соотношение компонентов 1:1 и кристаллизуется в моноклинную решетку. Для этого вещества обнаружено большое увеличение магнитной восприимчивости при температуре 16К, что является признаком возникновения ферромагнитного состояния. Это самая высокая температура Кюри для **органических ферромагнетиков**.

Под давлением 6 ГПа и при температуре 1000 К формируется новая кристаллическая структура на основе молекулы  $C_{60}$ . В этой структуре молекулы фуллерена лежат в параллельных плоскостях и связаны в этих плоскостях друг с другом так, что образуют гексагональную решетку. Структура очень похожа на структуру графита, в которой роль атомов углерода играют молекулы  $C_{60}$ . Фуллерены могут быть и более сложной структуры – например, молекула  $C_{70}$ , рис. 51.

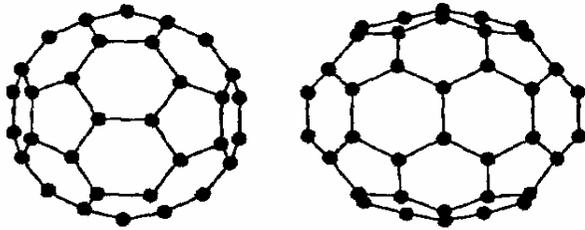


Рис. 51. Структура молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$

Хотя такие структуры формируются при высоком давлении, они затем оказываются стабильными и при нормальных условиях. Изучение магнитных свойств этого фуллерена показало, что переход в ферромагнитное состояние в  $C_{60}$  происходит при весьма высокой температуре (500К), хотя в гексагональной структуре  $C_{60}$  наличие неспаренных электронов, необходимых для возникновения ферромагнетизма не очевидно. Предполагается, что в данном веществе присутствуют дефекты – такие как разорванные химические связи между соседними молекулами  $C_{60}$ . Эти разорванные связи могут быть источником электронов проводимости, которые могли бы вызвать «зонный» ферромагнетизм (то есть, ферромагнетизм спинов, носители которых могут передвигаться по кристаллу).

## 5.7. Гигантское и колоссальное магнитосопротивление.

**Магнитосопротивлением** называется эффект, обусловленный изменением электрической проводимости твердого тела при помещении его в магнитное поле. В обычных металлах это явление давно известно и объясняется тем, что электроны проводимости в магнитном поле должны двигаться по спиральным траекториям. В обычных металлах эффект магнитосопротивления невелик – изменение сопротивления происходит на доли процента. Однако эффект становится заметным в сильных магнитных полях и при низких температурах, когда траектория электрона существенно искривляется *на длине свобод-*

*ного пробега* (среднее расстояние, на которое смещается электрон в металле под действием электрического поля между двумя соударениями с атомами решетки, дефектами или атомами примеси). Электрическое сопротивление вызывается рассеянием электронов при таких соударениях, так как направление их движения после соударения изменяется. В немагнитных проводниках, таких как медь или золото, эффект магнитосопротивления все же очень мал. Из-за необходимости приложения высоких полей и обеспечения низкой температуры магнитосопротивление в металлах мало использовалось на практике.

Однако в ферромагнитных материалах величина магнитосопротивления достигает уже нескольких процентов. Дело в том, что в ферромагнетике в отсутствие внешнего магнитного поля образуются магнитные домены, внутри которых магнитные моменты параллельны. При включении магнитного поля, величина которого для каждого материала индивидуальна, эти микроскопические магнитные домены исчезают, и весь образец превращается в единый домен, т.е. полностью намагничивается. При этом электросопротивление магнитных материалов зависит от угла между магнитным полем и током. Это явление назвали *анизотропным магнитосопротивлением*. Несмотря на сравнительно небольшую величину этого эффекта, он все же используется в приборах для измерения магнитных, электрических, механических и других физических величин, системах автоматизации и сигнализации, в средствах хранения информации.

Недавно ситуация изменилась открытием **гигантского** магнитосопротивления в материалах, искусственно созданных путем осаждения на подложку чередующихся слоев ферромагнитного и не ферромагнитного металлов нанометровой толщины. Схема этой слоистой структуры и чередующиеся направления вектора намагниченности ферромагнитных слоев показаны на рис. 52,а. Эффект гигантского магнитосопротивления впервые наблюдался на пленках, в которых чередовались слои железа и хрома, но затем были обнаружены и другие возможные комбинации слоев, составляющих пленку. Так, в слоистых пленках, составленных из чередующихся слоев

кобальта и меди, магнитосопротивление намного больше, чем Fe-Cr.

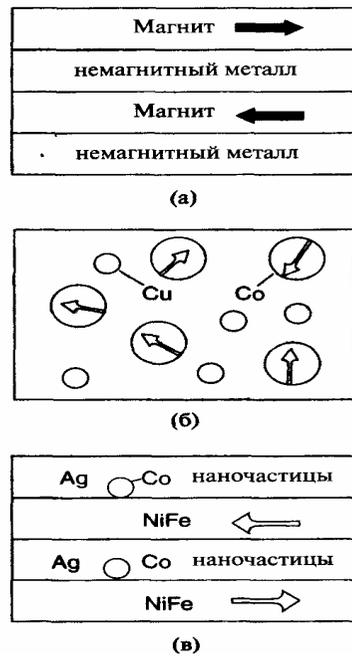


Рис. 52. Три структуры, в которых наблюдается гигантское магнитосопротивление: *a* – чередующиеся слои немагнитного материала с ферромагнитными слоями, намагниченными в противоположных направлениях (направление намагниченности указано стрелками); *б* – случайно ориентированные ферромагнитные наночастицы кобальта (большие кружки) в немагнитной медной матрице (маленькие кружки); *в* – смешанная система, состоящая из серебряных слоев с наночастицами кобальта и магнитных слоев из сплава Ni-Fe с чередующимися направлениями намагниченности, указанными стрелками.

Простейшее устройство может состоять из двух параллельно расположенных ферромагнитных слоев, причем сопротивление зависит от относительной ориентации спинов магнитных слоев. Если в ферромагнитных слоях результирующие магнитные моменты параллельны, то устройство имеет малое сопротивление. Если же магнитные моменты антипараллельные, то сопротивление резко возрастает (при обсуждении антиферромагнетизма уже упоминался эффект огромного снижения проводимости в связи *антиполярной* ориентацией спинов). Электрический ток может протекать как перпендикулярно, так и параллельно

слоям. В обоих случаях изменение сопротивления оказывается достаточно большим (–40%) и может регулироваться изменением магнитных моментов в ферромагнитных слоях.

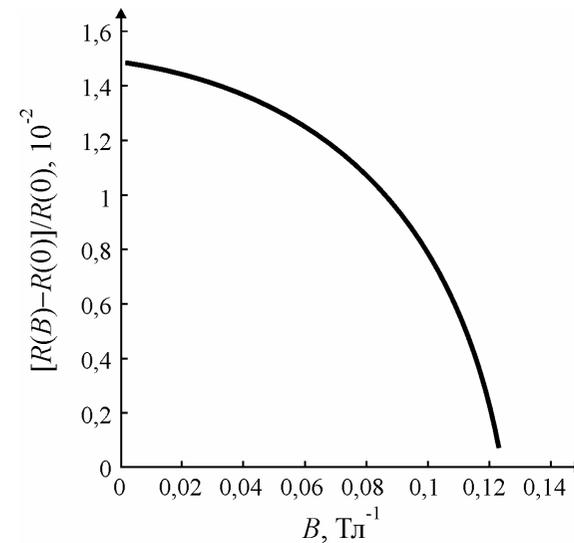


Рис. 53. Зависимость электрического сопротивления  $R(B)$ , нормированного на значение при нулевом поле  $R(0)$ , многослойной Fe-Cr системы от магнитного поля, приложенного параллельно поверхности слоев.

На рис. 53 показано влияние постоянного магнитного поля на сопротивление многослойной системы железо-хром. Величина изменения сопротивления зависит от толщины слоев железа и достигает максимума при толщине 7 нм, как показано на рис. 54. Эффект возникает из-за зависимости рассеяния электронов от направления их спина по отношению к вектору намагниченности.

Электроны, спин которых направлен противоположно направлению намагниченности  $M$ , рассеиваются сильнее, чем те, спин которых направлен одинаково с  $M$ . Приложение постоянного магнитного поля вдоль слоев ориентирует векторы намагниченности во всех слоях в одном направлении. Электроны проводимости, спин которых направлен в сторону, противополо-

ложную намагниченности, рассеиваются на границах металл – ферромагнетик сильнее, чем электроны со спином, ориентированным в направлении намагниченности. Так как оба канала работают параллельно, то канал с меньшим сопротивлением определяет полное сопротивление пленки.

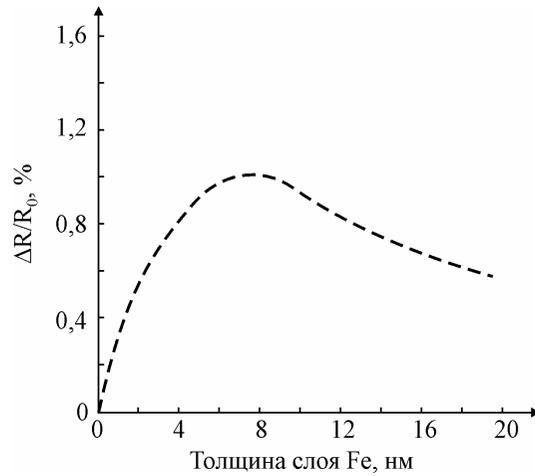


Рис.54. Зависимость изменения магнитосопротивления от толщины магнитного слоя железа в многослойной структуре Fe-Cr в постоянном магнитном поле.

Эффект магнитосопротивления в перечисленных слоистых материалах служит чувствительным детектором постоянного магнитного поля и является основой для создания новых высокочувствительных считывающих головок магнитных дисков. До открытия этого эффекта устройства магнитного хранения информации использовали индукционные обмотки как для намагничивания малой области носителя в определенном направлении (режим записи), так и для последующего определения направления намагниченности (режим считывания информации). Магниторезистивные считывающие головки существенно чувствительнее, чем индукционные.

Материалы, состоящие из одно доменных ферромагнитных наночастиц со случайно ориентированным вектором намагниченности, находящихся в немагнитной матрице, также об-

ладают гигантским магнитосопротивлением. На рис. 52,б показана схема такой системы. В отличие от слоистых структур, магнитосопротивление в этой системе изотропно. При помещении ее в магнитное поле векторы намагниченности ферромагнитных наночастиц ориентируются по полю, что уменьшает электрическое сопротивление. Влияние магнитного поля на сопротивление увеличивается при увеличении напряженности поля и уменьшении размеров магнитных частиц. На рис. 55 показаны типичные результаты измерений на пленке, состоящей из наночастиц кобальта в медной матрице при температуре 100 К. Гибридные системы, состоящие из наночастиц в металлической матрице, расположенной между двумя ферромагнитными слоями (рис. 52,в), демонстрируют аналогичные магниторезистивные свойства.

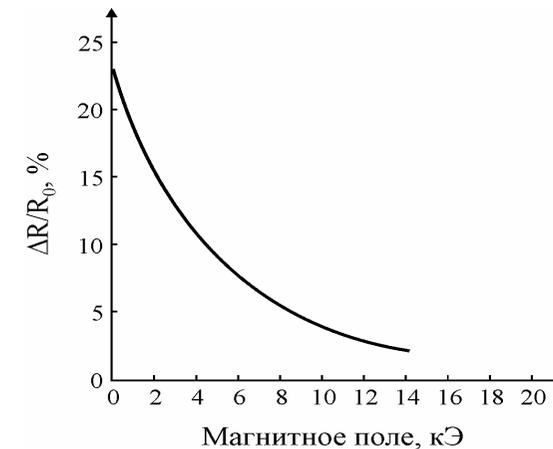


Рис. 55. Зависимость изменения магнитосопротивления  $\Delta R/R_0$  от приложенного магнитного поля для тонкой пленки наночастиц кобальта в медной матрице.

Эффект гигантского магнитосопротивления получил применение не только в считывающих головках жестких дисков. На основе этих структур был изготовлен целый ряд сенсоров, переключателей и невзаимных устройств – вентиля-изоляторов. Низкая стоимость и малое энергопотребление обеспечивают высокую конкурентоспособность этим приборам.

Магнитные запоминающие устройства на основе приборов с гигантским магнитосопротивлением могут конкурировать с традиционными полупроводниковыми запоминающими устройствами по плотности интеграции, скорости и стоимости.

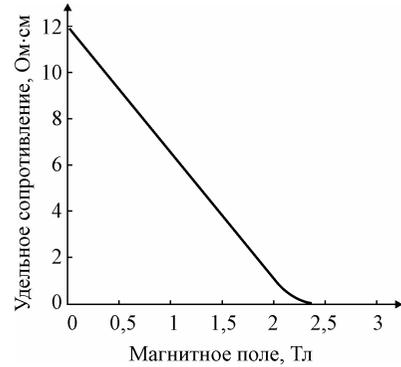


Рис. 56. Зависимость удельного сопротивления образцов La-Ca-Mn-O от приложенного магнитного поля в районе точки Кюри (250 К).

Существуют материалы, имеющие еще большее значение магнитосопротивления, чем слоистые системы, и такое явление в них названо **КОЛОССАЛЬНЫМ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ**. Эти материалы также имеют множество возможностей для применения, например, в записывающих магнитных головках или в чувствительных элементах магнитометров. Имеются в виду материалы со структурой типа перовскита, например,  $\text{LaMnO}_3$ , где марганец, как и лантан, имеет валентность +3. Если  $\text{La}^{+3}$  частично заменить двухвалентными ионами, например Ca, Ba, Sr, Pb или Cd, то для сохранения электронейтральности некоторые ионы марганца изменяют состояние с  $\text{Mn}^{+3}$  на  $\text{Mn}^{+4}$ . В результате образуется система со смешанной валентностью  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ , в которой присутствует значительное количество подвижных носителей заряда. Обнаружено, что такая система демонстрирует очень большое магнитосопротивление.

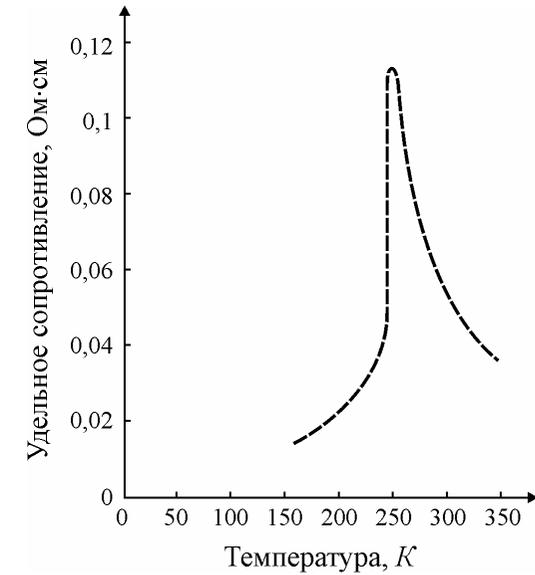


Рис. 57. Температурная зависимость удельного сопротивления отожженных образцов La-Ca-Mn-O в нулевом магнитном поле.

Например, сопротивление системы  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$  в постоянном магнитном поле 6 Тл изменяется более, чем в тысячу раз. На рис. 56 показана зависимость удельного сопротивления тонкой пленки этого материала от приложенного постоянного магнитного поля. Температурная зависимость удельного сопротивления при температурах ниже точки Кюри также демонстрирует необычное поведение, показанное на рис. 57.

### 5.6. Ферромагнитные жидкости.

Ферромагнитные жидкости - это коллоиды, обычно состоящие из 10-нанометровых магнитных частиц, покрытых поверхностно-активным веществом для предотвращения их агрегации и взвешенных в керосине или трансформаторном масле. Обычно в таких жидкостях используются частицы магнетита  $Fe_3O_4$ . В этом случае наночастицы  $Fe_3O_4$  представляют собой одно доменные «магнетики», ориентация магнитных моментов которых в отсутствие внешнего магнитного поля случайна, так что полная намагниченность такой «жидкости» равна нулю. При приложении магнитного поля моменты отдельных частиц выстраиваются по направлению поля, и жидкость намагничивается. Таким образом, ферромагнитные жидкости – это *супернамагнитные магнитомягкие* материалы.

Следует отметить, что суспензии магнитных частиц в жидкостях давно использовались в магнитных вакуумных затворах, но применялись частицы больших (микронных) размеров. Помещение такой суспензии в постоянное магнитное поле приводит к повышению ее вязкости до практически «твердого состояния», так что в намагниченном состоянии этот материал жидкостью не является. Нанометровый масштаб размеров частиц является необходимым условием для существования ферромагнитной жидкости. Эти жидкости обладают многими важными особенностями, такими как анизотропия оптических свойств, зависящая от магнитного поля.

Аналогичные свойства, как известно, наблюдаются у жидких кристаллов, состоящих из длинных молекул, обладающих электрическим дипольным моментом, на ориентацию которых в жидкой фазе можно влиять с помощью электрического поля. Управляемое электрическим полем двулучепреломление жидких кристаллов широко используется в оптических устройствах, например жидко кристаллических дисплеях наручных часов или компьютерных дисплеев. Технические применения ферромагнитных жидкостей основаны на использовании их двулучепреломления, управляемого магнитным полем.

Для исследования управляемого двулучепреломления магнитная жидкость помещается в закрытую стеклянную ячейку слоем толщиной несколько микрон. При наложении магнитного поля *параллельно поверхности* с помощью оптического микроскопа можно наблюдать, как некоторые магнитные частицы в жидкости собираются в иглообразные цепочки, ориентированные вдоль поля. С ростом магнитного поля все большее количество частиц присоединяется к этим цепочкам, которые становятся и толще, и длиннее. Расстояние между цепочками также уменьшается.

При наложении поля *перпендикулярно поверхности* пленки цепочки упорядочиваются в структуру, обычно – гексагональную. Такое поведение аналогично образованию решетки вихрей в сверхпроводнике второго рода. Образование цепочек «феррожидкости» в магнитном поле делает ее оптически анизотропной. При распространении света или, в общем случае, электромагнитной волны, вектора напряженности электрического и магнитного поля колеблются в плоскостях, перпендикулярных направлению распространения волны. Свет называется *линейно поляризованным* в том случае, если колебания вектора одного типа происходят в одной перпендикулярной лучу плоскости, а не в случайном поперечном направлении.

Если линейно поляризованный свет падает на пленку ферромагнитной жидкости, находящуюся в магнитном поле, то он выходит с другой стороны пленки *эллиптически поляризованным* (эффект Коттона-Мутона). Интенсивность проходящего света сильно зависит от угла падения, рис. 58. Данный эффект может быть положен в основу оптических переключателей, в которых интенсивность пропускаемого света меняется посредством изменения магнитного поля или направления поляроида.

С помощью ферромагнитной жидкости можно также создать настраиваемые магнитным полем дифракционные решетки. Дифракция возникает в результате наложения двух или большего количества световых волн с одинаковой длиной волны, проходящих на детектор, например, фотопленку, по путям

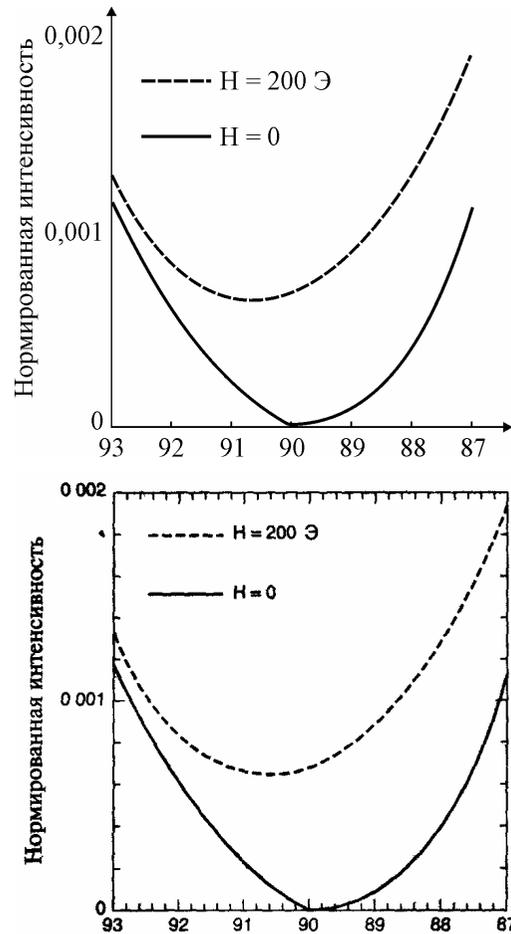


Рис. 58. Интенсивность пучка света, проходящего через анализатор в зависимости от угла  $\theta$  в нулевом магнитном поле и в поле 200 Э (0 02 Тл)

гексагональную решетку. Такая структура может выступать в качестве двумерной оптической дифракционной решетки, на которой падающий на нее свет будет дифрагировать. Таким образом, можно получить перестраиваемую дифракционную решетку, которую можно подстраивать на требуемую длину волны, изменяя напряженность магнитного поля.

слегка разной длины. Если длина путей отличается на половину длины волны, такие волны гасят друг друга, а на пленке образуется темная область. Если длина путей отличается на длину волны, интенсивности волн складываются, образуя яркую область на детекторе. Дифракционная решетка состоит из тонких щелей, разнесенных друг от друга на расстоянии порядка длины волны падающего света.

Выше было сказано, что при помещении пленки ферромагнитной жидкости в достаточно сильное постоянное магнитное поле, направленное перпендикулярно пленке, агрегированные в цепочки ферромагнитные наночастицы образуют равновесную двумерную

Ферромагнитные жидкости уже коммерчески используются в нескольких приложениях. Они выступают в качестве герметика, препятствующего проникновению пыли внутрь корпуса жестких дисков персональных компьютеров, и вакуумных уплотнителей, необходимых для введения быстро вращающихся осей в высоковакуумированную зону. В последнем случае жидкость используется для герметизации щели между вращающимся валиком и поддерживающей его опорой. Уплотнение состоит из нескольких капель ферромагнитной жидкости в промежутке между осью и втулкой, в качестве которой используется цилиндрический постоянный магнит. Жидкость образует вокруг оси непроницаемое кольцо, не вызывающее, однако, заметного трения. Уплотнения такого типа используются во многих применениях. Ферромагнитные жидкости используются также в акустических динамиках для демпфирования мембраны.

## 6. Заключение.

Наряду с электричеством, **магнетизм** – это одно из проявлений электромагнитного взаимодействия. Проявляется это взаимодействие в том, что движущиеся электрические заряды взаимодействуют друг с другом на расстоянии – посредством магнитного поля.

Источниками электрического поля являются индивидуальные электрические заряды (электроны или протоны). Микроскопическими источниками магнитного поля являются орбитальные и спиновые магнитные моменты элементарных частиц, атомов и молекул, а в макроскопическом масштабе магнитное поле создается электрическим током или постоянными магнитами.

Все вещества в той или иной степени реагируют на внешние магнитные поля, т.е. обладают определенной магнитной восприимчивостью. Однако обычно лишь те вещества называют магнитными, в которых хотя бы часть атомов при отсутствии внешнего магнитного поля обладает неспаренными электронными спинами. Возникновение спонтанных спиновых магнитных моментов у некоторых атомов или ионов, как правило, связано с наличием в них частично заполненных *d*- или *f*-оболочек. Этот спонтанный магнитный момент атома сохраняется и в кристаллах, если радиус оболочек *3d* или *4f*-значительно меньше постоянной кристаллической решетки.

В **кристаллах** магнитный момент атома может существенно отличаться от магнитного момента такого же атома в свободном состоянии из-за спин-спиновых или орбитально-орбитальных взаимодействий. Эти различия особенно велики для атомов третьей группы (группы железа), в которых *3d*-электронная оболочка имеет больший радиус. Однако в кристаллах редкоземельных элементов (РЗЭ) магнитный момент РЗЭ атома практически определяется моментом сильно локализованных *4f*-электронов, так что он примерно равен магнитному моменту свободного РЗЭ атома. Взаимодействие магнитных электронных оболочек с их окружением в кристалле не только

влияет на величину атомного магнитного момента, но и вызывает обменные связи между всеми магнитными атомами кристалла.

Величину энергии магнитных взаимодействий между атомами в кристаллах можно оценить по точке Кюри для ферромагнетиков или по точке Нееля для антиферромагнетиков, когда магнитный порядок разрушается, и кристалл переходит в неупорядоченное парамагнитное состояние. Обычно эти температуры не превышают 1000К, и поэтому в большинстве случаев магнитные взаимодействия гораздо меньше величины энергии электрических взаимодействий в кристаллах, которую в свободных атомах можно приближенно оценить по кулоновской или обменной энергии электронов, а в кристаллах – по температуре их плавления.

По характеру взаимодействия с магнитным полем и по внутренней магнитной структуре вещества подразделяются на несколько типов:

### 1) Магнитно-неупорядоченные вещества

- а) диамагнетики, магнитно-неупорядоченные вещества, в которых молекулы не обладают собственным магнитным моментом, а магнитное поведение материала определяется законом электромагнитной индукции Фарадея, согласно которому молекулярные токи в веществе изменяются таким образом, чтобы компенсировать изменение магнитного потока через вещество;
- б) парамагнетики, обладающие собственным ненулевым магнитным моментом молекул, которые ориентируются вдоль приложенного внешнего магнитного поля;

### 2) Вещества с дальним магнитным порядком («магнетики») различным характером упорядочения:

- а) ферромагнетики, в которых за счёт обменного взаимодействия энергетически выгодной оказывается параллельная ориентация магнитных моментов атомов или молекул в макроскопических областях материала (доменах);
- б) антиферромагнетики, в которых обменное взаимодействие таково, что в кристалле формируются две или бо-

лее антипараллельно ориентированные подрешётки, магнитные моменты которых дают в сумме нулевую намагниченность;

- в) ферримагнетики, в которых, в отличие от антиферромагнетиков, полной компенсации магнитных моментов подрешёток не происходит, и материал в целом обладает ненулевой спонтанной намагниченностью.

3) **Вещества с ближним магнитным порядком** различного типа:

- а) спиновые стекла;  
 б) суперпарамагнитные ансамбли частиц;  
 в) молекулярные магниты и кластеры;  
 г) плазма;  
 д) элементарные частицы.

В физике твердого тела магнитные свойства плазмы и элементарных частиц не рассматриваются. Поэтому выше были рассмотрены как диа- и парамагнетизм в кристаллах в качестве примера магнито-неупорядоченных структур, так и различные степени магнитного упорядочения в ферро-, антиферро- и ферримагнетиках.

Магнитные материалы издавна находят широкое применение в электротехнике и электронике, но в последние годы бурного развития информационных технологий и они приобретают все большее значение. Магнетики являются основными рабочими телами в магнитоакустике, в технике СВЧ, в магнитооптике и в магнитоэлектронике (спинтронике). Совершенство элементов, работающих на принципе магнетизма, поддерживается быстрым ростом микроэлектронных и, в особенности, нанoeлектронных технологий.

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

## Приложение

### ***Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма***

Физика твердого тела (**ФТТ**) представляет собой завершающую часть курса **общей физики** и использует знания, полученные в предыдущих разделах физики. Поэтому перед изучением природы магнетизма в твердых телах необходимо кратко повторить основные представления классической механики о строении вещества и сравнить их с квантово-механическим подходом к этому вопросу.

Место классической механики и квантовой механики в общей физике иллюстрируется на рис. П.1. Видно, что классическая физика – это область малых скоростей  $v$  (по сравнению со скоростью света  $c$ ), а также область малых отношений **постоянной Планка  $\hbar$  к действию** частицы  $S$ .



Рис. П.1. Схематическое изображение связи различных областей физики. Физика твердого тела находится, в основном, в областях классической и квантовой механики; физика магнетизма – на границе квантовой и релятивистской механики.

Параметр  $\hbar = 2\pi\hbar$  является фундаментальной величиной, которая впервые была получена при описании излучения абсолютно черного тела. Было установлено, что энергия излучаемых волн не может быть любой, а принимает дискретные значения, пропорциональные частотам:  $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$  и т.д. Величина

$h = 6,6 \cdot 10^{-27}$  эрг·с =  $6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с, а ее физическая размерность означает: *время*  $\times$  *энергия* = *длина*  $\times$  *импульс* = *момент количества движения*. Постоянная Планка – это «мировая константа», так же как и постоянная Больцмана, как заряд и масса электрона. Она была принята физикой при отказе от классических представлений – вместе с квантовой (волновой) механикой. При этом формальный переход к классической механике от волновой всегда может быть выполнен, если положить  $h = 0$ .

*Действием*  $S$  можно характеризовать движение частицы, перемножив путь, проходимый частицей, и ее импульс. Таким образом, размерность  $S$  оказывается такой же, как и размерность постоянной  $h$ , и поэтому обе шкалы на рис. 1 безразмерны.

Релятивистская механика Эйнштейна практически не используется в ФТТ. Физика твердого тела базируется не столько на классической механике, сколько на основных методах и представлениях квантовой механики, рис. П.1. *Релятивистская квантовая механика* (рис. П.1) необходима, в основном, для понимания физики элементарных частиц. Тем не менее, некоторые положения релятивистской квантовой механики существенны для понимания природы магнетизма в атомах, тонких пленках и наноразмерных структурах.

## П.1. Частицы

Твердые тела состоят из атомов, а атомы – из элементарных частиц: электронов, протонов и нейтронов. Частица является элементарной, если ее нельзя описать как сложную систему, состоящую из других, более элементарных частиц. Если не учитывать гипотезу о «кварках», то составляющие атом электроны, протоны и нейтроны, действительно, элементарны. Все перечисленные частицы, составляющие атом, обладают собственным магнитным моментом. Их свойства описываются как классической, так и квантовой механикой.

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

### П.1.1 Дуализм волна – частица

В классической механике исходным представлением является **материальная точка**, которая движется по определенной траектории. Она задается начальными условиями (масса, координаты, скорость), а также силой, действующей на материальную точку. Атомная структура вещества, на первый взгляд, соответствует этому основному образу классической механики. Материальные точки – это *атомы, электроны, протоны* – те частицы, которые следует считать элементарными при рассмотрении того или другого движения. В классической физике свойства твердых тел могут быть поняты как свойства совокупностей частиц (материальных точек), взаимодействующих между собой и движущихся по определенным траекториям. При этом должны быть известны силы взаимодействия между ними (заметим, что квантовая механика не подвергает ревизии представления о силах).

Таким образом, основой классического механического мировоззрения является материальная точка, частица, о которой можно точно сказать, где она находится в данный момент времени и с какой скоростью она движется.

Однако классические представления не ограничиваются понятием материальной точки. Открытие радиоволн и выяснение волновой природы света показали, что материя существует не только в форме частиц вещества, но и в виде волн. Волна – это пространственно-временной периодический процесс. Пространственной характеристикой элементарной волны является ее длина  $\lambda$ , измеряемая в метрах, [м]. Временной характеристикой волны является период колебаний  $T$ , измеряемый в секундах, [с]. На рис. П.2 временное и пространственное представление о простейшей одномерной волне искусственно разделены. В физике твердого тела для характеристики волны используются обратные по размерности величины: круговая частота волны  $\omega = 2\pi/T$  [с<sup>-1</sup>] и волновой вектор  $k = 2\pi/\lambda$  [м<sup>-1</sup>].

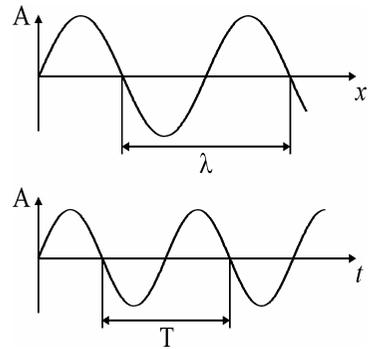


Рис. П.2. Пространственное и временное представление об одномерной волне

В классической физике всегда ясно, что именно колеблется. В случае обычных механических колебаний (например, звуковых волн) колебательное движение совершают частицы вещества (газа, жидкости, твердого тела). Когда же речь идет об электромагнитных колебаниях, то привычные классические представления не пригодны, поскольку ничто, имеющее массу, не колеблется.

Электромагнитная волна (в простейшем виде – это плоская волна определенной частоты) представляет собой еще одну форму существования материи – **электромагнитное поле**. При этом элементарной формой, из которой конструируются всевозможные электромагнитные поля, является *бесконечно протяженная в пространстве и во времени волна*.

С волной также связаны понятия двух скоростей. Во-первых, это скорость перемещения фазы волны – *фазовая скорость*  $v_{\text{фаз}} = \omega/k$ , Фазовая скорость характеризует *структуру волны*, но не определяет непосредственно скорость переноса энергии волны. Вторая скорость – это скорость переноса энергии. Она называется *групповой скоростью*, так как с именно этой скоростью распространяется волновой пакет (группа волн). Групповая скорость  $v_{\text{гр}} = d\omega/dk$ . Равенство  $v_{\text{фаз}} = v_{\text{гр}}$  означает отсутствие *дисперсии* в той среде, где распространяется волна. При распространении электромагнитных волн в вакууме дисперсия отсутствует и  $v_{\text{фаз}} = v_{\text{гр}} = c = 3 \cdot 10^8$  м/с.

На рис. П.3,а показана зависимость частоты электромагнитной волны  $\omega$  от волнового числа  $k$  для одномерного случая – распространения плоской волны *в вакууме* в положительном направлении вектора  $k$ . Прямая линия  $\omega = ck$  указывает на от-

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

сутствие дисперсии в зависимости  $\omega(k)$  в вакууме. Очевидно, что точно таким же выглядит и график зависимости *энергии волны*  $E = \hbar\omega$  от ее *импульса*  $p = \hbar k$ .

Зависимость энергии волны-частицы от ее импульса  $E(p)$  называется дисперсией, которая является важнейшей характеристикой волнового процесса и широко используется в физике твердого тела при исследовании свойств частиц и квазичастиц. Отличающаяся от вакуума зависимость  $\omega(k)$  – и следовательно, отличающаяся от вакуума характеристика дисперсии  $E(p)$  – непременно наблюдается при распространении электромагнитной волны в любых прозрачных для нее веществах.

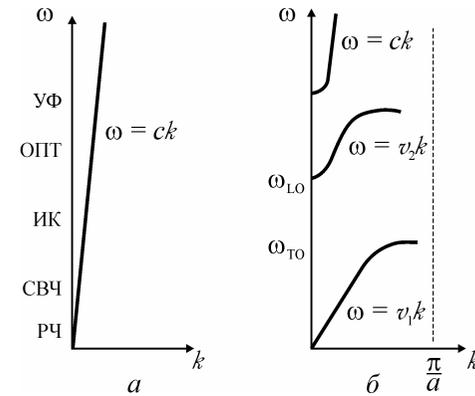


Рис. П.3. Зависимость частоты  $\omega$  от волнового вектора  $k$  для электромагнитной волны в вакууме (а) и в диэлектрическом кристалле (б) в широком спектре частот (РЧ – радиочастоты, СВЧ – сверхвысокие частоты, ИК – частоты в диапазоне инфракрасных волн, ОПТ – оптический диапазон и УФ – ультрафиолетовый диапазон).

При распространении в *прозрачных твердых телах* электромагнитные волны замедляются:  $v_{\text{фаз}} \neq c$ , а также испытывают дисперсию, когда  $v_{\text{гр}} \neq v_{\text{фаз}}$ , поскольку зависимость  $\omega(k)$  отличается от прямолинейной, рис. П.3,б. При сравнительно низких частотах (в *инфракрасном диапазоне*, ИК) электромагнитная волна взаимодействует с колебаниями решетки ионного кристалла, замедляясь до скорости  $v_1 < c$ . Это происходит вследствие взаимодействия электромагнитных волн с поперечными опти-

ческими колебаниями кристаллической решетки, предельная частота которых при волновом числе на рис. П.3  $k \rightarrow 0$  обозна-

чена параметром  $\omega_{\text{ТО}}$ . Волны, лежащие в частотном интервале между  $\omega_{\text{ТО}}$  и  $\omega_{\text{ЛО}}$  (частотой продольных оптических колебаний решетки), распространяться в кристалле не могут и от него отражаются.

При повышении частоты, в диапазоне *оптических частот*, скорость  $v_2$  электромагнитной волны прозрачного кристалла больше, чем в ИК диапазоне ( $v_2 > v_1$ ), что обусловлено взаимодействием проходящей через кристалл электромагнитной (световой) волны с электронными оболочками атомов или ионов. Только на весьма высоких частотах (короткие ультрафиолетовые волны, рентгеновские волны, гамма лучи) скорость электромагнитных волн в кристалле становится практически равной скорости света вакууме:  $\omega \approx ck$ . Таким образом, *все* твердые тела становятся практически полностью прозрачными для «жесткого» электромагнитного излучения (рентгеновские волны и гамма лучи).

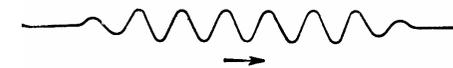
В областях сильной дисперсии, где скорость электромагнитной волны  $v$  нелинейно изменяется с возрастанием частоты, взаимодействие волны с кристаллом становится настолько сильным, что при некоторой частоте групповая скорость стремится к нулю ( $d\omega/dk \rightarrow 0$ ) и кристалл в соответствующей области спектра становится непрозрачным (падающие на него волны почти полностью отражаются).

Только на первый взгляд, «волна» и «частица» – понятия несовместимые, взаимно исключающие друг друга. По классическим представлениям частица – это нечто малое, находящееся в каждый момент времени в определенном месте и движущееся с определенной скоростью. Напротив, волна – это нечто пространственное, заполняющее все пространство. Тем не менее, квантовая механика для *малых частиц*, т. е. в области больших отношений  $\hbar/S$  (рис. П.1) явно свидетельствует о двойственности (дуализме) проявления свойств как частиц, так и волн.

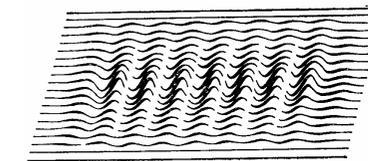
Иными словами, микроскопические объекты обладают свойствами и частиц, и волн. Далее рассматриваются *волновые свойства частиц*.

### Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

Строгое объяснение свойств микрообъектов и их взаимодействий описывается в квантовой механике исключительно математическим путем и обычно не наглядно. Тем не менее, квантовая (волновая) механика позволяет сохранить представление о частицах как о «сгустках» вещества, если ввести его в общую картину волн, соответствующих этим «сгусткам». Например, свободное движение частицы (например, электрона) в пространстве можно представить себе как распространяющийся волновой пакет (рис. П.4). В некоторой точке волнового поля находится и сама частица, но там, где нет волны, вероятность найти частицу близка к нулю. При этом высота волны (амплитуда) в каждой точке характеризует вероятность обнаружить частицу в этой точке, точнее, вероятность пропорциональна квадрату амплитуды волны.



а)



б)

**Рис. П.4. Волновой пакет:**  
а – одномерное представление;  
б – двумерное представление

Таковы возможные представления о природе волн, сопровождающих частицы. Рассчитывая волны вероятности для данной частицы при различных условиях, можно рассчитать вероятность обнаружить частицу в той или иной области пространства. Однако волновой пакет характеризует свободное (или почти свободное) движение частицы – например, движение «свободного» электрона в металле или полупроводнике.

## П.1.2 Электроны

Когда частица вынуждена находиться в ограниченном пространстве (как, например, электрон в атоме), то волновые

свойства ее описываются несколько иначе. В этом случае вводится понятие *стационарного состояния* – такого состояния, в котором находится частица, если квантовая система (например, атом) в целом остается неизменной. Если частица (например, электрон в атоме) находится в стационарном состоянии, т. е. не теряет и не получает энергии, то форма ее волны не изменяется со временем. Поэтому возможные значения полной энергии частицы не являются произвольными. Так что электрон, удерживаемый, например, в атоме силой его притяжения к ядру, может иметь значения энергии лишь из определенного набора.

Согласно классической механике электрон, вращающийся вокруг ядра, может иметь любую энергию, и следовательно, любой (и сколь угодно малый) радиус вращения. Но при уменьшении радиуса вращения уменьшается и момент количества движения и вместе с ним магнитный момент. Отсюда можно было бы заключить, что магнитный момент может быть любым, что не соответствует действительности. Кроме того, разные атомы одного и того же элемента могли бы отличаться друг от друга, а они неразличимы. По этой и другим причинам классические законы движения неприменимы к описанию свойств элементарных частиц.

В простейшей модели Бора считается, что электрон вынужден двигаться по окружности вокруг атома. Для электрона все участки окружности одинаковы и известно только то, что он находится на окружности; более детальная локализация электрона не определяется. В этом случае волна вероятности нахождения электрона должна сохранять одинаковую форму на всей окружности. Для этого, обойдя всю окружность, волна должна непрерывным образом переходить в себя – т.е. помещаться на окружности *целое число раз*, как показано на рис. П. 5 *a* и *б*. Эти разрешенные состояния приводят к определенному набору допустимых значений по скорости электрона, т. е. к набору значений его энергии.

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как

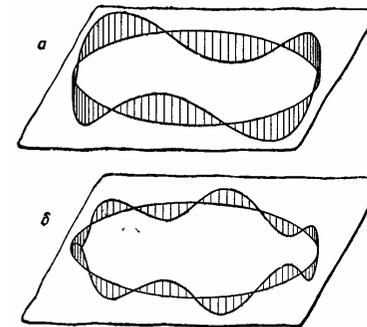


Рис. П.5. Частица, движущаяся по окружности: *a* и *б* – разрешенные волны

основа описания магнетизма

Модель Бора (рис. П.5) является простейшим предположением волновой механики о расположении электронов в атоме. Более точный анализ показывает, что электрон может находиться не только на окружности, но и во всем пространстве атома – также с некоторой вероятностью. Поскольку электрон имеет отрицательный электрический заряд, то он испытывает притяжение со стороны положительно заряженного ядра атома, так что вероятность того, что электрон в некоторый момент времени находится вблизи ядра, выше вероятности обнаружить его на значительном удалении от ядра.

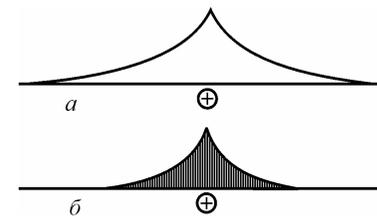


Рис. П.6. Амплитуда (*a*) и волновая функция (*б* – плотность вероятности нахождения) электрона в атоме водорода

Амплитуда волны электрона показана на рис. П.6,*a* – с максимумом вблизи ядра. Для наглядности можно считать, что электрон быстро движется по этой стационарной волне, а ее амплитуда указывает на относительные промежутки времени, которые он проводит в том или ином месте. Квадрат амплитуды – волновая функция = плотность вероятности нахождения электрона – приводится на рис. П.6,*б*. Квантовая механика не ставит задачи по определению траектории электрона: дается только выражение для волны вероятности (для волновой функции) и формулы для ее использования.

Таким образом, реальная картина состояния электрона в атоме оказывается более сложной, чем обращение его по впол-

не определенной орбите вокруг ядра, как это было показано ранее на рис. П.5. Вместо этого положение электрона в атоме описывается с помощью волны вероятности, которая концентрируется вблизи ядра и не меняется во времени. Находит объяснение тот факт, что электрон в атоме не излучает свою энергию в виде электромагнитных волн – дело в том, что волна плотности вероятности нахождения электрона в атоме неизменна во времени.

В связи с рисунками П.5 и П.6 была предпринята попытка создать некоторую наглядность для весьма формального описания свойств частиц в квантовой механике, которое основано на некоторой комплексной волновой функции  $\Psi$ . Эта функция – не поле, т. е. если  $\Psi$ -функция отлична от нуля в какой-то точке, то это не означает, что в этой точке на какую-то другую частицу действует какая-то сила.  $\Psi$ -функция вообще простой интерпретации не имеет (такой, например, интерпретации как *потенциал электрического поля*  $\Phi$ , градиент которого есть напряженность электрического поля  $E$ ). Однако **квадрат модуля**  $\Psi$ -функции хорошо интерпретируется – он определяет *вероятность* обнаружить частицу в той или другой точке пространства.

Вероятностный смысл волновой функции изменяет стиль описания «событий» в квантовой механике по сравнению с классической механикой, где задание начальных условий и сил обуславливает *точный расчет* эволюции системы. В квантовой механике состояние системы описывается совершенно в других терминах. Из-за соотношения неопределенности или, что то же самое, из-за волновых свойств частиц состояние системы нельзя описать с той степенью точности, которая в принципе возможна в классической механике. Все результаты волновой механики формулируются в вероятностных терминах, и это обусловлено принципом неопределенности.

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

### П.1.3 Принцип неопределенности

Таким образом, для того, чтобы правильно представлять движение электронов, приходится отказаться от наглядных представлений классической механики. Движение микрочастицы нельзя строго описать как перемещение ее по определенной траектории. Дело в том, что само понятие “траектория” означает необходимость точно задать как координаты частицы, так и ее скорость в один и тот же момент времени. Но один из основных принципов квантовой механики утверждает, что *частица не может иметь одновременно определенную координату и скорость или координату и импульс*. Это утверждение может быть записано в виде неравенства – соотношения Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar,$$

где  $\Delta x$  означает неопределенность координаты  $x$ , а  $\Delta p$  – неопределенность импульса (или проекции импульса  $p_x$ ). Термин “неопределенность физической величины” означает *диапазон ее отклонения от наиболее вероятной величины*. Уже указывалось, что переход к классической механике всегда может быть выполнен, если положить  $\hbar = 0$ . Согласно принципу Гейзенберга, при этом неопределенности и координаты ( $\Delta x$ ), и импульса ( $\Delta p$ ) одновременно могут быть равны нулю, следовательно, частица может иметь определенную траекторию. На движения макроскопических тел принцип неопределенности ограничения не накладывает: например, если движется шарик с массой  $m = 1$  г и с траекторией, определяемой с точностью до  $\Delta x = 10^{-4}$  см, то неопределенность скорости гарантируется величиной всего  $10^{23}$  см/с.

При логическом обосновании соотношения неопределенности можно прийти к выводу, что оно имеет *волновое происхождение*. Действительно, соотношение такого типа имеет место в волновой оптике. Как уже отмечалось, плоская волна заполняет все пространство. Однако известно, что электромагнитное поле можно сконцентрировать в конечной (и даже в весьма ма-

лой) области пространства. Только для этого приходится пользоваться большим числом волн: одни из них усиливают друг друга, другие, интерферируя, погашают друг друга. Одна из многих возможных “конструкций” из волн – *волновой пакет* – уже рассматривался в связи с рис. П.4,б. Волновой пакет можно описать интервалом волновых чисел  $\Delta k$ , которые необходимы для концентрации электромагнитного поля в области пространства  $\Delta x$ . При этом набор волновых векторов тем более широк, чем меньше размеры  $\Delta x$  пакета в пространстве. Существует чисто волновое соотношение

$$\Delta x \Delta k \geq 1,$$

где  $\Delta x$  – размер пакета в пространстве (“неопределенность” координаты), а  $\Delta k$  – неопределенность волнового вектора в волновом пакете. При сравнении этого неравенства с соотношением неопределенности  $\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$  можно получить соотношение де Бройля:

$$p = \hbar k.$$

Предложенное впервые де Бройлем важное соотношение волновой механики связывает *скорость частицы с длиной ее волны*. Утверждается, что  $p$  – импульс частицы – *обратно пропорционален*  $\lambda$  – длине ее волны:  $k = 2\pi/\lambda$ . Импульс частицы равен произведению массы частицы на ее скорость ( $p = mv$ ). Таким образом, согласно приведенному соотношению, чем быстрее движется частица, тем короче длина ее волны. Иными словами, волны вероятности быстро движущегося электрона и электрона, движущегося медленно, будут значительно отличаться друг от друга – так, как это схематически показано на рис. П.7.

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

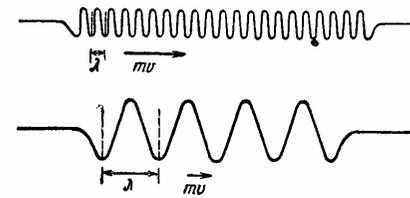


Рис. П.7. Длина волны ( $\lambda$ ) и импульс ( $mv$ ) быстрой и медленной частицы

Основываясь, во-первых, на установленной связи вероятности нахождения частицы в данной точке пространства с квадратом амплитуды ее волны в данной точке и, во-вторых, на связи скорости частицы с длиной ее волны, можно

установить основные закономерности поведения атомов. Поведение электронов в атоме описывается следующим образом: если электрон вынужден находиться в малом объеме пространства, то длина его волны по необходимости должна быть короткой, чтобы он «поместился» в отведенный ему объем, рис. П.8. Но если длина волны мала, то в силу соотношения де Бройля *скорость* частицы (электрона) должна быть велика. Отсюда следует, что должна быть велика и *кинетическая энергия*, которая пропорциональна квадрату скорости частицы.

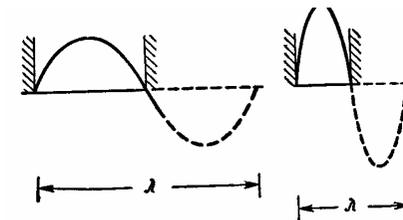


Рис. П.8 . Уменьшение доступной для частицы области пространства при уменьшении длины волны.

Таким образом, принцип неопределенности означает признание за частицами волновых свойств. Альтернативность понятий «волна» и «частица» (*либо волна, либо частица*) нарушается с двух сторон. Как со стороны частиц, которые приобрели волновые свойства, и со стороны волн – они приобрели корпускулярные свойства.

Волновые свойства частиц также как и корпускулярные свойства волн были многократно подтверждены экспериментально. Было показано, например, что электрон в одних случаях ведет себя как частица, а в других – как волна. То же наблюдалось и для электромагнитных волн: в одних явлениях это типичные волны, в других случаях – частицы. Например, корпускулярные свойства волнового движения проявляются в том, что энергия  $E$  волн с частотой  $\omega$  равна *целому числу квантов энергии*  $\hbar\omega$  ( $E = n\hbar\omega$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ), а импульс волны  $P$  равен  $n\hbar k$ .

Соотношение неопределенности – необходимое следствие квантовой механики, которая показала, что волны обладают корпускулярными свойствами, а частицы – волновыми. Для физики твердого тела, например, важно, что из принципа неопределенности следует, что движение квантовой частицы (электрона, иона, атома), локализованное в ограниченной области пространства, не может прекратиться даже при самых низких температурах: остановка атома, иона и др. означает, что его импульс  $p = 0$  (и, значит,  $\Delta p = 0$ ). Это противоречит неравенству Гейзенберга, так как требует полной делокализации частицы ( $\Delta x = \infty$ ). Следовательно, даже вблизи абсолютного нуля температуры в кристаллах существует неустранимое движение, которое часто называют *нулевым*.

Таким образом, если бы и была достижимой абсолютная температура  $T = 0$  К, то и в этом случае атомы в твердом теле совершали бы «нулевые колебания». По этой причине, в частности, гелий при нормальном давлении даже при самой низкой достижимой температуре  $\sim 10^{-6}$  К не может кристаллизироваться – он остается жидкостью. По этой же причине, например, не может возникнуть спонтанная поляризация в «потенциальных» (виртуальных) сегнетоэлектриках типа титаната стронция или танталата калия. Спонтанная поляризация означала бы фиксацию – спонтанное смещение – сегнетоактивных ионов в кристаллической решетке (а эти ионы непременно испытывают «квантовые колебания»).

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

## П.1.4 Фотоны

Кроме частиц – электронов, протонов и нейтронов – проявляющих волновые свойства, при описании свойств твердых тел большую роль играют *фотоны* – кванты электромагнитного поля.

Двойственность природы света была доказана раньше, чем были открыты волновые свойства электрона. Первые предположения о дискретной структуре света были сформулированы не только потому, что этого потребовали экспериментальные факты, но и потому, что на протяжении нескольких веков среди физиков шла дискуссия между сторонниками корпускулярной теории света и сторонниками волновой теории. В конце концов, волновая теория смогла объяснить как прямолинейное распространения света, так и законы его преломления и отражения. В пользу волновой теории свидетельствовали опыты по интерференции и дифракции. После создания теории электромагнетизма всякие сомнения о волновой природе света отпали.

Однако единственно возможным объяснением законов излучения абсолютно черного тела (как и фотоэффекта) было признание *корпускулярных свойств* световых волн – фотонов, обычных частиц, не имеющих массы покоя. Можно показать, что закон Кулона – сравнительно медленное убывание электрического взаимодействия с расстоянием – обязан именно *нулевой массе покоя* фотона.

Известно, что электростатическое (кулоновское) взаимодействия заряженных частиц приводит к весьма большим силам (в сравнении с гравитационным взаимодействием). Рассмотрим взаимодействие между двумя заряженными частицами  $q_1$  и  $q_2$ . Если вторая частица удалена «на бесконечность», то первая частица создает вокруг себя *электрическое поле*, потенциал которого  $\phi$  пропорционален  $q_1/r$ . Если приблизить удаленную частицу с зарядом  $q_2$  до расстояния  $r$ , то на нее будет действовать сила, пропорциональная  $q_1q_2/r^2$  и направленная от  $q_1$ , если заряды одного знака, или к  $q_1$ , если заряды разных знаков. Электрическое

поле вводится понятием «потенциал». На существование поля указывает на тот факт, что в точке, где находится электрический заряд, есть особенность.

При фундаментальном объяснении проблемы взаимодействий электрических зарядов можно заключить, что понятие «поле» должно быть введено для того, чтобы избежать не соответствующего действительности представления о «дальнодействии» – т. е. *мгновенном* действии на расстоянии  $r$ . Такое представление противоречит теории относительности.

Формула для силы Кулона:  $F = q_1 q_2 / (4\pi\epsilon_0 r^2)$ , где  $4\pi\epsilon_0$  – коэффициент, согласующий размерности величин в системе СИ, соответствует тому факту, что скорость света  $c$  — максимальная скорость, с которой может быть передан любой «сигнал». Если бы сила зависела просто от расстояния между заряженными частицами, то смещение одной из частиц (в данном случае заряда  $q_2$ ) должно было бы «мгновенно» повлиять на состояние другой частицы ( $q_1$ ). Однако это противоречит фундаментальному принципу теории относительности – конечной скорости распространения сигнала.

Таким образом, можно заключить, что понятие «электромагнитное поле», в частности, необходимо для того, чтобы не вступить в противоречие с теорией относительности. Согласно представлению об этом поле, на заряженную частицу, находящуюся в данной точке пространства, действует сила, соответствующая напряженности электрического поля в этой точке. Если один из зарядов, которые создают поле, переместится, *то поле вблизи него изменится*, и от него побежит волна возмущения, которая только через время  $r/c$  дойдет до второго заряда. Таким путем электромагнитное поле обеспечивает наблюдаемое в природе *близкодействие*.

В классической физике взаимодействие заряженных частиц осуществляется по схеме:

*частица* —> *электромагнитное поле* —> *частица*,

Соответствующая квантовая схема такова:

*частица* —> *фотон* —> *частица*.

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

Т.е., заряженная частица при своем перемещении рождает фотон, который поглощается другой частицей, что и обуславливает силу взаимодействия частиц.

Интересно также отметить, закон Кулона, утверждающий, что сила взаимодействия зарядов обратно пропорциональна квадрату расстояния между заряженными частицами, есть следствие того факта, что *масса фотона равна нулю*. И именно потому, что масса покоя фотона нулевая ( $m_\gamma = 0$ ), его скорость равна скорости света.

Фотон – электромагнитная **волна** – также как и электрон – проявляет дуализм, проявляя в ряде случаев свойства *частицы*. Характеристикой корпускулярных свойств объекта является импульс, а волновых свойств – волновой вектор. Они связаны соотношением де Бройля:  $p = \hbar k$ , причем это соотношение можно читать и справа налево:  $\hbar k = p$ . Корпускулярные свойства волны проявляются, например, в том, что волна с частотой  $\omega$  не может иметь энергию, меньшую чем  $\hbar\omega$  (напротив, согласно классическим представлениям, энергия волны пропорциональна квадрату ее амплитуды и может быть сколь угодно мала).

**Спин фотона** – целый, он равен 1, так что фотон (в отличие от электрона) относится к бозе-частицам (*бозонам*). При этом фотон может находиться только в двух спиновых состояниях:  $\pm 1$ . Два спиновых состояния фотона означают правую и левую круговую поляризацию волны, что имеет большое значение для понимания *магнитооптических эффектов*.

Особенность фотона в том, что его масса равна нулю, а скорость его всегда одинакова и равна  $c$  – скорости света в вакууме. Энергия же фотона тем больше, чем больше его импульс  $p$ , т.е. чем меньше длина электромагнитной волны  $\lambda$ , поскольку импульс  $p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda$ .

Как уже указывалось, закон дисперсии для фотона, т. е. связь между его энергией и импульсом:

$$E = \epsilon\phi$$

Этот факт с точки зрения классической физики фундаментально отличает фотон от частицы с массой покоя  $m$  (для которой закон дисперсии равен  $E = p^2/2m$ ). Однако из релятивистской формулы для энергии  $E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$  следует, что при больших импульсах (т. е. когда  $p \gg mc$ ) и для *любой квазичастицы* энергия  $E \approx cp$ . Поэтому фотон похож на частицу, но только не на обычную – «медленную», а на релятивистскую. Следует отметить, что в некоторых применяемых в технике сверхвысоких частот замедляющих электромагнитных систем, например, в волноводах, фотон подчиняется закону дисперсии  $\hbar^2 \omega^2 = \mathcal{E}_0 + c^2 p^2$ , где  $\mathcal{E}_0$  – энергия «покоя» фотона, обратно пропорциональная квадрату радиуса волновода  $R$  (если волновод круглый). Это позволяет ввести понятие «тяжелой массы фотона»  $m^* = \beta \hbar^2 / R^2 c^2$ , что является как бы дополнительным свидетельством корпускулярных свойств фотона.

## П.1.5 Нуклоны

Ядерный магнетизм на три порядка по величине меньше электронного магнетизма, и поэтому в физике твердого тела при изучении электронного магнетизма свойства ядер могли бы не учитываться. Следует все же отметить, что метод ядерного магнитного резонанса «на протонах» используется в физике и медицине для диагностики структуры вещества.

Таким образом, в физике твердого тела иногда приходится считаться с более «тонким» строением вещества. Его основными «структурными элементами», кроме электронов  $e$ , являются протоны  $p$  и нейтроны  $n$ . Атомный номер химического элемента соответствует числу электронов в нейтральном атоме и это число равно числу протонов в ядре (соблюдается «принцип электронейтральности»). Однако при определении массы атома электроны можно не учитывать: электрон в  $\sim 1840$  раз легче протона или нейтрона (это число «1840» не удастся получить из фундаментальных констант). Как показывает эксперимент, размер ядра атома имеет порядок  $10^{-13}$  см что ничтожно мало по сравнению с размером атома ( $10^{-8}$  см). Поскольку масса ядер на четыре порядка по величине превосходит массу электронов,

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

можно с очень хорошим приближением считать ядро «бесконечно тяжелым» при рассмотрении электронных процессов, что и используется в физике твердого тела при обосновании зонной теории электронных спектров («адиабатическая гипотеза»).

Сравнительные параметры электрона, нейтрона и протона приведены в таблице, в которой заряд частицы дан в единицах заряда электрона, а масса частиц – в единицах электронной массы.

Таблица П.1. Параметры некоторых элементарных частиц

	заряд	масса	спин	магнитный момент
$e$	1	1	$1/2$	1
$n$	0	1840	$1/2$	1,9/1838
$p$	+1	1838	$1/2$	2,89/1838

Обладая «полупелым» спином  $1/2$ , все перечисленные в таблице частицы являются фермионами. Магнитный момент нейтрона, несмотря на отсутствие электрического заряда, почти в 2 раза больше, чем у электрона. Протон характеризуется несколько большим магнитным моментом по сравнению с нейтроном.

Когда протон находится «далеко» от ядра (т. е. на расстоянии большем  $10^{-12}$  см), то можно учитывать только его электрическое (кулоновское) отталкивание от ядра. Поэтому протон может приблизиться к ядру только в том случае, если он обладает очень большой энергией. Для нейтрона кулоновское отталкивание отсутствует и его столкновению с ядром оно не препятствует. При сближении с ядром на расстояние порядка  $10^{-13}$  см на протоны и нейтроны действуют уже другие, более мощные силы, которые могут преодолевать взаимное отталкивание протонов. Таким образом, электрические взаимодействия в ядрах сменяются другими – **ядерными силами**. Необходимо заметить, что на электроны ядерные силы не действуют.

Как было показано выше, закон Кулона (медленное убывание электрического взаимодействия с расстоянием) обязан нулевой массе фотона. Для ядерных сил (которые удерживают нуклоны – протоны и нейтроны в ядре) характерен противоположный случай: эти силы взаимодействия убывают гораздо быстрее кулоновских. Это обусловлено ненулевой массой частиц, обеспечивающих связь нуклонов в ядре.

Быстрое изменение ядерных сил с расстоянием удобно аппроксимировать экспоненциальным законом:  $F \sim \exp(-r/r_0)$ , где  $r_0$  – радиус действия силы  $F$ . Этот радиус связан простым соотношением с массой частицы:  $r_0 = \hbar/te$ .

Ядерные силы на два порядка по величине превышают кулоновские силы, но действуют только на малых расстояниях: радиус действия ядерных сил  $\sim 10^{-13}$  см. Ядерные силы обеспечиваются частицами, которые называются  **$\pi$ -мезонами** (т.е. «промежуточными»). Такое название обусловлено тем, что масса  $\pi$ -мезона  $m_{\text{мез}}$  выглядит *промежуточной* между массой электрона  $m_e$  и массой протона  $m_p$ :  $m_{\text{мез}} \sim \sqrt{m_e m_p} \sim 300 m_e$ . Следует отметить, что такая же оценка массы мезонов получается и при использовании формулы  $r_0 = \hbar/te$  в предположении  $r_0 \approx 10^{-13}$  см.

Экспериментально обнаружены три типа  $\pi$ -мезонов:  $\pi^-$ ,  $\pi^+$  и  $\pi^0$  – верхний индекс соответствует знаку электрического заряда мезона. Таким образом, носитель сил связи между нуклонами может быть как нейтрален, так и электрически заряжен. Заряженные мезоны ( $\pi^-$  и  $\pi^+$ ) могут испускать и поглощать фотоны. Спин всех  $\pi$ -мезонов *равен нулю*: в отличие от электронов мезоны являются бозе-частицами.

Как известно, физика элементарных частиц имеет дело с сотнями разных частиц. Однако все они возникают и, как правило, быстро исчезают в процессе ядерных реакций и их можно не принимать во внимание при изучении проблем ФТТ.

Таким образом, на расстояниях порядка  $10^{-13}$  см и меньших действуют ядерные силы. Они связывают между собой нуклоны (протоны и нейтроны). Для ядерных сил нейтрон “заряжен”, а электрон – “нейтрален”, т. е. электрон не взаимодействует с нуклоном с помощью ядерных сил, даже если приблизится

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма к нему на расстояние  $10^{-13}$  см. Но электрон взаимодействует с протоном посредством электромагнитного поля.

## П.1.6 Атомы

*«Если в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это — атомная гипотеза (можете называть ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в бесперывном движении и притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижат к другому. В одной этой фразе содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения»).*

Р. Фейнман и др. Лекции по физике.— М.; Мир, 1965, вып. 1, с. 23.

Важно показать, что *классическая физика* действительно не может объяснить сам факт существования атомов. Известно, что атом состоит из ядра, содержащего некоторое количество протонов и нейтронов, и электронов, окружающих это ядро. Количество электронов определяет положение атома в таблице Менделеева и в точности равно числу протонов в ядре атома. Размеры ядра атома имеют порядок  $10^{-13}$  см, таков же примерно и размер электрона. Тем не менее, размер атома в сто тысяч раз больше. Таким образом, объем атома представляется практически «пустым» – тем не менее, во многих разделах физики твердого тела хорошо «работает» модель, представляющая атом твердым (практически не деформируемым) шариком. Это обстоятельство объясняется далее.

Из экспериментов известно, что радиус атома по порядку величины равен  $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см. Далее для простоты рассматрива-

ется простейший атом – *атом водорода*, состоящий из одного электрона и одного протона. В таком атоме положительно заряженное ядро удерживает отрицательно заряженный электрон с помощью силы кулоновского притяжения:

$$F_{кул} = e^2/a$$

где  $e$  — заряд электрона (равный заряду протона). Для устойчивости атома сила притяжения должна быть уравновешена силой отталкивания. Такой силой является центробежная сила:

$$F_{омм} = mv^2/a$$

где  $m$  — масса электрона и  $v$  — его скорость. Равенство сил позволяет определить скорость электрона на круговой орбите:

$$v = (e^2/ta)^{1/2}$$

Как заряд электрона  $e$ , так и его масса  $m$  представляют собой фундаментальные константы. Подставляя эти константы в формулу (3), находим скорость электрона на орбите:  $v = 10^8$  см/с. Релятивистскими эффектами при этих расчетах можно пренебречь, поскольку  $v/c \approx 1/300$  (если бы атом был величиной с атомное ядро ( $10^{-13}$  см), то скорость электронов в нем была бы близка к скорости света).

Полная энергия электрона в поле ядра (сумма его кинетической и потенциальной энергии) равна:

$$E = -e^2/2a.$$

Знак «минус» означает, что за нуль выбирается энергия электрона на бесконечном расстоянии от ядра (при уменьшении расстояния энергия уменьшается). Из электродинамики известно, что интенсивность излучения заряда  $e$ , движущегося с ускорением  $w = v^2/a$ , равна:

$$I = 2e^2v^4/3c^3a^2,$$

так что за время  $\tau = 10^{-10}$  с вся энергия электрона окажется излученной. Таким образом, классическая физика не может объяснить существования атома.

Согласно простейшей модели электрон в атоме движется со скоростью  $v \approx 10^8$  см/с по окружности, т. е. вектор его скорости все время меняет направление. Это дает основание считать, что  $\Delta v \approx v$ , что означает, что неопределенность скорости

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

$\Delta v$  имеет порядок величины самой скорости. Поскольку из (1)  $\Delta x \Delta p \geq 1/2\hbar$  и  $p = mv$ , то неопределенность координаты электрона  $\Delta x \geq \hbar/2mv$ . Из массы электрона  $m \approx 10^{-27}$  г, его скорости  $10^8$  см/с и постоянной Планка можно найти  $\Delta x \geq 10^{-8}$  см, что совпадает с размером атома.

Это означает, что сфера радиуса  $a$  содержит тот объем, в котором находится электрон, но уточнение его положения в этом объеме невозможно.

Следует отметить, что некоторые соображения дают возможность оценить и радиус электрона: оказывается, что он имеет примерно ту же величину, что и ядро атома:  $\sim 10^{-13}$  см. Следует заметить, что оба эти параметра оказываются в  $10^5$  раз меньше, чем *неопределенность* положения электрона в атоме.

Принцип неопределенности (т. е., квантовая механика) дает основание оценить размер атома. В самом деле, радиус атома оценивается неопределенностью положения орбитальных электронов:  $a \approx \Delta x \approx \hbar/mv$ . Используя приведенное выше выражение для орбитальной скорости электрона:  $v = (e^2/ma)^{1/2}$ , получим:

$$a = a_0 = \hbar^2/m\epsilon^2$$

Таким образом, радиус атома  $a_0$  можно *выразить через фундаментальные параметры* – постоянную Планка  $\hbar$ , массу электрона  $m$  и его заряд  $e$ . Эта величина, примерно равная  $0,5 \cdot 10^{-8}$  см, носит название боровского радиуса и совпадает с радиусом атома водорода в основном состоянии.

В классической физике частица, притягиваемая к “кулоновскому” центру, если она не излучает, может двигаться вокруг этого центра по различным траекториям, размеры и формы которых определяются интегралами движения (энергия – один из них). Радиус круговой траектории зависит только от энергии электрона, а уравнение  $E = -e^2/2a$  описывает эту зависимость. Согласно квантовой механике разрешены не все состояния, а только с определенными энергиями, есть одно состояние (основное), находясь в котором электрон не излучает вовсе. Кроме

этого *основного* состояния с Боровским радиусом  $a_0$  существует ряд возбужденных состояний, переходы между которыми приводят к излучению (или поглощению) квантов света. Когда энергия электрона сравнительно велика, расстояние между близкими уровнями очень малы и “перескоки” становятся похожими на непрерывное удаление электрона от ядра.

Поскольку электронные волны в атоме распространяются в трех измерениях, графически изобразить их можно лишь с помощью сечений. На рис. П.9 показаны такие сечения для двух разрешенных типов волн ( $a$  и  $b$ ) в трех квантовых системах: электрон в атоме водорода (1), частица в одномерном ограниченном пространстве (2) и квантовый осциллятор (3).

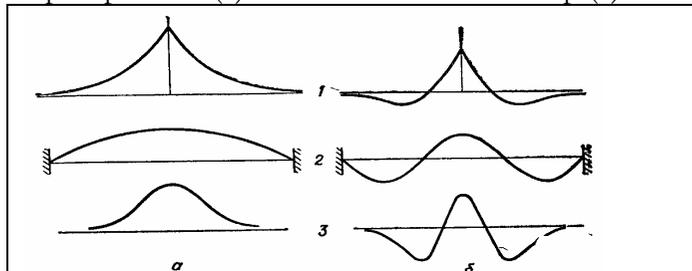


Рис. П.9. Формы волн вероятности для двух состояний, разрешенных для электрона в атоме (1), для частицы, движущейся по прямой (2) и для гармонического осциллятора (3).

Тот факт, что все электронные волны в атоме и осцилляторе имеют «хвост», уходящий на бесконечно большое расстояние, показывает, что электрон в принципе может иметь какую-то вероятность нахождения во всем пространстве, но все же наиболее вероятным является его расположение вблизи ядра. При этом уровни энергии электрона, соответствующие его возможным волнам в атоме водорода (на рис. П.9 (1) показаны лишь две из них), можно расположить в виде сходящегося ряда, как показано на рис. П.10,  $b$ .

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

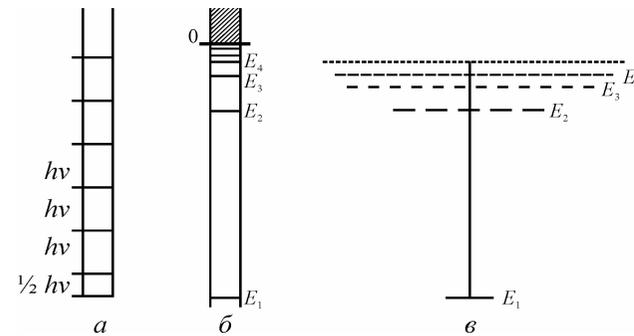


Рис. П.10. Энергетический спектр квантового осциллятора и атома водорода:  
 $a$  – разрешенные уровни энергии осциллятора;  
 $b$  – разрешенные уровни энергии для электрона в атоме водорода;  
 $v$  – соответствующие этим уровням разрешенные состояния на уровне (число черточек).

В отличие от уровней энергии квантового осциллятора, которые отстоят друг от друга на равные расстояния  $h\nu$ , расстояние между уровнями энергии электрона в атоме **убывает с возрастанием самой энергии**. Поэтому, приобретая достаточную энергию, электрон может покинуть атом, и тогда его энергия будет изменяться непрерывно, что показано на рис. П.10,  $b$  вверху **непрерывным энергетическим спектром**. При этом за нулевой уровень отсчета энергии выбирается энергия такого состояния, в котором электрон находится очень далеко от ядра.

### П.1.7 Принцип Паули

Квантовая механика объясняет, почему все атомы одного вещества (например, водорода) одинаковы: потому, что все они находятся в одинаковом (основном) состоянии. Но этого факта недостаточно для объяснения *периодического закона Менделеева*, т.е. для обоснования как сходства, так и различия физико-химических свойств атомов различных элементов.

Порядковый номер элемента  $Z$  соответствует количеству электронов в его атоме. Но то, что у разных атомов имеется разное число электронов, еще недостаточно для понимания свойств элементов. Как показано выше, ядро вместе с электронами создает некоторое электрическое поле, каждый электрон в нем и движется. В этом поле есть “разрешенные” состояния, а среди них – самое низшее. Казалось бы, что в нем и должны находиться все электроны. Но в таком случае добавление еще одного электрона мало что меняет, особенно если  $Z$  велико. Однако такая картина совершенно непохожа на действительность: достаточно сравнить свойства Ar и K, т.е. инертный газ и щелочной металл, в которых числа электронов (атомные номера) отличаются всего на единицу. Квантовая механика для объяснения свойств элементов и многих других закономерностей микроскопической физики должна использовать, кроме принципа неопределенности, еще одного *принципа запрета*, сформулированного Паули.

Этот принцип запрещает двум (и более) электронам находиться в одинаковых состояниях. Т. е. каждый электрон должен иметь свое состояние. Иногда два состояния объединяют в одно и соответственно изменяют формулировку принципа Паули: одно состояние на два электрона (однако не все частицы в природе подчиняются принципу Паули).

Запрет настолько строг, что его не может преодолеть естественное для всякой физической системы стремление частицы занять состояние с наиболее низкой энергией. Периодический закон находит свое объяснение в размещении электронов

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма атомов по состояниям с учетом принципа Паули. Квантовая механика оказывается основой не только физики, но и химии.

### П.1.8 Постоянная тонкой структуры

Как уже указывалось выше в связи с рис. П.1, физика твердого тела в основном базируется на классической и квантовой механике. Однако при описании *магнетизма* приходится привлекать понятия также релятивистской квантовой механики. Магнетизм, который в статике выглядит просто как механическое притяжение или отталкивание веществ в магнитном поле, имеет весьма сложную физическую природу. Классическая физика принципиально не может объяснить магнетизм. Это квантовое по своей природе явление оказывается также и релятивистским. Поэтому в данном разделе, где обсуждается связь между фундаментальными физическими константами, целесообразно проследить связь различных разделов развивающейся фундаментальной физики, рис. П.11.

Как видно из рисунка, развитие физики началось с «*Механики Ньютона*». В «*Ньютоновской теории гравитации*» появилась фундаментальная *гравитационная постоянная*  $\gamma$ , но поскольку силы тяготения в миллиарды раз слабее электрических взаимодействий, то в ФТТ силами гравитации пренебрегается. В Эйнштейновской «*Специальной теории относительности*» появилась еще одна фундаментальная константа – *скорость света в вакууме*  $c$ . Этот параметр весьма важен и в ФТТ, поскольку он используется при описании взаимодействия кристаллов с электромагнитными волнами. Как уже неоднократно упоминалось, символом «*Квантовой механики*» является *постоянная Планка*  $h$ . Для «*Релятивистской квантовой механики*», которая явилась объединением теории относительности и квантовой механики, равноценно важны оба фундаментальных параметра:  $h$  и  $c$ .

Остальные области физики – «*Общая теория относительности*», а также развиваемые сейчас области «*Квантовая теория гравитации*» и, особенно, ожидаемая в будущем «*Об-*



тонкой структуры  $\alpha$  может являться мерой заряда электрона:  $e = (\alpha \hbar c)^{1/2} = (\hbar c / 137)^{1/2}$ .

Магнитная энергия взаимодействия частиц в атоме по порядку величины оценивается как  $U_M \approx \mu_B^2 / a^3$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора и  $a$  – среднее расстояние между электронами. Энергия электростатического взаимодействия двух электронов в этих же условиях равна  $U_{\text{кул}} = e^2 / a$ . Если оценить отношение двух энергий, можно получить  $U_M / U_{\text{кул}} \approx (1/137)^2$ . Таким образом, магнитное взаимодействие электронов намного уступает электростатическому. Для физики магнетизма важно также и то, что постоянная тонкой структуры предсказывает малую величину магнитной восприимчивости диамагнетиков. Можно показать, что диамагнитная восприимчивость оценивается величиной  $\alpha^2 = (1/137)^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ , что согласуется с экспериментальными данными.

Интересно отметить, что через параметр  $\alpha$  можно выразить также и размер атома водорода:

$$a_0 = \hbar^2 / m e^2 = r_0 / \alpha^2 = (137)^2 r_0,$$

где  $r_0 = \hbar^2 / m e^2 = 1,25 \cdot 10^{-13}$  см – радиус электрона. Его можно вычислить, если приравнять электростатическую энергию электрона радиуса  $r_0$ , равную  $\sim e^2 / r_0$ , к энергии покоя электрона  $m e^2$ . Отсюда можно заключить, что безразмерная постоянная  $\alpha$  имеет важное значение. В квантовой физике кроме  $e^2 / \hbar c \approx 1/137$  имеются и другие важные безразмерные параметры. Это отношение массы электрона к массе протона:  $m_e / m_p \approx 1/1840$ , отношение  $e^2 / \gamma m_p^2 \approx 4 \cdot 10^{42}$  ( $\gamma$  – гравитационная постоянная) и т.д.

Возможности применения квантовой механики к описанию свойств микроскопических объектов могут быть оценены с точки зрения более общей теории – *релятивистской квантовой механики*. Оказывается, что высокая точность квантовой теории, которая имеет место при описании свойств электронов в атомах, обусловлена именно малостью  $\alpha = 1/137$ . В противоположном случае нельзя было бы говорить о разрешенных состояниях в атоме. В частности, только благодаря малости  $\alpha$  электрон может

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

сравнительно долго находиться в возбужденном состоянии, прежде чем перейти с излучением электромагнитной волны в более низкое энергетическое состояние.

Определенный методами классической физики радиус электрона принято считать величиной порядка  $r_e \sim 10^{-13}$  см. Эта величина получается в предположении, что электрон является заряженной сферой, и можно найти его электростатическую энергию:  $W \sim e^2 / r_e$ . Эта оценка не является доказательной, так как не ясно, может ли закон Кулона действовать на таком расстоянии. Кроме того, поскольку электрон – элементарная частица – не ясны силы, удерживающие его заряд. При этом следует отметить, что на электроны не действуют ядерные силы – они испытывают действие только электромагнитных сил. Ядерные силы действуют только между нуклонами – протонами и нейтронами.

Следует отметить, что в квантовой теории можно было бы ввести также понятие *фундаментальной длины*  $\lambda_0$  и *фундаментального временного интервала*  $\tau_0 = \lambda_0 / c$ . Другими словами, по сравнению с классической механикой, где и пространство, и время – непрерывны, пересматривается сама структура пространства и времени. Наличие фундаментальной длины  $\lambda_0$  означает отказ от этой непрерывности в пользу дискретности пространства-времени. Из совокупности экспериментальных данных следует, что фундаментальная длина имеет порядок величины  $\lambda_0 \approx 10^{-13}$  см. Отметим, что именно эта величина соответствует предполагаемому радиусу электрона. Поскольку размер атома ( $a_0 \sim 10^{-8}$  см) в  $10^5$  раз больше размеров как ядра ( $r_{\text{я}} \sim 10^{-13}$ ), так и электрона ( $r_e \sim 10^{-13}$ ), то с точки зрения классической механики атом может казаться «пустым».

Тем не менее, при изучении физики твердого тела в большинстве случаев достаточно считать пространство и время непрерывными, а также то, что кристалл (поликристалл) состоит только из атомов (или ионов) и «свободных» электронов. Электромагнитные волны не относятся к этому базису. Как из-

вестно, при возникновении в твердом теле возбужденного атома, который «стремится» перейти в состояние с меньшей энергией, переход этот достигается излучением избыточной энергии в виде электромагнитной волны (света). Однако это не означает, что возбужденный атом *содержит* световую волну: она была создана в момент превращения возбужденного атома в атом, находящийся в основном состоянии. Волна, длина которой равна  $10^{-1} - 10^{-4}$  см, не может «помещаться» в атоме, размер которого только  $\sim 10^{-8}$  см.

### П.1.9 Спин

Кроме «заряда» и «массы», частицы характеризуются параметром «спин», характеризующим проявление их собственных магнитных и механических свойств. В переводе с английского слово «*spin*» обозначает «вращение» (или «веретено»), т. е. перечисленные частицы – электрон, протон и нейтрон – нельзя представлять себе просто «неподвижными шариками». Если пользоваться нестрогими «классическими» представлениями, то эти частицы являлись бы «вечно вращающимися шариками», рис. П.12. При этом скорость их вращения изменить невозможно, поскольку такое «вращение» – **внутреннее свойство** самих частиц. Электрон или протон не могут изменить ни величину своего спина, ни величину своей массы, ни величину заряда. В этом проявляется элементарность этих частиц (хотя они могут участвовать в превращениях).

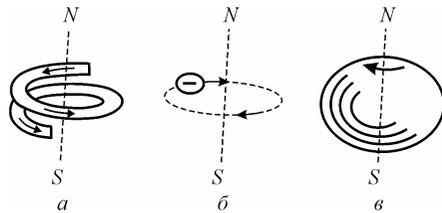


Рис. П.12. Трактовка магнитного момента электрона как магнитного момента кругового тока: *а* – виток соленоида (катушка с током); *б* – заряженная частица, движущаяся по круговой орбите; *в* – вращающийся заряженный шар

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

Приведенные на рис. П.12 «классические» представления о спине являются крайним упрощением, например, они противоречат теории относительности. На самом деле спин – это не следствие пространственного вращения, а некоторое свойство элементарной частицы, определяющее, в частности, ее поведение в «коллективе» окружающих частиц. Проекции спинового момента для одних частиц могут быть только целыми, а для других – только полуцелыми. Нулевой спин причисляют к целым спином.

С «вращением» частиц должен быть связан *механический момент* количества движения  $S$ , выражаемый через постоянную Планка:  $S \approx 0,86\hbar$ . Квантовая механика дает точное выражение для механического момента:

$$S = [s(s + 1)]^{1/2}\hbar$$

Величиной **спина** принято называть значение  $s$ . Частица со спином  $s$  – это частица с моментом количества движения, равным  $[s(s + 1)]^{1/2}\hbar$ . Все перечисленные в таблице П.1 фундаментальные частицы имеют спин, равный половине. Как было показано Дираком, частица со спином  $1/2$  и с электрическим зарядом  $e$  обладает *магнитным моментом*:

$$\mu = e\hbar/2mc.$$

Эта величина носит название **магнетона Бора** и примерно равна  $10^{-20}$  эрг/Гс. В таблице П.1 значение магнитного момента электрона принято за единицу.

Обладать магнитным моментом означает являться источником *магнитного поля*. Поскольку электрон имеет электрический заряд  $e$ , то он является источником *электрического поля*. В связи с «вращением» заряженного электрона (что может на условном языке классической физики считаться «круговым током»), электрон является также и источником *магнитного поля*. Это еще одно свидетельство единства электрических и магнитных полей. Закон взаимодействия двух микроскопических магнетиков тот же, что и обычных магнитов и аналогичен взаимодействию

электрических диполей. При условии, что магнитные диполи  $\mu_1$  и  $\mu_2$  удалены на расстояние, большое по сравнению с их размерами, сила  $F_M$ , действующая между двумя магнетиками (магнитными диполями), обратно пропорциональна четвертой степени расстояния между ними и прямо пропорциональна произведению магнитных моментов:

$$F_M \sim \mu_1 \mu_2 / r^4.$$

Для простоты далее рассматривается взаимодействие только двух электронов в атоме, причем считается, что магнитный момент ядра атома значительно меньше (в  $\sim 1000$  раз), так что им можно пренебречь. Для электронов магнитные моменты равны магнетону Бора:  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_B$ . В этом случае сила магнитного взаимодействия  $F_M \sim \mu_B^2 / r^4$ . Знак приблизительного равенства означает, что сила  $F_M$  зависит не только от расстояния, но и от взаимной ориентации магнитных диполей. Так как расстояние между электронами в атоме по порядку величины равно размеру атома  $a$ , то сила магнитного взаимодействия  $F_M \approx \mu_B^2 / a^4$ , в то время как сила кулоновского взаимодействия этих же электронов оценивается величиной  $F_{кул} = e^2 / a^2$ .

Если учесть выражение для магнетона Бора  $\mu_B = e\hbar / 2mc$ , а также приведенную выше формулу для размера атома  $a = \hbar^2 / me^2$ , то можно убедиться, что магнитные силы действительно значительно меньше электростатических:

$$F_M / F_{кул} \approx (e^2 / \hbar c)^2 = (1/137)^2 \ll 1$$

Это неравенство является причиной того, что при *приближенном* описании атома магнитными взаимодействиями можно пренебречь. Тем не менее, во многих явлениях, в том числе при описании магнетизма в твердых телах, магнитные силы играют существенную роль.

Физика твердого тела изучает достаточно сложные пространственные решетки, состоящие из микроскопических частиц – атомов, ионов или молекул. При этом, как было показано выше, силы, действующие между этими частицами, имеют, в основном, электростатическое происхождение. И хотя атом как целое нейтрален, электрические заряды в нем не находятся в од-

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

ной точке – они несколько разнесены. При образовании твердого тела, когда атомы приближаются друг к другу, разноименные заряды притягиваются, а одноименные – отталкиваются. Сила, действующая между атомами, есть разность сил притяжения и отталкивания. Влияние, которое оказывает один атом на движение электронов в другом атоме, таково, что результирующая сила – всегда притяжение. Действующее «издали» притяжение атомов (ионов, молекул) является причиной образования и существования твердых тел. Однако притяжение доминирует до тех пор, пока атомы не приблизятся друг к другу так близко, что почти соприкасаются. Тогда начинает преобладать их отталкивание – эти силы близкоддействующие. Наконец, при некотором расстоянии сила отталкивания становится равной силе притяжения; тогда из двух атомов или ионов образуется молекула, а из их множества – твердое тело.

Для физики твердого тела весьма важно объяснить природу сил отталкивания. Поскольку размеры электрона в сто тысяч раз меньше размеров атома (и так же точно мал размер ядра атома), то с точки зрения «классической» механики оказывается, что атом в основном состоит из «пустоты» – так мало места занимают в нем электроны и ядро. Однако в физике твердого тела (и особенно в ее важном разделе – *кристаллографии*) используется вполне обоснованное предположение о том, что атом ведет себя как некий «твердый шарик». В ФТТ применяется понятие атомного или ионного радиуса – эти данные для атомов и ионов разных химических элементов приводятся в таблицах. Т. е. кристалл представлен как регулярная решетка правильно упакованных «твердых» шариков (ионов, атомов или молекул).

Высокая жесткость кажущегося «пустым» атома-шарика в квантовой механике объясняется тем, что при сближении атомов уменьшается возможное пространство для связанных в них электронов – и соответственно уменьшается *неопределенность координаты*. Согласно соотношению Гейзенберга это приводит к увеличению *неопределенности импульса*, а тем самым и к возрастанию величины импульса. В итоге *возрастает кинетическая энергия*

движения электронов, а с ней и полная энергия. Такое увеличение энергии при сближении частиц приводит к их отталкиванию. В результате энергетически выгодным положением для атомов оказывается их достаточно удаленное положение друг от друга. Таким образом, что сила отталкивания, обеспечивающая равновесие в структуре твердого тела, имеет квантовую природу.

Возвращаясь к магнитным свойствам твердых тел необходимо отметить, что электронный магнитный момент – необычный вектор, поскольку он может ориентироваться в пространстве **только двумя способами**: либо по полю, либо против него. Соответственно, и момент количества движения электрона всегда ориентируется  $g = 2s + 1$  способами; при спине равном  $s = 1/2$  этих способов всего два.

В классической физике каждая движущаяся заряженная частица, имеющая момент количества движения  $L$ , порождает магнитный момент равный  $Lg_{\text{клас}} = Le/2mc$ . Выражение, полученное Дираком для магнитного момента, показывает, что  $g_{\text{кван}}$  – квантовый коэффициент пропорциональности между спиновым моментом  $1/2\hbar$  и магнитным моментом  $\mu$  – вдвое больше классического момента  $g_{\text{клас}} = Le/2mc$ . Величина  $g$  носит название *гиромагнитного отношения*.

Электрон демонстрирует практически идеальное согласие теории Дирака с экспериментом. При этом следует отметить, что совпадение магнитного момента электрона с магнетонном Бора – еще одно следствие *малости* «постоянной тонкой структуры»:  $\alpha \ll 1$ . Для протонов и нейтронов это неравенство не оправдывается, – именно по этой причине у протона магнитный момент в 2,89 раза больше, чем следует из приведенной формулы для магнитного момента. Магнитный момент нейтрона согласно приведенной выше формуле должен был бы равняться нулю, поскольку нейтрон нейтрален. На самом деле магнитный нейтрона не равен нулю из-за большого взаимодействия нуклонов с мезонами (по той же причине и магнитный момент протона аномально велик).

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

Следствием теории Дирака был вывод о существовании античастиц. Для всех частиц существуют античастицы, тождественные во всех отношениях, кроме заряда (он обратный) и магнитного момента (он тоже обратный). Для электрона античастицей является *позитрон*. Частица и античастица, столкнувшись, исчезают (аннигилируют), порождая кванты света. И наоборот, квант света может родить две частицы – электрон и позитрон. Для физики твердого тела это обстоятельство имеет значение потому, что в ряде экспериментов используются облучение кристаллов позитронами и исследуются возникающие при этом физические эффекты. Электроны, протоны и нейтроны называются *фермионами* (по имени Ферми). К этому классу относятся все частицы с полуцелым спином (спин может быть целым либо полуцелым). Частицы с целочисленным или нулевым спином называются *бозонами* (по имени индийского физика Бозе). Такое, между частицами (целый или полуцелый спин) приводит к радикальному отличию в поведении системы большого числа фермионов от системы бозонов. Принципу Паули подчиняются только фермионы. На бозоны запрет не распространяется. Более того, бозоны как бы «стремятся» коллективизироваться – собраться (сконденсироваться) в одном состоянии. Это их свойство является основой квантовых генераторов света (лазеров), а также причина таких явлений, как сверхтекучесть и сверхпроводимость.

### П.1.10 Заполнение электронных оболочек в атомах

С приближением друг к другу электроны попадают в область действия магнитного поля соседнего электрона (независимо от того, приложено ли магнитное поле извне). Поэтому электроны взаимодействуют друг с другом так же, как взаимодействовали бы два маленьких магнита. Принцип Паули заключается в том, что, если два электрона находятся в одном и том же стационарном состоянии (например, находятся на одной ор-

бите), их спины не могут быть ориентированы в одном направлении, но обязательно – в противоположном.

Состояние электронов в атомах того или иного элемента определяет его физические и химические свойства. Например, химически нейтральный инертный газ аргон имеет в своей оболочке 18 электронов, но добавление всего одного электрона в оболочку (и одного протона в ядро) превращает аргон в атом химически весьма активного атома калия.

Одно из разрешенных состояний электрона в атоме соответствует самому низкому возможному значению энергии электрона. Единственный электрон атома водорода обычно и находится именно в таком состоянии. Однако, сообщая электрону достаточную энергию извне, можно возбудить его и перевести в другое разрешенное состояние с более высоким значением энергии. Однако возбужденный электрон быстро излучает избыток энергии, и возвращается в разрешенное состояние с наименьшей энергией. В атоме гелия оба электрона в обычных условиях также находятся в разрешенном состоянии с низшей энергией. Поскольку они занимают одно и то же состояние, их спины, согласно принципу Паули, противоположны и образуют завершённую  $s$ -оболочку (рис. П.13).

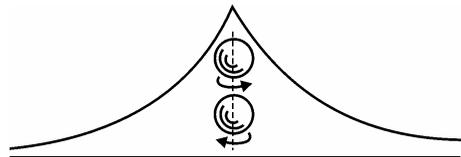


Рис. П.13. Волновая функция для двух электронов с противоположными спинами в атоме гелия.

электронами.

В атоме лития имеется уже три электрона, и если бы выбор состояния определялся только значением энергии электронов в этом состоянии, третий электрон занимал бы также состояние с минимальной энергией.

$a$  – основные ( $E_1$  и  $E_2$ ) уровни лития (пунктиром показаны следующие, более высокие разрешенные состояния),

$b$  – пять основных (с низшей энергией) уровней в атоме неона, занятых

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

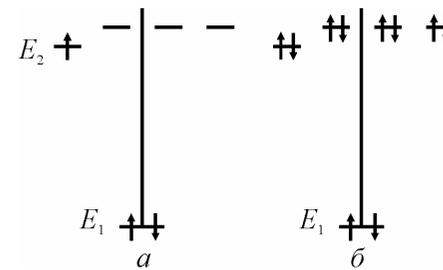


Рис. П.14. Электроны и их спины в атомах лития и неона.

Но этот случай запрещен принципом Паули поскольку в основном ( $s$ -) состоянии уже находятся два электрона с противоположным направлением спинов. Поэтому третий электрон атома Li вынужденно занимает одно из следующих  $p$ -состояний, которые характеризуются более высокой энергией по сравнению с  $s$ -состоянием (рис. П.14, $a$ ).

Литий начинает новый ряд в периодической таблице Менделеева. Состояние, которое вынужден занять его третий электрон – одно из четырех возможных состояний в электронной оболочке, следующей за  $s$ -оболочкой. Каждый последующий элемент в ряду лития приобретает еще один электрон, и таких электронов в  $p$ -состоянии восемь. Все они заполняются в атоме неона: электроны занимают все четыре  $p$ -состояния, имеющиеся в оболочке, причем в каждом из них находится по два электрона с противоположно направленными спинами (рис. П.14,  $b$ ).

В натрия добавочному электрону приходится занять состояние, принадлежащее следующей оболочке, и поэтому натрий открывает следующий ряд периодической таблицы элементов. Если бы энергии состояния во всех атомах были расположены так, как показано на рис. П.14, $b$ , то период, начинающийся с натрия, включал бы 18 элементов, что соответствует заполнению  $d$ -оболочки из девяти состояний, в каждом из которых находится по два электрона. Однако электронов в таких атомах становится много и электроны, уже заполняющие внутренние оболочки, эффективно экранируют заряд ядра от внешних электронов в пяти состояниях из девяти. После того как восемь электронов заполняют четыре состояния из девяти, энергия следую-

щего электрона будет ниже, если он займет разрешенное состояние, несколько напоминающее разрешенное состояние самого внешнего электрона в литии или натрии.

Именно этот «внешний» электрон делает калий еще одним щелочным металлом, помещая его в первую группу элементов периодической системы, так что калий открывает новый период. В атоме кальция к «внешнему» электрону калия присоединяется еще один – с противоположным спином. С этого момента происходит дальнейшее заполнение электронами ранее пропущенных пяти состояний, и таким образом возникает **первый переходный период для элементов, играющих исключительно важную роль в физике магнитных свойств твердых тел.**

На рис. П.15 состояния электронов в атомах изображены в виде ячеек, расположенных на разных уровнях. Чем выше уровень, на котором находится

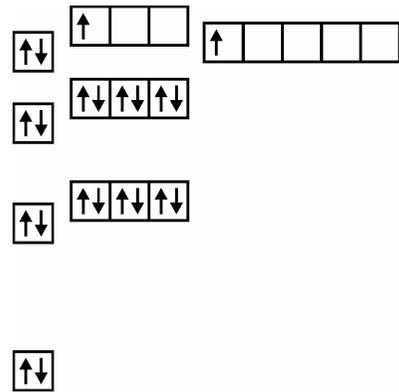


Рис. П.15. Примерное расположение электронных состояний по энергиям, показывающее, почему только со скандия начинается переходный период между II и III группами периодической системы

**первый период** и где находится вторая группа очень важных для физики магнетизма **редкоземельных элементов**, уже не-

Атомная структура твердых тел и квантовая механика как основа описания магнетизма

возможно точно вычислить волновые функции разрешенных электронных состояний. Число взаимодействующих частиц (ядро плюс все электроны) слишком велико для того, чтобы эта задача могла бы быть решена точно.

## П.2 Квазичастицы

В физике твердого тела квантовая механика объясняет разделение кристаллов на диэлектрики, полупроводники и металлы, а также их тепловые, механические, электрические и оптические свойства; в частности, квантовая механика устанавливает природу магнетизма. При этом квантовая физика твердых тел использует не только понятия о частицах (*электронах, атомах, ионах, молекулах*), но и представления о квазичастицах – *фононах, магнонах, поляронах, экситонах, поляритонах, фазонах* и др. Следует отметить, что в кристаллах «свободный электрон» приобретает многие черты квазичастиц. При изучении магнитных свойств твердых тел в первую очередь следует рассматривать фононы и магноны.

Свойства атомных, ионных или молекулярных структур, из которых состоит твердое тело, *только в принципе*, могут быть описаны с помощью уравнений квантовой механики. Можно точно решить только сравнительно простые задачи – рассчитать свойства атома и молекулы водорода, атома гелия и некоторых молекул. Но для твердых тел, где плотность атомов  $\sim 10^{23}$  см<sup>-3</sup>, невозможны точные решения уравнения Шредингера. Трудно точно описать даже свойства «кристаллического водорода», состоящего из самых простых атомов. Предполагается, что при весьма высоких давлениях водород должен превратиться в металл, который, как ожидается, должен быть сверхпроводником с высокой критической температурой. Однако критическая температура сверхпроводящего перехода в предполагаемом «металлическом водороде» и гидростатическое давление, необходимое для сжатия водорода до получения его металлической фазы, могут быть только приближенно оценены.

Поэтому, кроме основных законов и уравнений квантовой механики, для описания свойств твердых тел необходимы, кроме частиц, другие представления и модели. К наиболее важным представлениям в ФТТ относятся модели **квазичастиц**. Причиной введения представлений о квазичастицах является

сильное взаимодействие близлежащих частиц в конденсированной фазе, из-за чего почти любое элементарное движение в веществе приобретает «кооперативный» характер. Эти представления должны также учитывать число атомов (ионов, молекул), составляющих кристалл, большое разнообразие сочетаний этих частиц в веществе и множество способов воздействий на конденсированное тело.

Таким образом, для объяснения большинства свойств твердых тел недостаточно только знания о том, что они состоят из молекул, атомов, ионов (или, в их более тонкой структуре, атомы и ионы состоят из *протонов, нейтронов и электронов*). Для объяснения и предсказания динамических свойств твердых тел и множества эффектов в них, появляющихся при разнообразных внешних воздействиях на кристаллы, необходимо вводить понятия о *коллективных движениях в кристаллах*, в которых одновременно и связано участвуют множество «структурных единиц» твердых тел (молекул, атомов или ионов).

В то время как в вакууме закон дисперсии, т.е. зависимость энергии  $E$  от импульса  $p$ , для частиц, имеющих массу покоя, одинаков:  $E = \hbar^2 p^2 / 2m$  (отличается только величиной их массы), для квазичастиц законы дисперсии сложны и многообразны. Причина этого в том, что дисперсия обычных частиц описывается в однородном и изотропном пространстве, а квазичастицы находятся в периодической структуре кристалла, которая к тому же может иметь различную симметрию.

Благодаря концепции квазичастиц в физике твердого тела движение электронов в кристаллах описываются теоретически так же хорошо, как и движение электронов в атомах. Энергия возбужденного состояния  $E_{\text{возб}}$  кристалла, находящегося в нормальных условиях ( $T \sim 300$  К и выше), может быть представлена в виде суммы энергий основного состояния  $E_{\text{осн}}$  (при температуре 0 К и отсутствии внешних воздействий) плюс сумма энергий элементарных возбуждений  $E_{\text{эл.возб}}$ :

$$E_{\text{воз}} = E_{\text{осн}} + E_{\text{эл.возб}}$$

Поскольку элементарное возбуждение кристалла похоже по своим свойствам на квантовую частицу, его и называют квазичастицей, а совокупность элементарных возбуждений назы-

вают газом квазичастиц. Термин «газ» подразумевает слабое взаимодействие между квазичастицами, т.е. газ квазичастиц, являясь почти идеальным, позволяет учитывать их взаимодействие.

Как и настоящие частицы, квазичастицы имеют энергию, импульс, скорость, длину свободного пробега и т.п., а также могут быть фермионами и бозонами (т.е. иметь полуцелый, нулевой или целый спин и описываться разными статистиками). Макроскопические свойства твердых тел (такие как электропроводимость, диэлектрическая и магнитная проницаемости, теплоемкость и теплопроводность и др.) выражаются в терминах, характеризующих *отдельные* квазичастицы.

Например, к квазичастицам относятся **электроны в кристалле**. При нормальных условиях (при температуре около 300 К) в кристаллах **диэлектриков и полупроводников** концентрация «свободных» электронов относительно невелика:  $10^{14} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (по сравнению с концентраций  $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$  атомов или ионов кристаллической решетки). Учитывая, что плотность молекул *в газе* (в воздухе)  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , можно было бы считать «свободные» электроны диэлектриков и полупроводников «электронным газом», поскольку они достаточно удалены друг от друга. Однако за счет взаимодействия с кристаллической решеткой электроны в полупроводниках и диэлектриках оказываются *квазичастицами*. В **металлах** концентрация электронов так же велика, как и ионов ( $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ), однако поведение электронов в металле также иное по сравнению с вакуумом. Электроны в металле описываются как *квантовая жидкость*, а их динамические свойства движения описываются квазичастицей – *плазмоном*.

Параметры электрона – движущейся в кристалле квазичастицы – существенно отличаются от параметров электрона, движущегося в вакууме:

- 1) закон дисперсии – зависимость энергии от импульса  $E = \hbar^2 p^2 / 2m$  – в кристалле выполняется лишь в некоторых «разрешенных» зонах;
- 2) эффективная масса электрона в кристалле  $m_{эфф}$  отличается от его массы в вакууме  $m_e$  (при этом возможны случаи как  $m_{эфф} > m_e$ , так и  $m_{эфф} < m_e$ );

3) в вакууме античастицей электрона является позитрон, а в кристалле его «античастицей» является дырка и др.

### П.2.1 Фононы

Колебания кристаллической решетки – фононы – в отличие от электронов и ядер атомов не являются реальными частицами, а лишь квазичастицами («как бы частицами»), удобными объектами, применяемыми для описания многих электрических, магнитных, тепловых, оптических и механических свойств кристалла. Сам кристалл в этом случае может рассматриваться как среда для распространения, взаимодействия и преобразования квазичастиц и частиц.

Связанные друг с другом упругие колебания атомов в кристаллах представляют собой распространяющиеся или стоячие волны. Простым примером фононов могут служить *звуковые волны*. Как и всякие волны, их характеризует длина волны  $\lambda$  и частота  $\omega$ . При этом в кристалле могут распространяться волны не с любыми значениями  $\lambda$  и  $\omega$ , а только волны с определенным соотношением между частотой и длиной волны:  $\omega = \omega(k)$ , где  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число (модуль волнового вектора). Зависимость  $\omega(k)$  – основная характеристика фононов – движения атомов в кристалле. Знание закона дисперсии позволяет рассчитывать тепловые и электрические свойства кристалла (теплоемкость, коэффициент термического расширения, теплопроводность, диэлектрическую проницаемость и т. д.).

Закон дисперсии звуковых волн можно найти, если известны силы, действующие на атомы. Динамическое поведение упруго смещающихся электронов, ионов или диполей описывается моделью *гармонического осциллятора* (рис. П16,а). В этой модели частица массой  $m$  и зарядом  $q$  упруго связана с неподвижным основанием. При вынужденном смещении частицы из равновесного положения на  $+x$  или  $-x$  за счет упругости “пружин” возникает *возвращающая сила*, пропорциональная смещению  $x$  и направленная в противоположную сторону:  $f = -cx$ . Параметр  $c$  – это коэффициент упругости связи, например, связи электрона в атоме, катиона с анионом или диполя в решетке.

При упругом смещении сила  $f$  уравновешивает силу инерции  $m(d^2x/dt^2)$ :

$$m(d^2x/dt^2) = -cx.$$

Решением приведенного уравнения являются упругие колебания осциллятора:  $x = x_0 \cos \omega_0 t$  (или  $x = x_0 \sin \omega_0 t$ ). Общее решение целесообразно представить в виде  $x = x_0 \exp(i\omega_0 t)$ , где  $x_0$  – амплитуда и  $\omega_0 = \sqrt{c/m}$  – собственная частота колебаний осциллятора.

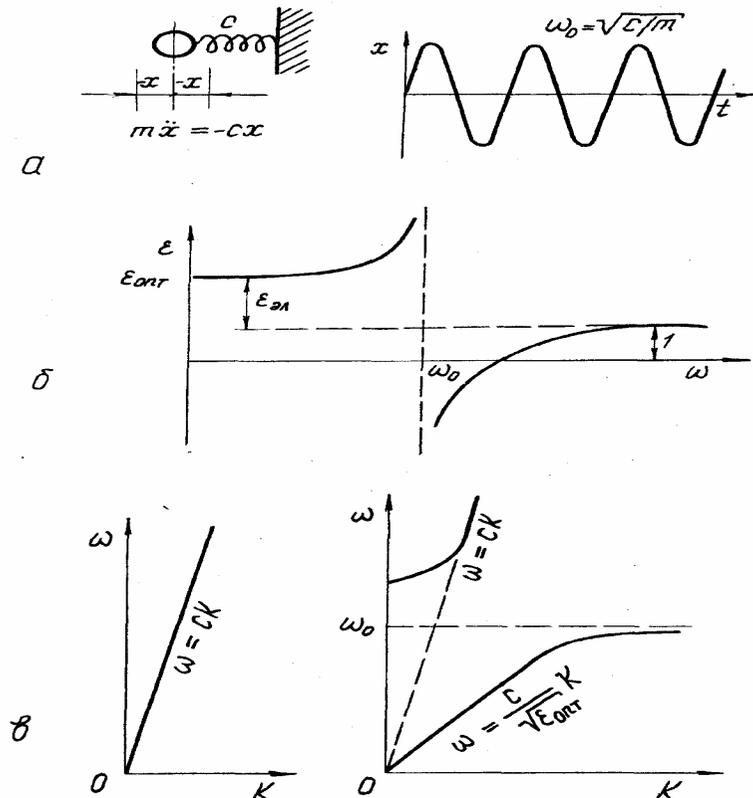


Рис. П.16. Модель осциллятора и дисперсия электромагнитной волны: а - осциллятор; б - резонансная дисперсия диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ; в - сравнение дисперсии электромагнитных волн в вакууме и в диэлектрике.

Если представить ионный кристалл как совокупность таких осцилляторов, то можно рассчитать частотную зависимость

диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , используя уравнение Лорентца, описывающее резонансную дисперсию  $\epsilon$  и показанную на рис. П16,б. Электромагнитные волны, проникающие в такой кристалл из вакуума (где  $\omega = ck$ ), за счет взаимодействия фотонов с фононами понижают скорость от скорости света в вакууме  $v = c$  до скорости  $v = c/\sqrt{\epsilon}$ , как показано на рис. П15,в. Выше резонансной частоты осциллятора  $\omega_0$  скорость электромагнитной волны в кристалле становится  $v \approx c$ . Это происходит в ультрафиолетовом диапазоне волн на частотах  $\omega \sim 10^{16}$ , поскольку электрическая поляризация не успевает изменяться со высокой скоростью изменения поля.

На рис. П17,а рассматривается уже не одиночный осциллятор, как на рис. П16, а модель "одномерного" кристалла – в виде линейной цепочки связанных атомов, находящихся в равновесии под действием сил притяжения и отталкивания. Потенциальный рельеф каждого из атомов описывается параболической потенциальной ямой (рис. 3.3,а), а колебания атомов – моделью гармонического осциллятора.

Предположим сначала, что массы атомов или молекул в одномерной цепочке на рис. 3.7,а одинаковы и не заряжены (гомеополярный или молекулярный кристалл). Полагаем для простоты, что упругие смещения возможны только *вдоль* цепочки и учитываем взаимодействия только между *ближайшими соседними атомами*

В отличие от ранее рассмотренного в связи с рис. 3.6,а осциллятора с "неподвижной опорой", в данной модели (рис. П16,а) смещение любого из атомов вызовет смещение соседних атомов, так что по всей одномерной цепочке будет распространяться волна упругих смещений (рис. П17,б).

Этот пространственно-периодический процесс можно описать выражением:  $x = x_0 \exp [i(\omega t - kx)]$ , где  $\omega = 2\pi/T$  – круговая частота колебаний и  $k = 2\pi/\lambda$  – модуль волнового вектора. Фазовая скорость волнового процесса  $x = x_0 \cos(\omega t - kx)$  определяется соотношением:  $v_{\phi} = \lambda/T = \omega/k$ , а *групповая скорость*, ха-

рактеризующая распространение *энергии* волны:  $v_{gr} = d\omega/dk$ . С этой скоростью распространяется энергия волны или сигналы.

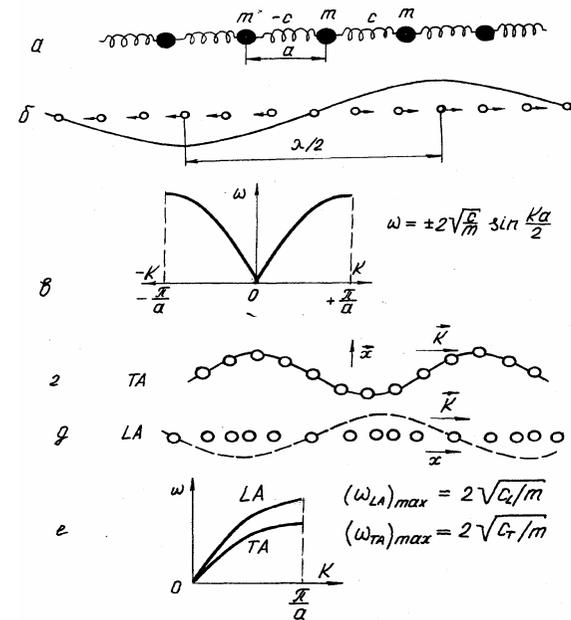


Рис. П.17. Акустические волны в одномерном атомном кристалле: а – цепочка упруго связанных атомов; б – продольная волна в цепочке атомов; в – закон дисперсии волны в первой зоне Бриллюэна; г – поперечная акустическая волна ТА в одномерной модели; д – продольная акустическая волна LA в одномерной модели; е – закон дисперсии («ветви») акустических фононов в первой зоне Бриллюэна в области положительных  $k$ .

Отличительной особенностью упругих волн в дискретной цепочке упруго-связанных атомов является то, что  $x = Na$ , где  $N$  – номер атома в цепочке и  $a$  – параметр кристаллической решетки. Следовательно, в рассматриваемой цепочке атомов не могут распространяться волны с длиной меньшей, чем  $2a$ . Для рассмотренной модели *дисперсионное соотношение*, описывающее связь частоты  $\omega$  и волнового числа (иначе – энергии упругих колебаний  $\hbar\omega$  с квазиимпульсом  $\hbar k$ ), таково:

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{c}{m}} \sin \frac{ka}{2}.$$

Зависимость  $\omega(k)$  в интервале волновых чисел  $\pi/a \leq k \leq +\pi/a$  показана на рис. П.17,б. Положительному значению  $k$  соответствуют волны, распространяющиеся в положительном направлении оси  $x$  (рис. 3.7,б), а отрицательному – в отрицательном направлении. Ограничение в пространстве волнового вектора интервалом  $(-\pi/a — +\pi/a)$  обусловлено дискретностью колебательной системы (в ней не может быть волн с длиной  $\lambda < 2a$ ). Этот интервал значений волнового вектора соответствует зоне Бриллюэна.

Если смещения перпендикулярны к направлению распространения волны, т. е.  $x \perp k$  (рис. П16,г), то волны называются *поперечными*. Поперечные волны характеризуются таким же законом дисперсии, как и продольные, но частота их ниже. Максимальные частоты продольной и поперечной волн находятся на границе зоны Бриллюэна:  $\omega_L = (c_L/m)^{1/2}$  и  $\omega_T = (c_T/m)^{1/2}$ , где  $c_L$  и  $c_T$  – упругость по отношению к растяжению и изгибу, соответственно. Эти частоты для большинства кристаллов близки к  $10^{12} - 10^{13}$  Гц (предельная частота упругих колебаний атомов в кристалле называется *дебаевской частотой*).

При малых волновых числах, когда  $k \rightarrow 0$  ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) (в приближении длинных волн, т.е. вблизи центра зоны Бриллюэна) величина  $\sin(ka/2) \rightarrow ka/2$ , и фазовая скорость волны практически равна ее групповой скорости, т.е. дисперсии нет:

$$v_{\phi} = \omega/k = a\sqrt{c/m} = d\omega/dk = v_{\text{гр}}.$$

При больших волновых числах  $k$  (в приближении коротких волн, т.е. вблизи границы зоны Бриллюэна) эти скорости существенно различаются (происходит дисперсия), причем  $v_{\text{гр}} \rightarrow 0$  на границе зоны. Упругие смещения атомов определяют особенности распространения в кристаллах звуковых упругих волн (звуковых фононов): групповая скорость  $v_{\text{гр}}$  равна скорости звука (или ультразвука). Поэтому колебательные моды (типы колебаний) называются *акустическими фононами*. На рис.

П17,г и рис. П17,е они обозначены таким образом:  $LA$  – продольная акустическая волна,  $TA$  – поперечная акустическая волна.

Итак, в твердом теле могут распространяться три звуковые волны: одна продольная и две поперечные. Для продольных волн  $\omega = v_L(k)$ , а для поперечных  $\omega = v_T(k)$ , причем скорость  $v_L$  продольных звуковых волн всегда больше скорости  $v_T$  поперечных волн.

Сравнительная простота закона дисперсии звуковых волн и всей картины распространения звука обусловлена тем, что при описании не учитывается атомная (дискретная) структура кристалла, - он считается *сплошной средой*. Это приближение (твердое тело в действительности состоит из атомов и молекул) справедливо тогда, когда длины волн колебаний велики по сравнению с межатомными расстояниями, т. е.  $\lambda \gg a$  можно не учитывать дискретность атомной структуры. Поскольку  $\lambda = 2\pi/k$ , то условие применимости приближенного (макроскопического) подхода выглядит как:  $ak \ll 1$ . Выводы макроскопического рассмотрения должны следовать из более точного микроскопического. Акустические ветви колебаний атомов при условии  $ak \ll 1$  переходят в обычные звуковые волны.

Квантование упругих волн связано с *представлением о квазичастицах* – продольных и поперечных фононах. Фононами (по аналогии с *фотонами*, квантами электромагнитных волн) называют "волновые пакеты" колебаний кристаллической решетки. Кривые на рис. П17,е характеризуют **ветви** фононных мод  $LA$  и  $TA$  на участке первой зоны Бриллюэна и показывают, в каком соотношении находятся частота  $\omega$  и длина волны  $\lambda = 2\pi/k$  упругих волн в кристаллах.

Акустические колебания атомной решетки «электрически неактивны», так как в этом случае упруго смещается электрически нейтральный (незаряженный) центр масс элементарной ячейки кристалла. Соответственно, при акустических колебаниях не возникает электрическая поляризация (если кристалл не является полярным). *Монохроматические* акустические волны могут быть возбуждены в кристаллах с помощью пьезоэлектри-

ческих вибраторов. Но обычно в кристаллах существуют *хаотические* акустические волны (с широким распределением по частотам и волновым векторам), которые и представляют собой *тепловые колебания* кристаллической решетки.

Электрически активными являются не акустические, а **оптические фононы**. В простом кристалле – с элементарной ячейкой, состоящей всего из одного атома и рассмотренном выше в связи с рис. П17, оптические фононы отсутствуют, – в нем присутствуют только акустические (продольные и поперечные) фононы. Однако в кристаллах с более сложной элементарной ячейкой (начиная с 2-х атомов или ионов) уже появляется возможность упругих смещений частиц *внутри самой элементарной ячейки*. Вследствие очень больших упругих сил частота таких «встречных» смещений находится в оптическом диапазоне (точнее – в инфракрасной части оптического диапазона). Согласованные с соседними элементарными ячейками, эти «внутренние» колебания и представляют собой оптические фононы.

На рис. П.18,*а* показана модель одномерного **ионного кристалла** – цепочка чередующихся катионов и анионов, причем выделена элементарная ячейка с параметром решетки  $a$ . В данной модели, как и в модели, рассмотренной ранее в связи с рис. 3.7, возможны акустические колебания LA и TA. В акустических колебаниях элементарная ячейка «катион–анион» участвует как целое, т.е. смещение соседних катиона и аниона происходит почти "в фазе", согласованно, что не приводит к изменению электрических полей. Закон дисперсии акустических фононов в ионном кристалле подобен закону дисперсии LA- и TA-мод в гомеоплярном кристалле (рис. П17,*д*).

Как показано на рис. П18, кроме акустических фононов, в кристалле с двумя (и более) атомами в элементарной ячейке есть и такие колебания, при которых *фаза смещения соседних ионов* различается почти на  $\pi/2$ , т.е. они смещаются *навстречу* друг к другу (рис. П18,*б* и *в*). Взаимные смещения катиона и аниона могут быть как продольными, так и поперечными. При таких упругих колебаниях, называемых **оптическими**, упругая сила определяется смещением ближайших соседних ионов и слабо зависит от длины волны. Поэтому частота ионных колебаний при самых

различных длин волн лежит в оптическом (инфракрасном) диапазоне.

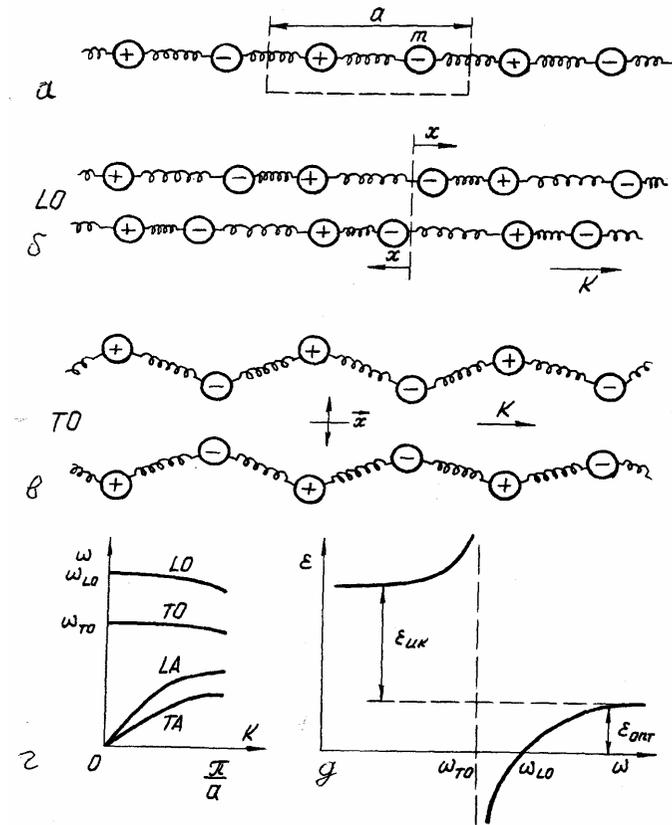


Рис. П.18. Упругие волны в одномерном ионном кристалле: а) цепочка упруго связанных ионов; б) изображение продольной оптической волны в цепочке; в) изображение поперечной оптической волны в цепочке; г) закон дисперсии («ветви») оптических и акустических волн; д) частотная дисперсия диэлектрической проницаемости.

Соответствующие **ветви оптических** фононных мод LO и TO показаны в зоне Бриллюэна на рис. П.18,*г*. Закон дисперсии оптических фононов совсем иной, чем в случае акустических фононов. При малых волновых векторах, т.е. когда  $k \rightarrow 0$  (т.е. длина волны  $\lambda \rightarrow \infty$ ), частоты LO- и TO-ветвей не пони-

жаются, как в случае акустических фононов, а стремятся к максимальным величинам  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$ . Как следует из зависимостей  $\varepsilon(\omega)$ , приведенных на рис. П.16,б, диэлектрическая проницаемость в области инфракрасной дисперсии сначала возрастает, а затем резко падает до отрицательных значений, в соответствии с моделью осциллятора.

Обобщая, следует отметить:

- Атомы в кристалле не изолированы друг от друга, и потому каждый атом не колеблется самостоятельно, а совместно с соседними атомами, и по кристаллу бегут волны колебаний. При этом каждая волна (с определенным волновым вектором  $k$ ) обладает определенной частотой  $\omega$ . Поэтому всю волну можно рассматривать как осциллятор, колеблющийся с частотой  $\omega(k)$ . Осциллятор с частотой  $\omega_j(k)$  – элементарная форма движения атомов в кристалле, т.е. структурная единица колебательного движения атомов кристалла. И хотя движение каждого осциллятора элементарно, т. е. неразложимо, в нем принимают участие все атомы твердого тела. Каждый осциллятор движется независимо от остальных. Поэтому энергия колебательного движения атомов есть сумма энергий отдельных осцилляторов. Таким образом, энергия взаимодействующих друг с другом атомов (молекул, ионов) оказывается равной сумме энергий невзаимодействующих друг с другом осцилляторов.

- Упругие волны в кристалле более разнообразны и сложны по сравнению с другими средами. В газе (в воздухе, например) или в жидкости могут быть только колебания плотности или давления – это продольные звуковые волны. Но в твердых телах, кроме колебаний плотности, могут еще распространяться сдвиговые колебания. В волнах плотности атомы колеблются вдоль волнового вектора  $k$  (продольные волны), а в волнах сдвига – в плоскости, перпендикулярной волновому вектору  $k$  (поперечные волны). При этом поперечных каждого типа волн в кристаллах может быть две.

- В кристалле могут распространяться  $3\xi$  типов волн, где  $\xi$  - число различных атомов (или ионов) в элементарной ячейке кристалла. Например, в NaCl может распространяться

шесть типов волн, а в металлическом натрии аргоне – три, поскольку как в ячейке NaCl два иона, а в элементарной ячейке Na содержится один атом.

- Из  $3\xi$  типов волн три типа волн называются акустическими. Они отличаются тем, что при малых волновых векторах (т. е. при больших длинах волн) их частоты малы, а при длине волнового вектора  $k$ , стремящейся к нулю, частоты также обращаются в нуль. Остальные ( $3\xi - 3$ ) типа волн называют оптическими. Название “оптические” обусловлено тем, что впервые эти волны были обнаружены оптическими методами.

- Каждая из  $3\xi$  функций  $\omega_j(k)$  (индекс  $j$  нумерует тип волны:  $j = 1, 2, \dots, 3\xi$ ) – периодическая функция своего аргумента. Периодичность частот колебаний является проявлением общего свойства кристаллов: периодичность в расположении атомов в реальном пространстве приводит к периодическому “обратному”  $k$ -пространству (размерность  $k = [m-1]$ ). В итоге все рассмотрение колебаний в кристалле можно ограничить элементарной ячейкой в “обратном” пространстве (первой зоной Бриллюэна). При распространении такой звуковой волны ячейки кристалла колеблются как нечто целое. Напротив, оптические  $3\xi - 3$  колебания описывают колебания атомов относительно друг друга внутри каждой ячейки кристалла. Частоты этих колебаний обычно велики — порядка инфракрасных оптических частот.

- Квантовый осциллятор. Энергия осциллятора, если оставаться на позициях классической механики, может быть любой: чем больше амплитуда колебания, тем больше энергия. Если обозначить максимальное отклонение осциллятора от положения равновесия буквой  $x$ , а энергию буквой  $U$ , то  $U = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ ,

где  $m$ - масса осциллятора,  $\omega$  - его частота. В квантовой механике энергия осциллятора должна принимать только дискретные значения:

$$U = \hbar\omega (n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Квантовые свойства осциллятора нужно учитывать только для микроскопических объектов, поскольку при изучении

движения макроскопических тел учитывать дискретность уровней энергии не нужно: разрешенные уровни энергии расположены столь близко друг к другу, что их дискретностью можно попросту пренебречь.

- В газе классических частиц средняя энергия каждой частицы равна  $\frac{1}{2}k_B T$ , где  $T$  — температура газа и  $k_B$  — постоянная Больцмана. Твердое тело представляется как «сосуд для газа осцилляторов». Но энергия осциллятора равна сумме кинетической энергии и потенциальной. В среднем они равны друг другу. Средняя энергия каждого осциллятора, по законам классической физики, равна  $k_B T$ . Это дает возможность определить, когда можно пользоваться формулами классической механики, а когда необходимо привлекать квантовую. Для этого надо сравнить расстояние между энергетическими уровнями осциллятора  $\hbar\omega$  с энергией  $k_B T$ .

При любой температуре найдутся осцилляторы, для которых  $\hbar\omega < k_B T$  и к которым, следовательно, применима классическая механика. Кроме того, только при  $k_B T \gg \hbar\omega$  классическая механика применима ко всем осцилляторам и, следовательно, ее можно применять к исследованию свойств твердого тела.

- Величину  $\hbar\omega_D$  называют энергией Дебая. Она сравнивается с тепловой энергией  $k_B T$  при некоторой температуре, называемой температурой Дебая, которую обозначают как  $\theta_D$ . Таким образом,  $\hbar\omega_D = k_B \theta_D$ , откуда следует:  $\theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ . Таким образом, характерная для данного кристалла дебаевская частота упругих колебаний  $\omega_D = 2\pi\nu_D$  и характерная для того же кристалла температура Дебая  $\theta_D$  связаны друг с другом через фундаментальные константы — постоянную Планка  $\hbar$  и постоянную Больцмана  $k_B$ . Поэтому теоретики часто оценивают температуру в единицах «частоты», а частоту — «температурой».

Для большинства твердых тел температура Дебая не превышает «нормальную» температуру, т. е.  $\theta_D < 300$  К (обычно  $\theta_D$  в несколько раз меньше комнатной температуры). Поэтому почти все твердые тела в нормальных условиях (при  $20^\circ$  С) не проявляют квантовых особенностей. Однако имеются важные исключения (алмаз, оксид бериллия, оксид магния и др.), для ко-

торых температура Дебая аномально высока (более 1000 К). Такие кристаллы, даже будучи диэлектриками, обладают очень высокой теплопроводностью в нормальных условиях и поэтому важны для электронной техники. При низких температурах главный вклад в колебательную энергию кристалла вносят длинные **акустические волны**. Энергия соответствующих им осцилляторов мала, и потому они легко возбуждаются. Короткие акустические волны и **оптические волны** не возбуждаются при низкой температуре: на их возбуждение при температуре  $T < \theta_D$  не хватает тепловой энергии.

Подводя итоги, следует отметить следующее:

1. Кристалл – это совокупность регулярно расположенных и **сильно** взаимодействующих друг с другом атомов. Колебания атомов распространяются по кристаллу в виде **слабо** взаимодействующих волн с волновыми векторами  $k$  и частотами  $\omega_j(k)$ . Каждой волне ставится в соответствие осциллятор с частотой  $\omega_j(k)$ .

2. Каждой волне, следуя идеям де Бройля, можно сопоставить **частицу** с энергией  $E$ , равной  $\hbar\omega_j(k)$  и с импульсом  $p$ , равным  $\hbar k$ . Эта **квазичастица** носит название **фонона**. Фонон – элементарная порция упругой энергии с частотой  $\omega$ , подобно тому как фотон – элементарная порция световой (электромагнитной) энергии. Сопоставление *волна*  $\rightarrow$  *квантовый осциллятор*  $\rightarrow$  *фонон* обосновывается тем, что энергия возбужденного состояния каждого *квантового осциллятора*  $E_n$  равна целому числу  $\hbar\omega_j(k)$ :  $E_n = n\hbar\omega_j$  ( $n + 1/2$ ), где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . При этом  $n$  – число фононов определенного вида – с импульсом  $p = \hbar k$  и энергией  $E = \hbar\omega_j$ , а распределение Бозе ( $e^{\hbar\omega_j/kBT} - 1$ )<sup>-1</sup> есть не что иное, как *среднее* число фононов с *импульсом*  $p$  и *энергией*  $E$  при данной температуре.

3. Модель фононов позволяет во многих случаях рассматривать любое твердое тело как «сосуд» с заключенным в нем «газом фононов». Фононы, как и частицы обычного газа, движутся от стенки к стенке, сталкиваясь друг с другом. Газ фононов – основной тепловой резервуар твердого тела. Тепловые свойства твердого тела можно понять, только изучив свойства этого своеобразного газа. «Газ фононов» отличается от обычного газа: число фононов в твердом теле **не постоянно** (а число молекул обычного газа в сосуде – постоянно). Фононов тем больше, чем интенсивнее тепловое движение атомов, т. е. чем выше температура. При высоких температурах число фононов пропорционально температуре, а с приближением к абсолютному нулю их число стремится к нулю пропорционально  $T^3$  – третьей степени температуры.

4. Как уже указывалось, фононы бывают акустические и оптические. При низких температурах, когда квантовый

подход необходим, тепловых оптических фононов крайне мало, так как тепловой энергии на образование оптического фонона не хватает. Поэтому при низких температурах именно акустические фононы определяют теплоемкость и теплоперенос. Даже при низких температурах фононов в кристаллах весьма много. Например, при температуре, близкой к одной десятой температуры Дебая, на один кубический сантиметр твердого тела приходится приблизительно  $10^{20}$  фононов. Очевидно, что фонон не может покинуть кристалл, поскольку он представляет собой движение атомов кристалла.

5. От фотонов фононы отличаются не только сравнительно *малой скоростью*: их скорость – это скорость звука, на 4 порядка по величине ниже скорости света. Отличаются фононы от фотонов также различием в числе типов волн. Упругая волна может иметь одну из трех поляризаций ( $L + 2T$ ), а световая волна – одну из двух ( $2T$ ).

6. При низкой температуре ( $T < \theta_D$ ) тепловые фононы занимают малую область вблизи центра первой зоны Бриллюэна. С повышением температуры их число растет, и чем температура выше, тем более однородно заполняют фононы пространство импульсов.

7. При сравнении с фононовыми частицами следует отметить, что число частиц при столкновении сохраняется, а *число фононов при столкновении не сохраняется*. Но главное отличие столкновений фононов от столкновения обычных частиц заключается в том, что при столкновении фононов *не сохраняется импульс*. Возможные ситуации столкновения фононов схематически показаны на рис. П.18:

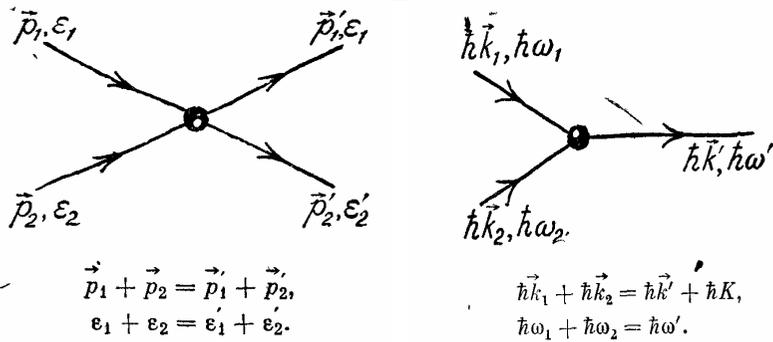


Рис. П.19. Сохранение энергии и импульса при столкновениях фононов.

8. Так как фононы определяют большинство тепловых свойств твердых тел, то изучая последние можно получить информацию о свойствах фононов. Техника исследования фононов с *малыми импульсами* сравнительно проста, поскольку это обычные звуковые волны. Изучая скорость и затухание звука в кристаллах можно получить характеристики длинноволновых фононов. Для изучения оптических фононов используется метод исследования резонансного поглощения света кристаллами (при этом падающий на кристалл фотон превращается в фонон). Так как скорость света очень велика, то рождается оптический фонон с очень малым импульсом. Поэтому с помощью оптических исследований можно получить данные только о фононах вблизи центра зоны Бриллюэна. Наиболее детальную информацию о фононах дает неупругое рассеяние нейтронов в кристаллах. Пролетая через кристалл, нейтрон возбуждает колебания атомов, т. е. возбуждает в нем упругие волны и при этом несколько уменьшает свою энергию. Можно сказать, что нейтрон “рождает” фононы. Чем больше путь, проходимый нейтроном в кристалле, тем больше вероятность рождения фононов. Как правило, этот путь невелик, и нейтрон либо вовсе не успевает возбудить фононы (упругое рассеяние), либо рождает один фонон. Таким образом, изучая неупругое рассеяние нейтронов, *можно непосредственно найти закон дисперсии фононов* во всей зоне Бриллюэна.

## П.2. 2 Магноны

Магноны (спиновые волны) представляют собой квазичастицы, введенные для описания коллективных возбуждений системы взаимодействующих спинов в магнитном кристалле. Единичный магнон представляет собой волну поворотов соседних спинов. На рис. П.20 показаны идеализированные представления о спиновом возбуждении в «одномерном кристалле». Модель одного перевернутого спина в ряду других спинов (рис. П.20,б) менее вероятна, поскольку требует значительных энергетических затрат. Возбуждения значительно меньшей энергии можно образовать, если допустить, что все спины повернулись лишь частично, как на рис. П.20,в. Поэтому более реалистична модель, в которой концы спиновых векторов прецессируют по поверхностям конусов так, что каждый следующий спин находится в постоянной фазе с предыдущим (угол между ними остается постоянным).

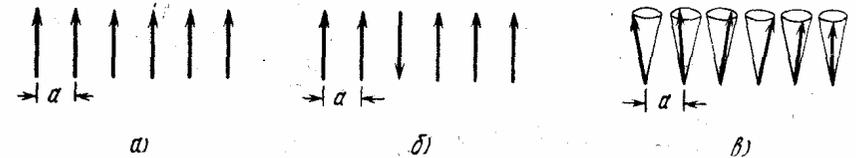


Рис. П.20. Различные представления о спиновых волнах в одномерной решетке с параметром  $a$ : а) – классическая схема основного состояния простого ферромагнетика – все спины параллельны и направлены в одну сторону; б) – одно из простейших представлений о возбужденном магнитном состоянии – один спин перевернут; в) – реализующиеся в ферромагнетиках спиновые волны.

Волна образуется из-за сильного обменного взаимодействия между атомами, в результате чего отклонение магнитного момента какого-либо атома от положения равновесия не локализуется, а распространяется в среде. Спиновая волна может возникать только в магнитоупорядоченных твердых телах – ферромагнетиках, антиферромагнетиках и ферримагнетиках. В кристаллах с несколькими магнитными подрешетками (например, антиферромагнетиках) могут существовать несколько сортов магнонов, имеющих различные энергетические спектры. На

рис. П.21 приводится более детальная модель магнона – спиновой волны, которая по своей структуре напоминает волну акустических фононов (показанных ранее на рис. П.16). Все же магноны как волна прецессии спинов электронов в соседних атомах, существенно отличаются от фононов, которые образуются благодаря упругим смещениям самих атомов.

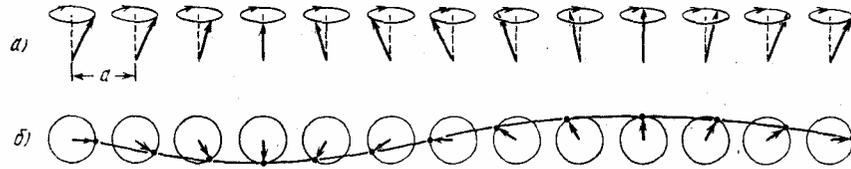


Рис. П.21. Спиновая волна в линейной цепочке спинов: а) – вид цепочки спинов сбоку, б) – вид цепочки спинов сверху; показана длина волны. Волна изображена линией, проходящей через концы спиновых векторов.

Закон дисперсии магнонов – это зависимость их энергии  $E = \hbar\omega$  от импульса  $p = \hbar k$  (или, что то же самое, зависимость частоты магнонов  $\omega = 2\pi/T$  от волнового вектора  $k = 2\pi/\lambda$ ). Этот закон дисперсии для приведенной выше одномерной модели спиновой волны выражается следующим образом:

$$\omega = 8JS/\hbar \cdot \sin^2(ka/2),$$

где  $J$  – обменный интеграл,  $S$  – спиновый момент и  $a$  – постоянная кристаллической решетки. Графически дисперсия магнонов показана на рис. П.22.

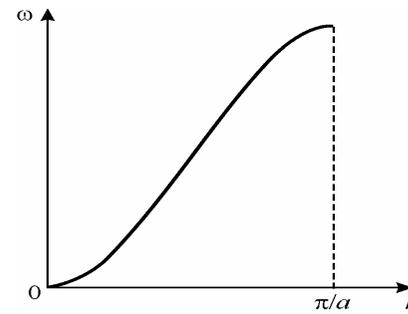


Рис. П.22. Дисперсионный закон для спиновых волн в одномерном ферромагнетике

Как указывалось выше, для акустических фононов в одномерной цепочке атомов закон дисперсии характеризуется иным соотношением:  $\omega = 2\sqrt{c/m} \sin(ka/2)$ . В пределе длинных волн ( $k \rightarrow 0$ ) для фононов частота пропорциональна волновому числу:  $\omega \sim k$ . Напротив, для длинноволновых магнонов закон дисперсии – параболический, поскольку  $\omega \sim k^2$  в пределе  $k \rightarrow 0$ . Именно такая зависимость частоты магнонов от волнового числа наблюдается в экспериментах по рассеянию нейтронов в магнитных средах и в других экспериментах.

Таким образом, магноны характеризуют элементарное движение магнитных моментов в магнетиках. Магноны ведут себя как слабо взаимодействующие квазичастицы; они характеризуются целым спином (равным единице) и, следовательно, подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна.

Магноны, как и фононы, возбуждаются при тепловых движениях атомов и ионов магнетиков. Кроме того, длинноволновые магноны могут быть возбуждены полем сверхвысокой частоты (СВЧ). Существование магнонов подтверждается экспериментами по рассеянию нейтронов, электронов и света в магнетиках: при всех этих видах рассеяния возбуждаются спиновые волны. Модель «магнонов» применяется в физике твердого тела для описания не только магнитных, но также тепловых и высокочастотных свойств магнетиков. Например, повышенная теплоемкость ферромагнитного кристалла ниже точки Кюри (и максимум  $C$  в точке Кюри, рис. 20, б) обусловлена тем, что кроме фононного вклада в теплоемкость существует практически такой же вклад от магнонов.

При весьма низкой температуре (вблизи абсолютного нуля) ферромагнетик достигает состояния наименьшей энергии,

в котором атомные спины выстраиваются в одном направлении. Магноны при понижении температуры «вымораживаются» и вблизи абсолютного нуля практически отсутствуют. Соответствующий эффект «Бозе–Эйнштейновской конденсации» был подтвержден экспериментально в антиферромагнетиках сравнительно недавно (в 1999 г.). Рост числа магнонов с повышением температуры приводит к уменьшению магнитного упорядочения. Следует отметить, что в *антиферромагнетиках* число магнонов с ростом абсолютной температуры  $T$  растет пропорционально  $T^3$ , что напоминает закон Дебая для температурной зависимости концентрации фононов. Однако в *ферромагнетиках* концентрация магнонов возрастает пропорционально  $T^{5/2}$ . Именно благодаря увеличению их числа уменьшается и спонтанная намагниченность ферромагнетиков, причём изменение намагниченности происходит пропорционально  $T^{5/2}$  (закон Блоха).

По мере повышения температуры все больше и больше спинов начинают отклоняться от основного направления, увеличивая внутреннюю энергию и уменьшая общую намагниченность. Иными словами, если идеально намагниченный при температуре абсолютного нуля ферромагнетик представить как состояние, где все магнитные флуктуации «сконденсированы», то появление некоторых спинов, не соответствующих общему направлению, можно представить как «газ из квазичастиц» - магнонов. Каждый магнон уменьшает количество ориентированных спинов и снижает собственную намагниченность ферромагнетика.

Магноны взаимодействуют друг с другом и с другими квазичастицами. Существование магнонов подтверждается экспериментами по рассеянию нейтронов, электронов и света, - все эти процессы сопровождаются рождением магнонов.

Следует отметить также, что понятие «спиновая волна» шире, чем понятие «магнон». Спиновые волны возможны и в немагнитных металлах, они представляют собой колебания спиновой плотности электронов проводимости, обусловленные обменным взаимодействием между ними. Существование спиновых волн в немагнитных металлах проявляется в некоторых

особенностях электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в частности в селективной прозрачности металлических пластин для электромагнитных волн с частотами, близкими к частоте ЭПР.

### П.3 Заключение

Далее перечисляются основные черты современного подхода к твердым телам как физическим объектам, состоящим из огромного числа частиц, движение которых подчиняется законам квантовой механики.

1. Атомы, молекулы, ионы – **структурные единицы** твердых тел. Это означает, что энергия взаимодействия между ними мала по сравнению с той энергией, которую надо затратить на *разрушение самой структурной частицы*: т.е. молекулу разложить на атомы или ионы или от атома или иона оторвать электрон. В то же время энергия взаимодействия между частицами не мала по сравнению с *энергией их теплового движения*. Поэтому твердое тело – это система сильно взаимодействующих частиц и представляет принципиальный интерес возможность введения сведения задачи о системе сильно взаимодействующих частиц к задаче о системе слабо взаимодействующих квазичастиц.

2. **Замечания по симметрии.** Движение квазичастиц происходит в кристалле, представляющем собой строго регулярную пространственную систему атомов или ионов (в металлах также существенно наличие «газа» почти свободных электронов). При этом, на основании знания о расположении нескольких атомов, составляющих *элементарную ячейку*, можно простым повторением «построить» весь кристалл. Кристаллизация вещества, т. е. превращение неупорядоченной совокупности атомов (жидкости или газа) в регулярную кристаллическую решетку, обусловлена стремлением системы атомов понизить энергию при уменьшении температуры. Структура кристалла определяется силами, действующими между атомными частицами, и природа этих сил объясняется в квантовой механике.

Периодическое расположение атомов в пространстве допускает строгую классификацию, основанную на перечислении типов симметрии кристалла. Определение симметрии кристаллических структур может оказаться является сложной экспериментальной задачей – элементарная ячейка может состоять из десятков атомов или ионов. Симметрия кристалла представляет собой набор виртуальных операций, после выполнения которых кристалл переходит сам в себя. Таковы повороты вокруг *осей симметрии*, отражения в *плоскостях симметрии* и др. (винтовые оси, плоскости зеркального скольжения и трансляции). Сочетание “поворотных” элементов симметрии (осей, отражений) с трансляциями приводит к ограничениям в возможностях расположения атомов. Например, в кристаллах могут быть только оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го рангов (ось 1-го порядка тривиальна). По «точечной симметрии» все кристаллы должны принадлежать к одному из 32 классов. Все возможные типы пространственной симметрии структур кристаллических решеток (их оказалось 230) были определены кристаллографом Федоровым. Такой «дальний» порядок относится лишь к идеально упорядоченным кристаллам и может считаться «макро-симметрией». В реальных случаях расположение ближайших атомов (микро-симметрия) нарушается – как динамически так и квазистатически.

3. **Нарушения симметрии.** Микро-симметрия нарушается *динамически* при любом движении атомов, и особенности в расположении соседних атомов сказываются на их возможных движениях. Атомы и ионы совершают малые колебания и вращения вокруг своих *положений равновесия*, что далее описывается моделью осциллятора. При достаточно высокой температуре атомы могут колебаться так сильно, что покидают свое положение равновесия и перепрыгивают либо в пространство между атомами (в этом случае говорят об атомах в междоузлиях), либо в случайно свободное соседнее положение равновесия. Такие перескоки при комнатных и при более низких температурах случаются весьма редко, но учащаются с приближением температуры к температуре плавления кристалла. При повышении температуры амплитуда колебаний атомов возрастает, и когда

эта амплитуда достигает 3–7% межатомного расстояния, кристалл обычно расплавляется.

При *понижении* температуры амплитуда колебаний атомов уменьшается. Но даже в случае приближения к абсолютному нулю температуры атомы не прекращают движения. Как уже отмечалось ранее, это квантовое движение атомов называется *нулевыми колебаниями*. Обычно амплитуда нулевых колебаний очень мала, но у гелия эта больше, чем среднее расстояние между атомами. Это приводит к тому, что гелий не кристаллизуется и даже почти при абсолютном нуле температуры гелий представляет собой жидкость. (Чтобы гелий превратить в кристалл, его надо сжать, приложив к нему давление около 26 атмосфер). Гелий – квантовая жидкость. Но «классическую жидкость» гелий напоминает только тем, что способен течь.

Для физики твердого тела представляет интерес то обстоятельство, что электроны в металле также являются квантовой жидкостью. Неспособность остановить движение («закристаллизоваться») при нулевой температуре является проявлением квантовых свойств вещества, что не соответствует представлениям классической физики о том, что при температуре  $T = 0\text{K}$  должен был бы наступить полный порядок в расположении уже неподвижных атомов.

Другим нарушением представлений о «классическом порядке» в кристаллах, могут служить «вакансии», когда в кристалле есть случайные дефекты в расположении атомов заключающиеся в отсутствии атомов в некоторых узлах кристаллической решетки. Если на вакантный узел перескочил соседний атом, то вакансия передвинулась на освободившееся место. Роль вакансий очень велика в диффузии атомов в твердых телах. Для того чтобы вакансия переместилась, атом должен преодолеть значительный потенциальный барьер. Поэтому эти процессы редки при низких температурах, а коэффициент диффузии быстро стремится к нулю с понижением температуры. Но так происходит не во всех кристаллах. В кристаллах, состоящих из легких атомов, атомы могут проскакивать из одного положения равновесия в другое «под барьером» - *туннельным образом*. Туннельное прохождение квантовых частиц через области, где классическая

кинетическая энергия частицы *меньше, чем ее полная энергия* – непосредственное следствие волновых свойств частиц. Оно аналогично частичному прохождению света через полупрозрачную пластину. В таких кристаллах диффузия не прекращается и при температуре  $T \rightarrow 0\text{K}$ , причем в таком кристалле узлы кристаллической решетки выделены (средняя периодичность в расположении атомов существует), но атомы не полностью локализованы каждый в своей элементарной ячейке; эти атомы и при  $T \rightarrow 0\text{K}$  перемещаются по кристаллу. Такие кристаллы получили название *квантовых кристаллов*. Итак, кроме кристаллов, жидкости, газа и плазмы, есть еще два агрегатных состояния вещества: квантовая жидкость и квантовый кристалл.

4. **Квазичастицы.** Механические свойства большинства кристаллов (прочность, твердость, упругость и др.) обуславливают название данного агрегатного состояния вещества: *твердое тело*. Но в любом твердом теле много разнообразных взаимодействий между частицами, определяющими электрических и тепловых свойства вещества. Поэтому для объяснения ряда особенностей твердых тел предполагается, что в них «скрыты» другие состояния, напоминающие по свойствам основные агрегатные состояния вещества: и *газы* квазичастиц, и квантовые *жидкости* (электроны металла) и даже электронно-дырочная *плазма* (в полупроводниках).

Квазичастицы – *коллективные движения* многих частиц твердого тела, например колебания атомов кристаллической решетки. Хотя в каждом колебании принимают участие все атомы, это движение все же имеет атомный масштаб, так как средняя энергия каждого колебания (фонона) приблизительно равна  $k_B T$ . Другой пример коллективного движения – электронное возбуждение атома или молекулы, например, за счет поглощения кванта света. Оно не локализуется в определенной ячейке кристалла, а движется из ячейки в ячейку в виде *экситона Френкеля*. Средняя энергия экситона того же порядка, что энергия возбужденного состояния отдельного атома. Есть явления, в которых принимают участие многие квазичастицы. Например, теплоту переносят и фононы, и электроны, и *магноны*. Однако перенос электрического заряда производится в основном электро-

нами. За магнитный момент ферромагнетиков ответственны магноны – кванты колебания атомных спинов.

Согласно классическим законам средняя энергия теплового движения частицы равна  $k_B T$  и поэтому внутренняя тепловая энергия тела имеет порядок по величине:  $W \sim N k_B T$ , где  $N$  – число частиц в теле. Однако с понижением температуры простая линейная зависимость  $W(T)$  нарушается, так как внутренняя энергия твердого тела стремится к нулю быстрее, чем по линейному закону. Этот факт объясняется дискретным (квантовым) характером энергетического спектра твердых тел. Дело в том, что с понижением температуры отдельные коллективные движения атомов или ионов (квазичастицы) “вымораживаются”. Как правило, это происходит при температурах 100 – 200 К, но для некоторых кристаллов нелинейность зависимости  $W(T)$  наблюдается и при более высоких температурах. Чем больше разность энергий между уровнями, тем при более высокой температуре “вымерзает” соответствующее движение. Из-за этого разные движения в твердых телах могут наблюдаться при разных температурах.

5. **Движение разных атомных частиц** в твердом теле столь различны, что часто можно при изучении одних пренебрегать движением других. Например, скорость движения атомов или ионов в твердом теле весьма мала сравнению со скоростью электронов, поэтому, рассматривая движение электронов, ионы считают неподвижными (адиабатическое приближение). Точность этого приближения определяется параметром  $(m/M)^{1/2}$  – отношением массы электрона  $m$  к массе иона  $M$ .

В кристаллах возможны разного типа движения частиц; более того, по этой и по другим причинам в реальных кристаллах далеко не всегда частицы располагаются в идеальном порядке (который соответствует минимальной энергии). Нерегулярное расположение атомов в кристаллической решетке (атом в междоузлии, вакансия, дислокация, граница между отдельными кристаллитами) называют дефектами кристаллической решетки. В местах дефектов энергия кристалла повышена, но в нормальных условиях атомы не могут перестроиться и создать энергетически более выгодную конфигурацию. Для этого атомам при-

шлось бы преодолеть большие потенциальные барьеры по сравнению с динамической тепловой энергией их движения, равной  $k_B T$ . Только специальные технологические способы позволяют создать получить почти бездефектные кристаллы.

Одним из видов движения атомов или ионов в твердых телах является *диффузия*. Механизм ее заключается в том, что в результате флуктуации кинетическая энергия частиц может оказаться столь большой, что превысит потенциальный барьер, отделяющий одну ячейку от другой, и частица «перескакивает» в соседнее положение равновесия. В большинстве кристаллов вероятность такого процесса при температуре 300 К температурах мала, но она возрастает с приближением к температуре плавления. Согласно этим представлениям диффузия может служить примером классического движения атомов в твердых телах. Однако очень низкой температуре возможна также и *квантовая диффузия*. Она происходит в изотопах гелия, существующих в твердом состоянии только под давлением при температурах вблизи абсолютного нуля. Поэтому движение атомов гелия возможно и при температуре, близкой к абсолютному нулю.

6. **Сверхпроводимость** – один из видов квантового движения в кристаллах. Сверхпроводимость в металлах и сплавах несовместима с «сильным» магнетизмом (ферро-, антиферро-ферримагнетизмом), а также разрушается в сильных приложенных извне магнитных полях.

Природа сверхпроводимости заключается в том, что при низких температурах электроны во многих металлах могут совершать движение, квантовое по своей природе, но макроскопическое по масштабу. Хотя все электроны обладают одинаковым зарядом и поэтому отталкиваются друг от друга, в сверхпроводниках они образуют нечто вроде молекулы – «куперовскую пару». Воздействие магнитного поля препятствует образованию и существованию куперовских пар электронов.

Энергия сверхпроводника в отсутствие в нем электрического тока ниже, чем энергия сверхпроводника с током. Поэтому сверхпроводник, по которому течет ток, находится в метастабильном состоянии, а его устойчивость обеспечивается тем, что

электрону для «выхода из коллектива» движущихся согласованно электронов необходимо освободиться из «пары» – т. е. преодолеть некоторую энергию (энергетическую щель). Но выход электрона из пары «запрещен» законами сохранения энергии и импульса до тех пор, пока сверхпроводящий ток не слишком велик. Большой электрический ток, создавая собственное магнитное поле, может разрушить сверхпроводимость.

7. **Фазовые переходы.** В большинстве случаев при определенной температуре все степени свободы атомных частиц в твердом теле можно разделить на две группы. Для одних степеней свободы энергия их взаимодействия  $U_{вз}$  мала по сравнению с  $k_B T$ , а для других – велика (параметр  $k_B T$  выступает как мера энергии теплового движения). Если  $U_{вз} \ll k_B T$ , то соответствующие степени свободы ведут себя как совокупность частиц «почти идеального газа», и применимость представлений о квазичастицах очевидна. Если  $U_{вз} \gg k_B T$ , то соответствующие степени свободы, как правило, упорядочиваются, но и это движение, также, как правило, может быть описано введением *квазичастиц*.

Сложным для теории является случай, когда энергия взаимодействия  $U_{вз} \sim k_B T$ , что обычно соответствует явлению фазового перехода в твердом теле.

Практически во всех веществах вблизи определенных температур физические свойства изменяются не плавно, а скачком. Такое скачкообразное изменение свойств тела носит название *фазового перехода*. Переход *жидкость—пар* (испарение) – характерный пример фазового перехода. Переход *жидкость—кристалл* (кристаллизация) – еще один такой пример. Оба этих перехода относят к *переходам I рода*, когда фазы, расположенные слева и справа от точки перехода, существенно отличаются друг от друга. Одна фаза сменяет другую просто потому, что она энергетически более выгодна. Чтобы переход произошел, надо преодолеть потенциальный барьер, разделяющий эти фазы. Поэтому в окрестности фазового перехода возможны как переохлаждение, так и перегрев.

Физика твердого тела в основном занимается изучением фазовых переходов *внутри одного агрегатного состояния – твердого.*

Особенный интерес представляют фазовые переходы, при которых в кристалле появляется какое-либо новое свойство, например, спонтанный магнитный момент при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное. В других случаях при переходе возникает спонтанный электрический момент в сегнетоэлектриках, способность проводить ток без сопротивления в сверхпроводящем состоянии и т. п. Эти переходы относятся к **переходам II рода**: в точке перехода (при  $T = T_K$ , температура Кюри) одна из фаз перестает существовать, ее сменяет другая. В точке перехода (при  $T = T_K$ ) фазы неотличимы, но если сдвинуться из этой точки, то различие между свойствами фаз возрастает. Так в ферромагнетиках ниже точки Кюри появляется и возрастает по мере охлаждения спонтанная намагниченность, а в сегнетоэлектрических кристаллах с понижением температуры ниже температуры Кюри  $T_K$  растет спонтанный электрический момент, но при  $T = T_K$  и выше он равен нулю.

Вблизи точки фазового перехода II рода твердое тело ведет себя так, *что представления, основанные на квазичастицах, не могут адекватно описать экспериментальную ситуацию.*

Дело в том, что обычно *сильно взаимодействующими считаются ближайшие соседние частицы* кристалла, а взаимодействием удаленных частиц можно пренебречь. Вблизи фазового перехода, напротив, взаимодействия ближайших частиц как бы компенсирует друг друга, и на этом фоне взаимодействие атомных частицы, находящиеся на *далеком расстоянии друг от друга*, оказываются доминирующим. Взаимодействие это носит особенный характер: вероятность коллективных движений столь же велика, как и индивидуальных движений. Аномальное возрастание роли коллективных движений подтверждается экспериментом: в кристалле при  $T = T_K$  наблюдается максимум теплоемкости, магнитная проницаемость ферромагнетиков и диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков стремятся к бесконечности, реально обращается в бесконечность проводимость сверхпроводников и т. п.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nanoelectronics and information technology. Advanced electronic materials and novel devices. Edited by Rainer Wasser. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – 1001 pages.
2. Nanostructured materials and nanotechnology. Edited by Hari Singh Nalva. Academic Press, 2002. – 834 pages.
3. Van Vlack L.H. Elements of Material Science and Engineering (Sixth edition), Addison Publishing Co., 1989, 600 pages.
4. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Основные направления физического материаловедения, Изд. Воронежского государственного университета, 2000. – 360 с.
5. Кравченко А.Ф. Магнитная электроника. – Новосибирск: Изд-во Сиб. Отд. РАН, 2002. 395 с.
6. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. Москва, Энерго- атомиздат, 1990. – 320 с.
7. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике, в 10 томах. Москва, Изд. «МИР», 1966.
8. Каганов М.И. Электроны, фононы, магноны. Москва, «Наука». 1979. – 192 с.
9. Вихман Э. Квантовая физика. Берклиевский курс физики в 5 томах. Москва «Наука». 1974. – 415 с.

Учбовий посібник

Юрій Михайлович Поплавко

ОСНОВИ ФІЗИКИ  
МАГНІТНИХ ЯВИЩ  
У КРИСТАЛАХ  
(російською мовою)

Здано до набору ... .. 2007. Підписано до друку ... .. 2007.

Формат 60x90/16. Папір офсетний. Друк різнографічний.

Ум. друк. арк. .... Обл.-вид. арк. ....

Наклад 300 прим. Зам. № ....

Надруковано у .....