

# ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА И НАНОСИСТЕМ

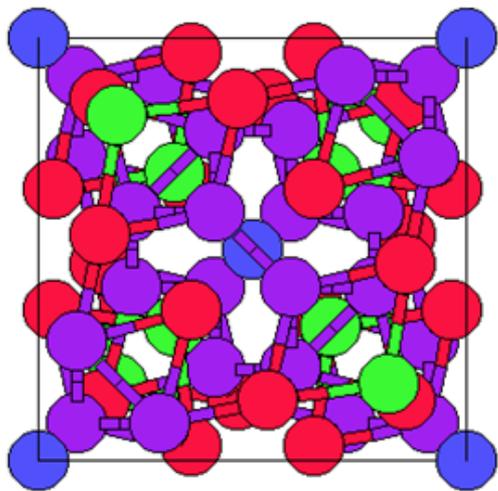
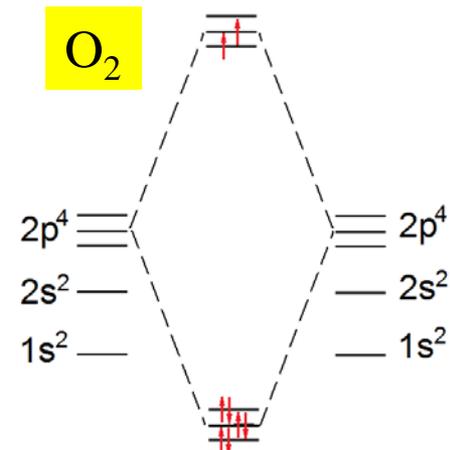
***Физика электрических и магнитных  
функциональных материалов***

*Васильев А.Н., Маркина М.М., Волкова О.С.*

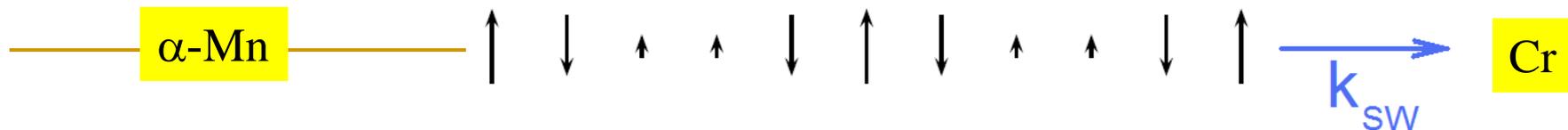
# Антиферромагнетики

Среди химических элементов антиферромагнетиком является твердый кислород  $\alpha$ -модификация при  $T_N = 24$  К. Это молекулярный магнетик со спином  $S = 1$  на разрыхляющих орбиталях.

Антиферромагнетиком при  $T_N = 95$  К становится также  $\alpha$ -модификация Mn с 58 атомами в элементарной магнитной ячейке  $2[1+12+12+4]$ .  $\beta$ -модификация Mn – зонный парамагнетик.



При  $T_N = 312$  К Cr переходит в антиферромагнитное состояние с поперечной волной спиновой плотности, как показано на рисунке. При  $T_{SF} = 123$  К Cr испытывает спин – флип переход, переходя в состояние с продольной волной спиновой плотности. Период магнитной структуры, несоизмеримый с решеткой, составляет около 21 межатомного расстояния.



# Антиферромагнетики

В редкоземельных металлах в некотором интервале температур наблюдаются сложные антиферромагнитные структуры. Эти металлы обладают сильно выраженной легкоплоскостной анизотропией.

$$E = J_1 M_1 M_2 \cos \varphi + J_2 M_1 M_3 \cos 2\varphi$$

$$M_1 = M_2 = M_3 = M$$

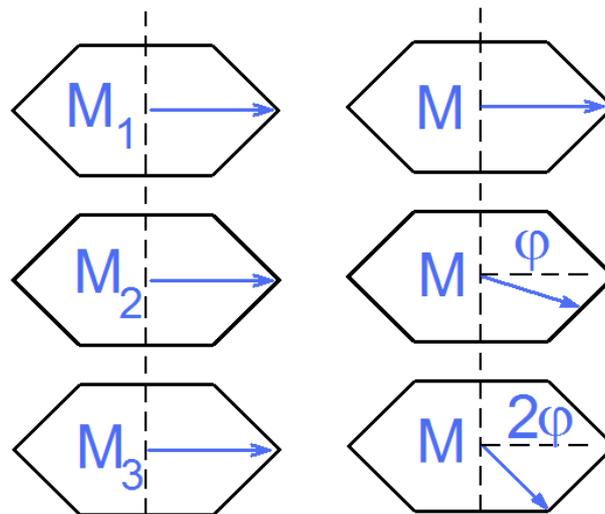
$$\frac{\partial E}{\partial \varphi} = -J_1 M^2 \sin \varphi - 4J_2 M^2 \sin \varphi \cos \varphi$$

$$\sin \varphi = 0 \Rightarrow \varphi = 0, \pi$$

Коллинеарные магнитные структуры

$$\cos \varphi = -\frac{J_1}{4J_2} \Rightarrow \varphi = \arccos\left(-\frac{J_1}{4J_2}\right)$$

Геликоидальные магнитные структуры



Элемент	$T_1$ , К	$T_N$ , К
Dy	85	179
Ho	20	133
Er	20	85
Tm	22	60
Tb	219	230

# Ферромагнетики

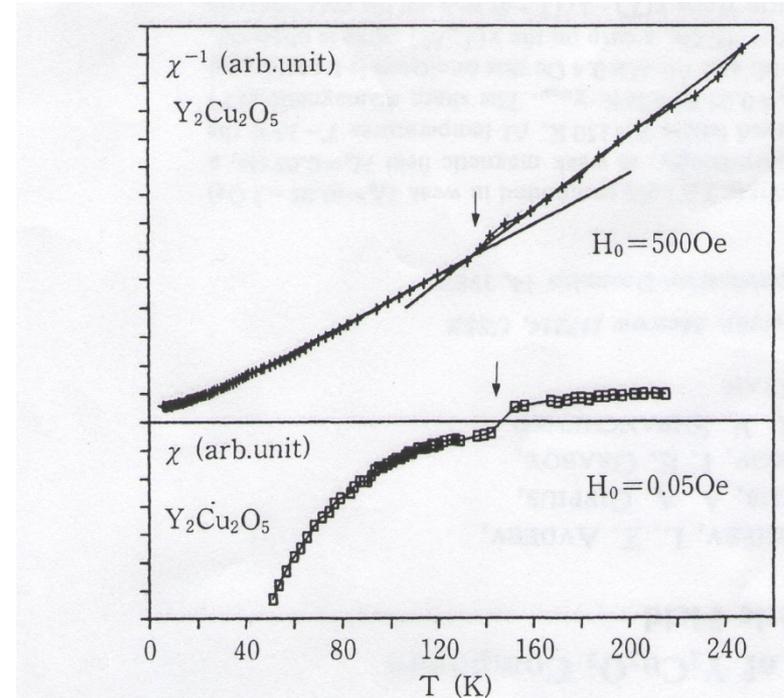
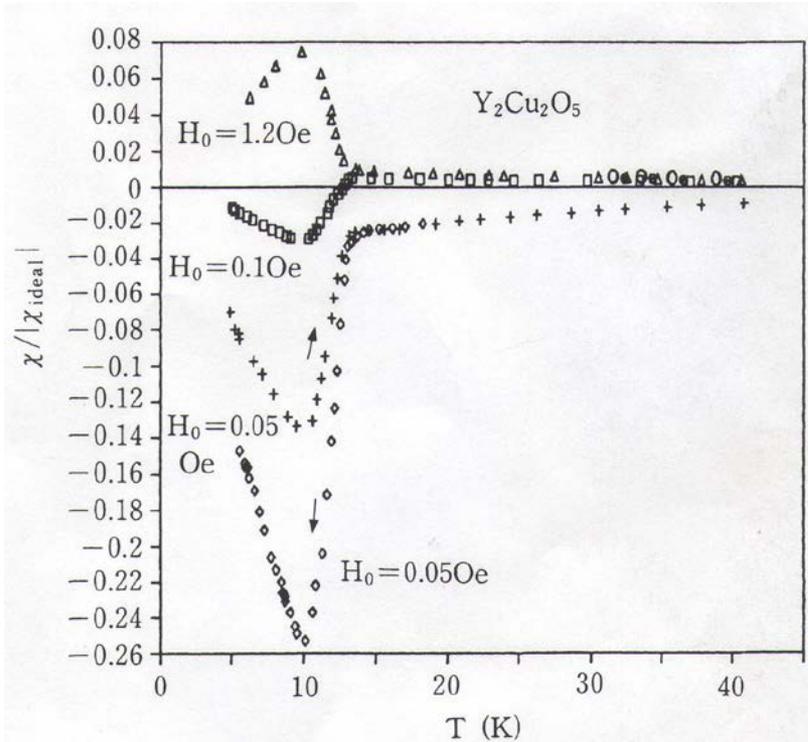
В металлических системах для формирования ферромагнитного состояния необходимо выполнение критерия Стонера:

$$J\rho(E_F) > 1$$

где  $J$  – величина обменного магнитного взаимодействия,  $\rho(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми.

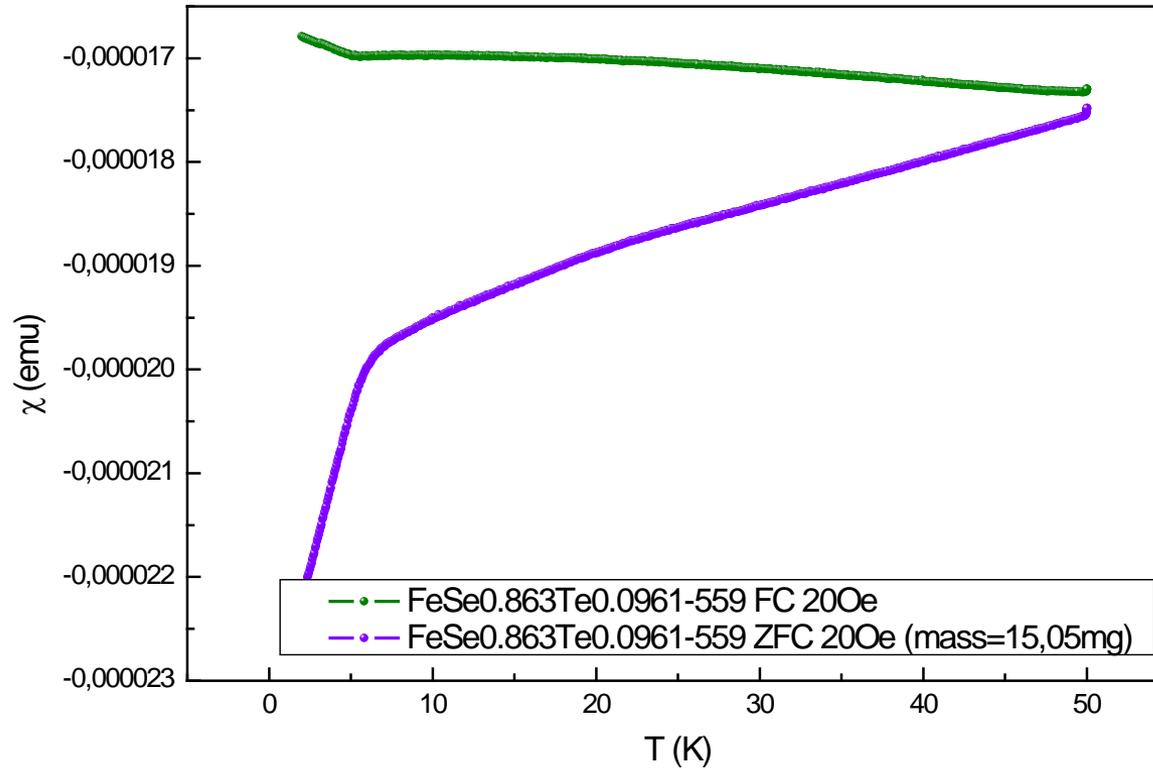
Элемент	$T_c$ (К)
Fe	1043
Co	1605
Ni	631

# JJAP 27, L89 (1988)



“... it seems plausible to suggest the existence of the same spurious superconducting phases with  $T_C = 150 \text{ K}$  both in Y-Ba-Cu-O-F and in Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.”

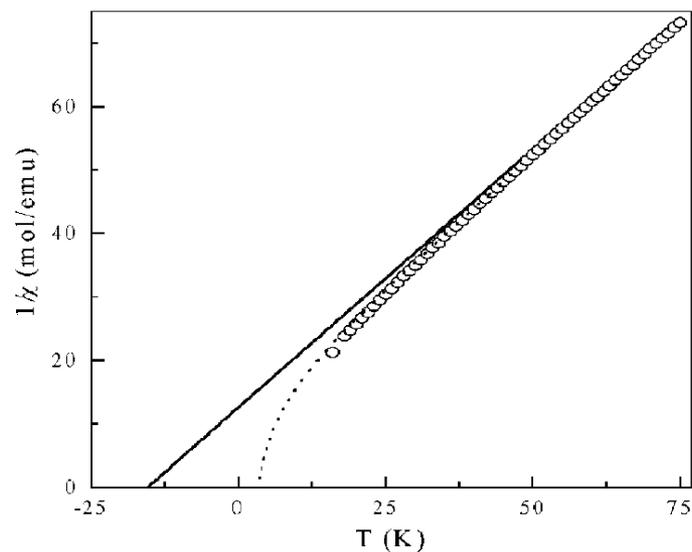
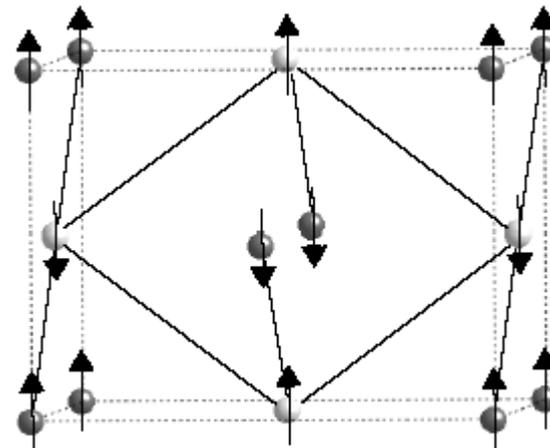
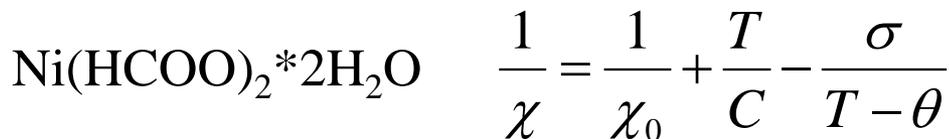
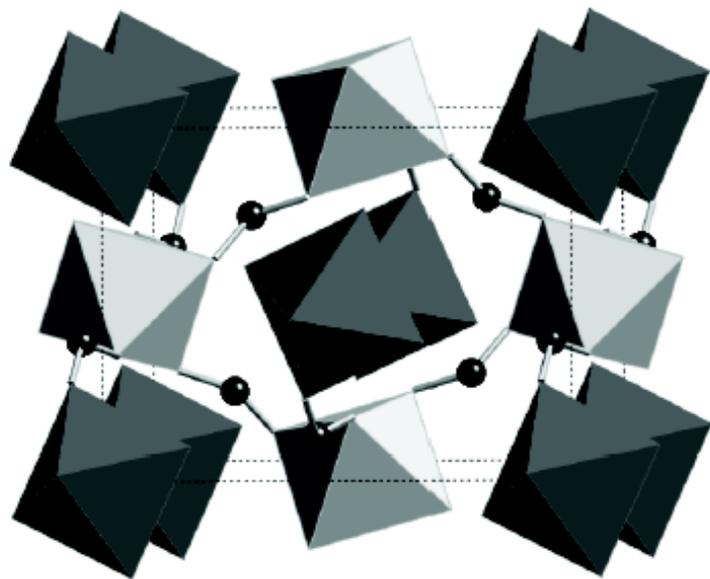
# Fe(Se,Te)



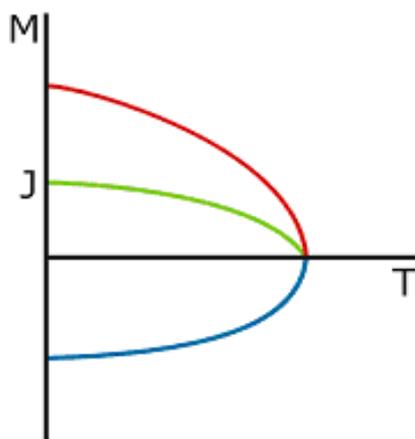
$\text{Fe}_7\text{Se}_8$ ,  $T_N = 447$  K

# Температурная зависимость $\chi$ ферримагнетика выше $T_N$

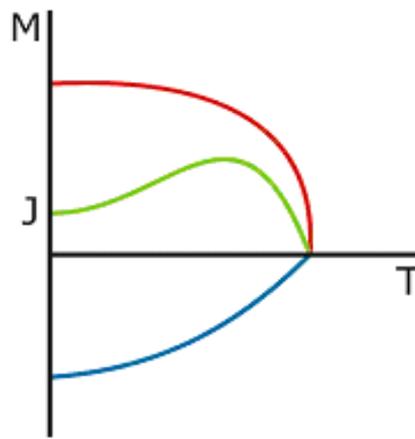
Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается законом Нееля:



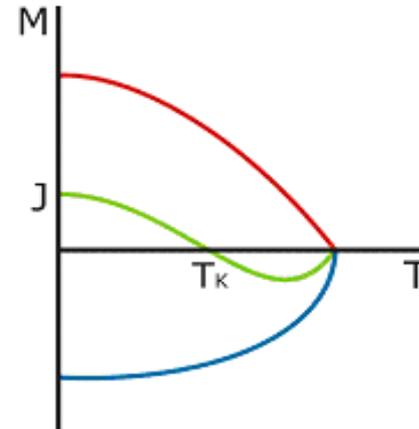
# Температурные зависимости спонтанной намагниченности 2-х решеточного ферримагнетика ниже $T_N$



a)



b)



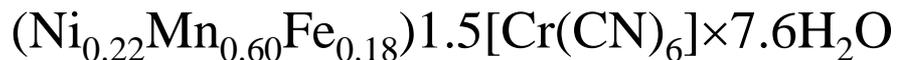
c)

Даже в двухподрешеточных ферримагнетиках возможны “причудливые” температурные зависимости спонтанной намагниченности. Это вытекает из того, что, как минимум, одна из частных функций Бриллюэна формируется под влиянием другой “ведущей” подсистемы.

# Температурные зависимости спонтанной намагниченности 4-х подрешеточного ферримагнетика ниже $T_N$

S. Ohkoshi, Phys. Rev. Lett. **82**, 1285 (1999).

Берлинская лазурь

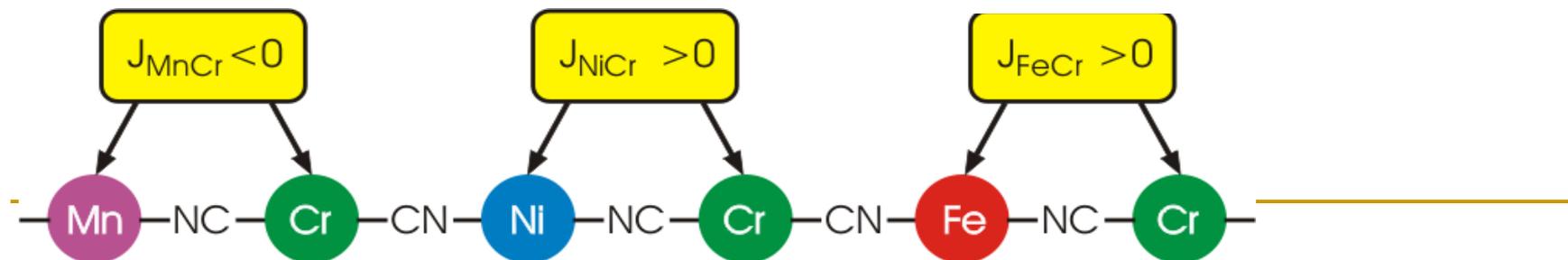
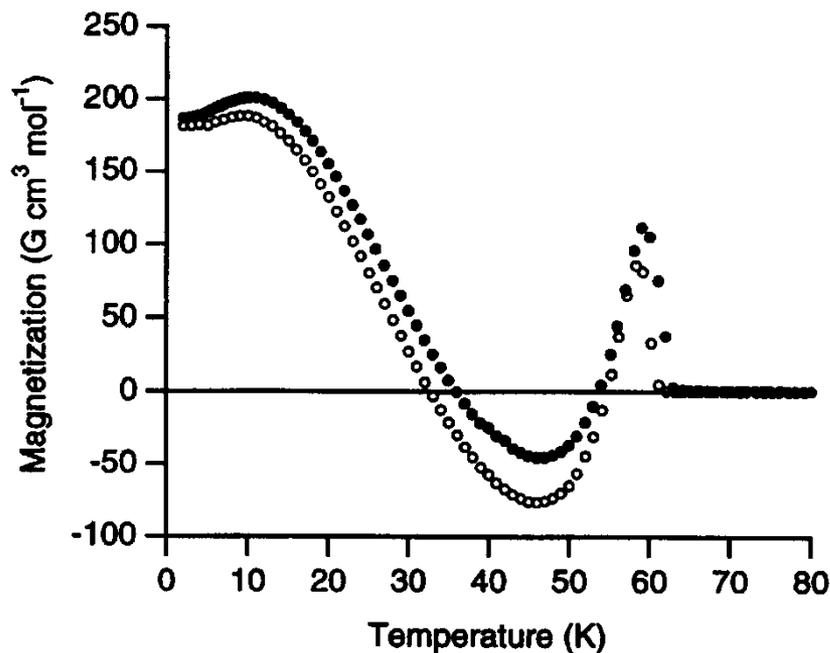


$$\mathbf{H}_{\text{Mn}} = n_{\text{MnCr}} \mathbf{M}_{\text{Cr}}$$

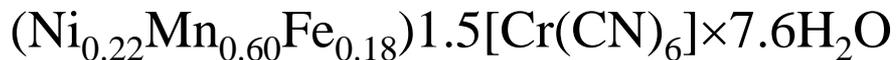
$$\mathbf{H}_{\text{Ni}} = n_{\text{NiCr}} \mathbf{M}_{\text{Cr}}$$

$$\mathbf{H}_{\text{Fe}} = n_{\text{FeCr}} \mathbf{M}_{\text{Cr}}$$

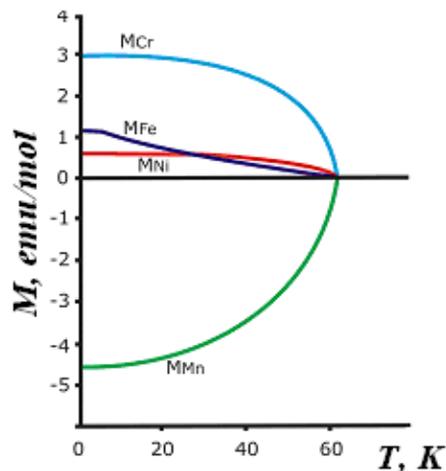
$$\mathbf{H}_{\text{Cr}} = n_{\text{CrMn}} \mathbf{M}_{\text{Mn}} + n_{\text{CrNi}} \mathbf{M}_{\text{Ni}} + n_{\text{CrFe}} \mathbf{M}_{\text{Fe}}$$



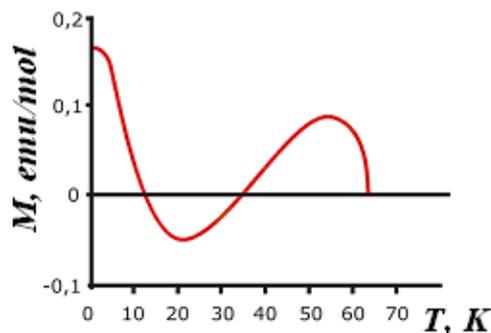
# Двойное обращение намагниченности в модифицированной берлинской лазури



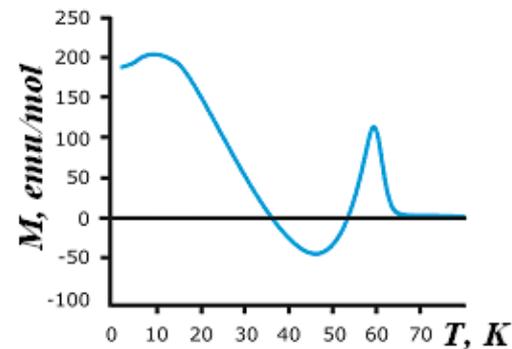
- а) Температурные зависимости спонтанной намагниченности в индивидуальных подрешетках переходных металлах Ni, Mn, Fe, Cr  
б) Температурная зависимость полной намагниченности (теория)  
в) Температурная зависимость полной намагниченности (эксперимент)



а)

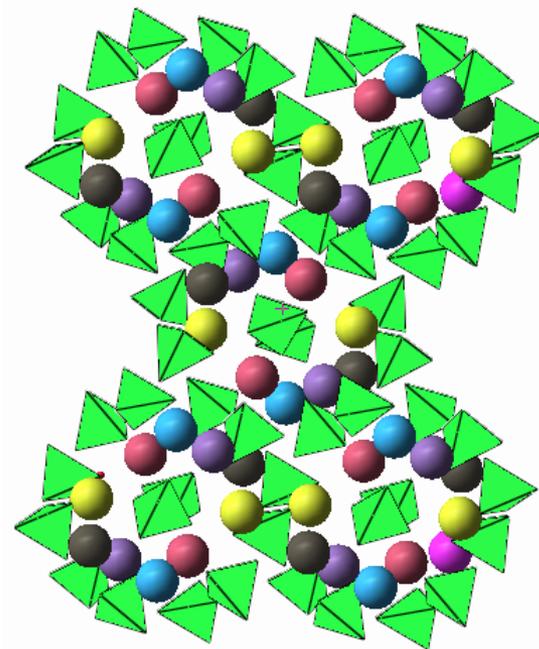
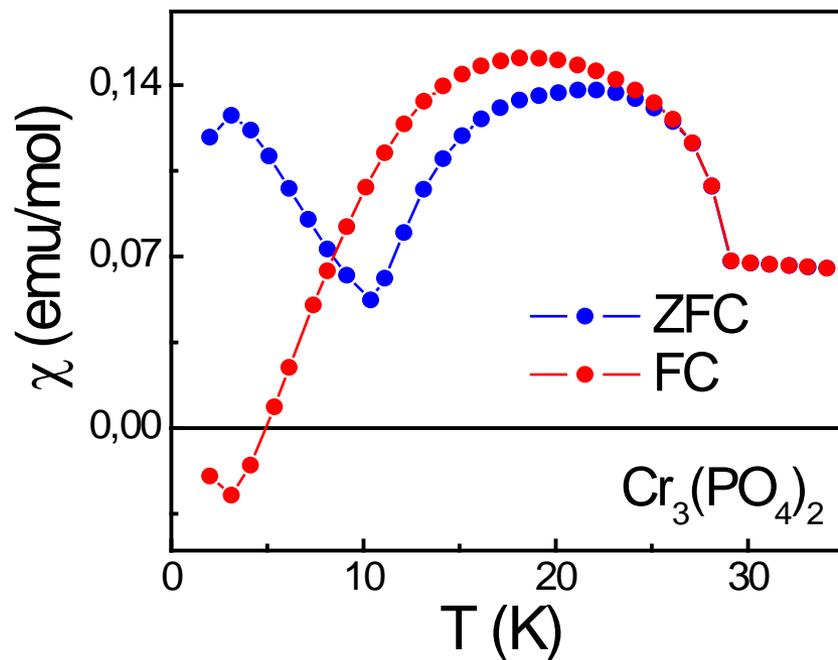


б)



в)

# Поведение намагниченности в $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$



Наблюдение ферромагнитного поведения возможно даже в системах, где представлены ионы только одного переходного металла в одном и том же валентном состоянии. Это связано с тем, что в различных кристаллографических окружениях различным окажется вклад орбитальной степени свободы. Это приведет к различным  $g$  – факторам.

# Фотомагнетизм в берлинской лазури

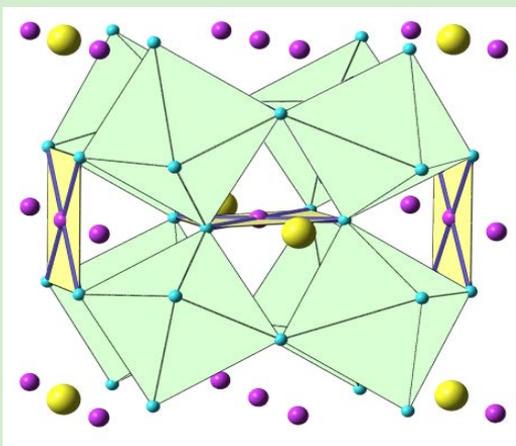


Формирование ферромагнитных структур возможно из “немагнитного” состояния под действием видимого света. За счет внутреннего фотоэффекта комбинация Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> может быть переведена в комбинацию Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, что будет сопровождаться возникновением магнитного момента (фотоманетизм).

# Семинар

## Задача 1.

Рассчитать  
эффективный  
магнитный момент  
двойного  
искаженного  
перовскита



Для расчета магнитных параметров  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  следует установить валентные и спиновые состояния ионов переходных металлов.

Формально возможно несколько вариантов:

1.  $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_2^{1+}\text{Mn}_5^{4+}\text{O}_{12}^{-2}$
2.  $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{12}^{-2}$
3.  $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_3^{3+}\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_{12}^{-2}$

Учитывая, что медь может иметь валентные состояния от +1 до +3, а марганец от +1 до +7 можно набрать очень большое число вариантов.

Вариация в валентном состоянии меди сопровождается вариацией в валентном состоянии марганца.

Для сложных металлооксидных соединений это относится практически ко всем переходным металлам.

# Семинар

Будем рассматривать наиболее реалистичный вариант  $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{12}^{-2}$

Для вещества, содержащего один тип магнитных катионов:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = n g^2 S(S+1) \mu_B^2$$

Для системы с несколькими типами магнитных катионов:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = n_1 g_1^2 S_1(S_1+1) \mu_B^2 + n_2 g_2^2 S_2(S_2+1) \mu_B^2 + \dots$$

Для обозначения магнитного момента здесь использована только спиновая составляющая  $S$ .

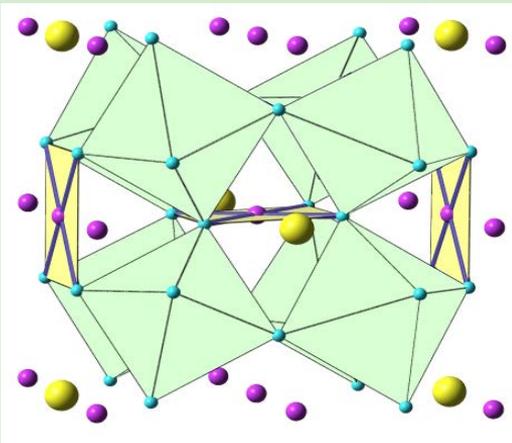
Магнитный момент атома, однако, состоит из спинового  $S$  и орбитального  $L$  магнитных моментов. Для металлооксидов орбитальным моментом можно пренебречь: электрическое поле лигандов исключает орбитальную степень свободы. Это “замораживание” орбитального магнитного момента, однако, не является полным, что проявляется в отличие  $g$  – фактора от 2.

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

Определим полный спин магнитных катионов в системе.

## Задача 1.

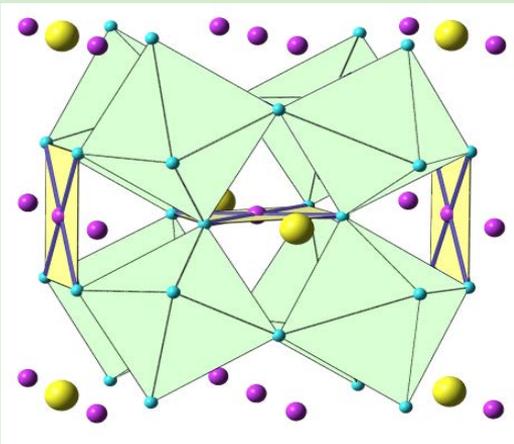
Рассчитать эффективный магнитный момент двойного искаженного перовскита



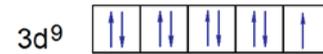
# Семинар

## Задача 1.

Рассчитать  
эффективный  
магнитный момент  
двойного  
искаженного  
перовскита

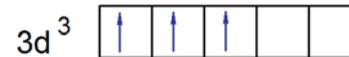


Катион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^9$ , что соответствует одному неспаренному электрону:



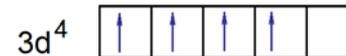
Тогда  $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ .

Катион  $\text{Mn}^{4+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^3$ , что соответствует трем неспаренным электронам:



Тогда  $S(\text{Mn}^{4+}) = 3 \cdot 1/2 = 3/2$ .

Катион  $\text{Mn}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^4$ , что соответствует четырем неспаренным электронам:



Тогда  $S(\text{Mn}^{3+}) = 4 \cdot 1/2 = 2$ .

Эффективный магнитный момент  $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{12}^{-2}$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff}}^2 &= n_1 g_1^2 S_1(S_1 + 1) \mu_B^2 + n_2 g_2^2 S_2(S_2 + 1) \mu_B^2 + n_3 g_3^2 S_3(S_3 + 1) \mu_B^2 = \\ &= 2 \cdot 2^2 \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \mu_B^2 + 3 \cdot 2^2 \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) \mu_B^2 + 2 \cdot 2^2 \cdot 2(2 + 1) \mu_B^2 \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (6 + 45 + 48) \mu_B^2 = 99 \mu_B^2$$

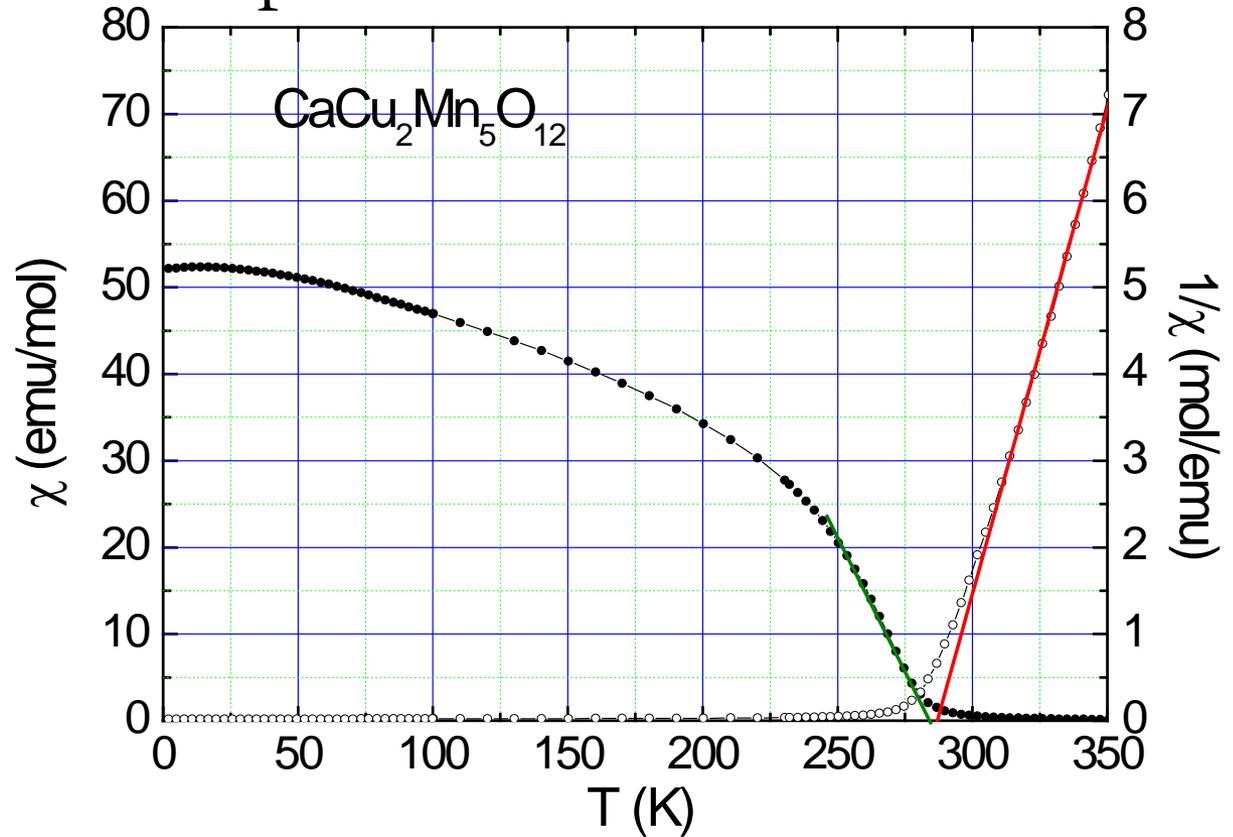
**Зачем это нужно?**

# Семинар

Задача 2.

Рассчитать  
экспериментальное  
значение  
эффективного  
магнитного момента  
двойного  
искаженного  
перовскита

$\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  для  
представленной  
температурной  
зависимости  
магнитной  
восприимчивости.



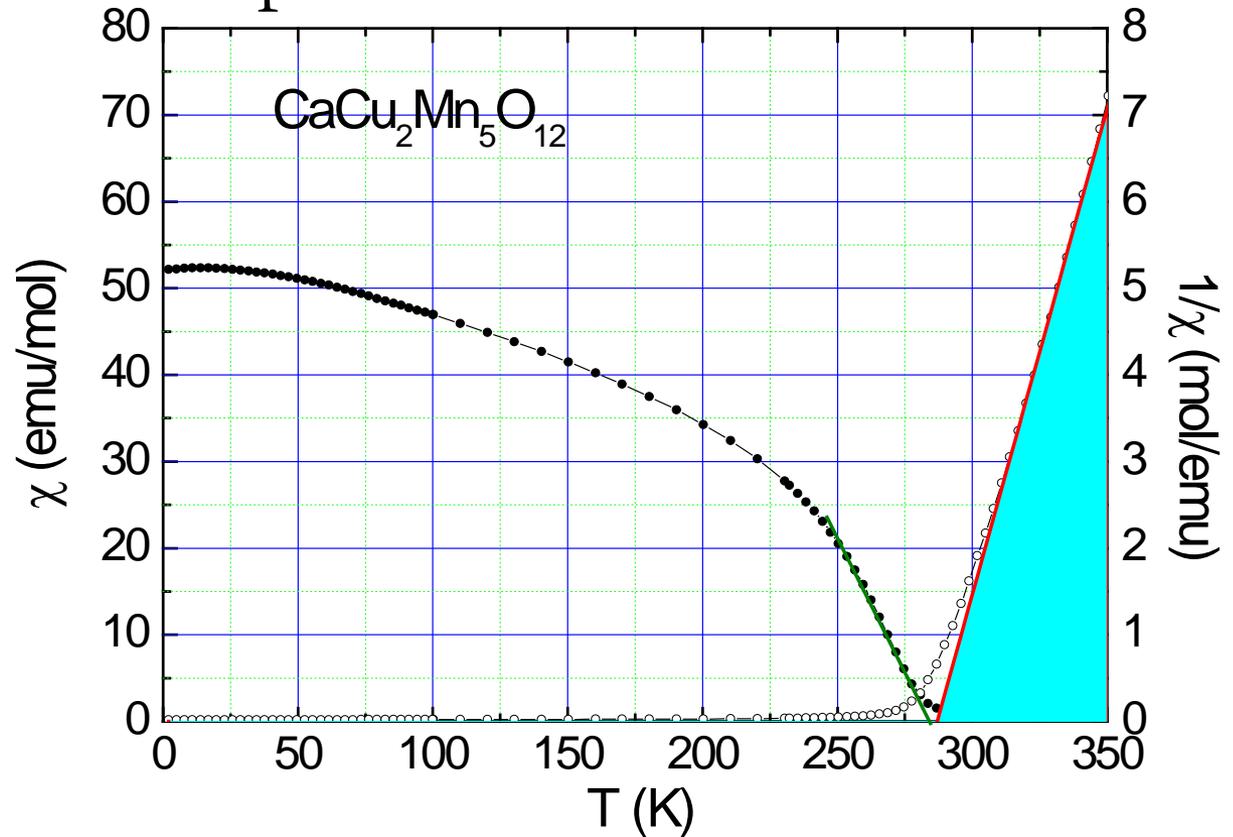
Определим температурный интервал существования парамагнитного состояния.

# Семинар

## Задача 2.

Рассчитать  
экспериментальное  
значение  
эффективного  
магнитного момента  
двойного  
искаженного  
перовскита

$\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  для  
представленной  
температурной  
зависимости  
магнитной  
восприимчивости.



Парамагнитное состояние или разупорядоченное состояние реализуется при температурах выше  $T_C$  ( $T_N$ ). Здесь температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри – Вейсса:

Пренебрегая  $\chi_0$ , можно записать:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

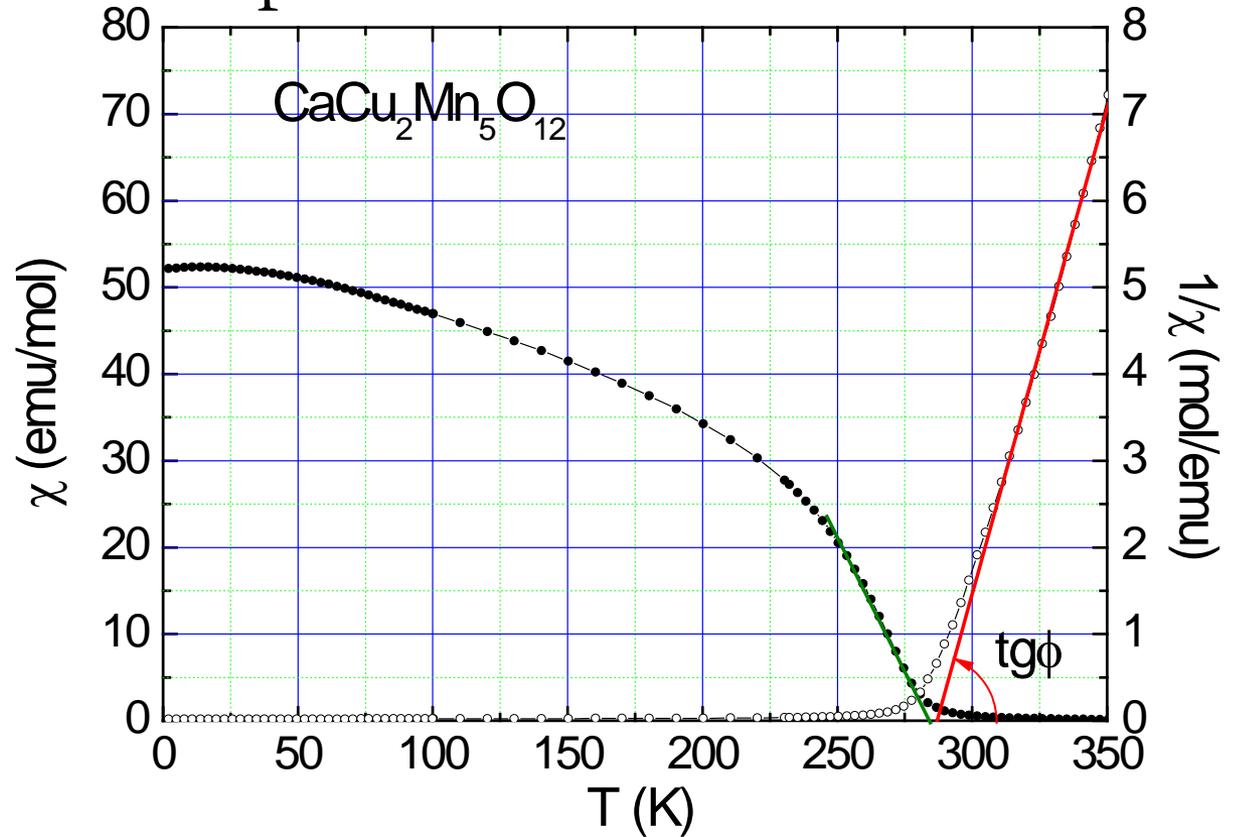
$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} T - \frac{\Theta}{C}$$

# Семинар

Задача 2.

Рассчитать  
экспериментальное  
значение  
эффективного  
магнитного момента  
двойного  
искаженного  
перовскита

$\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  для  
представленной  
температурной  
зависимости  
магнитной  
восприимчивости.



Определим тангенс угла наклона линейной аппроксимации зависимости  $1/\chi$ :

$$\text{tg}\varphi = \frac{7 - 1.5}{350 - 300} \frac{\text{mol/emu}}{\text{K}} = \frac{5.5}{50} \frac{\text{mol}}{\text{emuK}} = 0.11 \frac{\text{mol}}{\text{emuK}}$$

$$\text{tg}\varphi = \frac{1}{C} \Rightarrow C = \frac{1}{\text{tg}\varphi} = 9 \frac{\text{emuK}}{\text{mol}}$$

# Семинар

Закон Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Параметр  $C$  в этой формуле определяется молярным эффективным магнитным моментом вещества:

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} T \chi = \frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2} = 8C$$

здесь  $\mu_{eff}$  выражено в  $\mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20}$  эрг/Гс.

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К

Для  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  из тангенса угла наклона обратной магнитной восприимчивости мы установили  $C = 9 \text{ emuK/mol}$ . Тогда экспериментальное значение квадрата эффективного магнитного момента

$$\mu_{eff}^2 = 8 \cdot 9 \mu_B^2 = 72 \mu_B^2$$

То есть, отличается от теоретического значения.

Задача 2.

Рассчитать экспериментальное значение эффективного магнитного момента двойного искаженного перовскита

$\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  для представленной температурной зависимости магнитной восприимчивости.

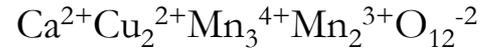
# Семинар

Задача 3.

Рассчитать  
теоретическое  
значение момента  
насыщения  
искаженного  
перовскита



Запишем формулу со степенями окисления всех элементов.



Учитывая, что

$$S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2, S(\text{Mn}^{4+}) = 3 \cdot 1/2 = 3/2, S(\text{Mn}^{3+}) = 4 \cdot 1/2 = 2.$$

Определим момент насыщения по формуле

$$M_S = ngS\mu_B$$

Если в системе присутствуют несколько типов магнитных подрешеток, то нужно суммировать с соответствующими знаками момент насыщения для каждой из подрешеток.

# Семинар

Задача 3.

Рассчитать  
теоретическое  
значение момента  
насыщения  
искаженного  
перовскита



Предположим, что моменты всех подрешеток сонаправлены,

$$\begin{aligned}\text{Тогда } M_S &= n_1 g_1 S_1 \mu_B + n_2 g_2 S_2 \mu_B = \\ &= 2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \mu_B + 3 \cdot 2 \cdot \frac{3}{2} \mu_B + 2 \cdot 2 \cdot 2 \mu_B = (2 + 9 + 8) \mu_B \\ M_S &= 19 \mu_B\end{aligned}$$

Пусть моменты подсистем меди и марганца  
противонаправлены. Тогда

$$= M_S = (-2 + 9 + 8) \mu_B = 15 \mu_B$$

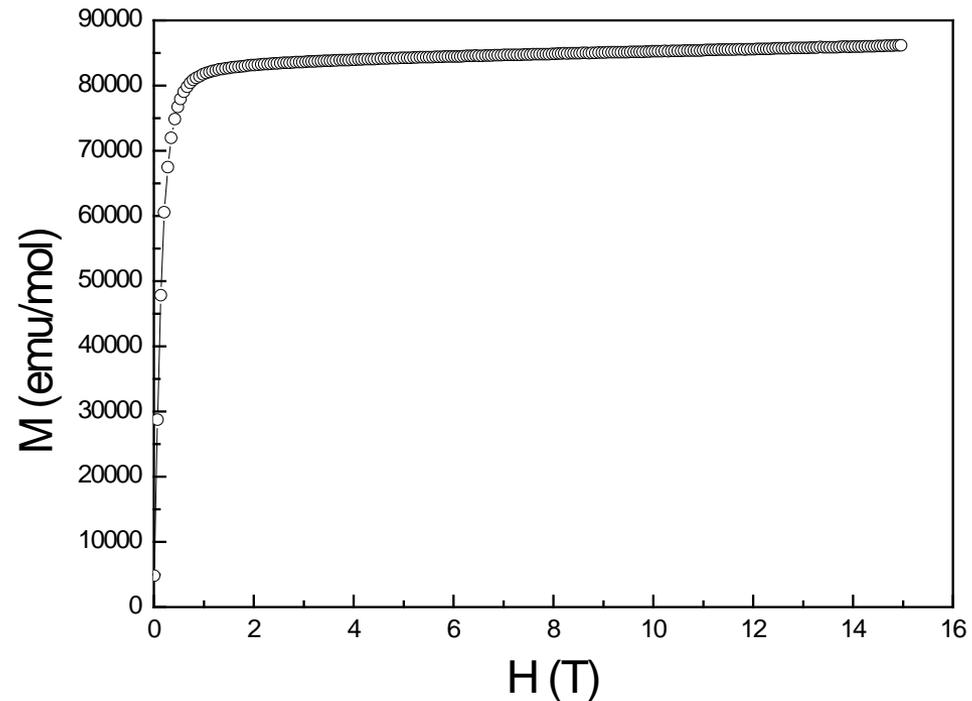
**Как проверить, какое значение правильно ?**

# Семинар

Экспериментально измеренный момент насыщения

Задача 4.

Рассчитать  
экспериментальное  
значение момента  
насыщения  
искаженного  
перовскита



Нужно перевести в  $\mu_B$ .

**Как проверить, какое значение правильно ?**

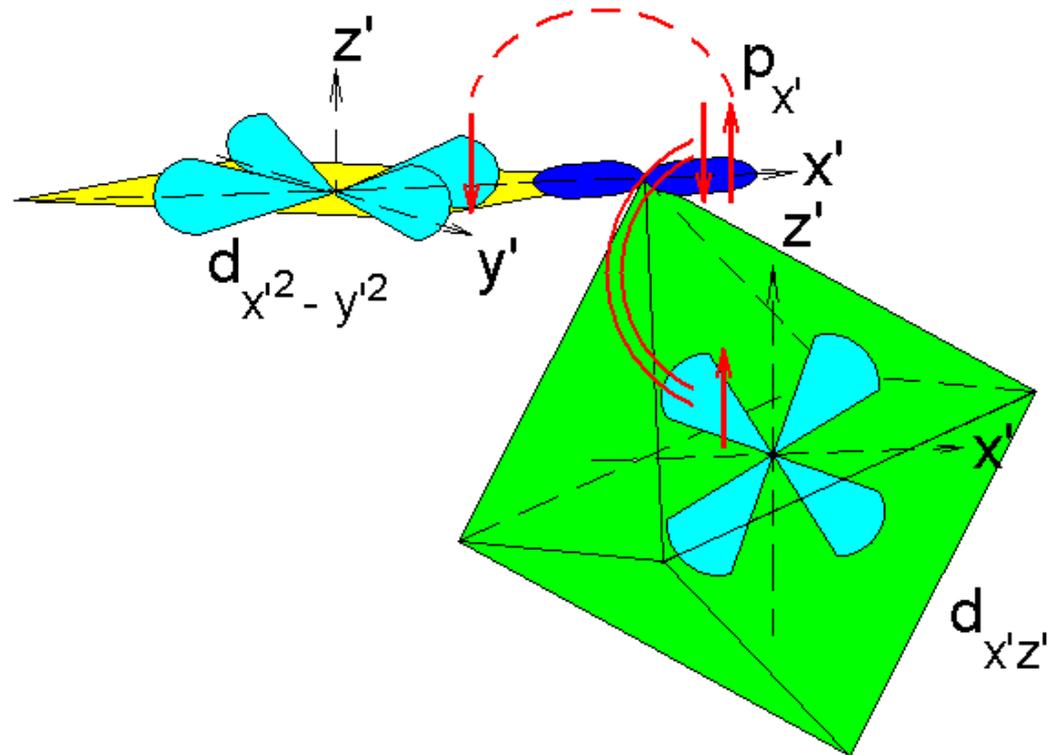
# Семинар

$$M_S = \frac{85000 \text{emu/mol} \cdot \mu_B}{6.02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} \cdot 9.21 \cdot 10^{-21}} \approx 15 \mu_B$$

Задача 4.

Рассчитать  
экспериментальное  
значение момента  
насыщения  
искаженного  
перовскита

$\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$



**Как проверить, какое значение правильно ?**